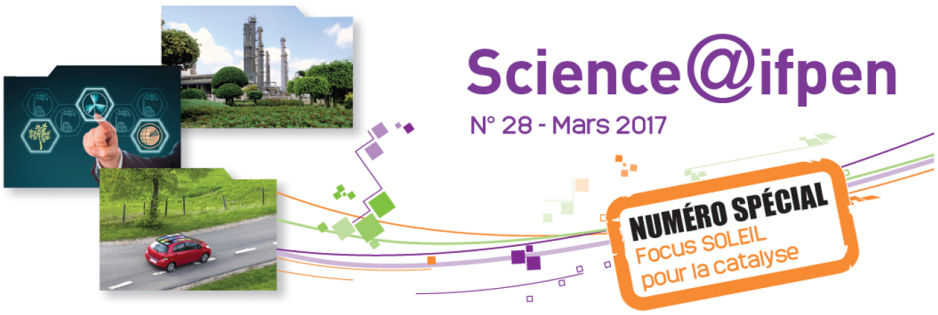


Rédigé le 01 mars 2017

15 minutes de lecture

Actualités

Recherche fondamentale

Énergies renouvelables | Biocarburants et e-fuels | Hydrocarbures responsables | Carburants | Pétrochimie

Sciences chimiques | Cinétique de la catalyse et des réactions | Synthèse organique et minérale | Analyse et caractérisation | Analyse chimique | Analyse structurale et imagerie

Numéro spécial **Focus SOLEIL pour la catalyse**

Le **synchrotron SOLEIL** est une très grande infrastructure de recherche

sur le plateau de Saclay dont la vocation est de mettre à la disposition des scientifiques des outils de pointe utilisant le **rayonnement synchrotron, de l'infrarouge jusqu'aux rayons X**. Ceux-ci couvrent des **méthodes structurales et spectroscopiques multimodales et multi-échelles, avec imagerie tridimensionnelle et résolution temporelle jusqu'à la picoseconde**.

Les expériences accueillies relèvent de thématiques très variées et s'appuient sur une recherche qui développe les méthodes les plus pertinentes au profit des utilisateurs. Pour SOLEIL, construire des partenariats structurants permet de démultiplier son impact, à l'instar du rapprochement avec IFPEN, dès 2012. Partant d'une collaboration solide autour de la **catalyse et de l'absorption X**, il s'est révélé exemplaire, tant par l'ambiance de travail que par l'extension à de nouvelles méthodes et thématiques, pour le plus grand bénéfice des deux entités.

Ce numéro revient sur des résultats marquants relatifs aux **catalyseurs**, issus de cette fructueuse collaboration tout récemment renouvelée, pour aller encore plus loin sur des sujets stratégiques au cœur de la transition énergétique.

Bonne lecture,

Jean Daillant, Directeur général de SOLEIL

Voir le PDF de la lettre

LES BRÈVES

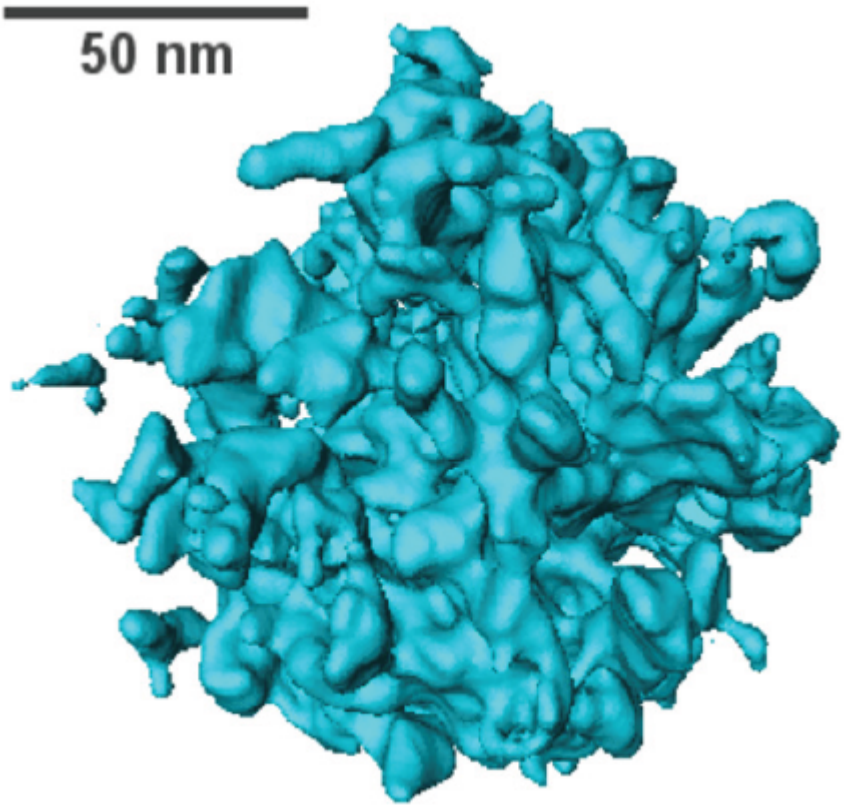
La synthèse Fischer-Tropsch est un procédé catalytique de production d'hydrocarbures à partir d'un gaz de synthèse, pouvant provenir de la biomasse. C'est donc un procédé alternatif pour ce qui est de réduire la part du pétrole dans le mix énergétique et IFPEN cherche à en optimiser les performances, notamment par l'amélioration des catalyseurs.

Un des principaux verrous à lever est de relier les performances (activité, sélectivité) de ces catalyseurs, à base de **cobalt** nanoparticulaire, **aux propriétés de la phase métallique**. Pour cela, une bonne description multi-échelle de ces catalyseurs est une étape indispensable.

Dans ce but, une méthodologie a été développée pour obtenir une description inédite des nanoparticules de cobalt[1]. Elle met en œuvre deux techniques de pointe :

- **la tomographie électronique** qui fournit une visualisation 3D des agrégats de cobalt (figure) à l'échelle du nanomètre, souligne en particulier une porosité de la structure différente selon l'état du catalyseur (oxyde ou réduit) ;

- **la diffusion anomale des rayons X** (**ASAXS**), **réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne SWING**, qui permet, quant à elle, de caractériser la répartition du cobalt, via la distribution en taille des particules et des agrégats. Les résultats ainsi obtenus ont conforté les observations réalisées en tomographie électronique, à savoir une plus grande dispersion du cobalt après l'étape de réduction.



Reconstruction 3D d’un agrégat de cobalt (réduit) obtenu par tomographie électronique.

Cette méthodologie permet de caractériser des catalyseurs à différentes échelles et dans tous les états rencontrés au cours de leur cycle de vie (oxyde, activé, usé).

Les résultats ainsi obtenus vont servir à mieux comprendre :

- l’influence des conditions de préparation sur les propriétés de la phase active,
- et le lien entre ces propriétés morphologiques et les performances catalytiques.

---

(1) S. Humbert, A.-S. Gay, A.-L. Taleb, V. Lefebvre, C. Dalverny, G. Desjouis, A. Berliet, T. Bizien. *Travaux en cours de publication*

Contacts scientifiques : severine.humbert@ifpen.fr - anne-sophie.gay@ifpen.fr

> NUMÉRO 28 DE SCIENCE@IFPEN

Caractériser les catalyseurs pour le Fischer-Tropsch : une affaire de SWING

Améliorer la performance réactionnelle d'un matériau catalytique (obtenu par dépôt d'une phase active sur des grains d'oxyde) **impose une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la réaction.** Plus précisément, il faut pouvoir **décorréler les réactions** prenant place sur la phase active de celles qui se produisent à la surface de l'oxyde qui la supporte.

Ceci est particulièrement vrai dans le cas des **catalyseurs Fischer-Tropsch** dont la sélectivité peut être influencée par les propriétés de surface acido-basiques du support, ainsi que par l'hétérogénéité de répartition (inter et intragrain) de la phase active (cobalt). La sélectivité apparente peut ainsi varier d'un grain à un autre, selon la teneur locale en cobalt et/ou la surface du support qui est exposée.

Une méthodologie d'analyse *operando* par microscopie infrarouge (µIR) a été développée en collaboration avec les équipes de **la ligne SMIS de SOLEIL** pour décrire les mécanismes réactionnels sur des grains de support oxyde, imprégnés ou non de cobalt[1].

Les analyses µIR ont été réalisées dans un réacteur, à 230 °C et à pression atmosphérique, en présence de mélanges gazeux réactifs CO/H_2 à différents ratios. Le matériau étudié était constitué d'un mélange de grains de support oxyde seul (g_s) ou imprégné (g_c).

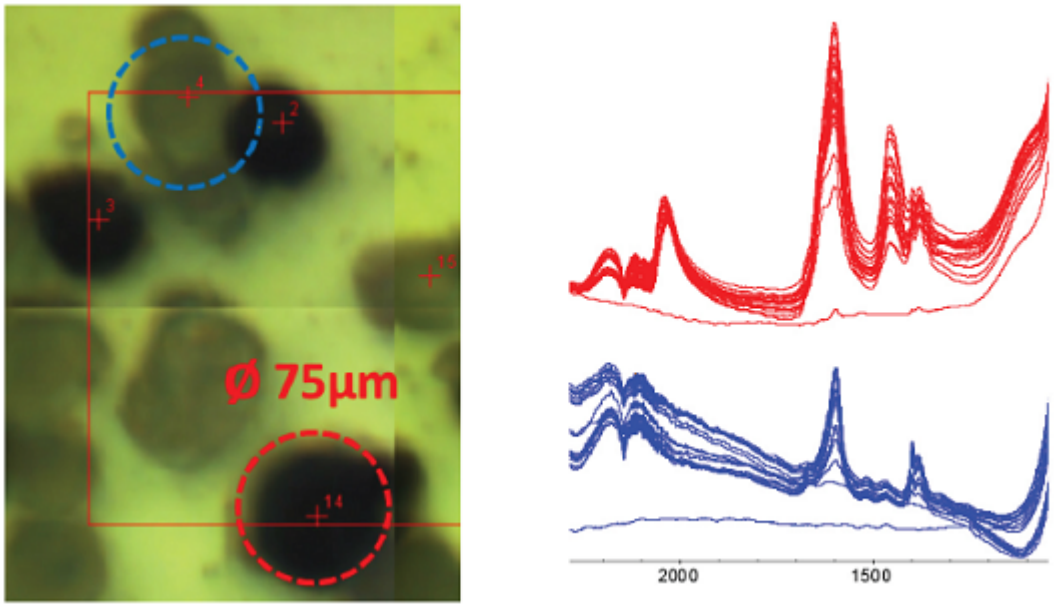


Image optique et spectres IR de gs (bas) et gc (haut) en conditions de réaction.

La confrontation des données, obtenues à iso-conditions réactionnelles sur les deux populations (figure), a permis **d'affiner les attributions spectrales des espèces de surface générées puis chimisorbées** (alcane, formiate, carbonyle, carbonate) et de suivre leurs vitesses de formation.

Le suivi des cinétiques de réaction, couplant résolutions spatiale et temporelle, est un point fort propre à l'association de la µIR avec le rayonnement synchrotron.

Pouvoir opérer en conditions représentatives des procédés est un atout supplémentaire pour l'étude et l'optimisation des catalyseurs.

(1) M. Rivallan, L. Lemaitre, S. Humbert, A. Berliet, S. Maury, C. Sandt, F. Borondics. Travaux en cours de publication

---

Contacts scientifiques : mickael.rivallan@ifpen.fr - laurent.lemaitre@ifpen.fr

> NUMÉRO 28 DE SCIENCE@IFPEN

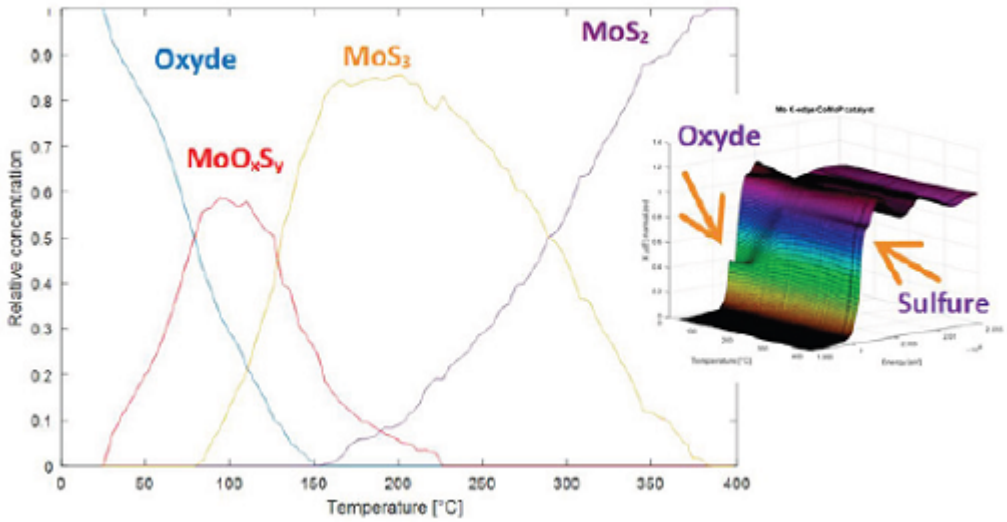
Infrarouge et SOLEIL : de bonnes vibrations dans le micro

La mise au point de **catalyseurs d'hydrotraitement** plus performants, à base de **molybdène** (Mo), nécessite **des méthodes de caractérisation avancées**, permettant l'étude des matériaux au plus proche des conditions réelles de leur mise en œuvre.

La production de ces catalyseurs nécessite une **étape cruciale d'activation**. Elle consiste à sulfurer à chaud la phase oxyde pour former la phase active MoS_2, généralement promue par du cobalt ou du nickel. La connaissance des intermédiaires formés et de la cinétique de sulfuration des deux acteurs essentiels de l'activité, à savoir le Mo et le promoteur, sont alors des atouts majeurs pour identifier les principaux facteurs conditionnant l'activité catalytique.

La ligne de Quick-XAS[a] ROCK du synchrotron SOLEIL permet de suivre, dans les conditions réelles de l'étape d'activation, **l'évolution chimique et structurale quasi simultanée du Mo et du promoteur**, et ce, **avec une résolution temporelle de quelques secondes**. Le traitement du grand nombre de données générées est, par ailleurs, facilité par l'utilisation de méthodes chimiométriques utilisées depuis peu dans ce contexte[1].

L'analyse d'un catalyseur CoMoP, sur support alumine, a ainsi mis en évidence un processus de sulfuration en plusieurs étapes impliquant le Mo (figure), avec comme premier intermédiaire un **oxysulfure de molybdène**, puis l'apparition d'une **phase MoS_3**, majoritaire à 200 °C, laquelle se transforme entièrement en MoS_2 en fin de sulfuration à 400 °C.



Évolution des spectres XANES et de la concentration relative des quatre espèces principales en fonction de la T° de sulfuration.

La collaboration IFPEN-SOLEIL sur cette ligne se poursuit actuellement avec le développement d'un réacteur de sulfuration opérant en milieu gaz-liquide et sous pression.

Grâce à cet équipement, **l'analyse XAS en continu de l'évolution structurale autour du molybdène et du cobalt** pendant la réaction, et ce, dans des conditions représentatives des procédés industriels, va permettre une avancée notable dans la compréhension des mécanismes.

[a] - *Spectroscopie d'absorption X avec analyse rapide des données.*

---

(1) A. Rochet, et al., Co-K and Mo-K edges Quick-XAS study of the sulphidation properties of Mo/Al2O3 and CoMo/Al2O3 catalysts, Comptes Rendus Chimie 19 (2016) 1337-1351
>> DOI: 10.1016/j.crci.2016.01.009

Contacts scientifiques : christele.legens@ifpen.fr - valerie.briois@synchrotron-soleil.fr

> NUMÉRO 28 DE SCIENCE@IFPEN

ROCK donne le rythme sur l'activation des catalyseurs

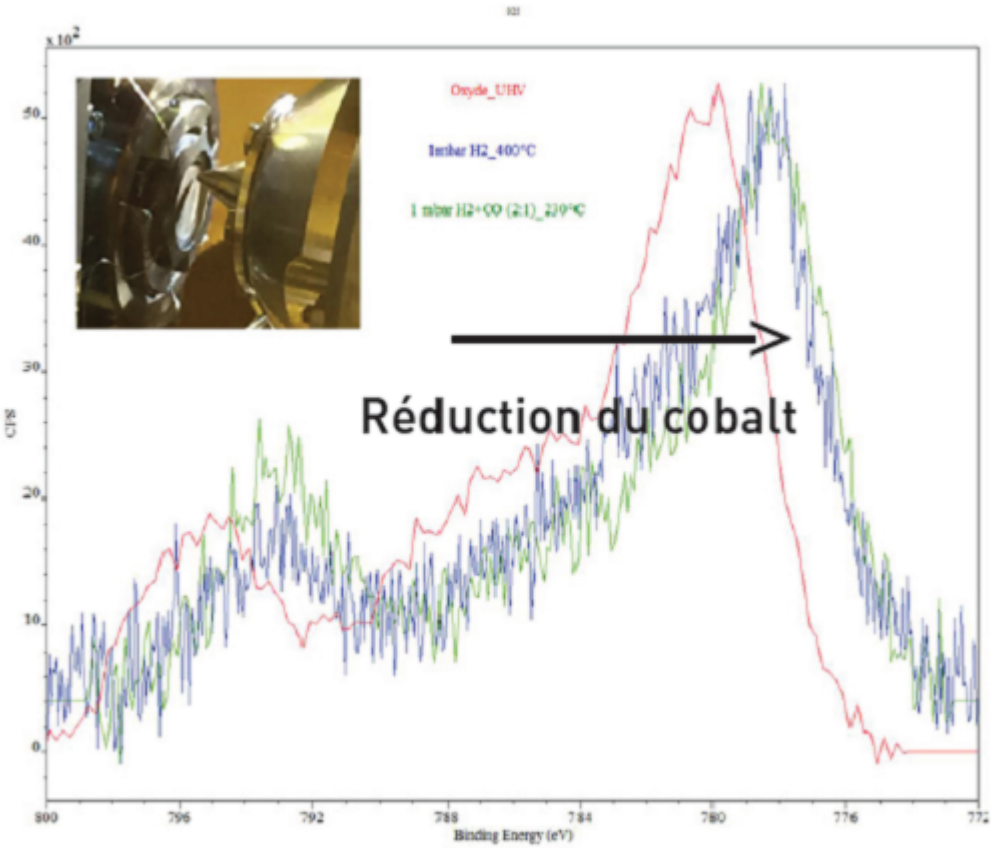
L’intérêt de la **spectroscopie de photoélectrons X** (XPS) réside dans sa capacité à fournir des informations sur la composition élémentaire de surface (quelques nm) et sur l’environnement chimique des atomes sondés, ce qui est particulièrement utile pour **caractériser les sites actifs des catalyseurs**.

Jusqu’à récemment, **cette méthode de caractérisation était limitée à un fonctionnement sous ultravide**, ce qui ne permettait pas de suivre l’évolution de la surface de catalyseurs en milieu réactionnel.

Un dispositif dédié (NAP-XPS[a]) **permet désormais de travailler en mode environnemental jusqu’à des pressions de l’ordre du millibar**. Associé au flux élevé du rayonnement synchrotron, ajustable en énergie, ce dispositif est nettement plus performant qu’un spectromètre de laboratoire. La possibilité d’introduire du gaz dans la chambre d’analyse permet désormais de suivre l’évolution des espèces formées en conditions d’activation ou de réaction.

C’est ainsi qu’**un catalyseur modèle**, à base d’**oxyde de cobalt** déposé sur silice, a été caractérisé sur **la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL**.

L’activation du catalyseur a été réalisée en deux étapes : d’abord une réduction partielle du cobalt à 400 °C sous 1 mbar d’hydrogène, puis l’introduction d’un mélange gazeux (2 H_2 + CO) à 230 °C afin de s’approcher des conditions de réaction du **procédé Fischer-Tropsch.**



Chambre d’analyse et évolution du spectre Co 2p oxyde, après réduction sous 1 mbar H2 400 °C et sous H2:CO (2:1) à 230 °C.

L’enregistrement **des spectres du cobalt**, à une énergie incidente de 1 100 eV, a permis de montrer l’évolution à 400 °C de la forme oxyde vers une forme plus réduite, caractérisée par une énergie de liaison plus faible. La réduction du catalyseur se poursuit légèrement en présence du mélange réactionnel à 230 °C.

Ces premiers essais sur catalyseur sont prometteurs et ont permis de montrer qu’il était possible de surmonter les problèmes analytiques liés au **caractère isolant du support**, permettant ainsi de suivre les **modifications de la surface sous atmosphère réactionnelle**.

[a] - *Near Ambient Pressure XPS.*

Contacts scientifiques : christele.legens@ifpen.fr - jean-jacques.gallet@synchrotron-soleil.fr

> NUMÉRO 28 DE SCIENCE@IFPEN

Une caractérisation de surface sur le bon TEMPO

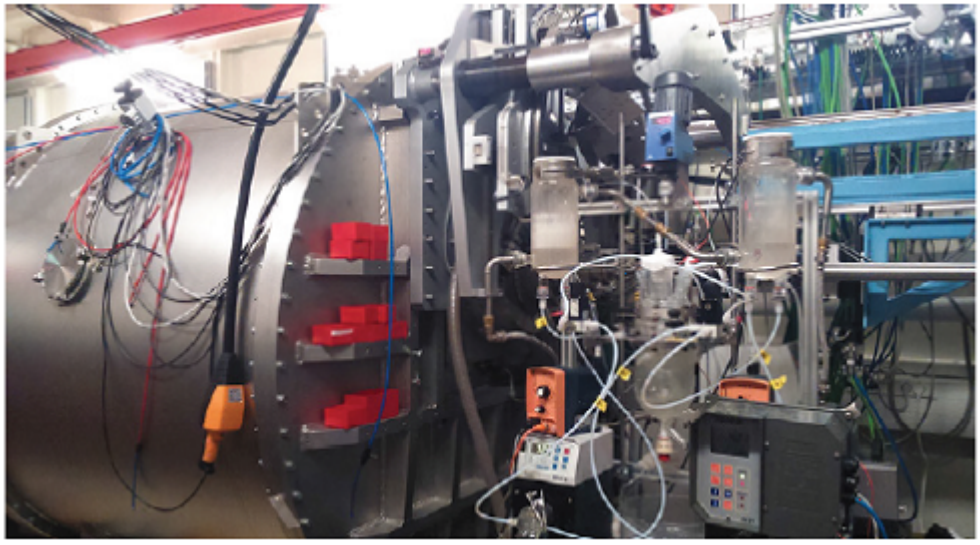
Les alumines de transition[a], largement utilisées comme supports de catalyseur, jouent un rôle clé pour de nombreux procédés de raffinage.

Aujourd'hui, la nécessité de développer de nouveaux catalyseurs plus performants passe, entre autres, par une meilleure compréhension et un contrôle de toutes les étapes unitaires de la fabrication de cette alumine.

La précipitation de sels d'aluminium est **une voie de synthèse de la boehmite**, précurseur de l'alumine. Les conditions de cette synthèse influencent directement les propriétés de texture, en modifiant l'agencement des particules élémentaires de boehmite. Cependant, **la relation entre cet agencement des particules et les propriétés texturales finales de l'alumine reste à expliciter.**

Progresser sur cette voie impose de savoir **caractériser les suspensions aux différentes échelles** (de la particule jusqu'à l'agglomérat) et leur évolution au cours de la synthèse.

Des travaux ont donc été réalisés **en collaboration avec l'INP-ENSIACET***, **sur la ligne SWING** du **synchrotron SOLEIL,** pour suivre, par SAXS[b] *in situ*, les processus d'agrégation et d'agglomération des cristallites de boehmite, lors de la synthèse[1].



Installation du dispositif de synthèse sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL.

Ces expérimentations ont notamment permis de suivre la **croissance des agrégats en fonction du temps d'ajout des réactifs**. Une relation entre la **sursaturation**[c], à chaque instant, **de la synthèse et les mécanismes d'agrégation** a ainsi été établie : une forte sursaturation engendre des agrégats très compacts, alors qu'une faible sursaturation mène à des structures plus volumineuses et aérées.

De par la possibilité qu'elle offre de suivre en continu et à différentes échelles les processus à l'œuvre lors d'une synthèse de matériaux, **la technique SAXS, couplée au rayonnement synchrotron**, apporte une aide précieuse au développement de nouveaux supports de catalyseur.

* Institut national polytechnique - École nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques

[a]- *Alumines issues de la déshydratation d'oxyhydroxyde ou trihydroxyde d'aluminium*
[b]- *Small-Angle X-Ray Scattering*
[c]- *Équilibre entre les sels d'aluminium et la boehmite*

---

(1) S. Kirchner, S. Teychené, S. Humbert, M. Boualleg, A. Dandeu, C. Frances, B. Biscans, A. Thureau.
Travaux en cours de publication.

Contacts scientifiques : severine.humbert@ifpen.fr - Malika Boualleg

> NUMÉRO 28 DE SCIENCE@IFPEN

Boehmite rhapsody ! Une précipitation tout en maîtrise

L'**alumine**, archétype du matériau employé pour les supports de catalyseurs d'hydrotraitement, possède une **structure poreuse aux échelles supramoléculaires**, qui détermine le transport des charges pétrolières en son sein. Cette structure est largement héritée de celle **des pâtes de boehmite** à partir desquelles les supports sont fabriqués.

Ces pâtes sont constituées d'une **dispersion concentrée de (nano) particules**. Leur transformation s'effectue au travers d'opérations unitaires telles que la peptisation[a], l'extrusion et la calcination, étape au cours de laquelle **la boehmite est transformée en alumine**.

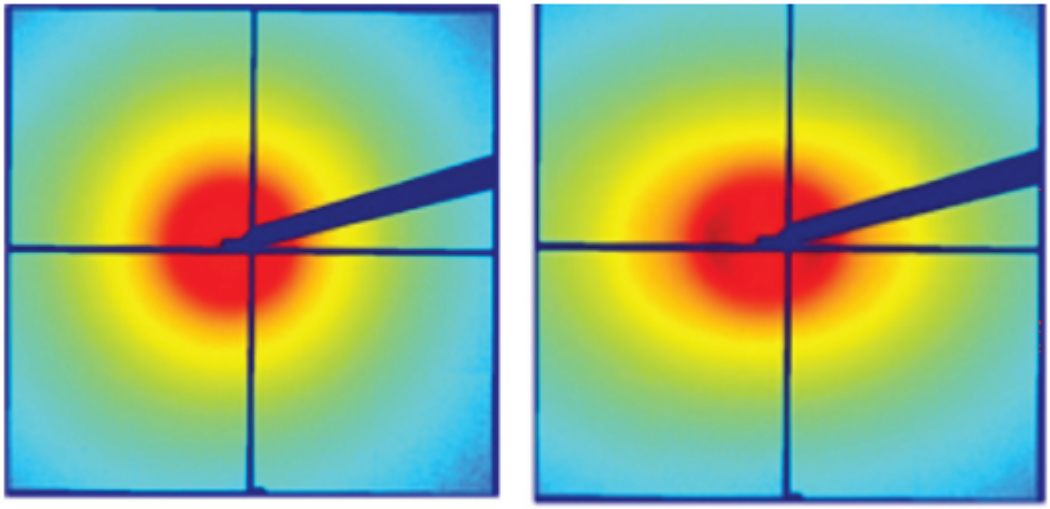
Or, l'**extrusion des pâtes de boehmite** s'avère parfois difficile, voire impossible pour certaines dispersions, et il importe d'en comprendre la cause pour espérer améliorer les matériaux de ces supports.

L'observation optique, en lumière polarisée, de pâtes de boehmite révèle **une forte biréfringence sous écoulement**, propriété qui persiste au repos. Si cette observation traduit qualitativement un changement de l'organisation au sein des pâtes, elle peine à décrire cette dernière à l'échelle particulaire.

Des pâtes de boehmite à concentration croissante en particules et à salinité contrôlée ont donc été observées en conditions d'écoulement **au synchrotron SOLEIL par diffusion de rayons X** (SAXS). L'écoulement a été imposé au moyen d'un rhéomètre qui permettait, à la fois, le contrôle précis des conditions de cisaillement et la mesure des caractéristiques rhéologiques[1].

Les clichés pris sous cisaillement (figure) ont montré une orientation préférentielle des particules qui a pu être ensuite quantifiée.

L'examen de l'ensemble des données montre que cette orientation est essentiellement contrôlée par la concentration en particules des pâtes. Optimiser leur extrusion passera par une analyse plus fouillée afin d'établir le lien entre la structure microscopique et la **rhéologie des pâtes de boehmite**.



Cliché SAXS acquis au repos (gauche) et sous cisaillement à 3 000 s-1 (droite).

Ces expérimentations ont notamment permis de suivre la **croissance des agrégats en fonction du temps d'ajout des réactifs**. Une relation entre la **sursaturation**[c], à chaque instant, **de la synthèse et les mécanismes d'agrégation** a ainsi été établie : une forte sursaturation engendre des agrégats très compacts, alors qu'une faible sursaturation mène à des structures plus volumineuses et aérées.

De par la possibilité qu'elle offre de suivre en continu et à différentes échelles les processus à l'œuvre lors d'une synthèse de matériaux, **la technique SAXS, couplée au rayonnement synchrotron**, apporte une aide précieuse au développement de nouveaux supports de catalyseur.

[a]- *Action de désagrégation d'une poudre en phase liquide*

---

(1) Camille Morin*, « **Préparation d'alumine à porosité contrôlée : étude de l'interaction de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants** »*, thèse de l'UPMC, 2014.

Contact scientifique : loic.barre@ifpen.fr

> NUMÉRO 28 DE SCIENCE@IFPEN

Extrusion : un succès en jouant du SAXS !

Numéro 28 de Science@ifpen
01 mars 2017

Lien vers la page web :