



## MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2

Proposition de stage 2018-2019

Internship Proposal 2018-2019

### Spécialité(s) / *Specialty(ies)* :

- Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
- Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
- Matériaux / *Materials* :
- Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering* :

### Laboratoire d'accueil / *Host Institution*

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface et IFP Energies Nouvelles

Adresse / *Address* : Campus Pierre et Marie Curie, Tour 43-44

Directeur / *Director (legal representative)* : Hélène Pernot

Tél / *Tel* : 01 44 27 25 77

E-mail : [helene.pernot@sorbonne-universite.fr](mailto:helene.pernot@sorbonne-universite.fr)

### Equipe d'accueil / *Hosting Team* :

Adresse / *Address* : Campus Pierre et Marie Curie, Tour 43-44

Responsable équipe / *Team leader* : Xavier Carrier

Site Web / *Web site* : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/l-unite-de-recherche.html>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Xavier Carrier

Fonction / *Position* : Professeur

Tél / *Tel* : 01 44 27 36 25

E-mail : [xavier.carrier@sorbonne-universite.fr](mailto:xavier.carrier@sorbonne-universite.fr)

Période de stage / *Internship period* \* : Février-Juin 2019

Gratification / *Salary* : Selon législation

### *Effet de support en catalyse d'hydrotraitement : le cas de l'alumine*

#### 1. Présentation et description du sujet

Les normes de plus en plus sévères sur les teneurs maximales en soufre contenu dans les produits pétroliers nécessitent d'améliorer constamment les performances des catalyseurs d'hydrotraitement.<sup>1</sup> Ces catalyseurs sont aussi des candidats très intéressants pour l'hydrogénation des huiles végétales pour la production de biocarburants. Ces matériaux sont principalement constitués de sulfures de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) ou de tungstène ( $\text{WS}_2$ ), promus par des métaux de transition tels que le nickel ou le cobalt et déposés sur un support alumine.<sup>2</sup> La préparation de ce type de catalyseurs est une suite d'étapes unitaires au cours desquelles de nombreux phénomènes physico-chimiques entrent en jeu. Ainsi dès l'imprégnation des métaux, les interactions précurseurs-supports vont fortement influencer la qualité de la phase active (sulfure) finale (dispersion, structure atomique, orientation). Afin de mieux contrôler ces interactions lors de la synthèse industrielle du catalyseur (100 000 t produites par an, 10% du marché mondial des catalyseurs), il est nécessaire de mieux comprendre le rôle des différentes faces cristallines du support industriel, l'alumine, sur la genèse de la phase active sulfure. Cette démarche requiert la mise en place d'une approche de type science des surfaces (i.e. réductionniste) qui implique de décomposer du système réel en élément plus simples avec notamment l'utilisation de monocristaux orientés d'alumine  $\alpha$  comme

\* 5-6 mois à partir du 21 janv 2019 / 5-6 months not earlier than January, 21st 2019.

modèle de l'alumine  $\gamma$ .<sup>3</sup> Des études récentes de notre groupe ont montré que l'alumine  $\alpha$  conduisait à des interactions (et donc une sulfuration) différentes avec le molybdène en fonction de la face exposée.<sup>4</sup>

L'objectif de ce stage est d'appliquer une approche science des surfaces en phase aqueuse à des systèmes d'intérêt industriel (catalyseurs d'hydrotraitement) de façon à comprendre les phénomènes physico-chimiques liés aux interactions surface-précurseur qui contrôlent la formation de la phase active sulfure et ainsi d'améliorer la préparation des futurs catalyseurs. Les conditions de préparation seront choisies de manière à être le plus proche possible des conditions industrielles : ajout de promoteur et d'additif.

## 2. Techniques/méthodes utilisées

Les catalyseurs modèles (CoMo + additif) seront préparés sur des monocristaux d'alumine  $\alpha$  de 4 orientations différentes par imprégnation ou spin-coating. Ces systèmes seront ensuite calcinés puis sulfurés ex-situ en phase gaz. La caractérisation de tels catalyseurs fera appel à des techniques avancées propres à la science des surfaces, telles que la spectroscopie XPS, la Microscopie à Force Atomique (AFM), voir potentiellement à l'utilisation de sources Synchrotron (GI-EXAFS). Des tests de réactivité catalytique sont aussi envisagés.

## 3. Résultats attendus

Ce stage aura dans un premier temps pour objectif de finaliser un protocole de synthèse répétable, permettant d'obtenir une adsorption contrôlée de Mo et de Co sur les surfaces d'alumine  $\alpha$ . Le but étant *in-fine* d'observer des différences de degré de sulfuration et de morphologie de la phase active ( $\text{MoS}_2$ ) en fonction du type d'additif ajouté et du type de faces cristallographiques de l'alumine  $\alpha$ . Ces résultats pourront être reliés aux groupements de surfaces présents sur ces différentes surfaces et conduiront à prédire la morphologie optimale de l'alumine utilisée en conditions industrielles.

Dans un second temps, le stagiaire devra contribuer au développement d'un test catalytique visant à éliminer le soufre d'un composé modèle (le thiophène). Ce type de test est validé pour des matériaux de grand surface spécifique mais il devra être adapté à l'utilisation de catalyseurs sur supports monocristallins pour lesquels la quantité de phase active est très faible ce qui conduit à de très faibles conversions.

Ce stage se fera en partenariat avec l'Institut Français du Pétrole Energies nouvelles (IFPEN) qui finance une thèse sur le sujet et des réunions ponctuelles à Lyon sont à prévoir.

## 4. Références

[1] C. Song *Catal. Today*. **86** (2003), 211-263

[2] S. Eijsbouts, L.C.A. van den Oetelaar, R.R. van Puijenbroej *J. Catal.* **229** (2004), 352-364

[3] C. Bara, E. Devers, M. Digne, A-F. Lamic-Humblot, G.D. Pirngruber, X. Carrier *ChemCatChem* **7** (2015), 3422-3440.

[4] (a) C. Bara, L. Plais, K. Larmier, E. Devers, M. Digne, A-F. Lamic-Humblot, G.D. Pirngruber, X. Carrier *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015), 15915-15928 ; (b) C. Bara, A-F. Lamic-Humblot, E. Fonda, A.S. Gay, A.L. Taleb, E. Devers, M. Digne, G.D. Pirngruber, X. Carrier *J. Catal.* **344** (2016), 591-605.