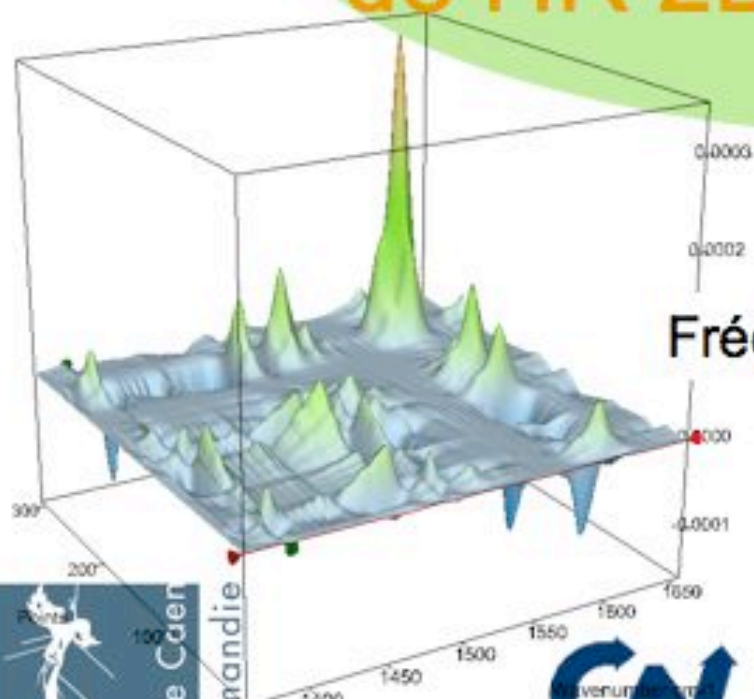
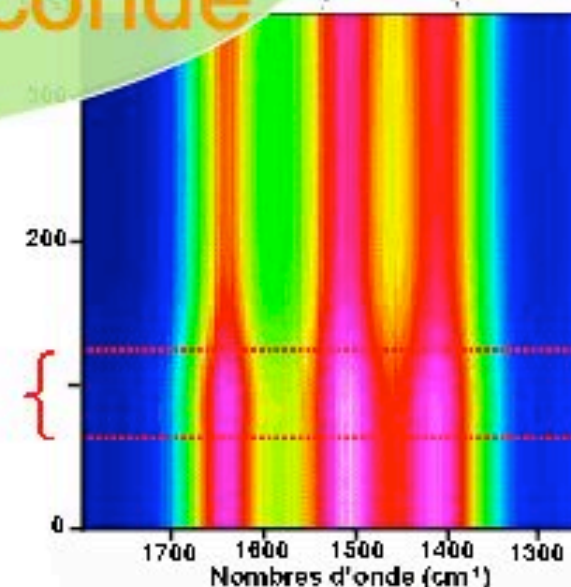




Nouveaux outils pour la spectroscopie en catalyse : de l'IR 2D à la nanoseconde



Frédéric Thibault-Starzyk



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE





## 2000-2008: explorer les possibilités de l'IR en Catalyse

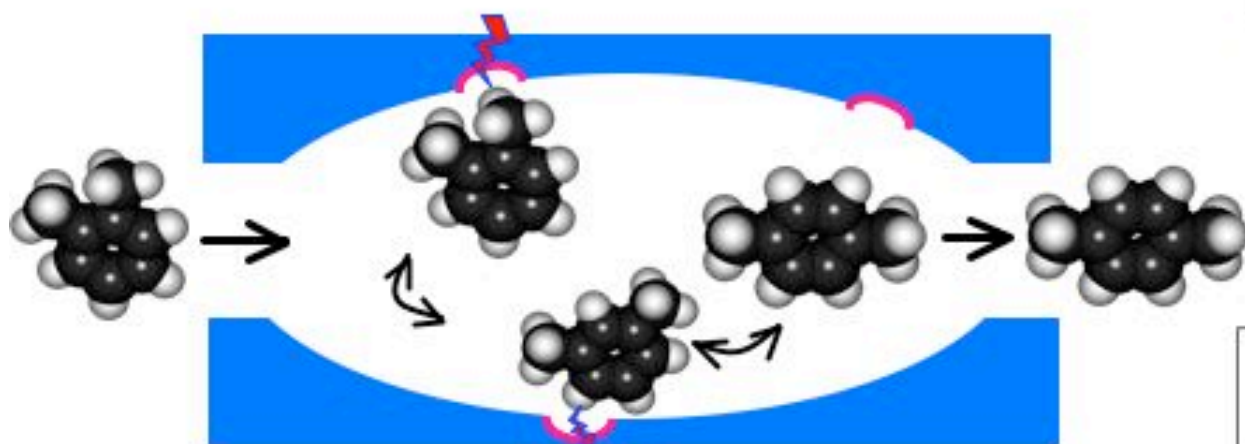
- Prix Divcat 2000: IR 2D en catalyse
  - Analyse des évolutions
- IR - quelles évolutions peut-on observer ?
  - Perturbations...
    - Pression: adsorption
    - Température: réaction
  - Observer autrement
    - 2D (TF), rapidité (ns), multitechnique (gravimétrie)
- Pousser l'outil jusqu'à son maximum pour la catalyse



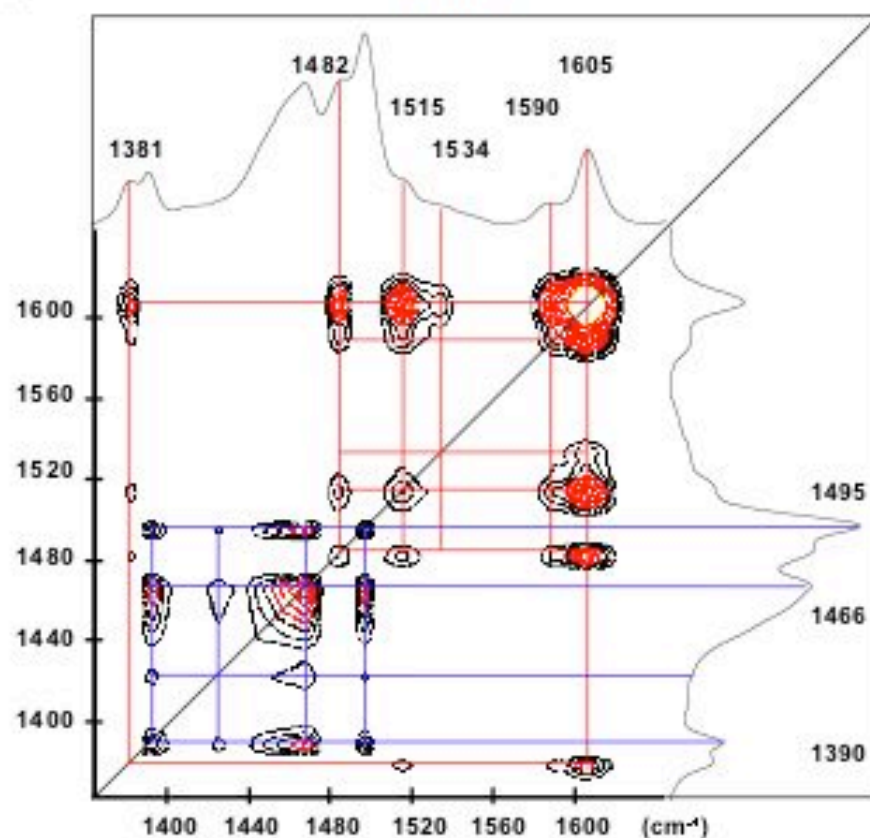
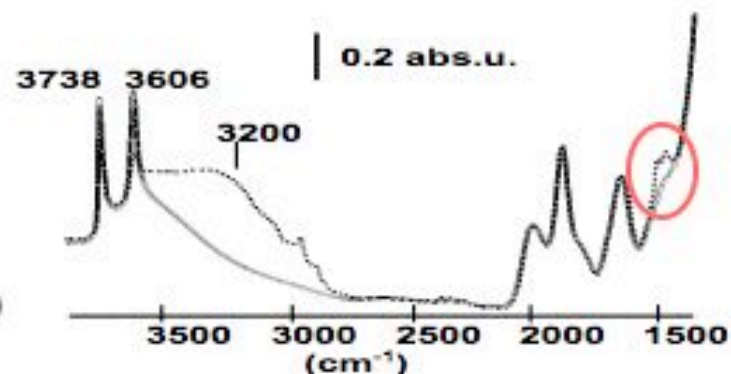
## Les nouveaux outils

- L'IR 2DCOS
  - Technique d'analyse de donnée
- Le saut de pression (2D-PJAS-IR)
  - Éclater les spectres sur 2D
- Les boules à neige
- FT-IR rapide et ultra-rapide
  - Operando à la ms, et à la ns
  - Réacteur micro-ondes
  - Réacteur laser

# Analyse des évolutions par 2DCOS

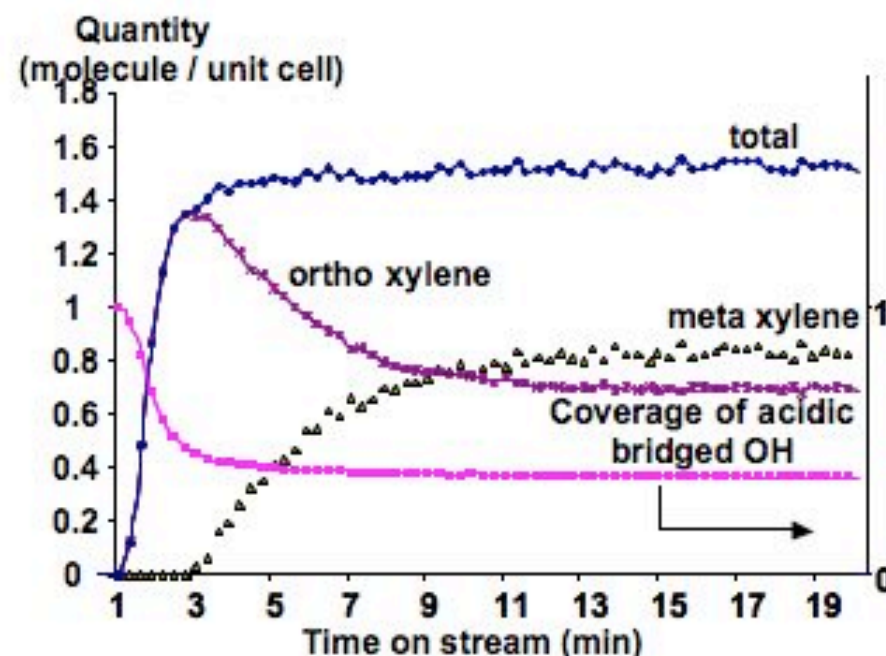
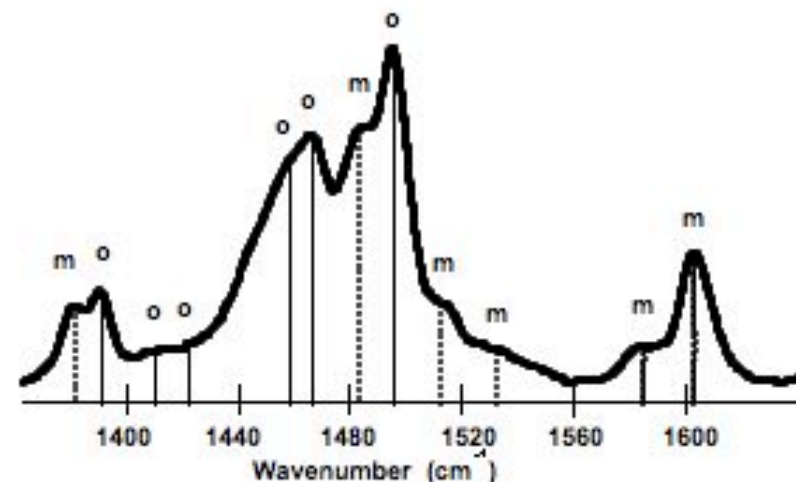


- Spectres dans les pores: différencier les isomères par les C-C ...
- 2D-COS (technique polymères)
- Évolutions simultanées (synchrones)
  - Metaxylene, Orthoxylylene



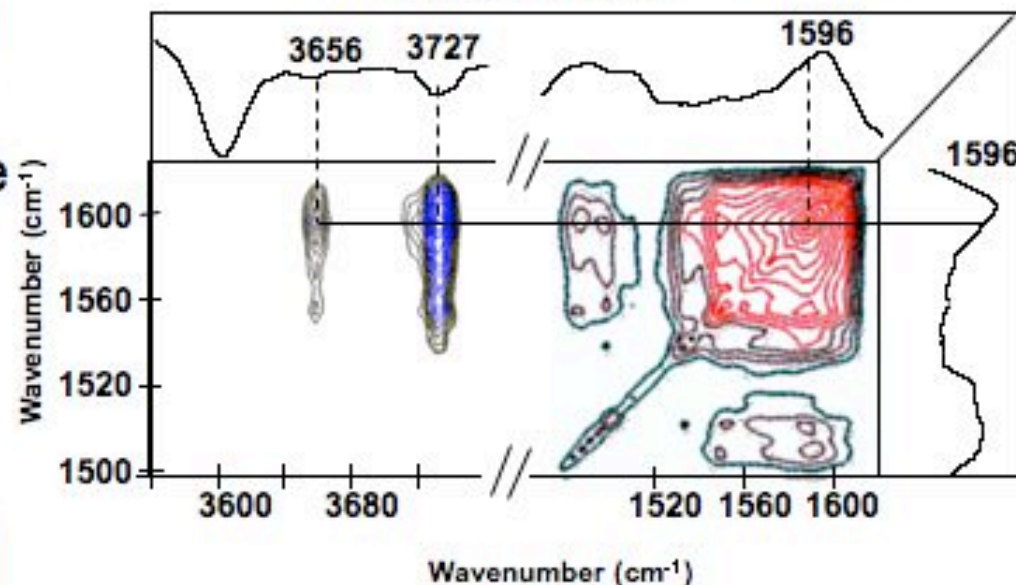
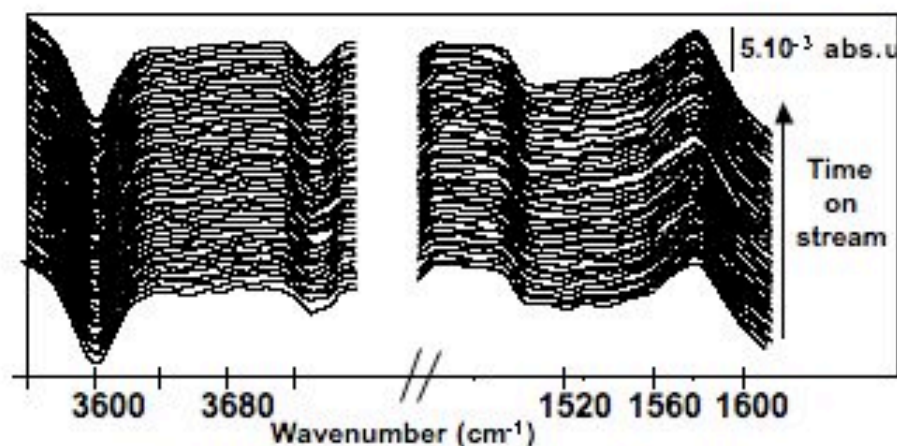
# Attribution des bandes et suivi in situ

- Pastille autosupportée 15 mg H-MFI à 473 K
- o-xyl dans 1 atm He, 2.7 h<sup>-1</sup>
- Attribution des bandes à leur principal contributeur
- Choix des bandes les plus indépendantes
- Suivi de l'ortho et du méta dans les pores
- Le para n'est détecté que dans les produits (GC)
- Seuls 60% des OHs acides sont perturbés (participent)



# Détection de coke par 2D IR à 300°C

- 300°C
  - Plus d'évolution visible
  - Para-sélectivité progressive
- Analyse 2D
  - Bande à 1596  $\text{cm}^{-1}$
  - Pas du xylène (1605)
  - Traces de coke
  - Pas anticorrélé avec les OH acides
  - Anticorrélé avec SiOH basse fréq. et phase X-Réseau
- Dépôt de coke dans les défauts
- Restauration de la structure de pores  $\rightarrow$  p-xyl



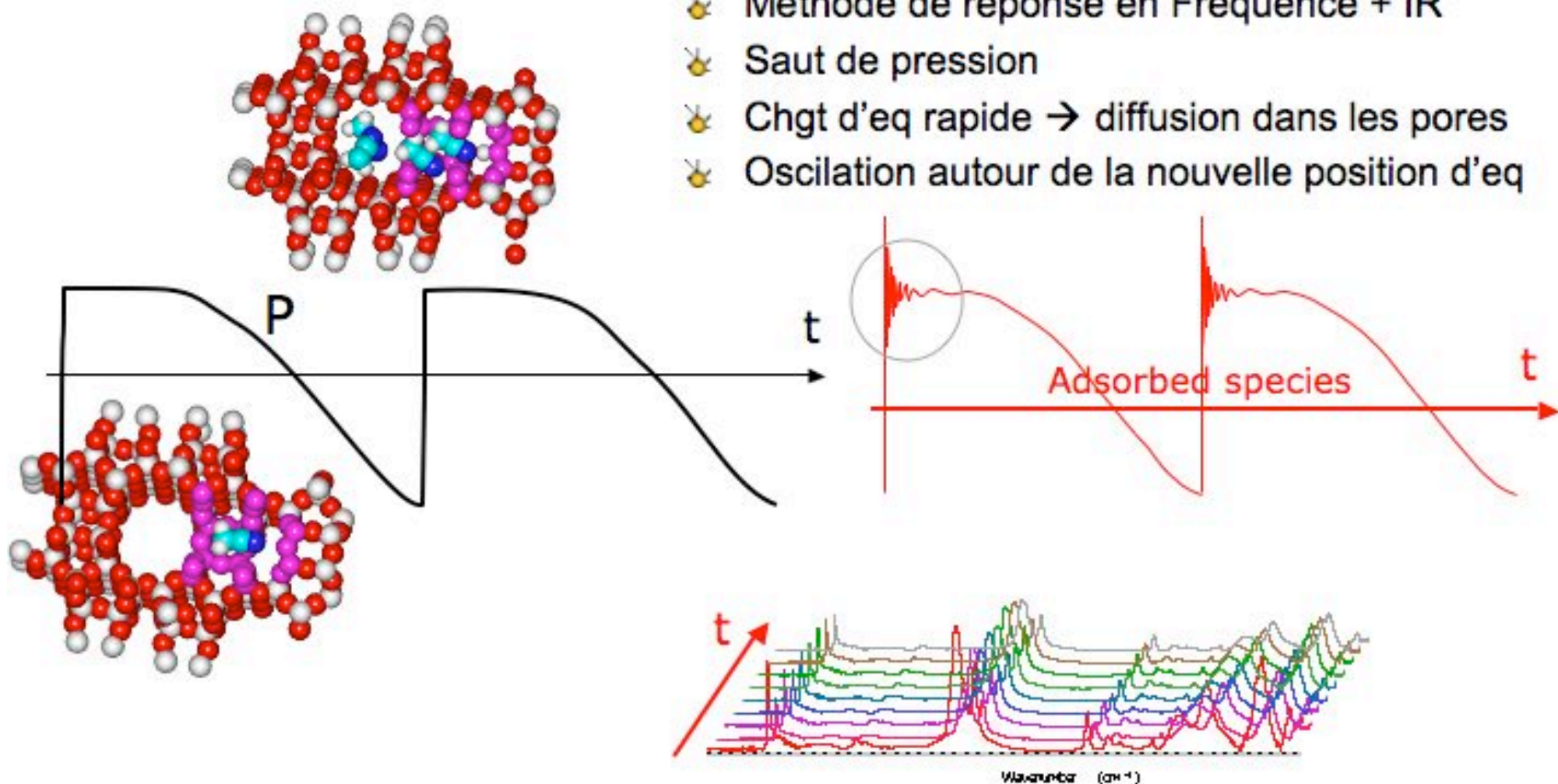


## Aller plus loin - perturber le système

- 2D-COS: traitement de données
  - Aide d'interprétation, sortir plus des spectres
  - Chimiométrie plus poussée..
- Trouver d'autres points de vue pour l'IR
  - S'appuyer sur les avancées techniques (temps)
  - Construire et développer ses outils
  - ms: 2D-PJAS

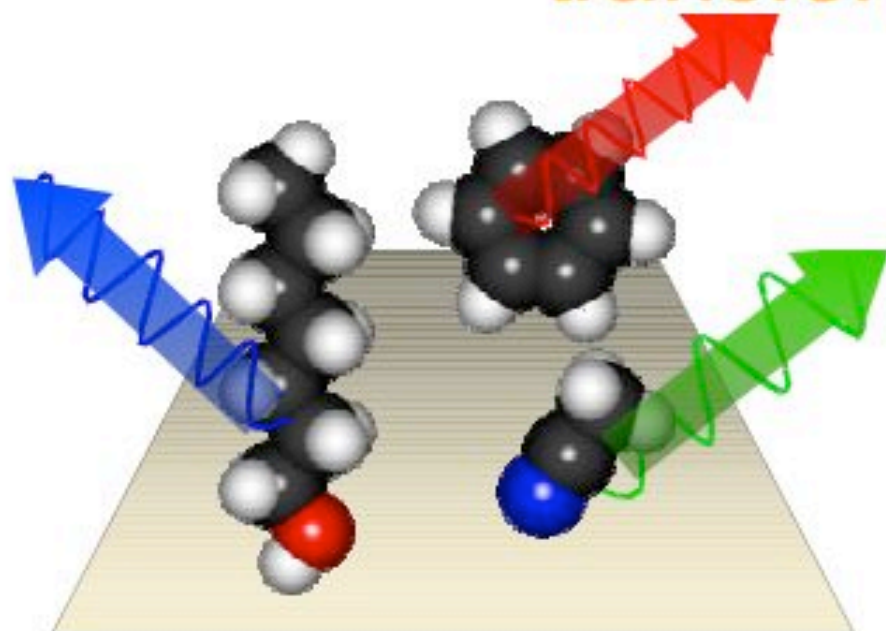
# Un saut de pression pour observer l'adsorption

- ✨ Méthode de réponse en Fréquence + IR
- ✨ Saut de pression
- ✨ Chgt d'eq rapide → diffusion dans les pores
- ✨ Oscillation autour de la nouvelle position d'eq

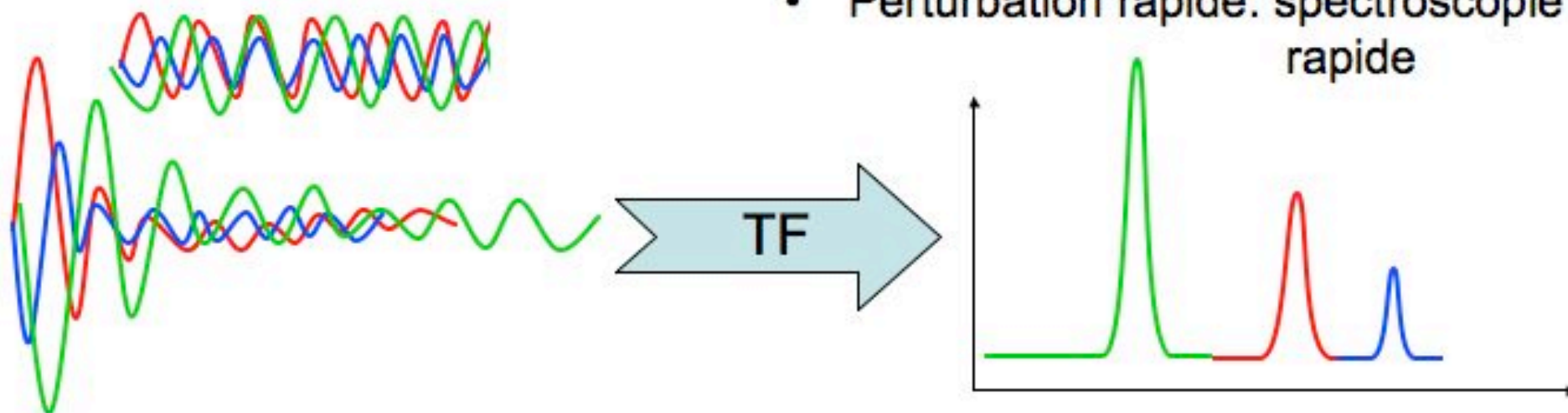




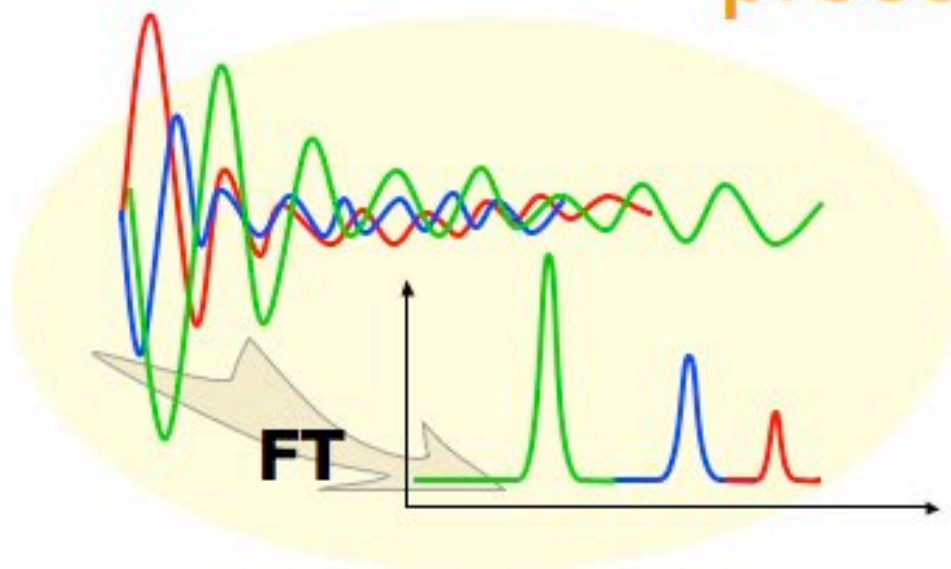
# Analyse harmonique et transformée de Fourier



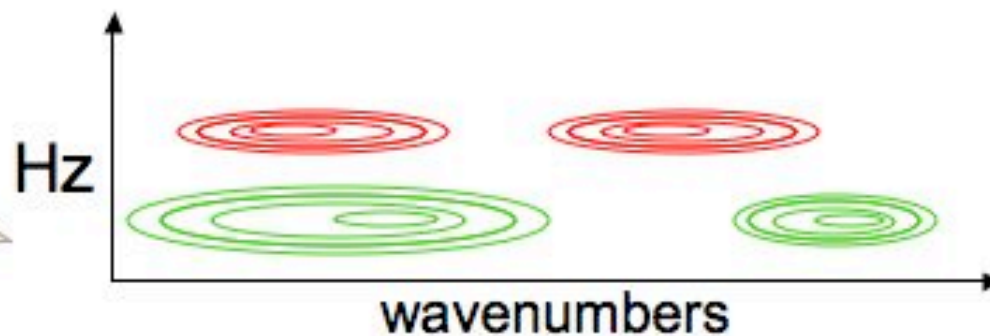
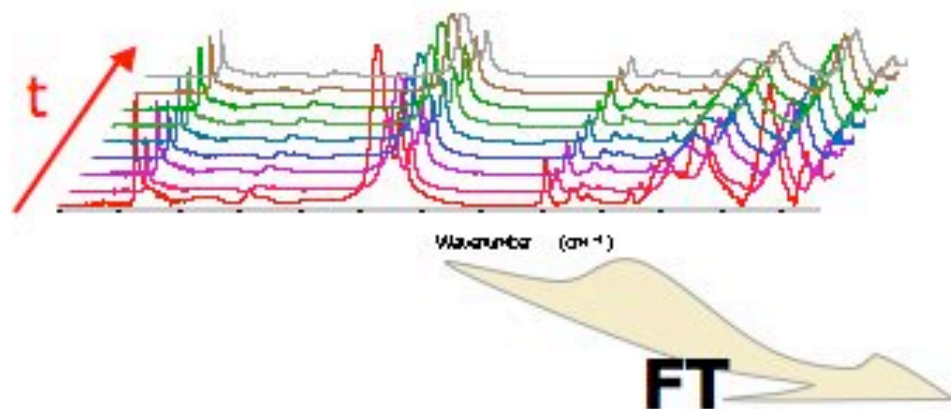
- Plusieurs espèces générant chacune leur spectre (couleur)
- Oscillation de la concentration dans le temps: mélange des oscillation des couleurs
- Perturbation → oscillations
  - Analyse harmonique
  - Distinguer les composantes
- Perturbation rapide: spectroscopie rapide



# Analyse de Fourier du saut de pression... IR 2D

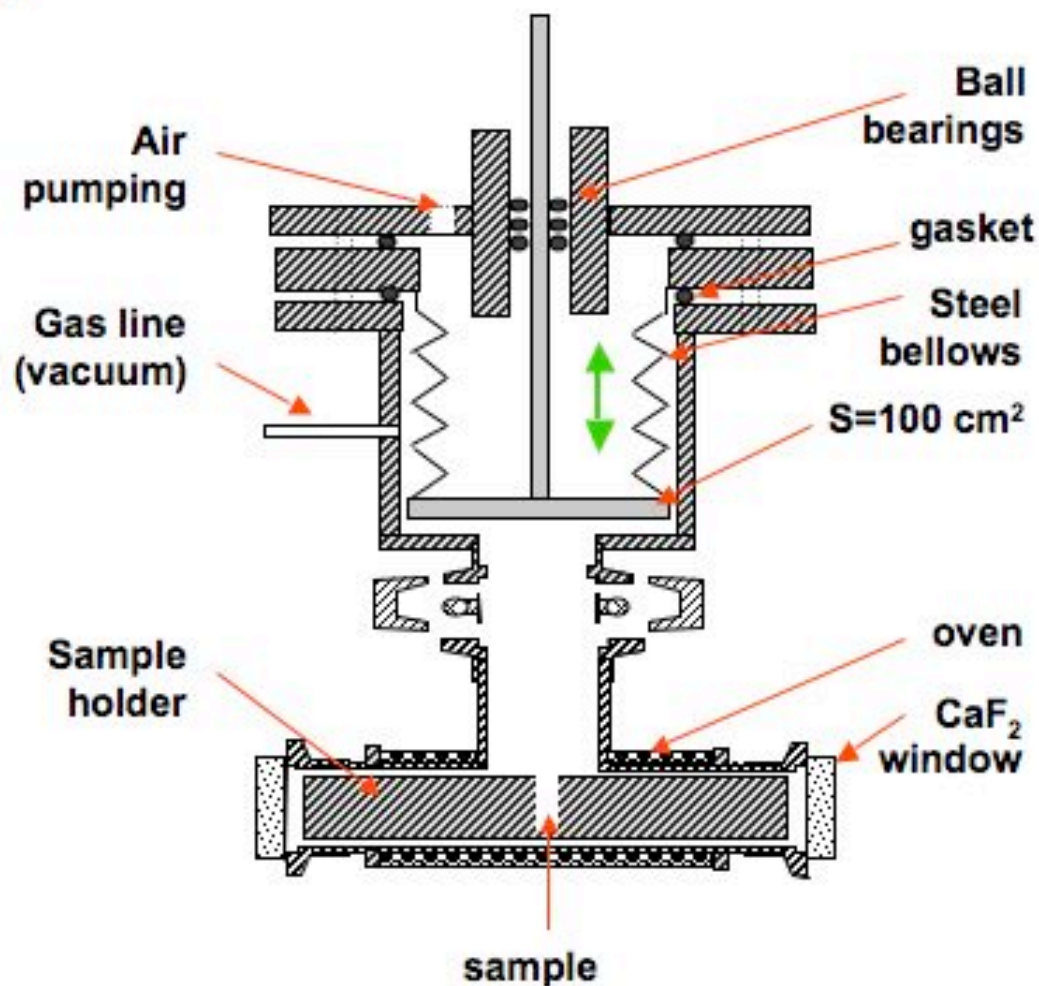
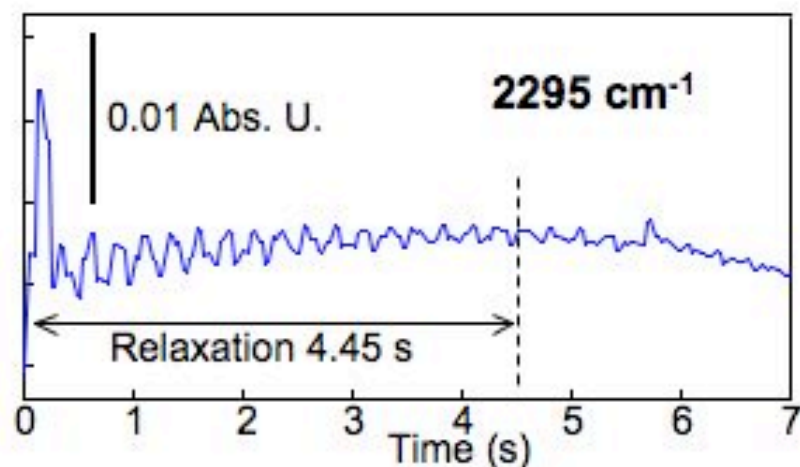


- Isoler les éléments indépendants dans le temps
  - Concentrations oscillantes
  - Identifier l'amortissement (diffusion)
- Réelle technique 2D
  - IR en 1<sup>o</sup> fréquence de Fourier
  - freq. F : freq. Diffusion
  - IR = f(diffusion)



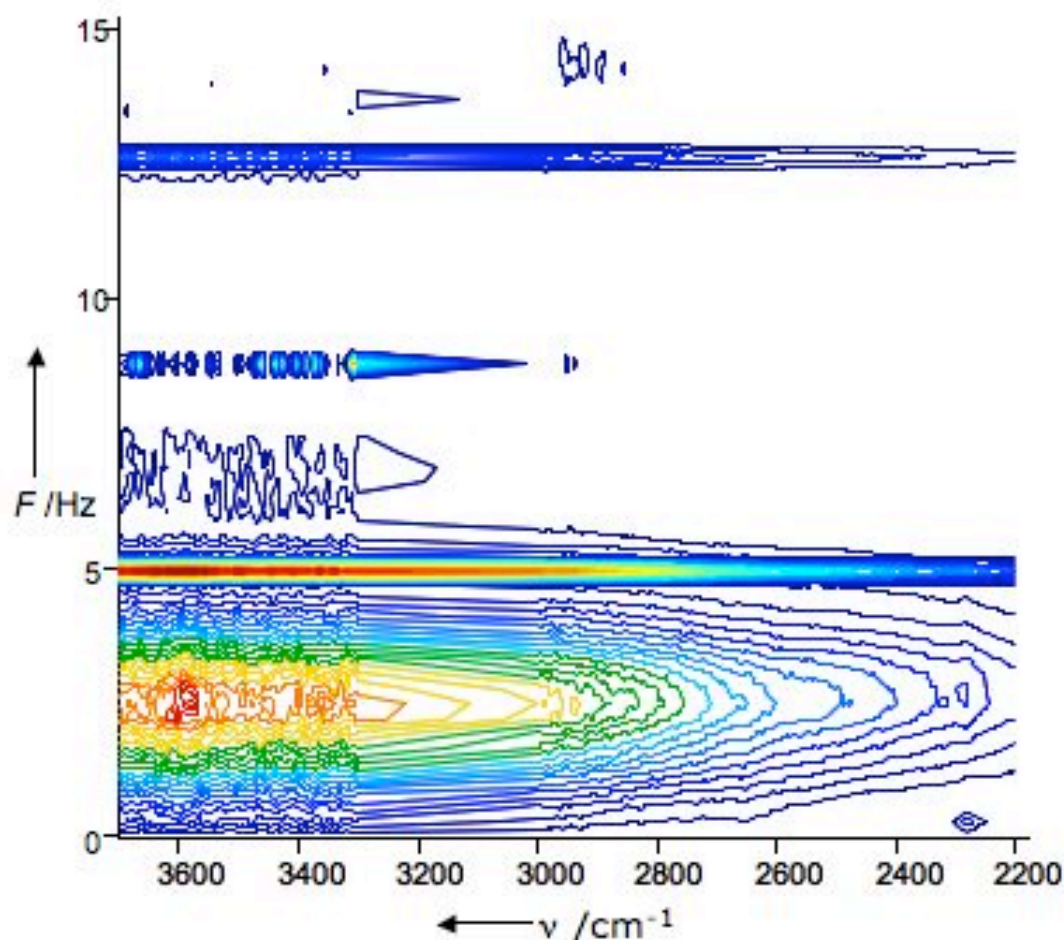
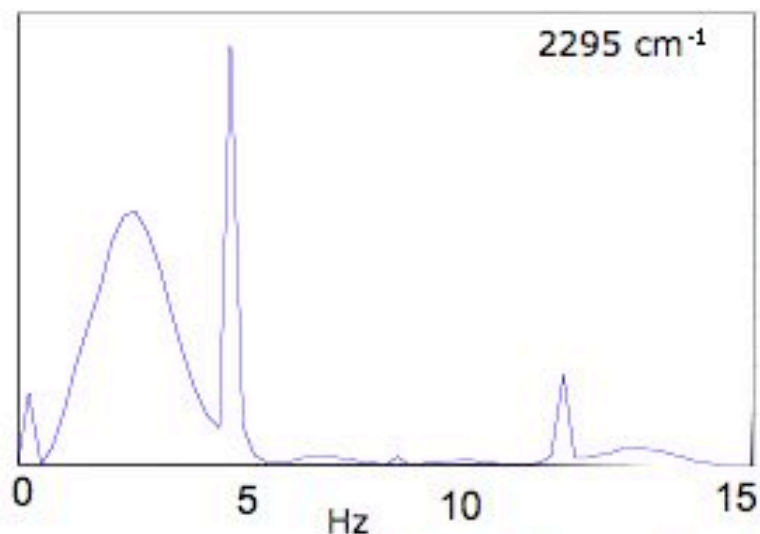
# PJAS - la machine

- Adsorption de 78 Pa  $\text{CD}_3\text{CN}$  sur HMOR à TA, 150°C, 250°C, saut 10% volume
- Résolution:  
spectrale =  $8\text{ cm}^{-1}$ , temps=25ms
- 1 pulse  $\Rightarrow$  IR rapide (100 co-additions)
- Relaxation  $\Rightarrow$  2D-FT



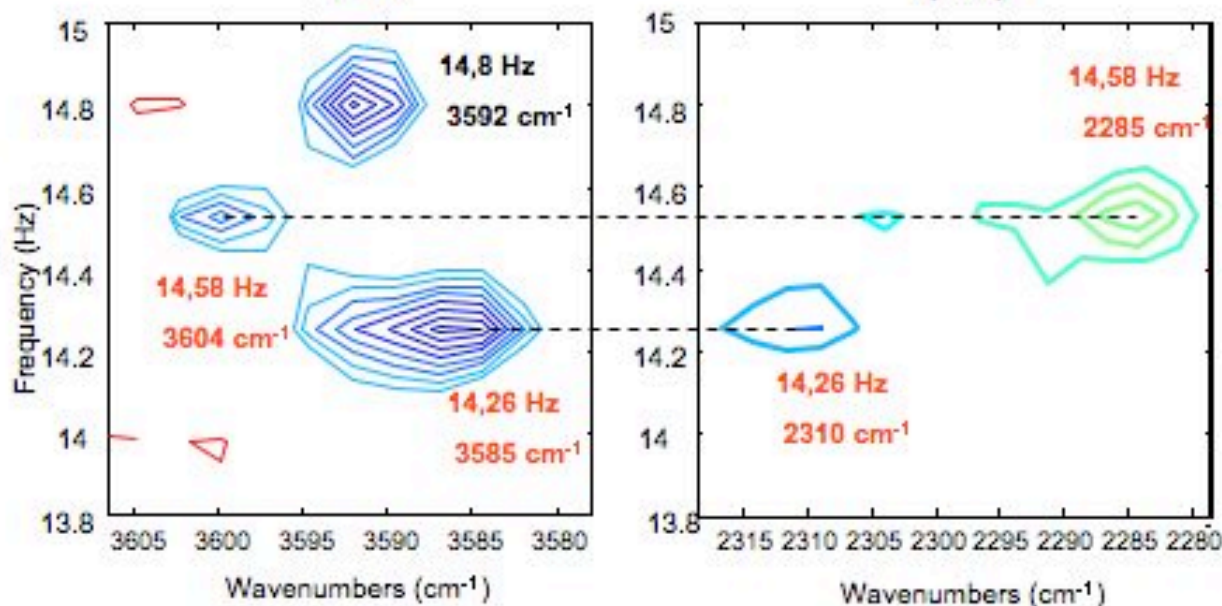
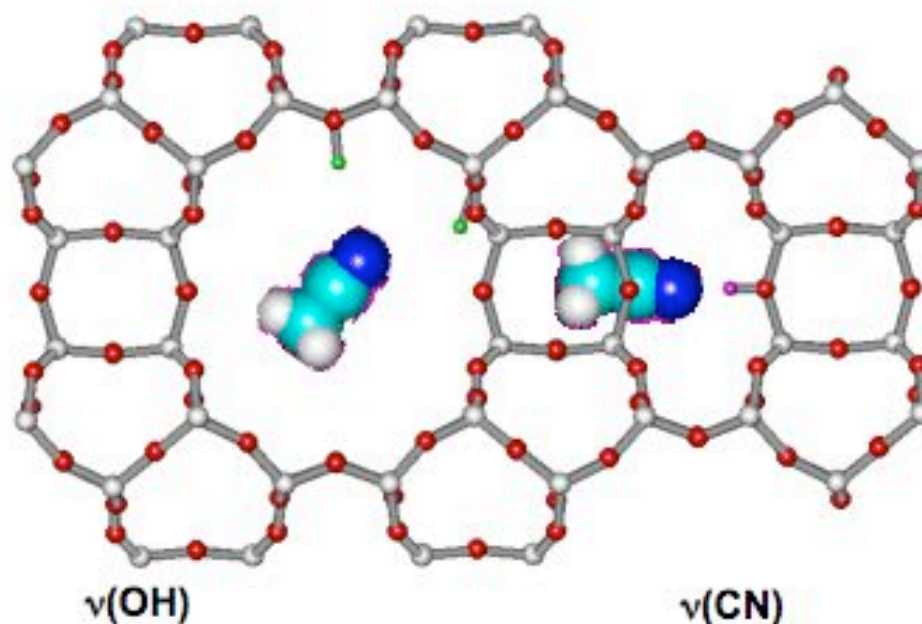
# 2D-PJAS IR

- 2D-FT → carte
  - Réponse en fréquence vs. IR
  - Signal fin: pas d'amortissement - vibrations mécaniques
  - Large: signal de surface
- Température
  - Déplacement des fréquences de réponse vers les hautes valeurs



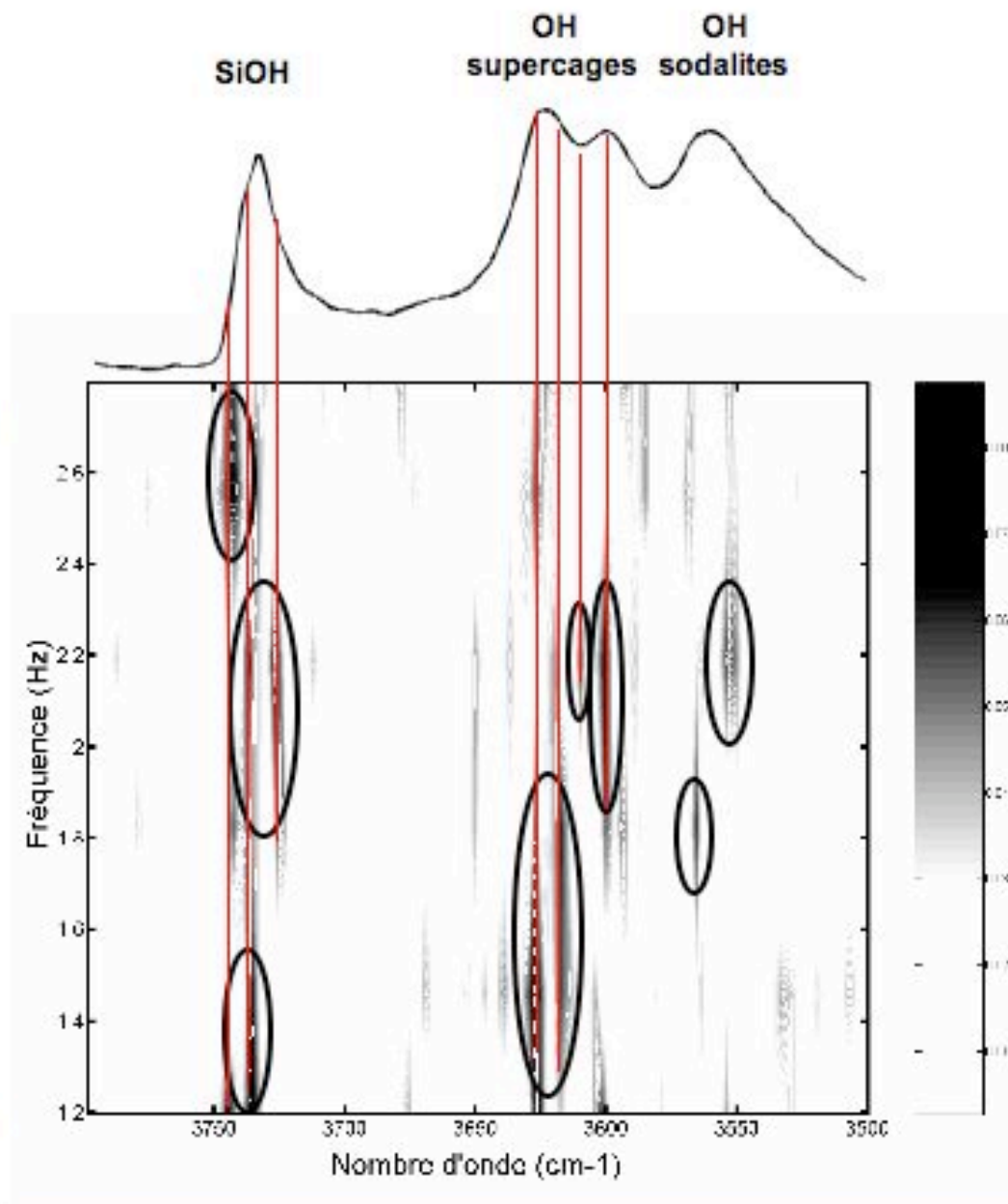
# Modulation des liaisons-H

- Acetonitrile sur H-MOR
- Correlation perturbation OH=f(CN)
- Observe plusieurs OH en même temps
  - Physisorbé grands canaux
  - Liais-H normale: OH intermédiaire
  - Liais-H extra forte 2310cm<sup>-1</sup> dans les poches latérales
- 1<sup>ère</sup> identification IR de 3 OH dans H-MOR
- À 250°C: protonation dans les poches latérales
- Détermination du type d'interaction et du rôle catalytique



# Détection directe de tous les OH

- Modèle complexe des OH de l'H-USY
- Adsorption de benzène à 130°C sur HY
- Saut de pression des espèces adsorbées
  - 4 cm<sup>-1</sup>
  - Rapid-scan ~ 20 ms
  - 16 co-additions
- Etalement en 2D
- Observation des différents hydroxyles
  - Silanols
  - 4 OH supercages
  - OH cavités sodalites
- Vérification du modèle en une seule mesure





## Nouvel IR pour l'étude de mécanisme?

- 2D-COS: nouvelle méthode d'analyse
- 2D-PJAS-IR: nouvelle méthode *in situ*
  - Rapport adsorption/diffusion
  - Étude des cas complexes
    - Plusieurs adsorbats
    - Plusieurs sites
- Nouvel apport de l'IR en catalyse?
  - Mécanisme, intermédiaires
  - Résolution temporelle nouvelle?

# Les boules à neige

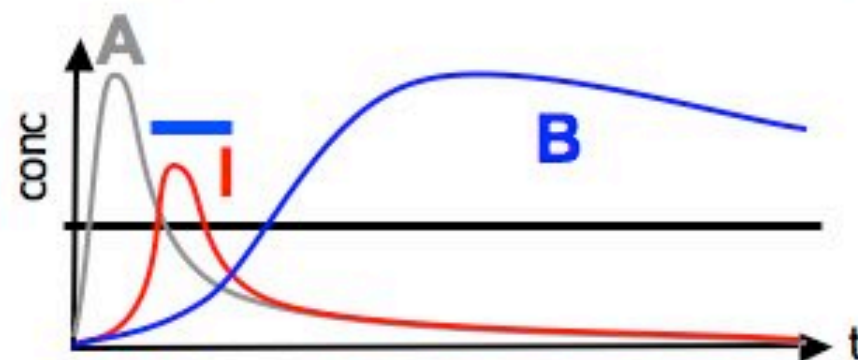
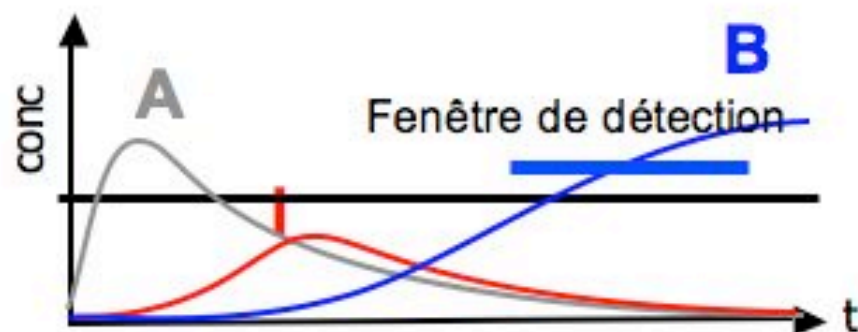
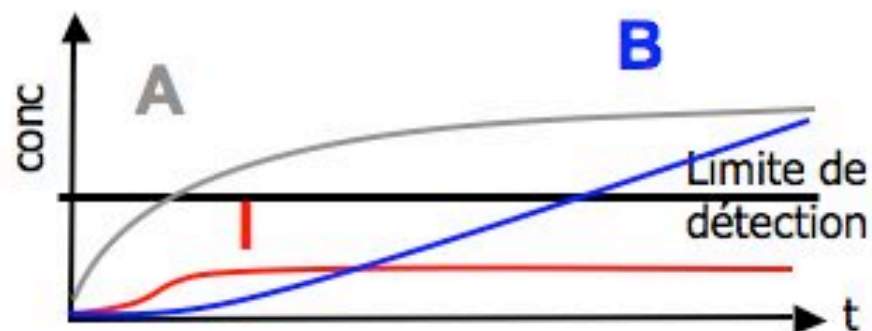
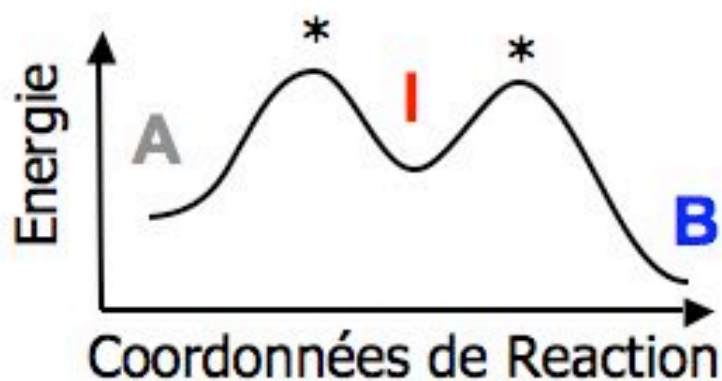


- Le LCS:  
une collection de  
boules à neige  
unique en catalyse



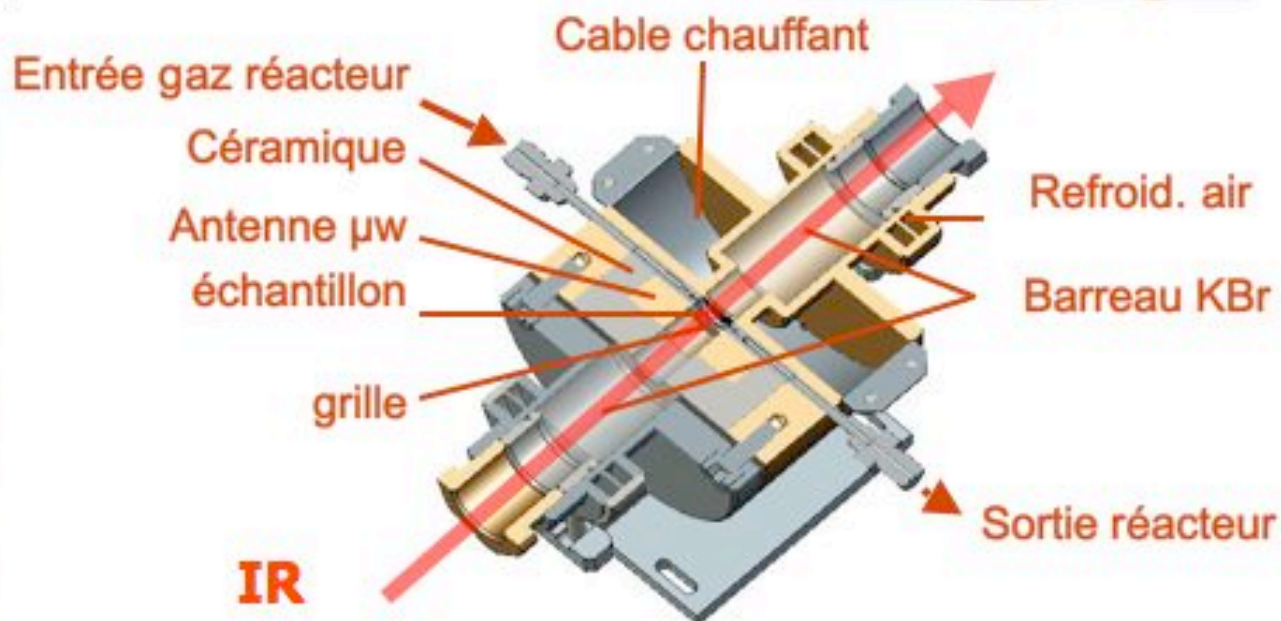
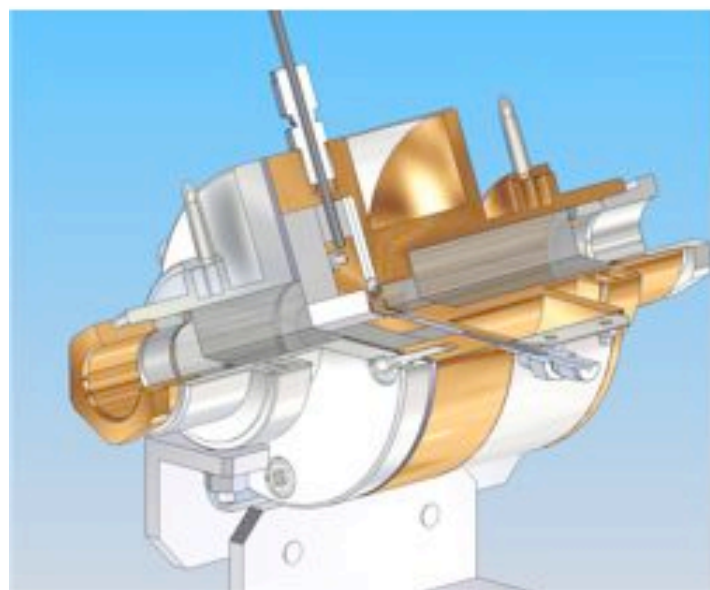
# IR operando rapide et intermédiaires

- État stationnaire
  - Intermédiaires à faible durée de vie: faible concentration, non détectés
- État transitoire
  - réactivité et spectroscopie rapide
  - Augmente Signal/Bruit à un moment donné
  - Limite de détection?
  - Fenêtre de détection: 1-0,1 s
- Spectroscopie et réactivité rapide (10ms)
- Coadditions, Reproduire



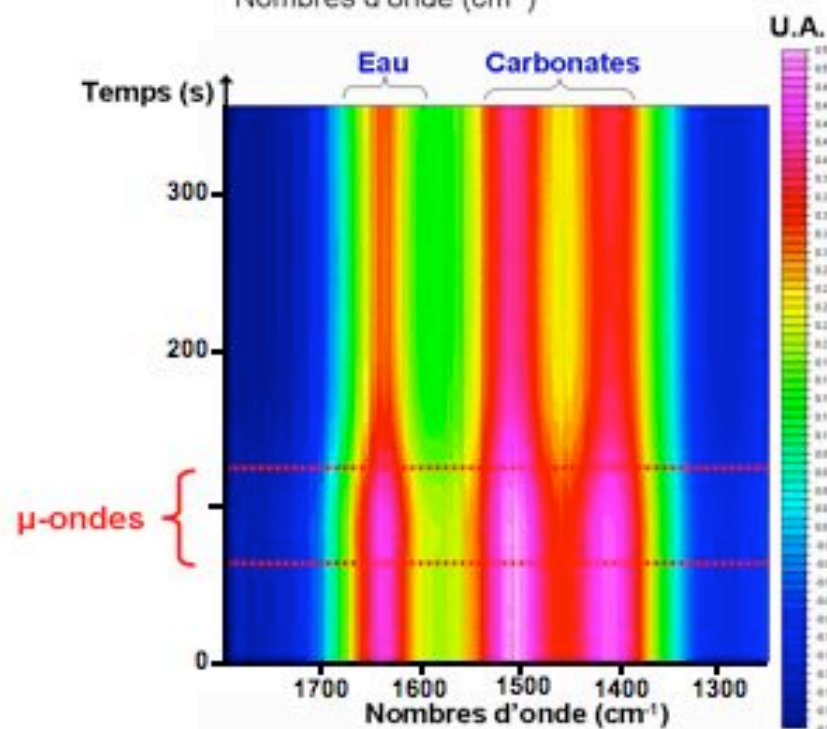
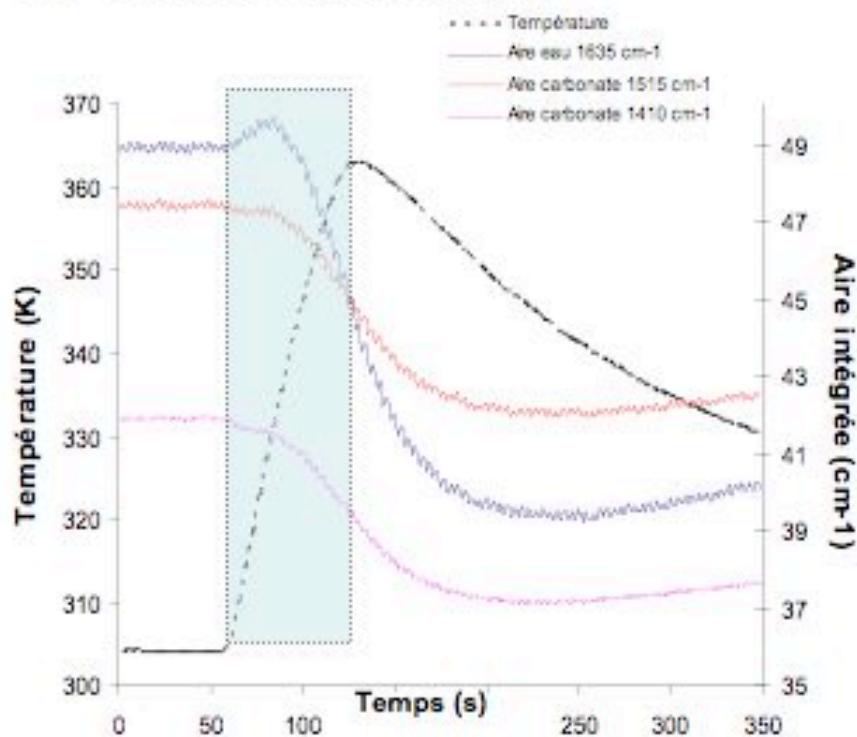
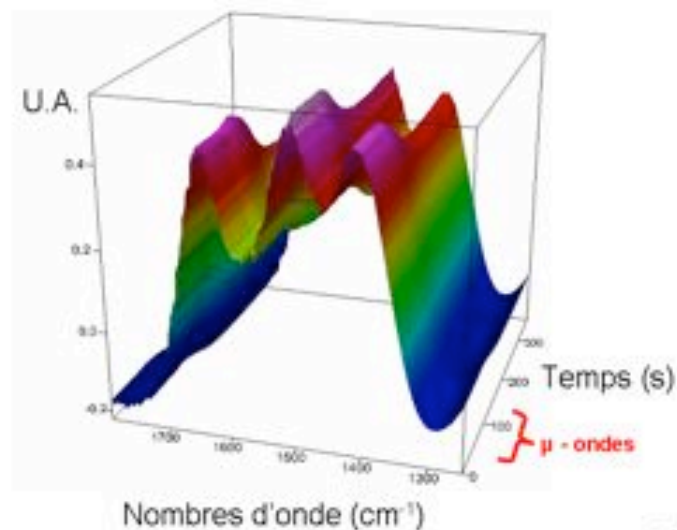
# Chauffage rapide par $\mu$ -ondes

- Démarrer une réaction par une impulsion  $\mu$ -ondes
- Construire un réacteur catalytique  $\mu$ -ondes/cellule IR
  - Très faible volume mort (résolution analyses en ligne)
  - Chauffage conventionnel 450°C, 20 atm
  - Échantillon (pastille 15mg, 16mm)
  - entre 2 plaques métalliques (champ  $\mu$ w)
- Observation IR en temps réel



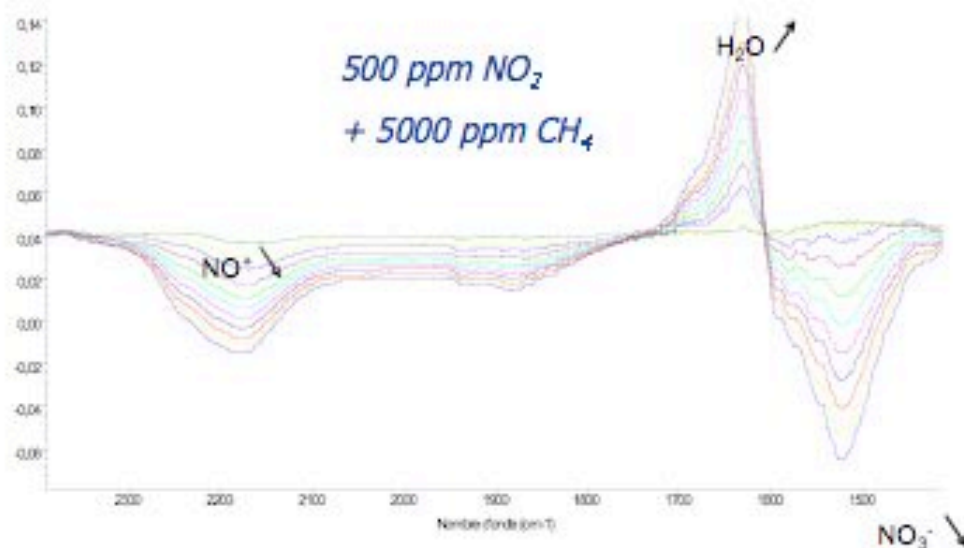
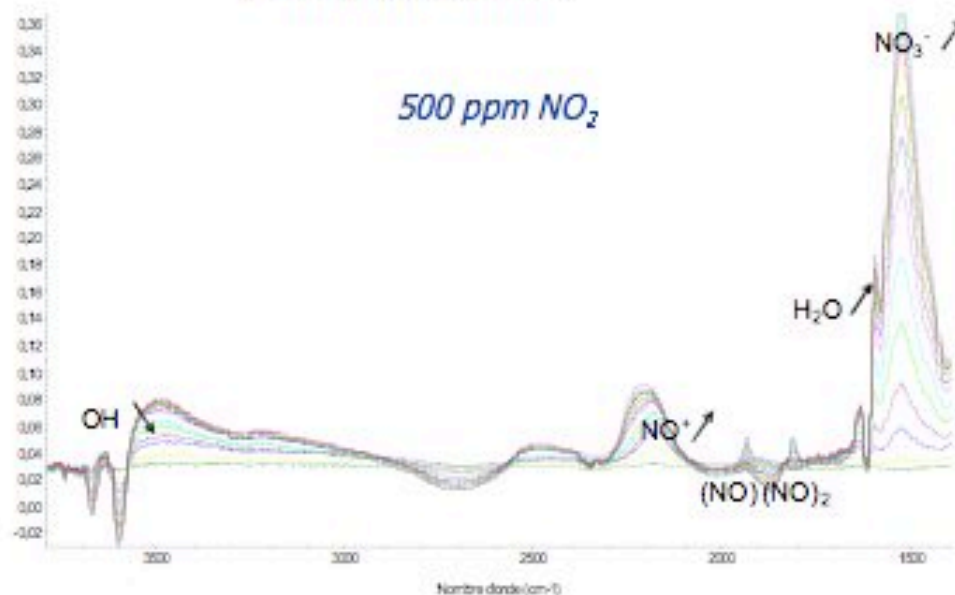
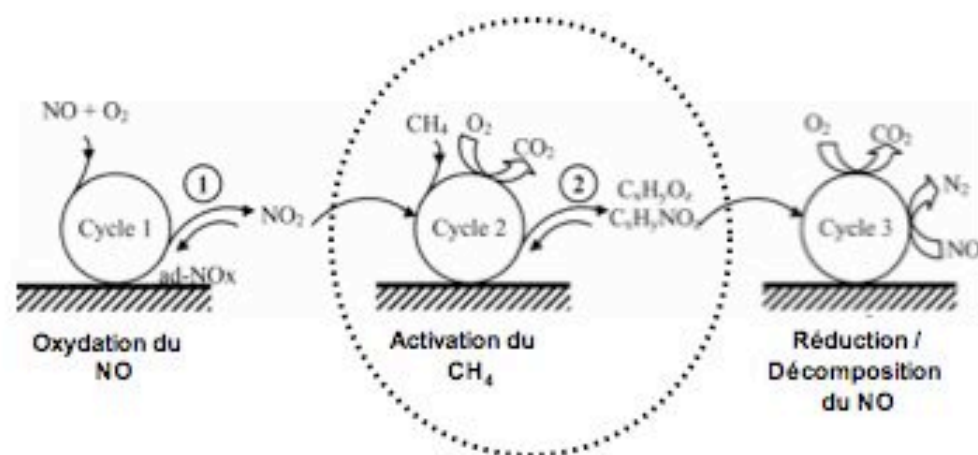
# Chauffage de l'alumine

- Désorption d'eau et de carbonates de la surface d'une alumine ( $Al_2O_3$ ) non-activée
- Conditions micro-ondes
  - 300 W / 1min
- 60°C/min sur alumine



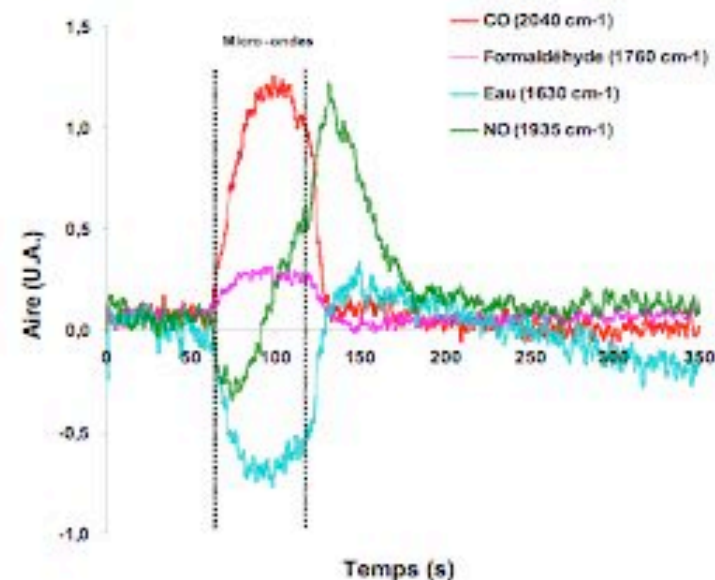
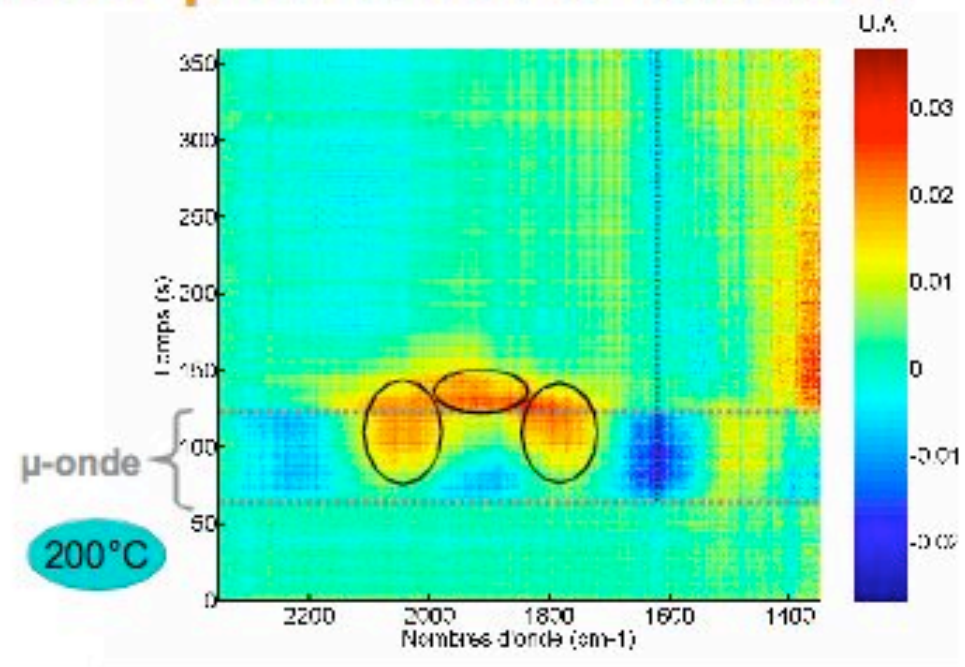
# Application en catalyse?

- Réduire les NOx avec des HC (CH<sub>4</sub>-NOx)
- Mécanisme Djéga-Mariadassou
- RCS du NO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> sur Co/Pd-HFER
- Etude de l'interaction NO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (80°C)
  - Adsorption NO<sub>2</sub>, Interaction NO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>
- TPSR: Détection de formaldéhyde
- Confirmation par TPSR rapide
  - Micro-ondes



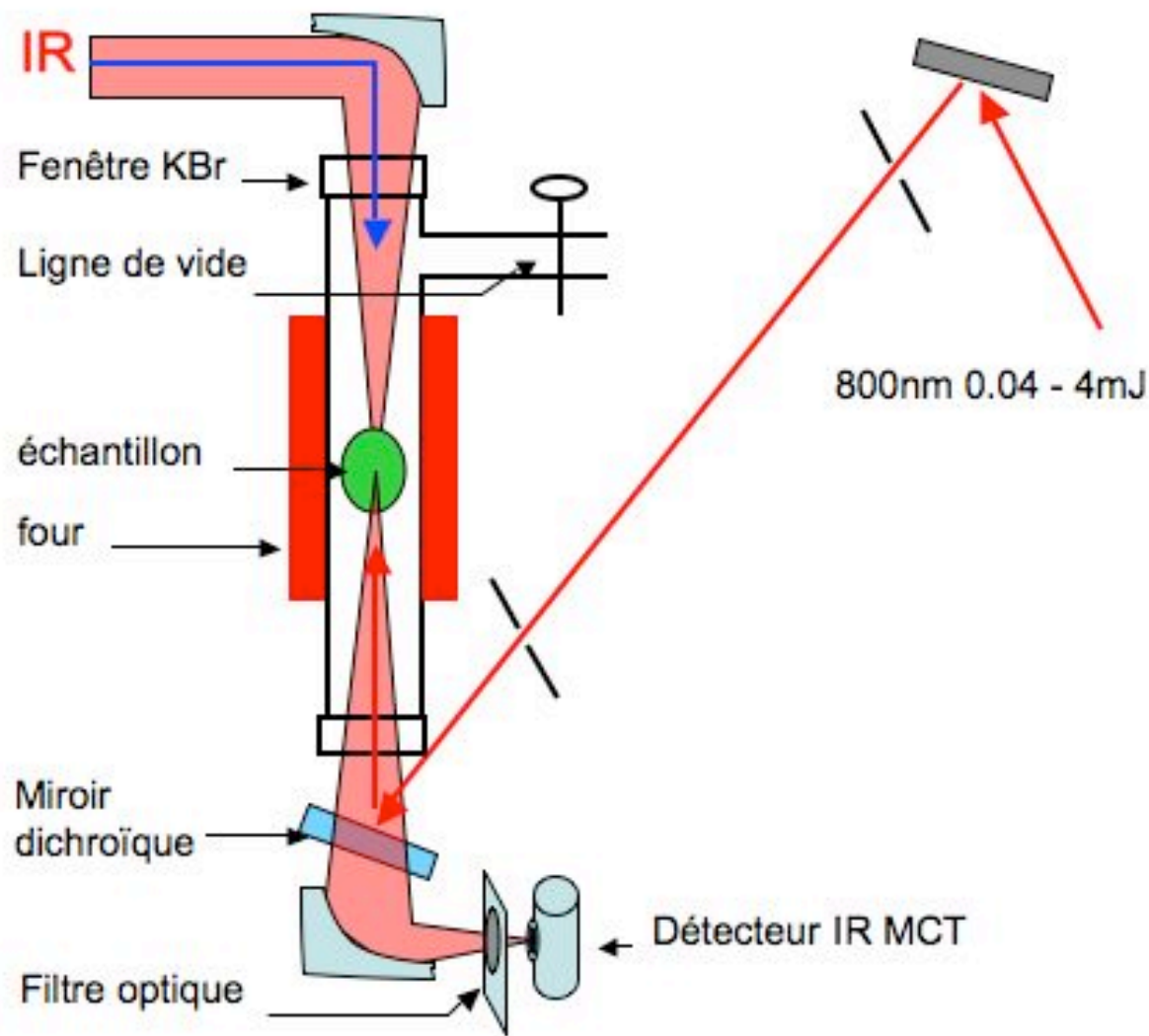
# Réactions induites par micro-ondes

- Stabilisation à 80 ou 200°C sous flux de  $\text{NO}_2 + \text{CH}_4$
- Chauffage micro-ondes / 1 min
- Spectre de différence en fonction du temps
- Apparition d'espèces pendant et après les micro-ondes
  - Formaldéhyde
  - CO
  - NO
- Formaldéhyde confirmé
- CO ?
  - Apparition de points chauds → reformage possible ?
  - Création d'un plasma ?



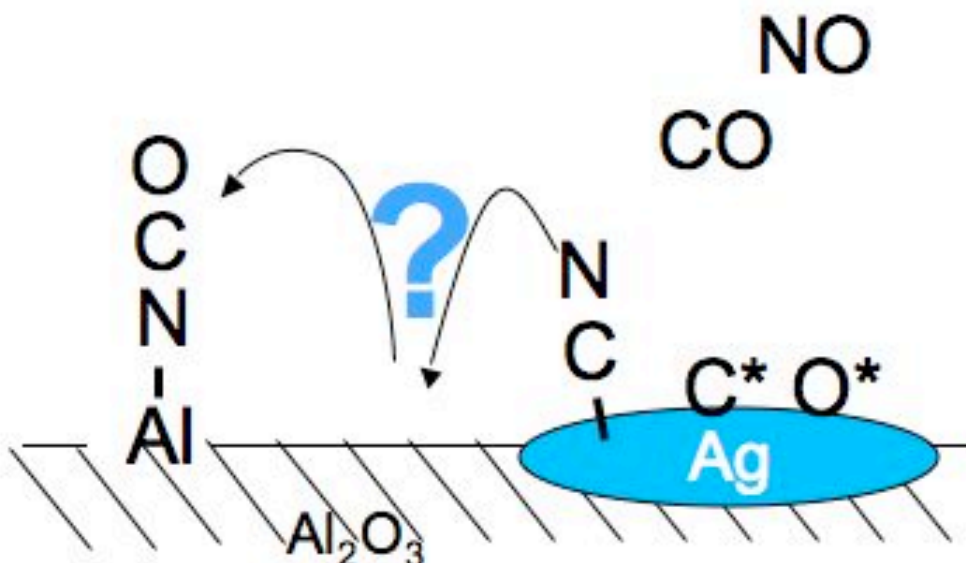
# Un laser dans une cellule réacteur IR

- Effet recherché
  - Echauffement brusque et bien résolu en temps
- Dispositif Laser
- Spectrometre step-scan
  - Bruker s66
  - $4000-1250\text{ cm}^{-1}$ , 33ns
- Couplage du laser femtoseconde avec l'infrarouge dans une cellule in-situ



# Catalyse = réaction...

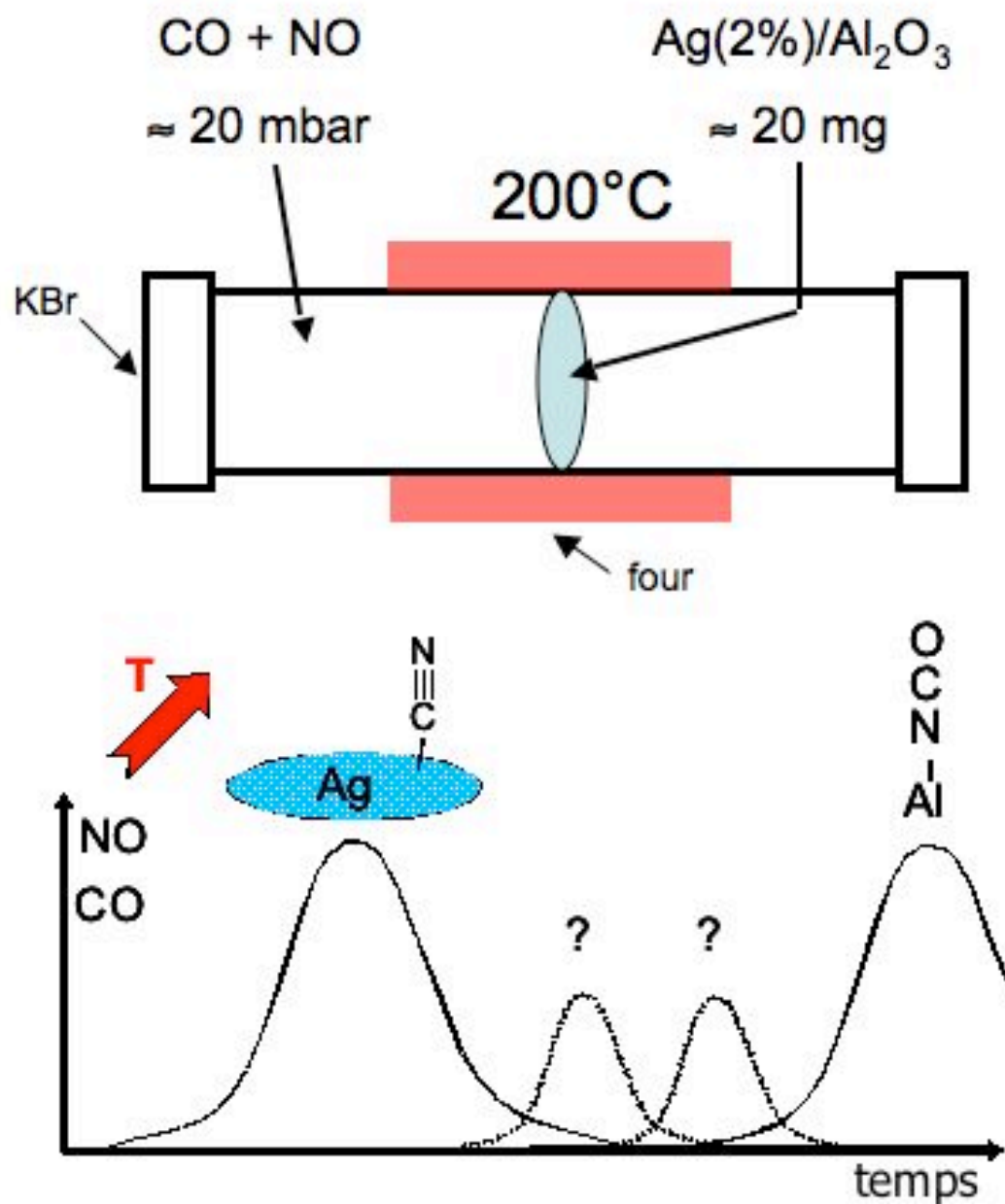
- NO + CO sur Ag(2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Observation d'espèces stables
  - Nitriles, isocyanates
  - 2 hypothèses pour Ag<sup>+</sup>-CN → Al<sup>3+</sup>-NCO
    - isocyanate sur Ag
    - Bascule du cyanure sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - La réaction démarre à T>200C
- Démarrer la réaction par laser
  - NO & CO 20 mbar, 200°C, dissociation sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Température insuffisante pour la réaction
  - LASER: chauffage
    - La réaction se produit
    - Désorption des produits
    - Ré-adsorption des réactifs, réaction en boucle...



Bion, Saussey, Haneda, Daturi, *J. Catal*, 2003

# Approche expérimentale

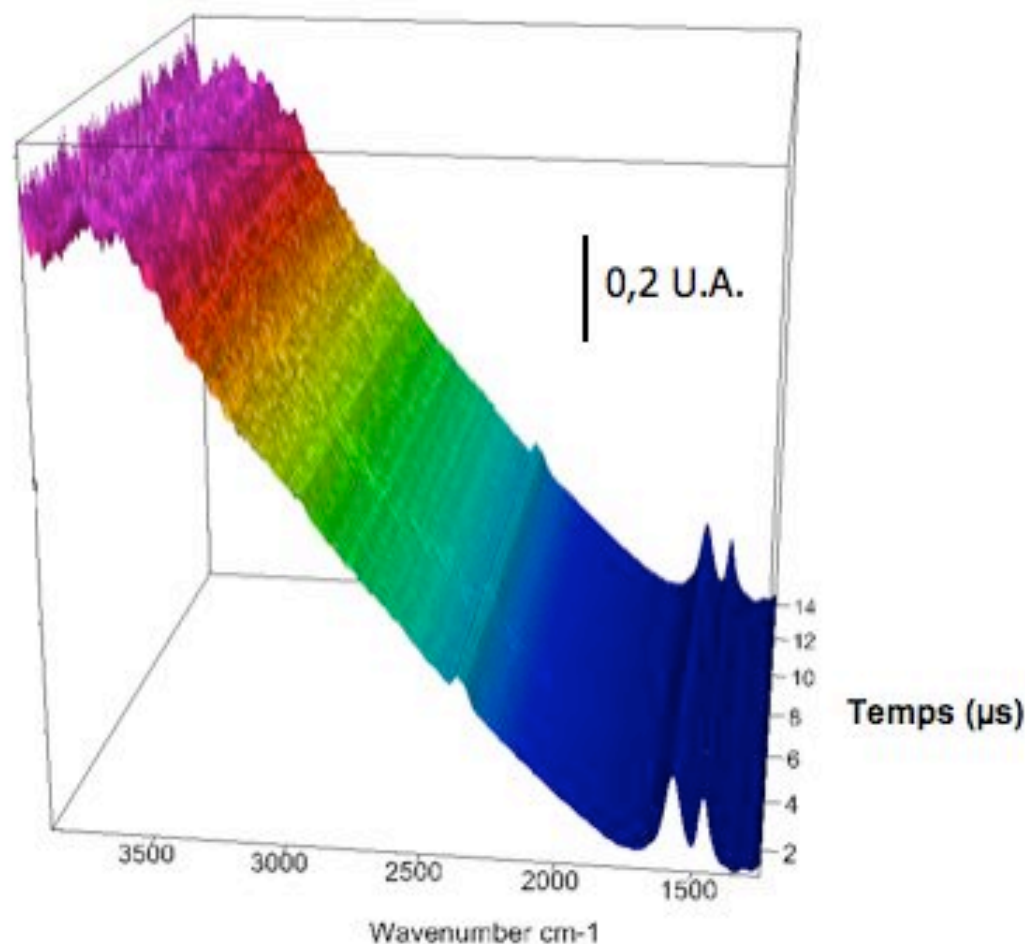
- NO+CO on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Désactivation peu importante
  - Désorption des produits
- Réaction à partir d'une certaine température
- Conditions in-situ
  - 200°C
  - NO et CO sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Démarrage de la réaction
  - Echauffement brusque
- Retour à l'état initial





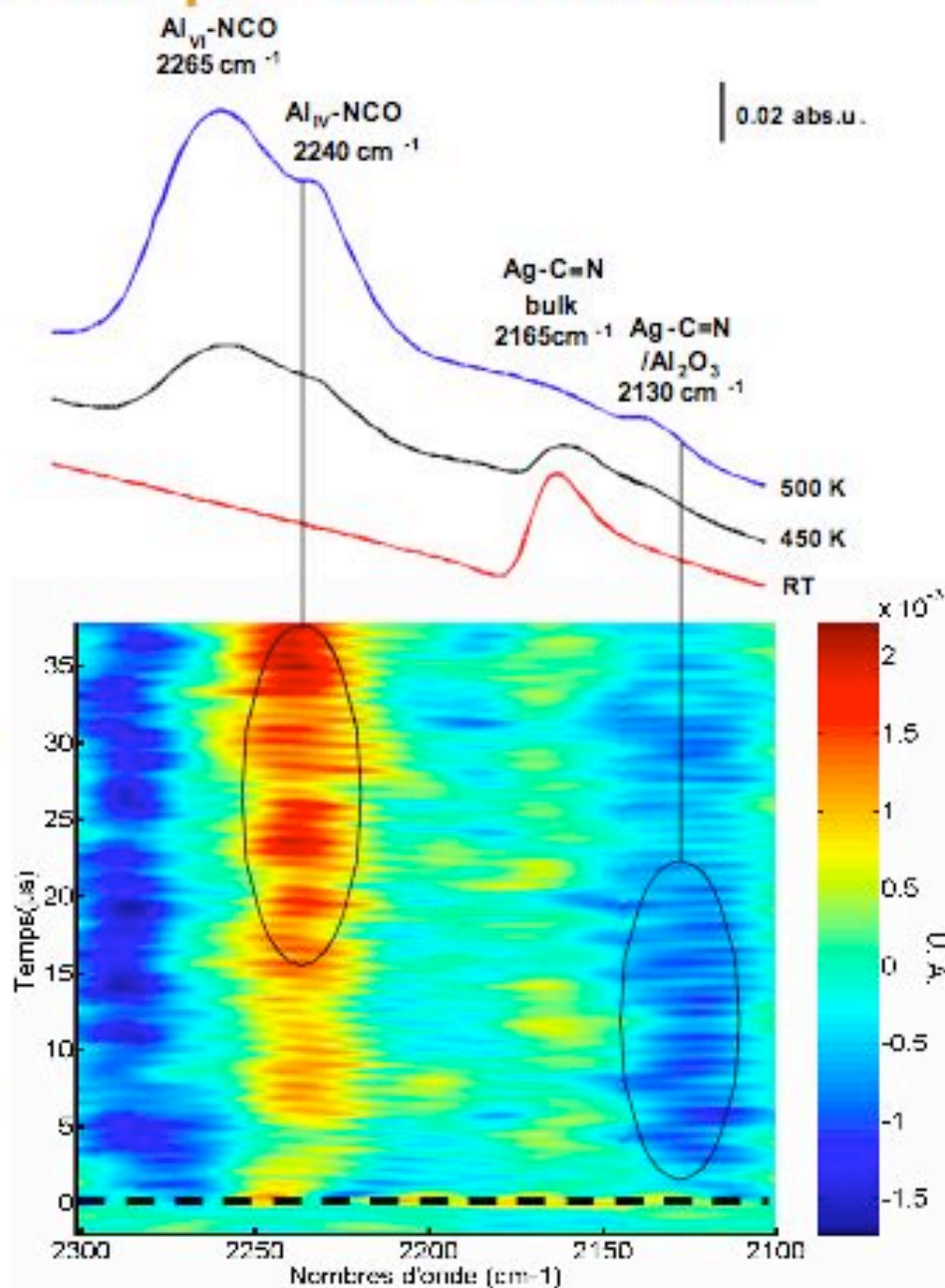
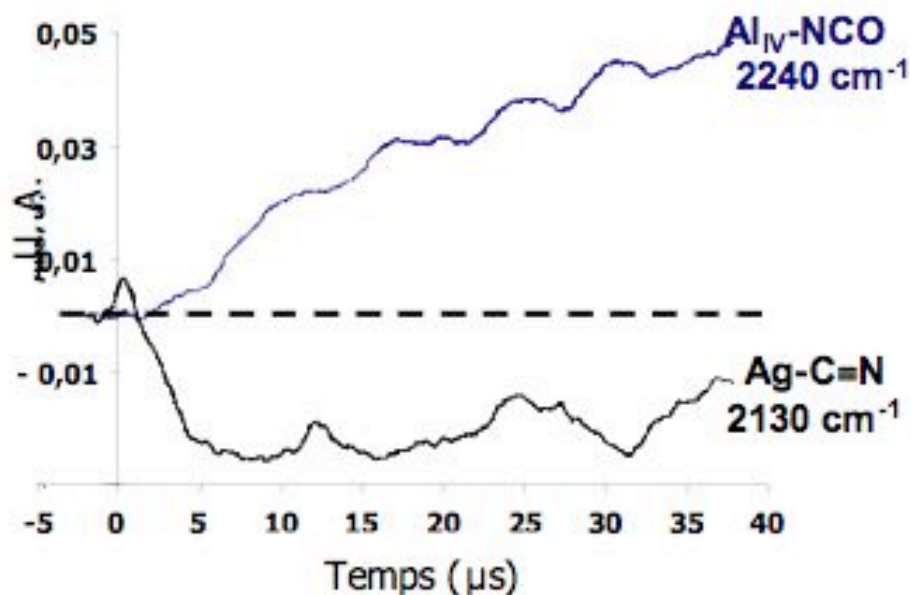
# Observation de la réaction IR step-scan 100-33ns

- Cellule IR
  - 20mg Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - CO+NO 10mbar
  - 200°C
- Laser
- Suivi de la surface du catalyseur 100 & 33 ns
  - 16cm<sup>-1</sup> résolution
  - Interférogramme: 1184 points
  - 10 co-additions
  - 20min d'enregistrement
  - Spectre d'adsorbance



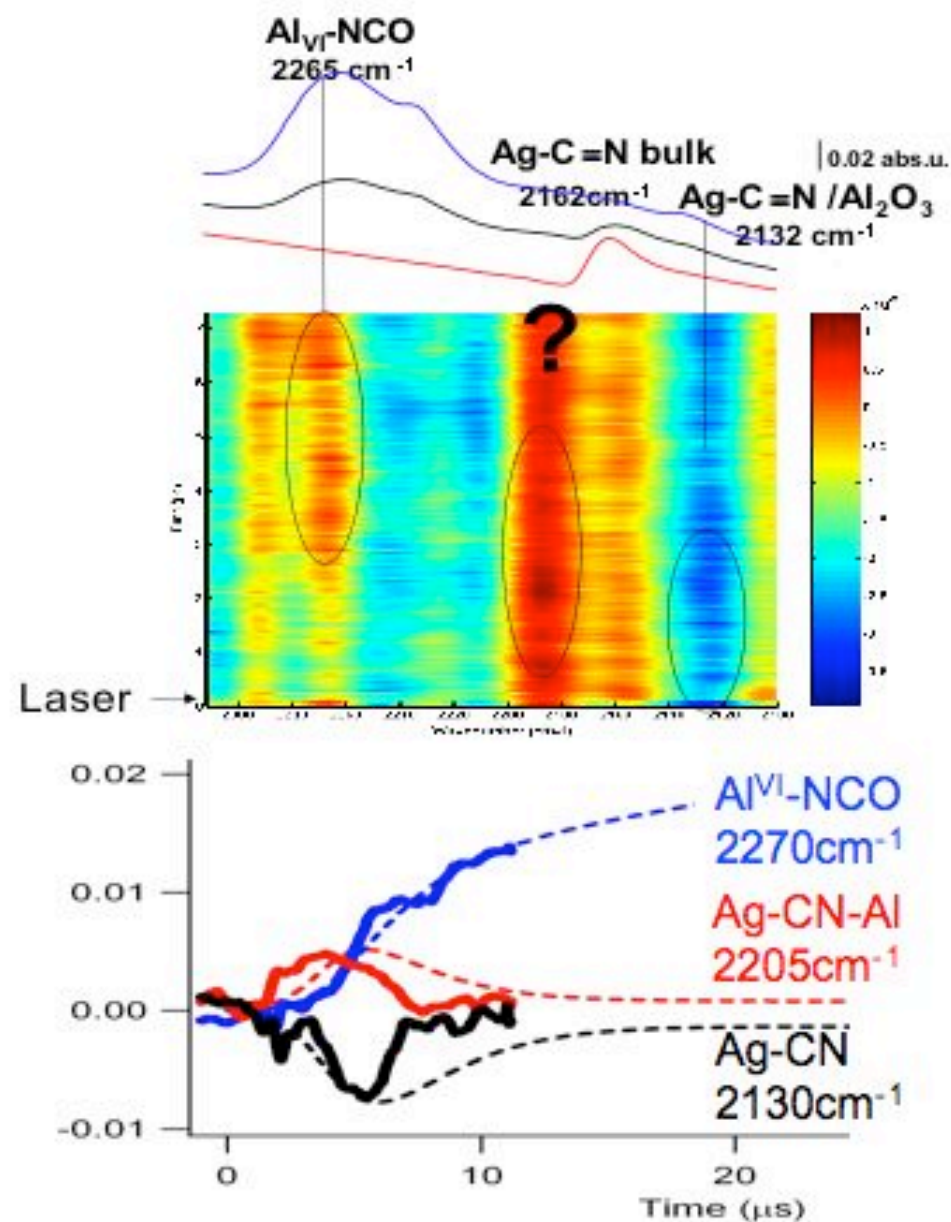
# Observation de 40 $\mu\text{s}$ de réaction

- Attributions in situ
  - Mélange mécanique AgCN avec Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chauffage
  - Ag-C≡N à 2165 cm<sup>-1</sup>
  - Ag-C≡N supporté à 2130 cm<sup>-1</sup>
  - 2240 cm<sup>-1</sup> Al<sub>IV</sub>-NCO
- Réaction laser
  - 100ns résolution en temps
  - Suivi pendant 40 $\mu\text{s}$
  - Conversion des cyanures en isocyanates



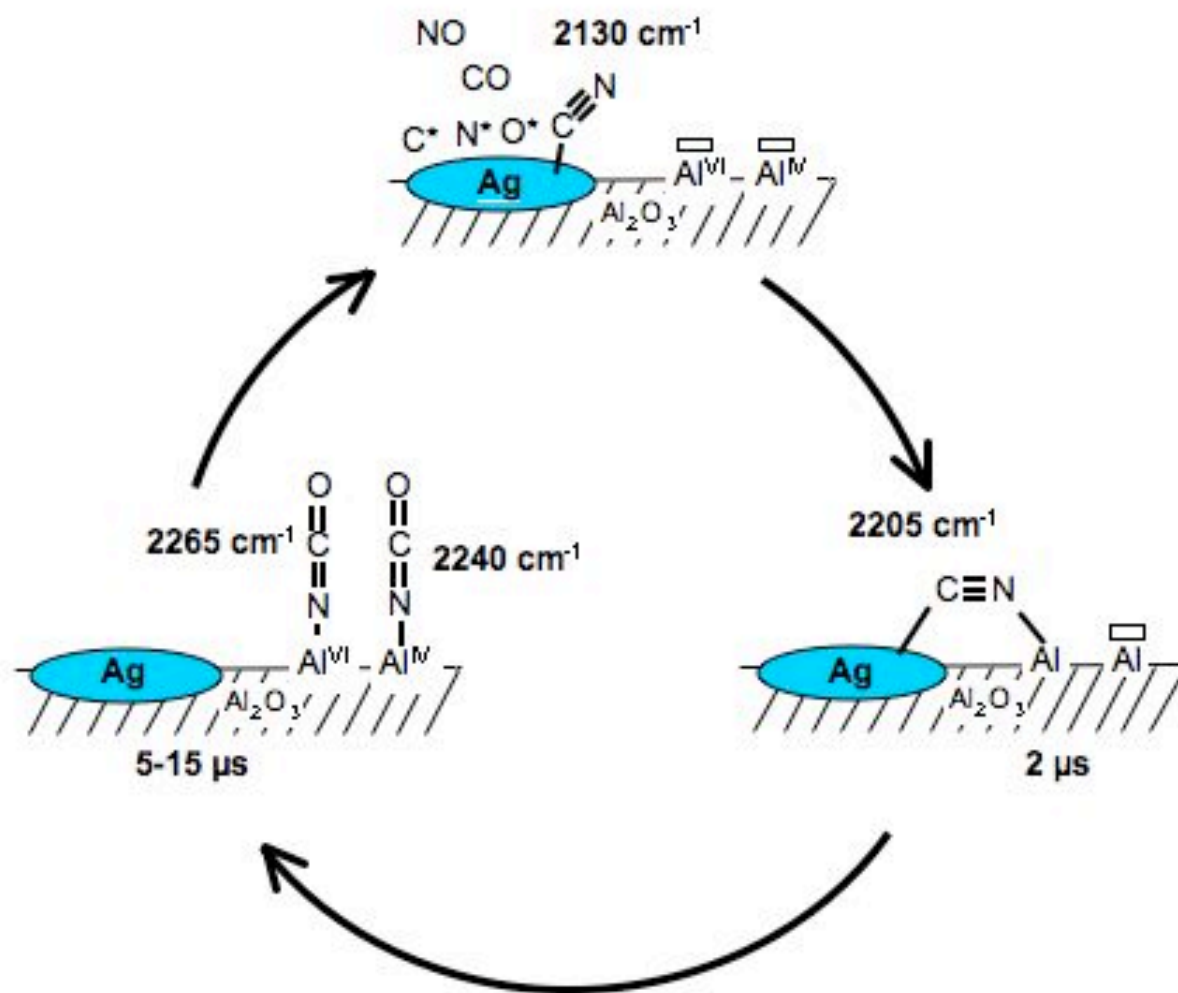
# L'intermédiaire caché à 2 $\mu$ s

- CO+NO /Ag, laser
- Passage d'un cyanure à un isocyanate
- Nouvelle espèce à 2205  $\text{cm}^{-1}$ 
  - Pas un cyanure
  - Pas un isocyanate
  - Affaiblissement de la liaison CN
- Détection d'un cyanure ponté entre l'argent et l'alumine, durée de vie sur la surface 2 $\mu$ s
- Fixation de l'isocyanate sur Al<sup>VI</sup>



# Mécanisme de réaction de surface

- Dissociation de CO & NO à 200°C
- Formation de Ag-CN (stable avant laser)
- Laser → flip du cyanure:
  - influence de la dispersion / rôle de l'interface du métal supporté
- Oxydation pour former isocyanates sur Al<sup>VI</sup> ou Al<sup>IV</sup>
- Reformation de AgCN avant refroidissement
- Détection d'un intermédiaire de 2μs





## Bilan - avenir de l'IR

- **Nouveaux outils IR pour la catalyse**
  - Disponibles de l'extérieur: adapter à la catalyse
    - Traitement de donnée (2D COS)
    - Résolution en temps
  - Trouver de nouvelles approches
    - Saut de pression et 2ème transformée de Fourier
    - Nouveaux procédés d'activation de la réaction de surface
      - Micro-ondes, laser
  - Moisson fructueuse, champ très actif
    - Nouvelles informations: intermédiaires nouveaux, compréhension de mécanismes
    - Nouvelle catalyse ?

# Remerciements

- Collègues et étudiants
  - E. Seguin, S. Chenevarin
  - O. Marie, A. Alenda, P. Bazin
  - M. Daturi, J.C. Lavalley
  - J.P. Gilson, C. Fernandez
  - S. Thomas, C. Henriques...
- University of Cambridge
  - David King, Heike Arnold - Department of Chemistry
  - Churchill College
- Bruker Optics
  - Keith Jewkes, Paul Turner
- Région Basse-Normandie

**TOYOTA**

degussa.

**TOTAL****BRUKER**  
*Optique*