

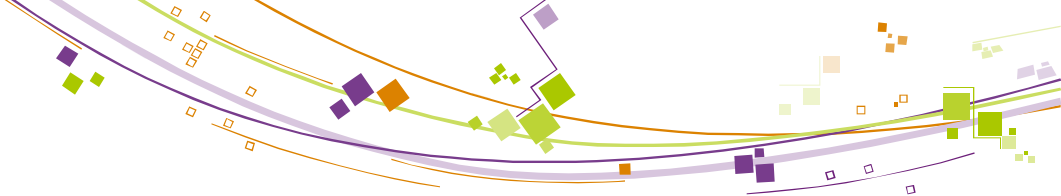
Periodic trends in the selective hydrogenation of styrene by model metallic catalysts

Fabien Corvaisier

Encadrants IFP Energies nouvelles : Antoine Fécant et Cécile Thomazeau
Encadrants IRCELYON : David Farrusseng et Yves Schuurman

© IFP Energies nouvelles





Sommaire

Peut-on prédire l'activité d'un catalyseur à partir de sa composition?

- **Etat de l'art : les différentes approches théoriques**
- **Résultats**
 - Les catalyseurs : préparations et caractérisations
 - Performances catalytiques des catalyseurs en hydrogénation sélective du styrène
- **Conclusion et perspectives**

Etat de l'art





Etat de l'art

Hydrogénation sélective

■ Coupe essence issue du vapocraquage

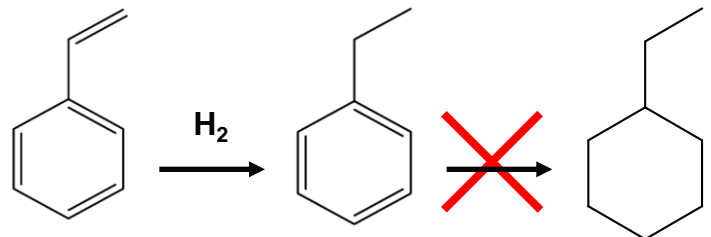
- Riche en aromatiques et en composés oléfiniques



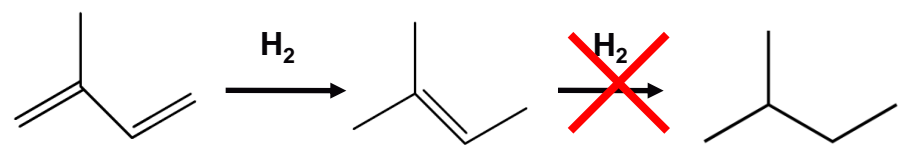
Risques de polymérisation et de formation de gommages



Hydrogénation sélective des précurseurs



Styrène



Isoprène

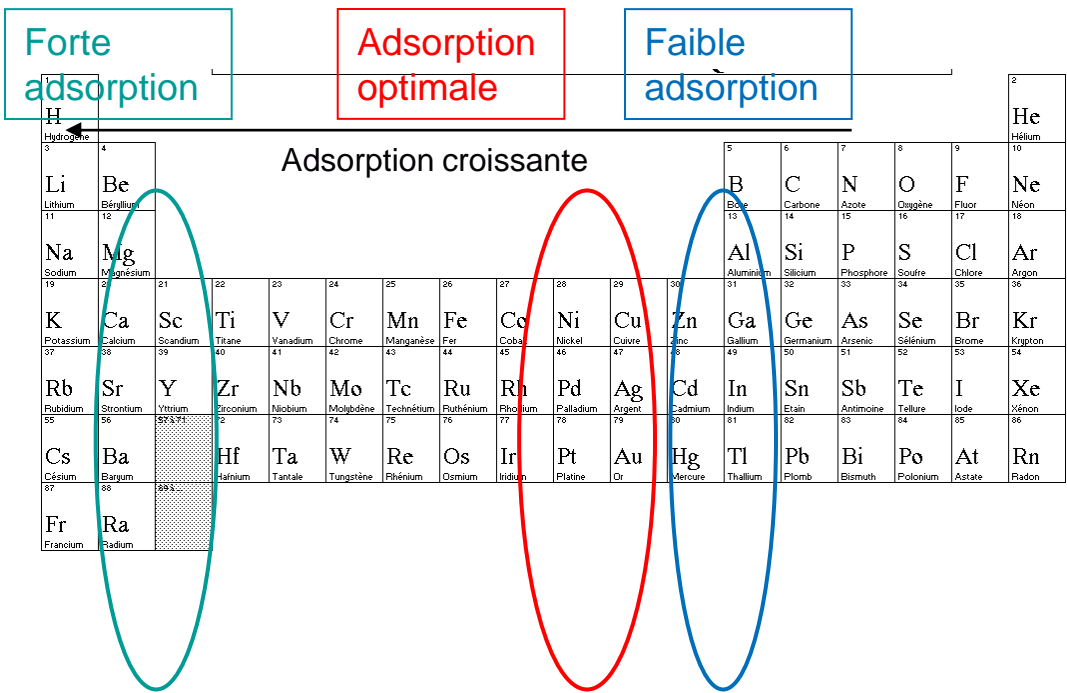
Etat de l'art

Approche prédictive de l'activité – Principe

■ Principe de Sabatier

- Meilleur catalyseur → liaison ni trop forte ni trop faible avec les acteurs de la réaction

Hydrogénation de l'éthylène

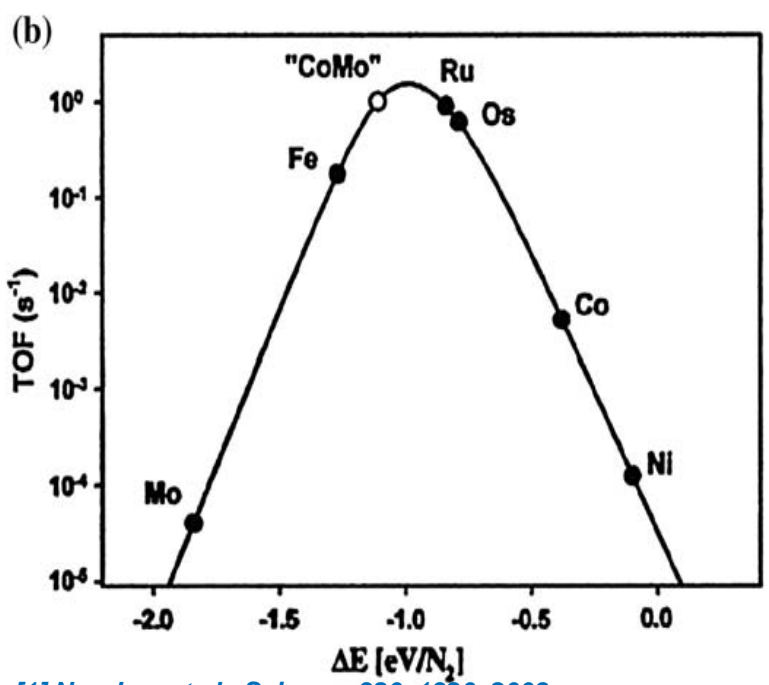




Etat de l'art

Approche prédictive de l'activité – synthèse de l'ammoniac

- Utilisation d'un descripteur de surface (énergie de dissociation de N_2) pour prédire l'activité [1]
 - ➔ Obtention d'une courbe en volcan



Mo : adsorption trop forte
➔ Mauvais catalyseur

Co : adsorption trop faible
➔ Mauvais catalyseur

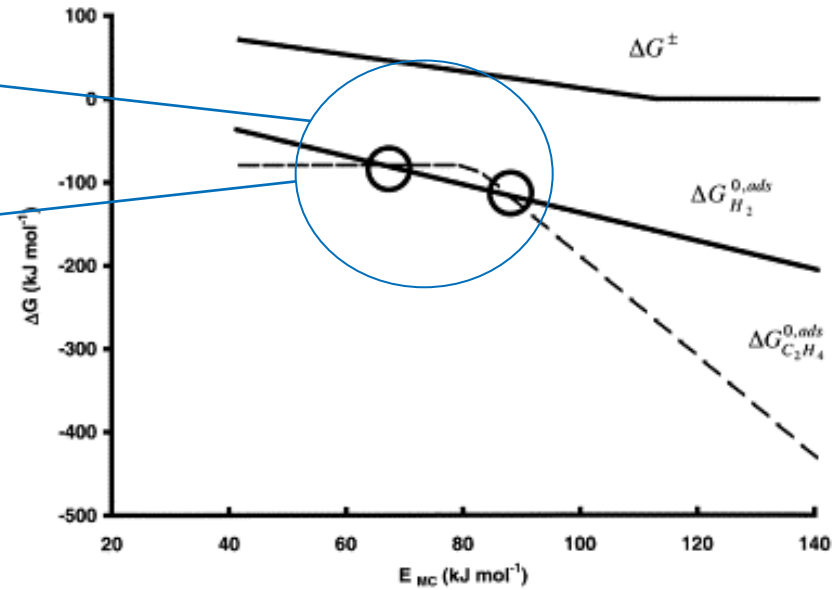
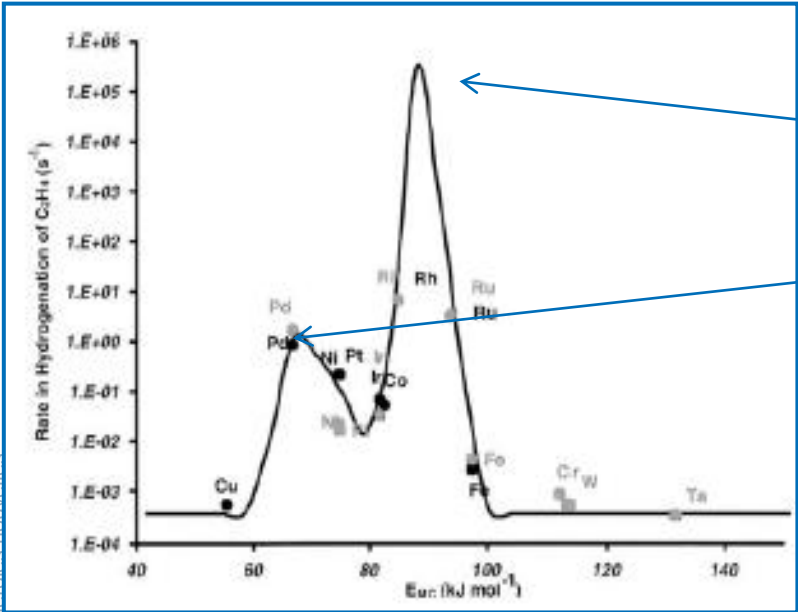
[1] Norskov et al., Science, 320, 1320, 2008



Etat de l'art

Approche prédictive de l'activité - hydrogénation de l'éthylène

- Utilisation d'un descripteur massique (énergie métal carbone) pour prédire l'activité [1]
 - Obtention d'une courbe en volcan



[1] Toulhoat, Raybaud, J. Catal, 216, 63-72, 2003



Etat de l'art

Conclusion et objectif

■ Approche prédictive de l'activité

■ Descripteur de surface (chaleurs d'adsorption)

- Surface modèle
- Calcul des interactions adsorbat / surface par DFT

➡ Long et complexe

■ Descripteur massique (Energie métal carbone)

- Composition massique du catalyseur
- Calcul interaction entre le métal et le carbone

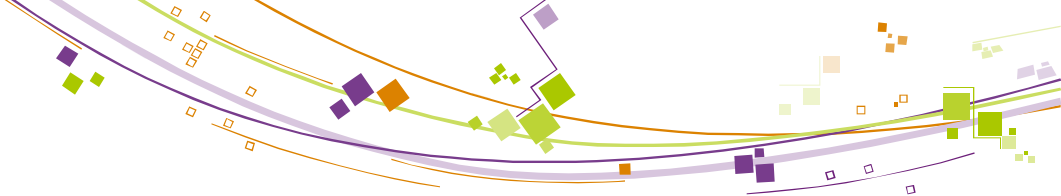
➡ Simple et rapide + intrinsèque à la phase métallique

■ Objectif

- Etablir un modèle prédictif d'activité et de sélectivité en utilisant un descripteur massique pour les réactions d'hydrogénation sélective du styrène et de l'isoprène.

Résultats





Résultats

Les catalyseurs - préparation

■ Mesure de l'activité intrinsèque métallique

- Choix d'un support inerte → silice 35-70 μm de $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (davisil grade 643 aldrich)

■ Couverture d'une large gamme d'énergie métal carbone

- Préparation de huit catalyseurs métalliques
- Imprégnation à sec sauf pour le cuivre

■ Eviter une sensibilité de structure

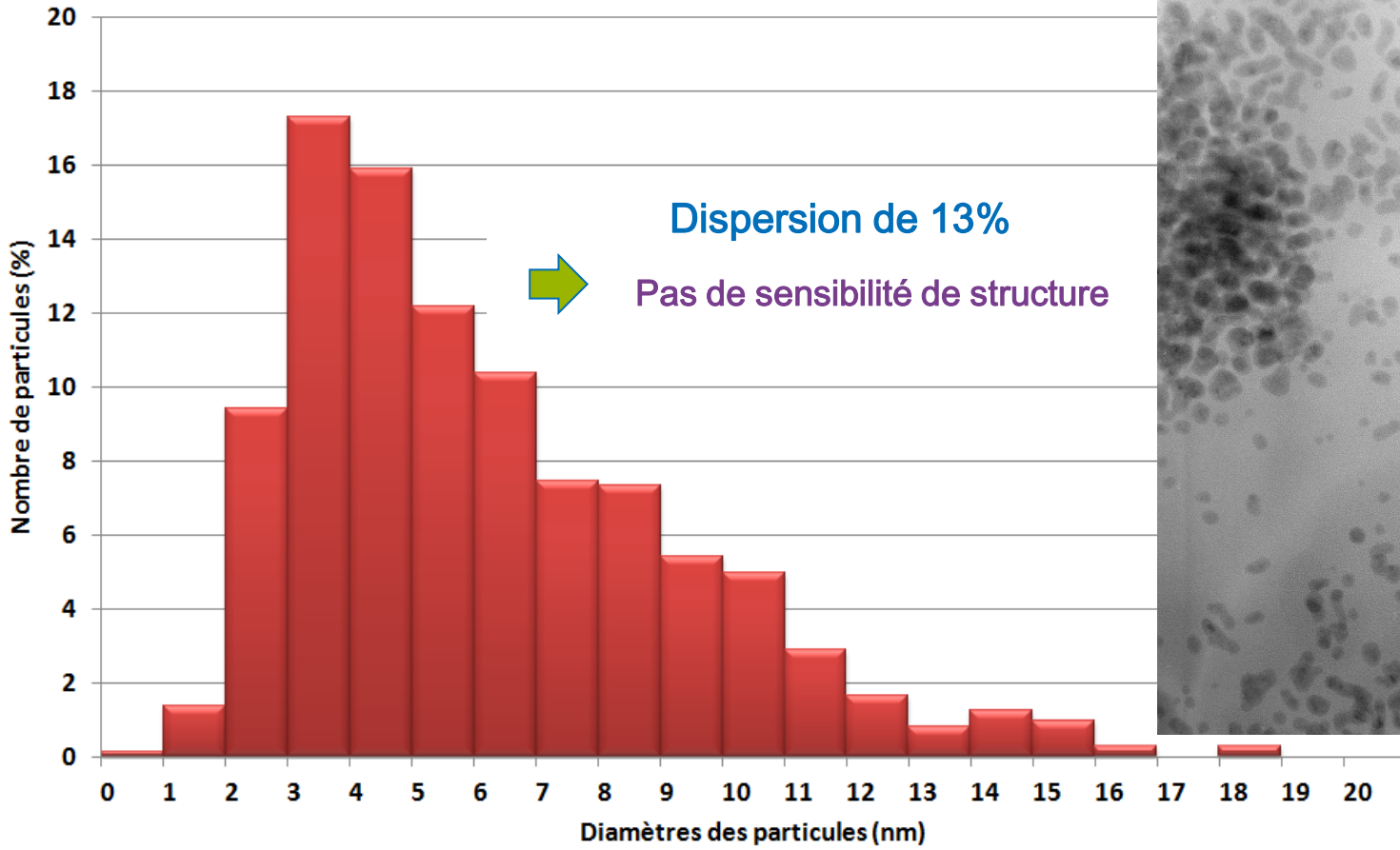
- S'approcher d'un comportement massique
 - Rhodium < 50% de dispersion
 - Palladium < 20% de dispersion



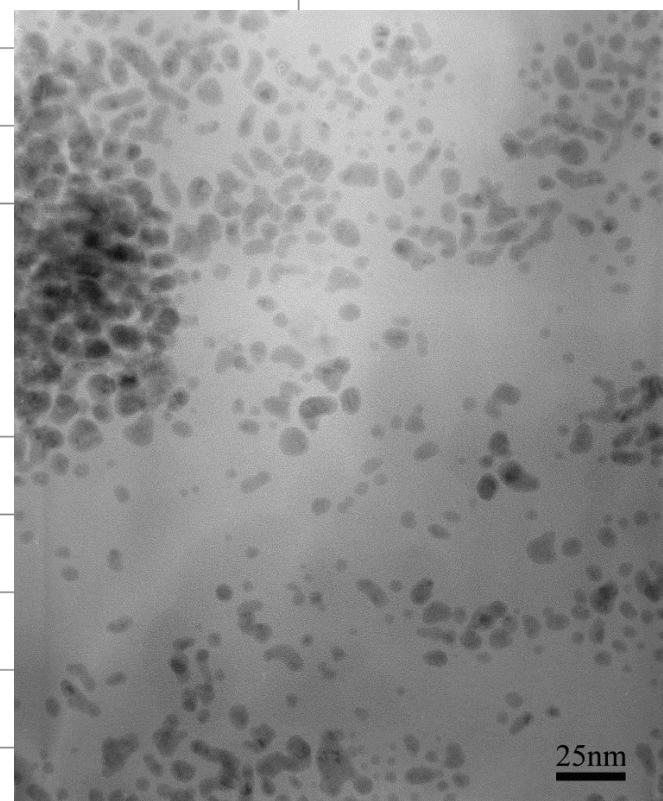
Catalyseurs

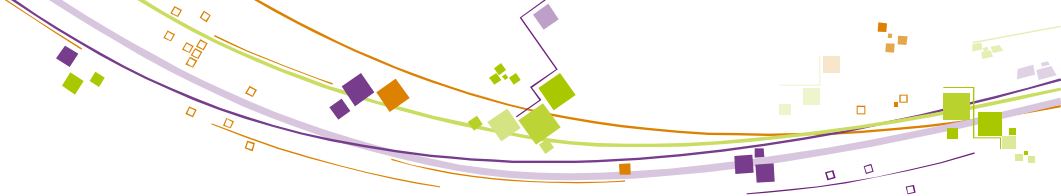
Analyse MET - Exemple du palladium

Distribution de taille de particules



Dispersion de 13%
Pas de sensibilité de structure





Résultats

Les catalyseurs - Préparation & Caractérisations

Métaux	Cu	Pd	Ni	Pt	Ir	Co	Rh	Ru
Teneur -ICP (%)	5.3	0.092	5.4	0.51	3.7	5.1	0.071	0.3
Diamètre moyen (nm)	3.8	6.2	-	3.1	2	8.4	2.1	7.1
d min – max (nm)	1-11	1-18	-	1-14	1-4	1-20	1-6	1-25
Dispersion ^[1] (%)	23	13	6*	18	51	9	39	6

- Teneur attendue imprégnée
- Faible dispersion (sauf Ir) → Pas de sensibilité de structure

*dispersion estimée

^[1]R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surface Science* 1969, 15, 189

Résultats

Test catalytique – Hydrogénation sélective du styrène

■ Conditions opératoires

Température (°C)	18-60
Pression réacteur (bar)	35-36
Bouteille de réserve (bar)	50-60
Vitesse d'agitation (tr/min)	1500
Solvant	heptane
Masse catalyseur (mg)	77-450

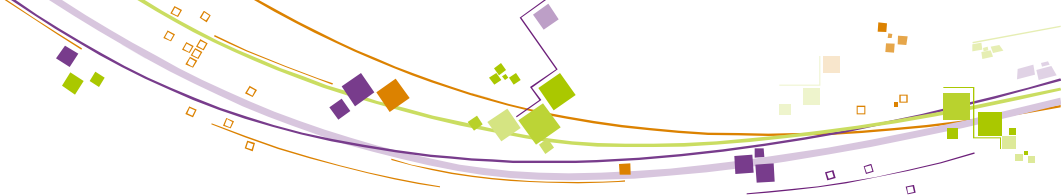
■ Suivi du test

- Consommation d'hydrogène
- CPG

■ Travail préliminaire

- Absence de limitations diffusionnelles externes et internes à 30°C





Résultats

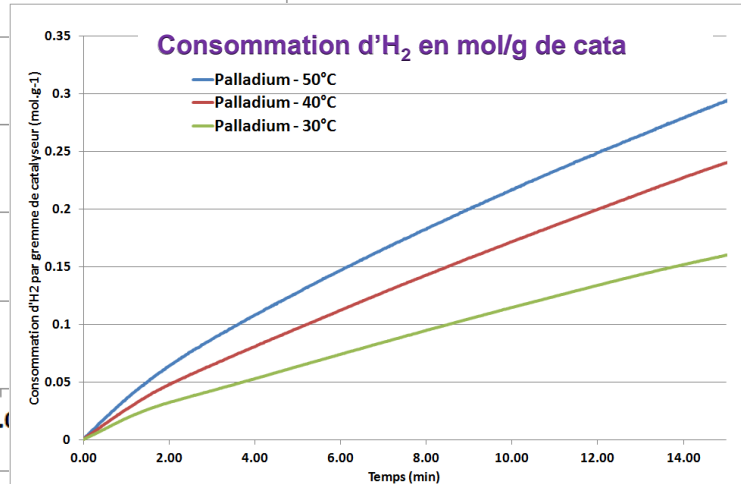
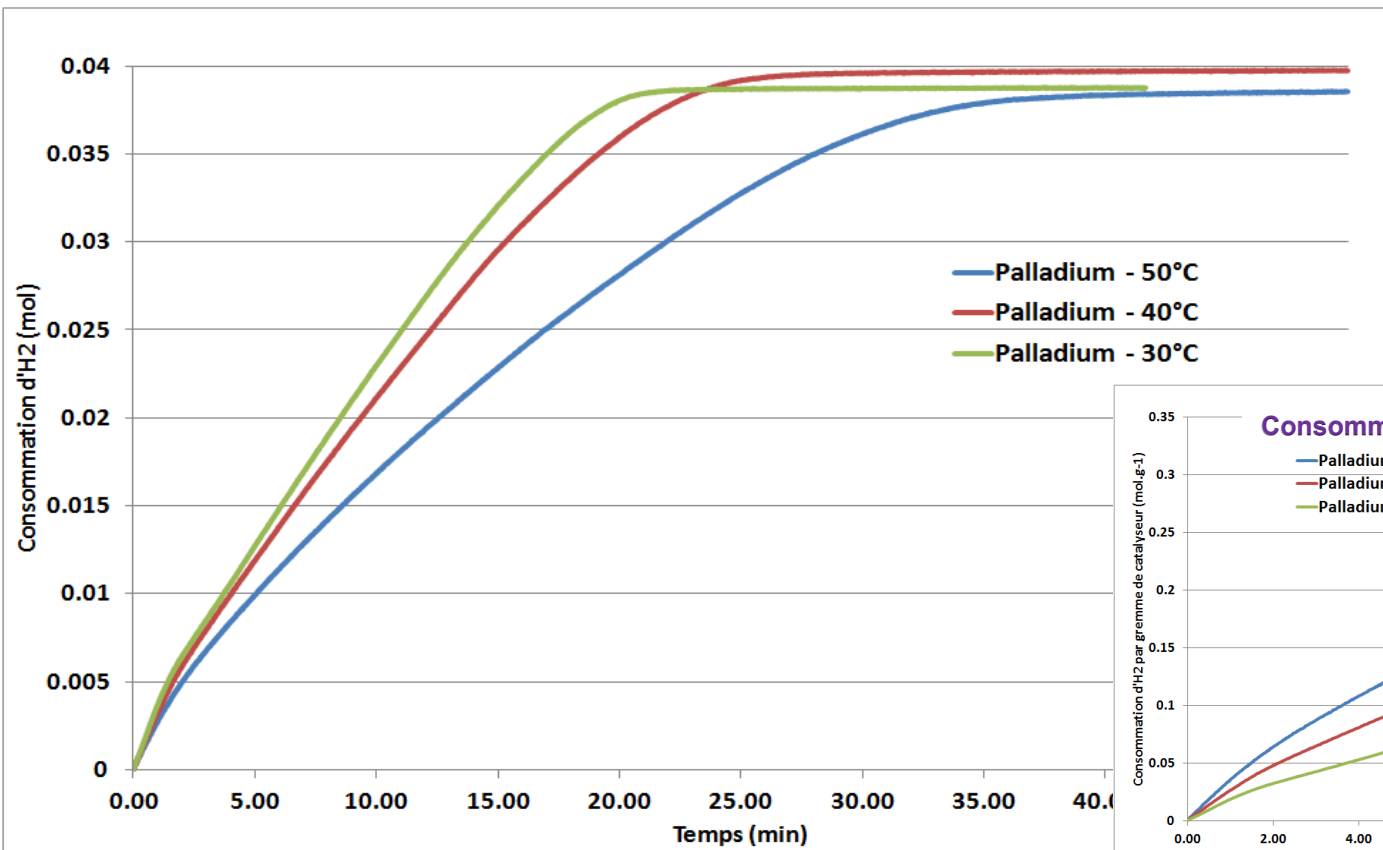
Sélectivité – hydrogénation sélective du styrène

Métaux	Cu	Pd	Ni	Pt	Ir	Co	Rh	Ru
Sélectivité à 98 % de conversion en styrène (%)	100	100	100	100	97	100	100	97

- Métaux tous sélectifs à 98% de conversion pour l'hydrogénation sélective du styrène

Résultats

Profils d'activité - Palladium

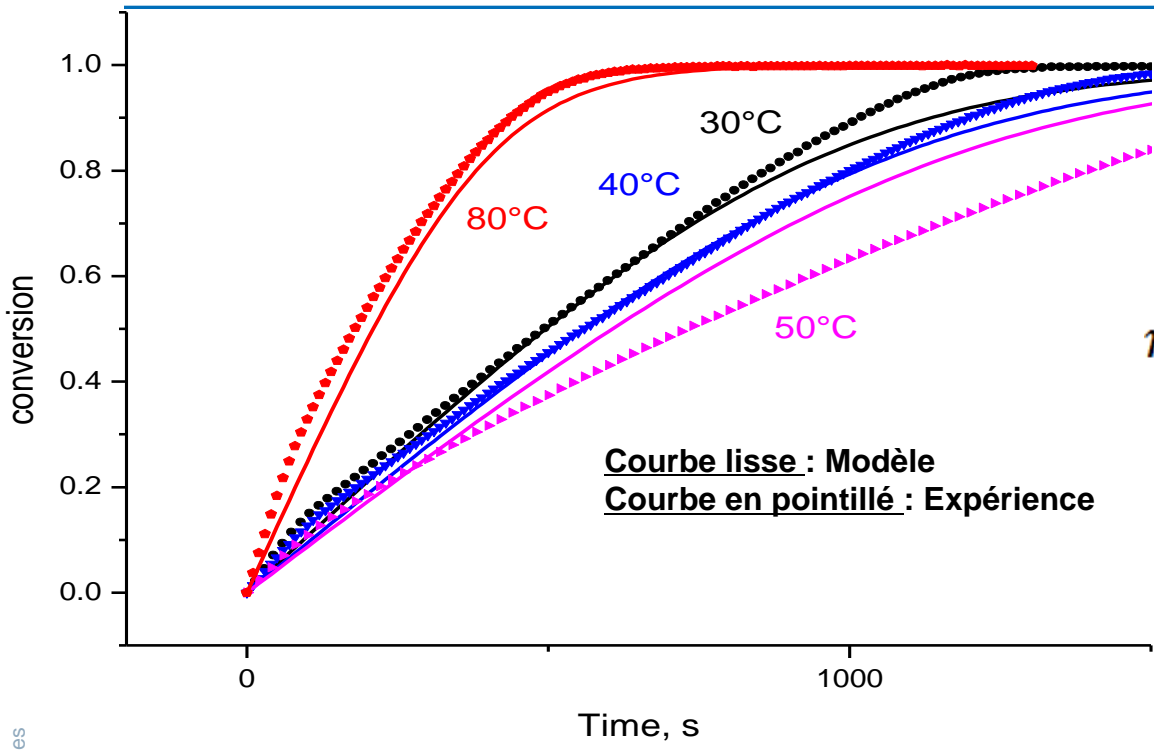


- ➔ 1. Profils similaires quelque soit la température
- 2. Activité augmentant avec la température



Résultats

Modèle langmuir-hinselwood – Palladium



Hypothèses :

1. Etape limitante : réaction de surface
2. Adsorption non-dissociative de l'hydrogène
3. Adsorption des réactifs sur les mêmes sites

$$r = \frac{kK_{H_2}K_{sty}C_{H_2}C_{sty}}{(1 + K_{H_2}C_{H_2} + K_{sty}C_{sty})^2}$$

Résultats :

1. Ordre 0 par rapport au styrène
2. Ordre 1 par rapport à l'hydrogène
3. Modèle conforme à la littérature [1]



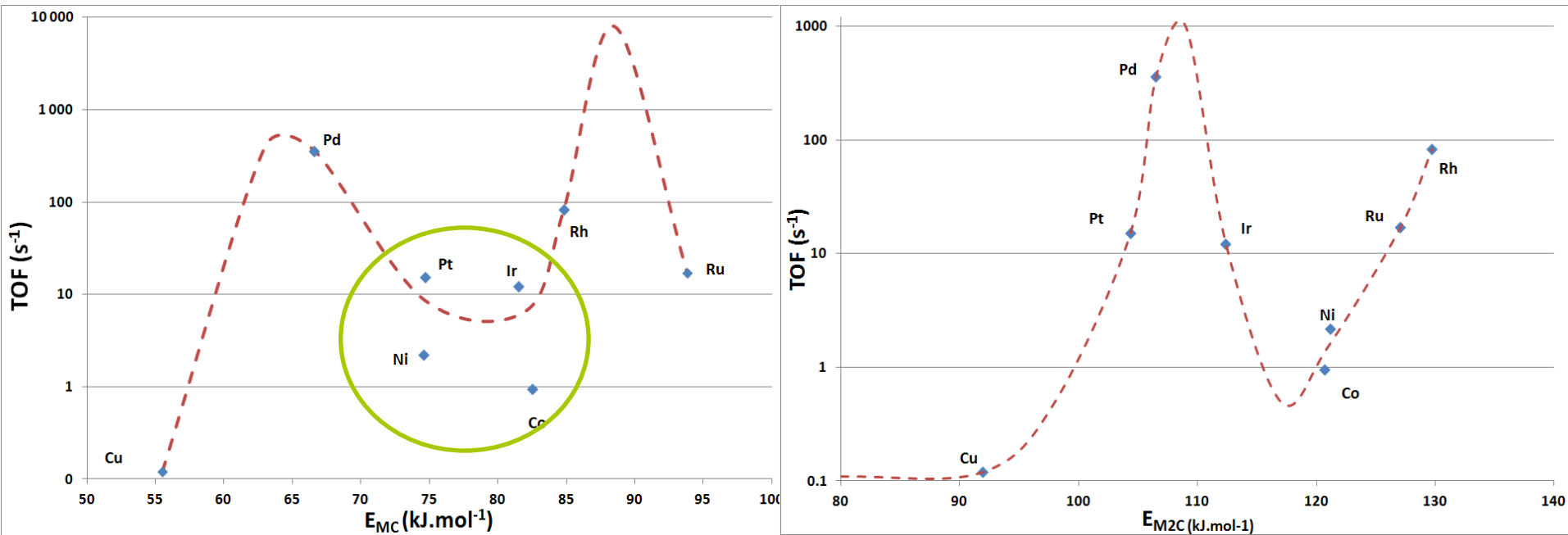
Description du profil d'activité du palladium à l'aide d'un modèle cinétique simple

[1] T. A. Nijhuis, F. M. Dautzenberg, J. A. Moulijn, *Chemical Engineering Science* 2003, 58, 1113



Résultats

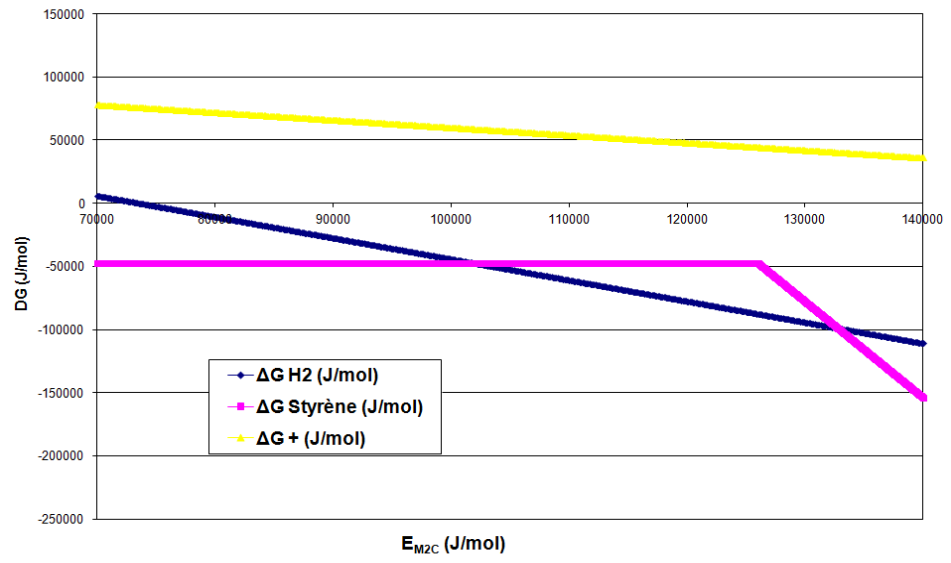
TOF vs (E_{MC} et E_{M2C}) (tendance) - Hydrogénation sélective du styrène



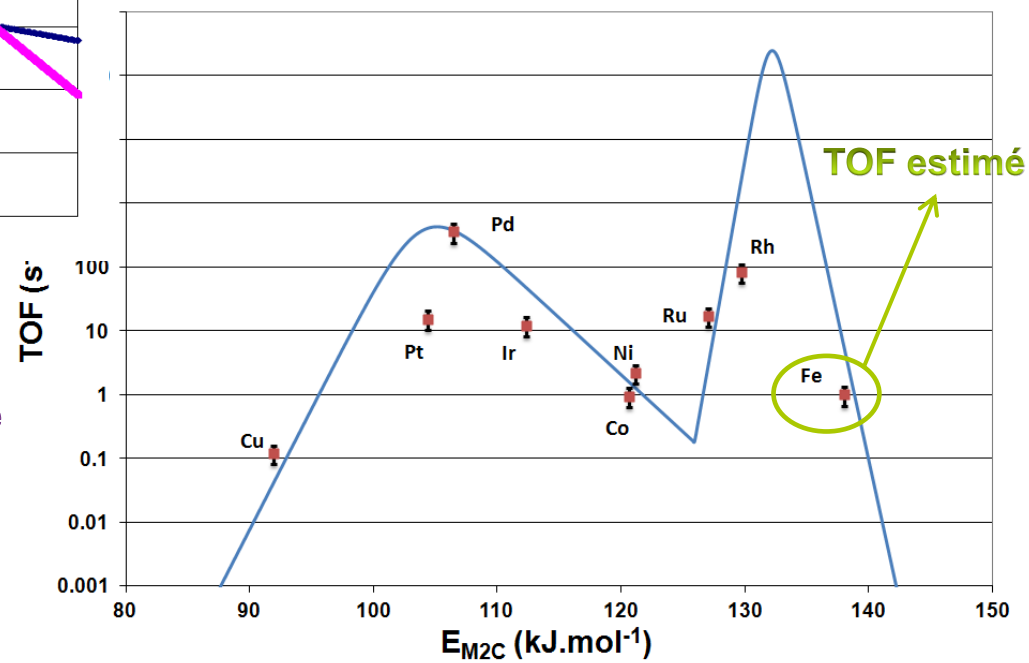
- **Un descripteur : Energie métal carbone**
 - Deux modes de calcul différents → E_{MC} et E_{M2C}
- **Deux profils similaires**
 - E_{M2C} semble mieux adapté pour décrire la réaction considérée

Résultats

TOF vs (E_{M2C}) – Modèle cinétique - Hydrogénation sélective du styrène



$$r = \frac{kK_{H_2}K_{sty}C_{H_2}C_{sty}}{(1 + K_{H_2}C_{H_2} + K_{sty}C_{sty})^2}$$

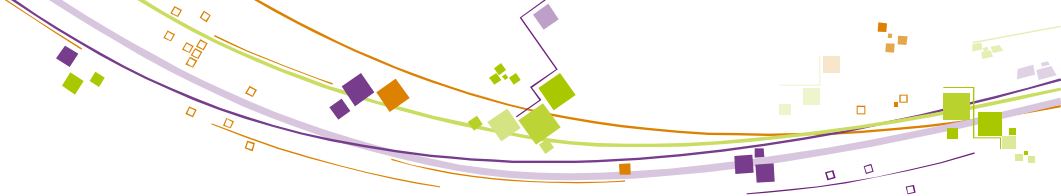


Deux maximums

■ Croisement des deux droites d'énergie libre d'adsorption des réactifs (H₂ et styrène)

Pd correspond à un maximum d'activité

Conclusion Perspectives



Conclusion

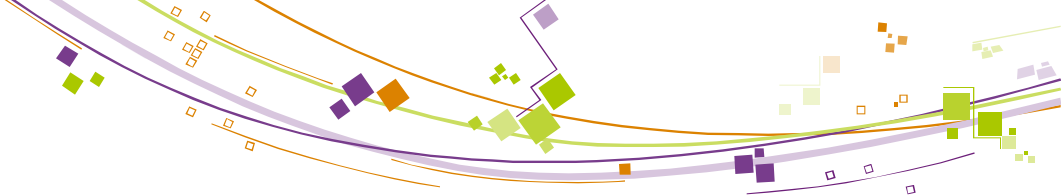
Performances catalytiques

- Préparation de huit catalyseurs métalliques
 - Dispersion conforme aux attentes
 - Teneur attendue

- Résultats
 - TOFs : tendance similaire à la littérature (excepté pour le Rh)
 - Pd>Rh> Ru, Pt, Ir >Ni> Cu
 - Sélectivité à 98% de conversion en styrène
 - 100% : Co, Pd, Ni, Cu, Rh, Pt
 - 97% : Ir, Ru

- TOF vs Energie Métal Carbone (E_{MC} et E_{M2C})
 - Confirmation d'une courbe en volcan avec deux maximums
 - Tendance similaire aux travaux sur l'hydrogénation de l'éthylène [1]
 - Descripteur E_{M2C} semble plus adapté pour prédire les performances catalytiques

[1] Toulhoat, Raybaud, J. Catal, 216, 63-72, 2003



Perspectives

- **Hydrogénation sélective de l'isoprène**
 - Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs préparés
 - Etablissement d'un modèle prédictif prenant en compte la sélectivité et l'activité



Remerciements



Antoine Fécant, Cécile Thomazeau, Pascal Raybaud, Carine Petit-Clair, Carine Chollet et toute l'équipe CatMAB



David Farrusseng, Yves Schuurman, Emmanuel Landrison, Thibaut Cornier, les services d'analyse et toute l'équipe ingénierie



Merci pour votre attention