

Science@ifpen
N° 47 - Mars 2022

Rédigé le 31 mars 2022

15 minutes de lecture

Actualités

Recherche fondamentale

Dans un contexte énergétique en pleine transition, la dynamique de recherche de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation au service de l'innovation est particulièrement soutenue. Aux côtés des applications relevant du périmètre historique d'IFPEN, la diversification engagée depuis quelques années porte ses fruits, avec des retombées majeures dans le domaine des nouvelles technologies de l'énergie (NTE) : catalyseurs ou biocatalyseurs pour la production de bioproduits et biocarburants (biobutadiène, éthanol par voie biochimique), et agents de séparation pour l'extraction du lithium par exemple. Cette dynamique se poursuit actuellement dans le cadre de la nouvelle priorité stratégique « Climat, Environnement et Economie circulaire » d'IFPEN.

La valorisation des résultats issus de cette recherche s'appuie sur une propriété industrielle solide, avec 273 brevets déposés sur la période 2016-2020 (dont 42 % dans les NTE).

Pour pouvoir proposer de nouvelles solutions technologiques, cette stratégie d'innovation prend appui sur une recherche fondamentale indispensable à la levée de divers verrous de connaissance : compréhension de nouveaux mécanismes réactionnels, exploration de nouveaux catalyseurs, photocatalyseurs et agents de séparation, décodage de biocatalyseurs… Et d'importantes voies de progrès se dessinent aussi grâce au digital, avec une meilleure valorisation des données expérimentales et des approches de modélisation moléculaire quantique couplée à l'intelligence artificielle.

La qualité scientifique de cette recherche est accréditée par les nombreuses publications réalisées sur la période 2016-2020, en lien avec des partenariats académiques nationaux et internationaux, et par l'obtention de 12 prix reconnus dans la même période.

La direction mène également une politique d’ouverture très volontariste : implication dans des réseaux nationaux et internationaux, participation à de nombreux projets collaboratifs (nationaux et européens), et pilotage d’une chaire industrielle cofinancée par l’IDEXLYON.

Ce numéro spécial de Science@ifpen illustre des réalisations scientifiques récentes de la direction dans différents domaines privilégiés de sa recherche fondamentale.

Nous vous souhaitons une bonne lecture,



Luc Nougier
Directeur de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation



Pascal Raybaud
Adjoint scientifique au directeur de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation

LES BRÈVES

Avant leur mise en œuvre dans les procédés de production de biocarburants ou de molécules chimiques biosourcées, les micro-organismes impliqués doivent être optimisés. Cela passe par de l'ingénierie génétique qui consiste à inactiver ou ajouter un ou plusieurs gènes afin d'améliorer l'aptitude à la production de molécules cibles. L'identification des leviers d'amélioration demande une solide connaissance des systèmes biologiques complexes sur lesquels des progrès sont nécessaires.

L'explosion des techniques d'analyse « omiques » ces vingt dernières années a permis de caractériser et quantifier en globalité les molécules biologiques constitutives d'une cellule et de mieux appréhender son phénotype (les traits observables, par exemple la production d'une molécule d'intérêt). Désormais, plusieurs niveaux de données peuvent être collectés pour établir les relations entre les différentes macromolécules (ADN, ARN, protéines, métabolites) d'un système biologique (figure).

À IFPEN, le recours à **la génomique (ADN)** a contribué à rassembler des données sur la composition et la structure des génomes des micro-organismes utilisés au sein du département Biotechnologie [1,2]. Il nous est ainsi possible d'établir finement la cartographie génétique des souches industrielles produites puis de la lier aux phénotypes observés.

Cliquer sur l'image pour l'agrandir

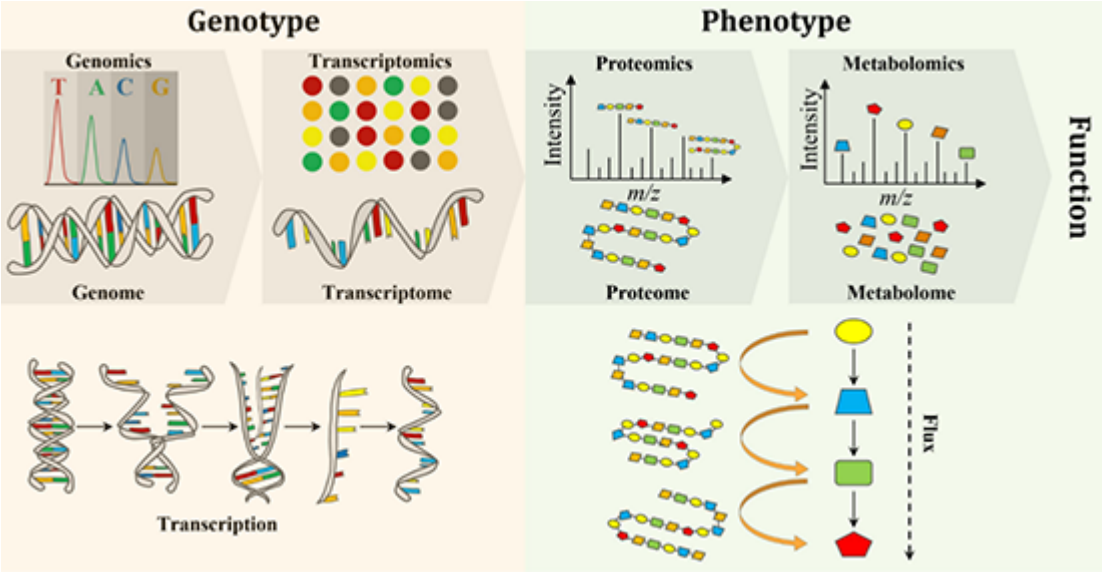


Figure : Vue d'ensemble du flux d'information moléculaire, du gène à la fonction et au phénotype, et des techniques « omiques » permettant de l'appréhender [3].

Les étapes suivantes d'analyse consistent à suivre l'expression des milliers de gènes d'un micro-organisme et la synthèse de leur produit, via des approches de **transcriptomique (ARN), protéomique (protéines)** et **métabolomique (métabolites)**. Les outils développés par ces approches [4,5] sont aujourd'hui utilisés en routine, y compris pour des travaux de thèse, afin de répondre aux questions liées à l'optimisation de nos micro-organismes. Ils contribuent à affiner notre conduite des procédés fermentaires. Les résultats obtenus lors de la thèse de Rémi Hocq,

récipiendaire pour ce travail de trois prix sur 2020-2021, sont principalement basés sur l'utilisation de ces outils.

Plus récemment, des méthodologies rassemblant des informations sur les régulations épigénétiques[a] de l'expression des gènes ont été développées dans le cadre d'un autre travail doctoral. Des données d'**épigénomique** ont conduit à identifier des mécanismes de régulation inédits impliqués dans la production de cellulases dans *Trichoderma reesei*, un micro-organisme modèle impliqué dans nos procédés d'hydrolyse de la biomasse lignocellulosique [6].

Enfin, la recherche de nouvelles activités enzymatiques ou de nouveaux micro-organismes est réalisée via l'analyse d'écosystèmes complexes. Dans ce cas, des approches de **métagénomique** et/ou de **métatranscriptomique** sont employées. Ces approches permettent non seulement de définir la composition microbiologique d'un biotope donné – tel qu'un environnement pouvant abriter des micro-organismes d'intérêt ou des sous-sols liés à des projets d'énergie renouvelable (géothermie ou stockage de l'hydrogène) – mais aussi d'identifier les enzymes présentes et les voies de synthèse actives.

En conclusion, l'utilisation et la maîtrise des outils « omiques » à IFPEN ont un effet à double détente : approfondir nos connaissances sur les micro-organismes d'intérêt et optimiser ceux-ci pour les intégrer dans des bioprocédés innovants.

a- Discipline de la biologie qui étudie la nature des mécanismes modifiant de manière réversible, transmissible et adaptative l'expression des gènes sans en changer la séquence nucléotidique

---

Références :

1. Jourdier, E., Baudry, L., Poggi-Parodi, D., Vicq, Y., Koszul, R., Margeot, A., Bidard, F. (2017). ***Proximity ligation scaffolding and comparison of two Trichoderma reesei strains genomes***. *Biotechnology for biofuels, 10 (1), 1-13.*
   >> doi.org/10.1186/s13068-017-0837-6

2. Máté de Gérando, H. M., Wasels, F., Bisson, A., Clement, B., Bidard, F., Jourdier, E., … & Ferreira, N. L. (2018). ***Genome and transcriptome of the natural isopropanol producer Clostridium beijerinckii DSM6423***. *BMC genomics, 19 (1), 1-12.*
   >> doi.org/10.1186/s12864-018-4636-7

3. Amer, B., & Baidoo, E. E. (2021). ***Omics-Driven Biotechnology for Industrial Applications***. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 9, 30.*
   >> doi.org/10.3389/fbioe.2021.613307

4. Hocq, R., Jagtap, S., Boutard, M., Tolonen, A.C., Duval, L., Pirayre, A.,Lopes Ferreira, N., & Wasels, F. ***Genome-wide TSS distribution in three related Clostridia with normalized Capp-Switch sequencing***. *Microbiology Spectrum, e02288-21.*
   >> *doi.org/10.1128/spectrum.02288-21*

5. Poggi-Parodi, D., Bidard, F., Pirayre, A., Portnoy, T., Blugeon, C., Seiboth, B., … & Margeot, A. (2014). ***Kinetic transcriptome analysis reveals an essentially intact induction system in a cellulase hyper-producer Trichoderma reesei strain***. *Biotechnology for biofuels, 7 (1), 1-16.* >> doi.org/10.1186/s13068-014-0173-z

6. Fajon S., Jourdier E., Bidard F. (2021). ***Souche de champignon hyperproductrice de protéines***. *Brevet 21/11.274*

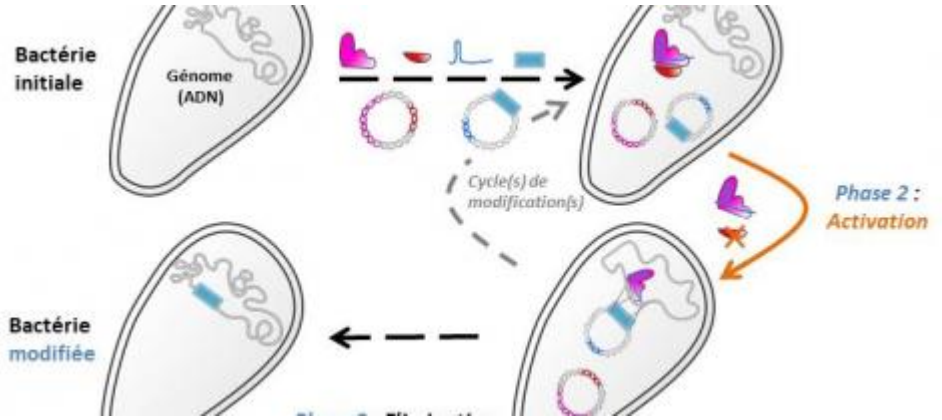
Lexique

ADN : acide nucléique, support de l'information génétique
ARN : acide nucléique permettant la synthèse de protéines
Métabolite : substance organique intermédiaire ou issue du métabolisme
Epigénétique : étude de la nature des mécanismes modifiant l'expression des gènes sans en modifier la séquence
Métagénome : ensemble des gènes contenus dans un biotope donné, toutes espèces mélangées
Métatranscriptome : ensemble des gènes exprimés dans un biotope donné, toutes espèces mélangées
Cellulase : biocatalyseur capable de dégrader la cellulose (biopolymère)

Contacts scientifiques : Frédérique Bidard-Michelot, Francois Wasels

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

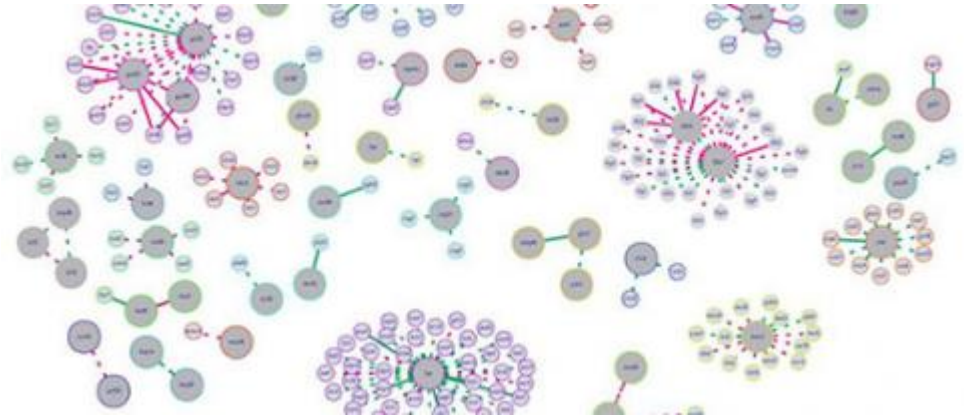
VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Hydrolyse de la biomasse lignocellulosique : étude des interactions enzyme-substrat (HDR 2015)

Le périmètre de mon HDR a couvert dix années de recherche à IFPEN dans le contexte du développement de **Futurol™**, procédé destiné à produire du **bioéthanol de 2^{e} g**

Biosciences et biotechnologies | **Microbiologie** | **Génomique** | **Biocatalyse**

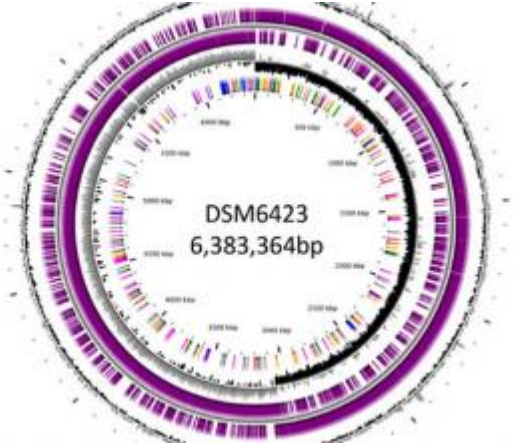


‘‘BRANE Power’’ : gènes et algorithmes, une alliance pour la chimie verte

THÈSE D’AURÉLIE PIRAYRE, PRIX YVES CHAUVIN 2018

Énergies renouvelables **Biocarburants et e-fuels**

Biosciences et biotechnologies **Génomique** **Mathématiques et informatique**
Traitement du signal / Science des données **Bio-informatique**



Recherche fondamentale

Actualités novembre 2018

Chimie biosourcée : de l’importance d’acquérir un grand nombre de données biologiques

Énergies renouvelables | Chimie biosourcée

Biosciences et biotechnologies | Génomique | Biocatalyse

Les « omiques », sept mercenaires au service de la biotechnologie

La chimie théorique au niveau quantique (théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT) constitue un outil incontournable pour rationaliser les mécanismes réactionnels en jeu dans la préparation des catalyseurs ainsi que dans leur utilisation, grâce à une amélioration de leur activité [1,2]. De nombreux travaux d'IFPEN visent à élucider ces mécanismes catalytiques d'intérêt pour les procédés industriels [3,4,5] mais la simulation des étapes clés de la préparation des catalyseurs hétérogènes supportés a été peu abordée jusqu'alors.

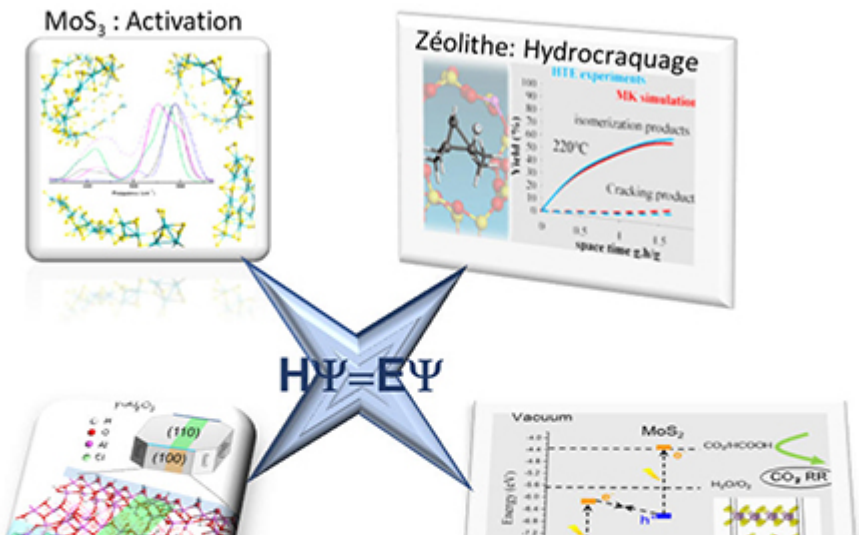
Les travaux de la chaire « *Rational Design for Catalysis* » (ROAD4CAT), menés en partenariat avec l'ENS de Lyon et l'Université Claude Bernard Lyon 1, ont entrepris de relever ce défi. Via une approche associant caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) et simulation par DFT, les travaux ont poussé plus loin la description des sites localisés sur le support d'alumine [6,7] et identifié les modes d'interaction d'additifs inorganiques phosphorés avec ce support [8]. Ces résultats fournissent des clés pour optimiser le dépôt des phases actives sur un support tel que l'alumine. Par ailleurs, concernant l'opération d'activation des catalyseurs, la simulation des mécanismes de transformation d'oligomères d'oxydes de molybdène en tri- et di-sulfures de molybdène (MoS_3 et MoS_2) a permis d'en identifier les étapes limitantes ainsi que les leviers d'amélioration [9].

Un second défi abordé par la chaire ROAD4CAT concerne la prédiction par des approches quantiques avancées des propriétés opto-électroniques de matériaux pour la photoréduction du CO_2. L'identification d'hétérojonctions bidimensionnelles de type MoO_3-$_x$$S_x$/$MoS_2$ ou TiO_2/MoS_2 a ainsi ouvert des pistes d'identification de matériaux innovants pour orienter la séparation de charge (électrons-trous) via des processus « schéma en Z » inspirés de la photosynthèse [10].

Dans le cadre d'un projet de recherche fondamentale (projet Eyring), l'activité et la sélectivité en hydroconversion du n-heptane, catalysée par une zéolithe à large pore, ont pu être prédites grâce au couplage d'expérimentations à haut débit (EHD) et de modélisation microcinétique *ab initio* [11]. Au-delà du domaine du raffinage, une telle approche intéressera aussi potentiellement les procédés de recyclage des plastiques mettant en jeu des mécanismes analogues.

Un autre projet de recherche fondamentale est actuellement en cours pour répondre à l'enjeu méthodologique de l'amélioration du calcul des constantes cinétiques de réaction. Mené en partenariat avec l'Université Comenius de Bratislava, l'Université de Nancy Lorraine, l'Ecole des Ponts ParisTech et l'Inria, son approche consiste en la combinaison de la dynamique moléculaire quantique avec des algorithmes d'intelligence artificielle, de manière à accroître à la fois la vitesse et la précision du calcul de ces constantes.

Cliquer sur l'image pour l'agrandir



Production scientifique

Sur la période 2016-2021, sont parues environ 50 publications de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation d'IFPEN associant de telles approches de modélisation moléculaire. Par ailleurs, les travaux des thèses de Kim Larmier et de Jérôme Rey ont été récompensés respectivement par les prix Yves Chauvin 2016 et 2020.

Références :

1. M. Corral Valero, P. Raybaud, *J. Catal. 391 (2020) 539.*
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.006

2. C. Chizallet. *Topics in Catal. (sous presse).*
   >> https://doi.org/10.1007/s11244-021-01489-y

3. A. S. Dumon, A. Sahu, P. Raybaud. *J. Catal. 403 (2021) 32.*
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.030

4. W. Zhao, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud. *J. Catal. 370 (2019) 118–129.*
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.004

5. J. Rey, C. Bignaud, P. Raybaud, T. Bu?ko, C. Chizallet. *Angew. Chem. Int. Ed. 132 (2020) 19100-19104.*
   >> https://doi.org/10.1002/ange.202006065

6. A. T. F Batista, D. Wisser, T. Pigeon, D. Gajan, F. Diehl, M. Rivallan, L. Catita, A. S. Gay, A. Lesage, C. Chizallet, P. Raybaud. *J. Catal. 378 (2019) 140.*
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.009

7. T. Pigeon, C. Chizallet, P. Raybaud. *J. Catal. 405 (2022) 140.*
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.011

8. A. Hu?hn, D. Wisser, M. Corral Valero, T. Roy, M. Rivallan, L. Catita, A. Lesage, C. Michel, P. Raybaud. *ACS Catal. 11 (2021) 11278.*
   >> https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02135

9. A. Sahu, S. N. Steinmann, P. Raybaud. *Cryst. Growth Des. 20 (2020) 7750.*
   >> https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00981

10. M. Shahrokhi, P. Raybaud, T. Le Bahers, *ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 36465.*
    >> https://doi.org/10.1021/acsami.1c08200

11. J.-M. Schweitzer, J. Rey, C. Bignaud, T. Bu?ko, P. Raybaud, M. Moscovici-Mirande, F. Portejoie, C. James, C. Bouchy, C. Chizallet. *ACS Catal. (2022) 1068.*
>> https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04707

Contact scientifique : Pascal Raybaud

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

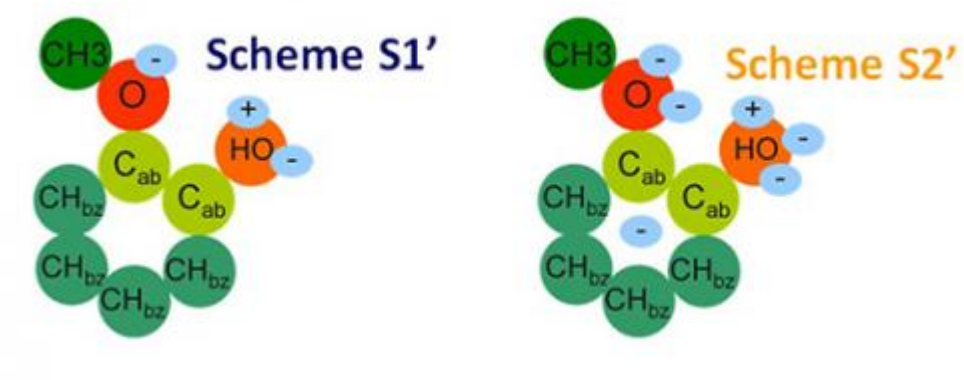


Recherche fondamentale

Actualités mars 2021

Méthodes de simulation moléculaire : mieux comprendre les premiers instants de la synthèse des zéolithes (en anglais)

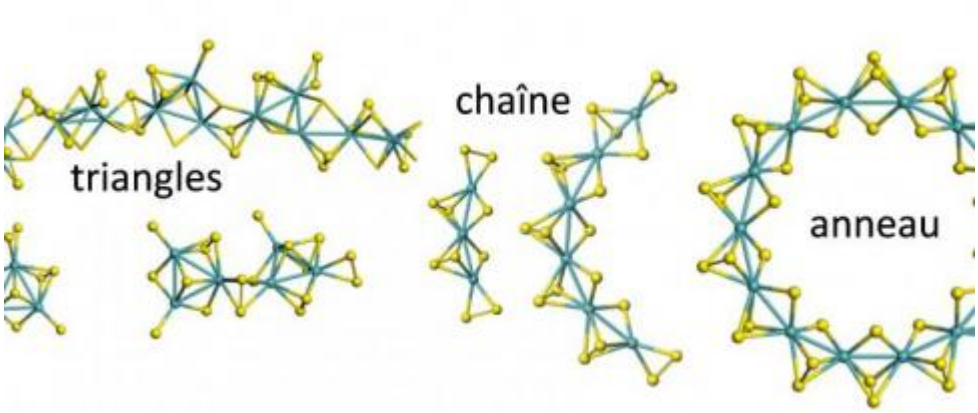
Sciences chimiques | Cinétique de la catalyse et des réactions | Sciences physiques | Thermodynamique / Modélisation moléculaire



Retour sur une chaire en thermodynamique pour les carburants issus de la biomasse

À la différence des molécules d'hydrocarbures d'origine fossile, celles issues de la biomasse sont polaires, en raison des hétéro-atomes qu'elles renferment. Cette différence à l'échelle moléculaire induit un comportement macroscopique plus complexe dont il faut tenir compte pour le dimensionnement des procédés qui les mettent en œuvre.

Sciences physiques | **Thermodynamique / Modélisation moléculaire**



Un an d’existence pour la chaire ROAD4CAT

La 1re chaire industrielle au sein du projet d’IdexLyon[a], **ROAD4CAT** (RatiOnAl Design for CATalysis), associe depuis juin 2018 IFPEN et le laboratoire de Chimie

Sciences chimiques | **Cinétique de la catalyse et des réactions** | **Sciences physiques** | **Thermodynamique / Modélisation moléculaire**

Modélisation moléculaire : un outil central pour la catalyse hétérogène d’aujourd’hui et de demain

Avec des émissions anthropogéniques s'élevant à plus de 40 milliards de tonnes de CO_2 par an et malgré un captage de la moitié par les océans et la végétation terrestre, la concentration atmosphérique de ce gaz a atteint la valeur inédite de 420 ppm en avril 2021. Bien que le défi climatique rende urgent de limiter les émissions de CO_2, certaines industries pourront difficilement s'en affranchir, comme les cimenteries (dont le cœur de procédé repose aujourd'hui sur la calcination du $CaCO_3$) ou les raffineries, qui sont à l'heure actuelle très énergivores. C'est pourquoi un intérêt fort réside dans des procédés capables de récupérer le CO_2 directement émis en sortie d'usine, là où il est concentré (plusieurs dizaines de pourcents), puis de le valoriser à un moindre coût énergétique.

Pour ce faire, une des voies les plus pertinentes s'inspire de la photosynthèse, et consiste à transformer le CO_2 en molécules valorisables à l'aide de l'énergie photonique du soleil, abondante et renouvelable.

C'est dans ce contexte qu'IFPEN s'est engagé dans le développement d'une technologie adaptable en sortie des cheminées d'usine, ou directement en sortie de procédé, pour traiter par photocatalyse un effluent riche en CO_2 (gaz de combustion, de calcination, de réaction, etc.) mais aussi en H_2O. Le procédé visé repose sur l'usage de photocatalyseurs solides fonctionnant en phase gaz, ne nécessitant par conséquent ni solvant ni molécule sacrificielle[a]. Il permettrait par exemple de photoréduire le CO_2 en intermédiaires chimiques : monoxyde de carbone (CO), méthane (CH_4) ou encore éthane (C_2H_6).

L'effort historique engagé par la direction dans le domaine a été récemment reconnu par l'attribution à Antoine Fécant, l'un des précurseurs du sujet à IFPEN, du prix espoir IMT-Académie des Sciences 2021.

Actuellement, quatre axes de travail sont suivis en parallèle :

- Le développement de nouveaux solides [1,2] qui, grâce à leurs propriétés semi-conductrices et catalytiques, permettront de réaliser la transformation désirée. Ces travaux sont menés dans le cadre de thèses en collaboration avec l'ITQ de Valence[b] sur le développement de nouvelles zéolithes soufrées, et avec l'ETH de Zurich[c] sur le développement de nouveaux oxysulfures de métaux de transition.

- La modélisation et la prédiction des propriétés opto-électroniques de différents solides [3] pour aider à sélectionner les matériaux les plus prometteurs dans le cadre de la chaire ROAD4CAT, en partenariat avec l'ENS de Lyon.

- Le développement d'analyses *in operando* en collaboration avec le LCS de Caen[d], afin de caractériser les porteurs de charge[e] et les intermédiaires réactionnels en vue d'identifier les mécanismes réactionnels de la photoréduction du CO_2.

- Le design d'un photoréacteur performant qui permettrait de minimiser l'empreinte au sol du procédé.

Cliquer sur l'image pour l'agrandir



Figure : Pilote de laboratoire de photoconversion du CO2.

Au-delà des thèses, IFPEN s'implique sur cette thématique au travers de projets collaboratifs, comme par exemple :

- au niveau national, au sein du projet ANR PMCOCAT, coordonné par l'institut Lavoisier de Versailles, qui débute en 2022 et pour lequel IFPEN réalisera les essais photocatalytiques de nouveaux matériaux composites à fort potentiel pour la réduction du CO_2 ;
- au niveau européen (programme Horizon 2020), au sein du projet SUN2CHEM démarré en 2020 et rassemblant 15 partenaires autour de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, pour lequel IFPEN réalise des analyses de cycle de vie (ACV) de procédés visant la photo(électro)réduction du CO_2.

Après une dizaine d'années de recherche sur la photocatalyse, IFPEN est dépositaire d'une trentaine de brevets dans le domaine, en particulier sur des matériaux prometteurs tels que les éponges photoniques 3D, qui devraient répondre à la problématique de la diminution de l'empreinte au sol des procédés de photoconversion du CO_2.

De plus, en 2021, IFPEN a mis au point un nouvel équipement de recherche pour la photoconversion (figure), unique en France grâce au large jeu de paramètres qu'il permet de faire varier (température, pression, débits de gaz, longueur d'onde d'irradiation, puissance d'irradiation, etc.). Cet outil peut être mis à disposition de tout laboratoire qui souhaiterait tester des nouveaux matériaux d'intérêt pour

l’application visée.

a- Donneuse de protons
b- Thèse de Beatriz Silva-Gaspar (2019-2022)
c- Thèse de Sébastien Roth (2021-2024)
d- Thèse de Joudy Dankar (2020-2023)
e- Electrons ou trous

Références :

1. *“**Bulk Photo-Driven CO_2 Conversion through TiO_2@Si(HIPE) Monolithic Macrocellular Foams**”,* S. Bernadet, E. Tavernier, D.-M. Ta, R. Vallée, S. Ravaine, A. Fécant, R. Backov. *Advanced Functional Materials. Volume 29, Issue 9, 2019, 1807767.*
   >> https://doi.org/10.1002/adfm.201807767

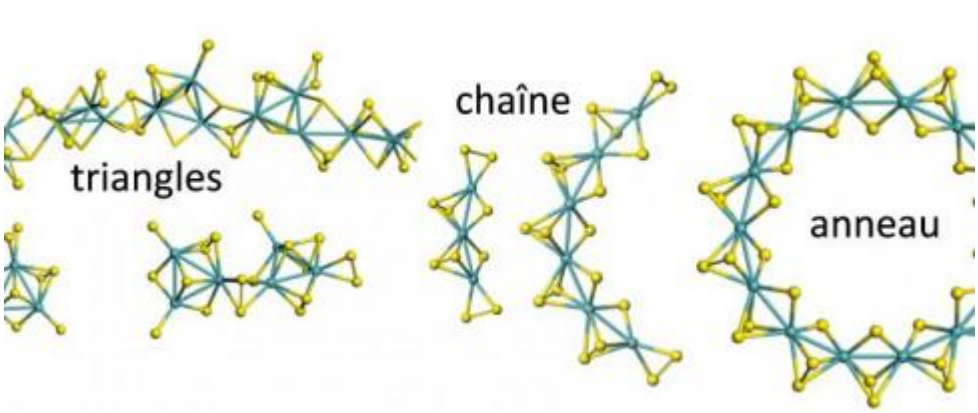
2. *“**Plasmonic photocatalysis applied to solar fuels**”,* S. Bardey, A. Bonduelle-Skrzypczak, A. Fécant, Z. Cui, C. Colbeau-Justin, V. Caps, V. Keller. *Faraday Discuss., 2019, 214, 417-439.*
   >> https://doi.org/10.1039/C8FD00144H

3. *“**2D $MoO_{3-x}S_x/MoS_2$ Van Der Waals Assembly: A Tunable Heterojunction with Attractive Properties for Photocatalysis**”*, M. Shahrokhi, P. Raybaud, T. *Le Bahers, ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 36465-36474.*
   >> https://doi.org/10.1021/acsami.1c08200

Contact scientifique : Audrey Bonduelle

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

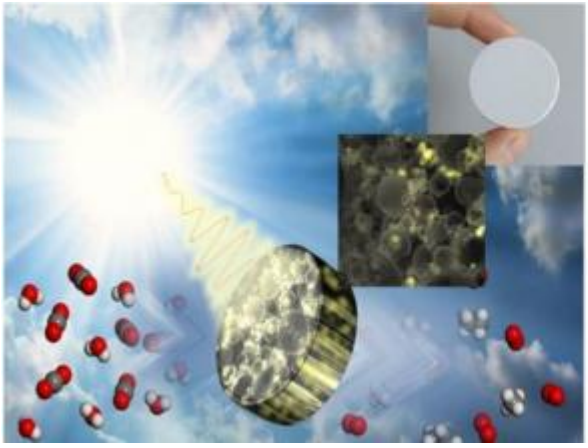
VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Un an d’existence pour la chaire ROAD4CAT

La 1re chaire industrielle au sein du projet d’IdexLyon[a], **ROAD4CAT** (RatiOnAl Design for CATalysis), associe depuis juin 2018 IFPEN et le laboratoire de Chimie

Sciences chimiques | **Cinétique de la catalyse et des réactions** | **Sciences physiques** | **Thermodynamique / Modélisation moléculaire**



Depuis 80 ans, nos connaissances bâtissent de nouveaux mondes

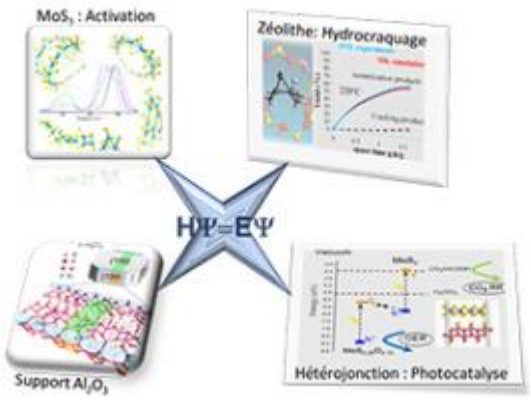
Recherche fondamentale

Actualités janvier 2019

Carburants solaires : des éponges photoniques 3D pour une meilleure valorisation du CO2

Communiqués de presse

Énergies renouvelables



Modélisation moléculaire : un outil central pour la catalyse hétérogène d'aujourd'hui et de demain

La chimie théorique au niveau quantique (théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT) constitue un outil incontournable pour rationaliser les mécanismes réactionnels en jeu dans la préparation des catalyseurs ainsi que dans leur utilisation, grâce à une amélioration de leur activité [1,2]. De nombreux travaux d'IFPEN visent à élucider ces mécanismes catalytiques d'intérêt pour les procédés industriels...

Sciences chimiques | Cinétique de la catalyse et des réactions | Chimie théorique

La photocatalyse, une voie lumineuse pour convertir le CO2 ?

Motivé par l'enjeu mondial de basculer vers un modèle économique et énergétique plus durable, IFPEN s'intéresse depuis plusieurs années aux produits biosourcés à haute valeur ajoutée et travaille au développement de procédés de valorisation de la biomasse, comme une alternative à la pétrochimie classique. Les sucres sont un des constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique, ressource privilégiée du fait de sa non-concurrence avec l'alimentation. Au sein des procédés, ils peuvent réagir de différentes manières afin d'obtenir soit des carburants, soit des produits à plus forte valeur ajoutée, comme le furfural, l'éthylène glycol, le propylène glycol ou le glycérol.

Un enjeu critique de la transformation de ces sucres consiste par conséquent à obtenir une sélectivité optimale vers les produits désirés, d'où le besoin de connaître les mécanismes réactionnels et les espèces actives du catalyseur pour leur transformation. En particulier, les facteurs à l'échelle moléculaire expliquant la sélectivité de tel ou tel catalyseur vers une réaction donnée demeurent mal compris.

En tant que monomère de la cellulose et de l'hémicellulose, le glucose est le sucre le plus abondant de la biomasse lignocellulosique. Il est le précurseur de nombreuses molécules à fort potentiel, à travers diverses transformations catalytiques (figure 1). Une thèse en cours à IFPEN vise précisément à comprendre et à expliquer la sélectivité particulière de catalyseurs à base de tungstène (W) vis-à-vis de la transformation du glucose [1]. En effet, ces catalyseurs promeuvent efficacement la réaction de rétro-aldolisation, étape clé pour la production d'éthylène glycol ou de synthons à chaînes courtes à partir des sucres.

Par une combinaison de techniques expérimentales[a] et de modélisation moléculaire par DFT[b], nous avons pu, d'une part, montrer la formation de complexes spécifiques entre les sucres et des espèces métalliques et, d'autre part, établir des liens avec les différents chemins réactionnels possibles. La présence de plusieurs complexes dinucléaires de tungstene est notamment attestée (figure 2) et semble responsable d'une réaction d'épimérisation, différente de la réaction de rétro-aldolisation attendue. En outre, pour cette réaction de rétro-aldolisation, des espèces mononucléaires transitoires ont pu être proposées. Les études de spectroscopie d'absorption des rayons X, ainsi que des tests catalytiques réalisés sous différentes atmosphères, ont permis par ailleurs de préciser qu'un degré d'oxydation de +VI est nécessaire aux espèces de tungstene pour catalyser efficacement la réaction.

Ces études mécanistiques ont motivé un autre projet qui vise à étudier la sélectivité de ces mêmes réactions de transformation des sucres, catalysées par des zéolithes présentant des sites acides au sens de Lewis[c]. Ce projet, qui se déroulera sur la période 2022-2025 dans le cadre du programme JCJC[d] de l'ANR, combinera également travaux théoriques et expérimentaux.

Cliquer sur les images pour les agrandir

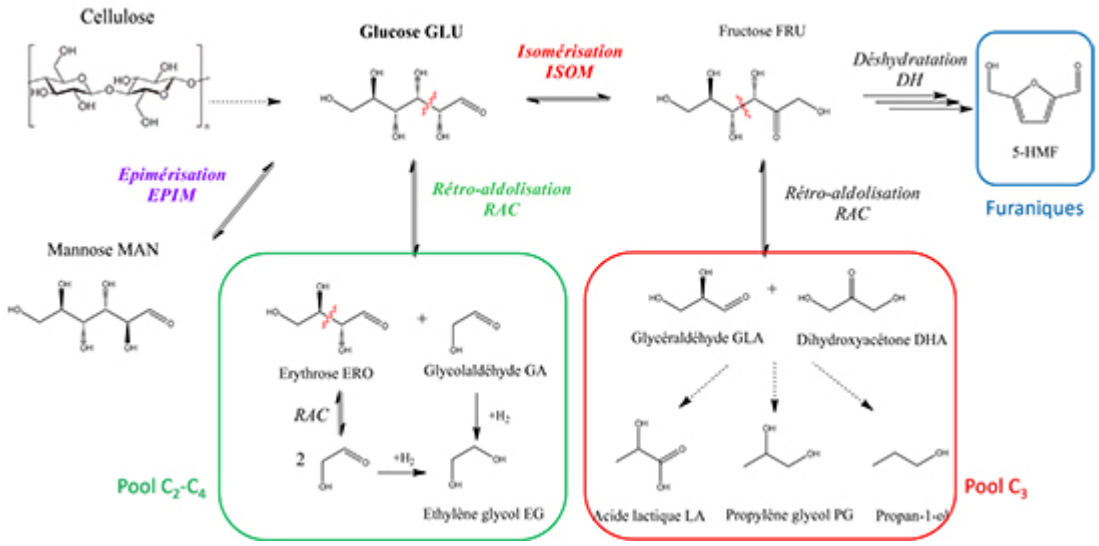
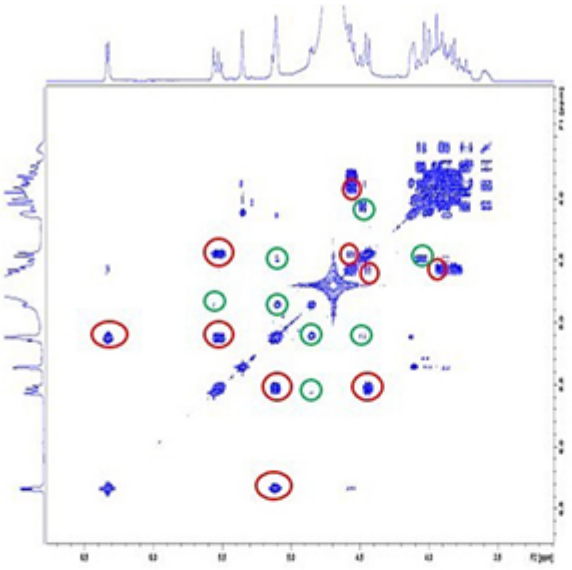


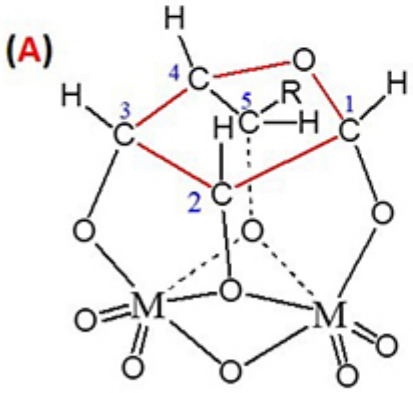
Figure 1 : Schéma des transformations possibles du glucose.



Species A

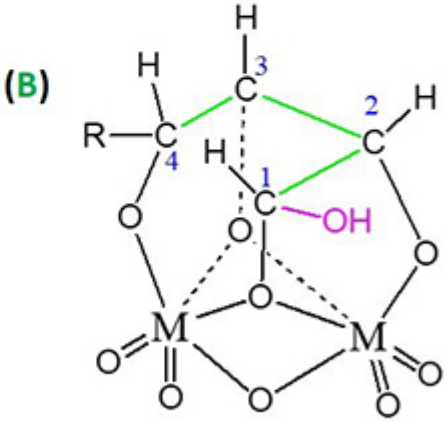
Species B

^1H-^1H NMR spectrum



M=(W OR Mo)

R=CH_2OH



M=(W OR Mo)

R=$CHOH\text{-}CH_2OH$

Figure 2 : Complexes formés entre le mannose et les précurseurs métalliques de Mo et W.

a- Incluant de la spectroscopie RMN à l'état liquide, des mesures de cinétique de transformation du glucose et de la spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ*
b- Théorie fonctionnelle de la densité
c- Sites accepteurs d'électrons, propices à la formation d'une liaison covalente
d- Jeunes chercheurs-jeunes chercheuses

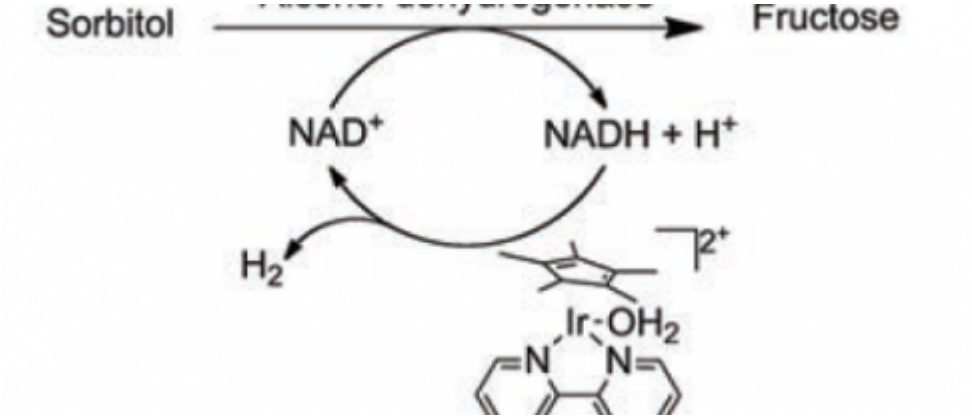
Référence :

1. S. El Mohammad, K. Larmier, C. Chizallet, *"**Reactivity of glucose over tungsten- and molybdenum-based catalysts**", 5th European conference on Green and Sustainable Chemistry (EuGSC), 26 to 29 September 2021.*

Contacts scientifiques : Maria Fernandez-Espada-Pastor, Kim Larmier

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



La catalyse hybride peut s'alimenter en biosourcé

THÈSE DE MARIE GUEHL

Mobilité durable **Énergies renouvelables** **Biocarburants et e-fuels** **Chimie biosourcée**

Sciences chimiques **Cinétique de la catalyse et des réactions** **Biosciences et biotechnologies**
Biocatalyse



Recherche fondamentale

Actualités juin 2017

Catalyse : Kim Larmier, doctorant IFPEN, reçoit le très prestigieux EFCATS PhD Award 2017

Hydrocarbures responsables | Carburants | Pétrochimie

Sciences chimiques | Cinétique de la catalyse et des réactions | Sciences physiques | Thermodynamique / Modélisation moléculaire

Expériences et modélisation combinées pour étudier la transformation catalytique des sucres issus de biomasse

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallins existant à l'état naturel et pouvant aussi être synthétisées pour de nombreuses applications, du domaine biomédical à la production d'énergies renouvelables. L'introduction du germanium lors de la synthèse a permis d'obtenir de nouveaux solides zéolithiques, dits apparentés, qui bénéficient d'ouvertures de pores souvent plus larges, ce qui présente un fort intérêt pour la catalyse. En effet, des pores larges sont accessibles à des molécules de plus grande taille, ce qui ouvre des perspectives de transformation de molécules encombrantes, telles que celles présentes dans certaines coupes pétrolières ou dans la biomasse.

Cependant, ces silicogermanates sont très peu acides, alors que de nombreuses réactions sont catalysées par des sites acides, et souvent instables en condition aqueuse, ce qui constitue des freins à leur emploi. Des étapes de post-traitement sont donc nécessaires pour acidifier les silicogermanates et les stabiliser.

Une étude par simulation numérique, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a dans un premier temps montré la faisabilité thermodynamique de la stabilisation [1]. Cette dernière a ensuite été confirmée expérimentalement grâce à un enrichissement en silicium de la charpente zéolithique, opéré par un traitement en phase gaz (avec $SiCl_4$) [2,3], avant l'incorporation d'aluminium en phase aqueuse (avec un composé nommé PAC), qui est destinée à rendre le solide acide (figure a).

L'ensemble de ces travaux a été réalisé à IFPEN dans le cadre d'une thèse* et a débouché sur une nouvelle zéolithe stable, dénommée IZM-7 [2,4], produite à partir du silicogermanate IM-12. Ce solide ne contient quasiment plus de germanium mais a conservé sa grande taille de pores. L'évaluation de ses propriétés pour la catalyse a été menée en collaboration avec Katholieke Universiteit Leuven. Les résultats obtenus révèlent un comportement prometteur (figure b), dans la mesure où l'activité catalytique dans la réaction modèle choisie est supérieure à celle de zéolithes conventionnelles (USY). Ces travaux ouvrent des perspectives pour l'utilisation catalytique de dérivés stables de silicogermanates.

Cette thèse s'est vue récompensée par l'attribution à la doctorante Elsy El Hayek du prix Denise Barthomeuf 2022 du Groupement français des zéolithes (GFZ).

Cliquer sur l'image pour l'agrandir

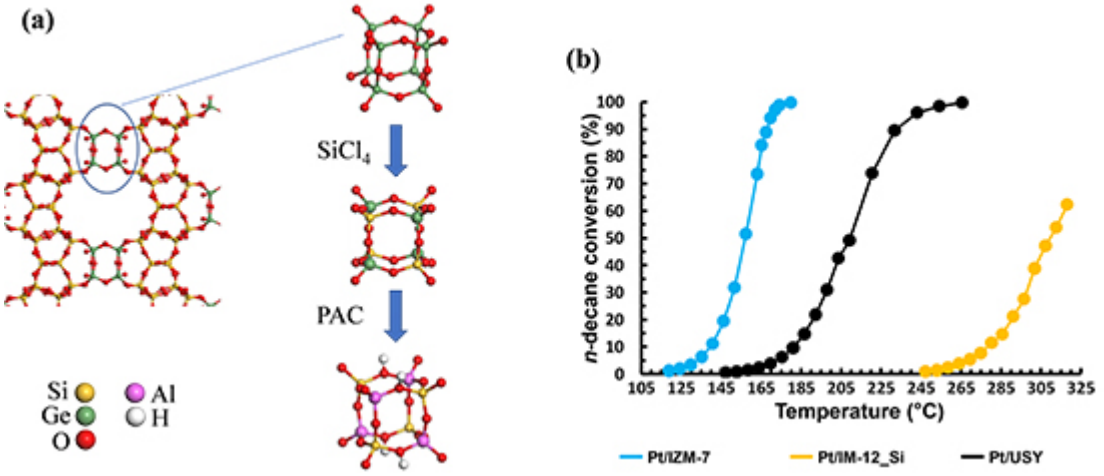


Figure (a) : Structure du silicogermanate IM-12 et effet attendu de la stratégie de substitution mise en œuvre.

Figure (b) : Performances catalytiques en hydroconversion du n-décane sur des catalyseurs bifonctionnels impliquant une zéolithe conventionnelle (USY), la zéolithe IM-12 traitée au $SiCl_4$ (IM-12_Si) et le nouvel aluminosilicate IZM-7 (le solide est d'autant plus actif que la température nécessaire à l'obtention d'une conversion donnée est faible).

* Titre de la thèse : « Nouvelles zéolithes acides obtenues à partir de silicogermanates », E. El Hayek, Université Claude Bernard Lyon 1, 2020

Références :

1. ***Ab initio investigation of the relative stability of silicogermanates and their (Alumino) Silicates counterparts***, E. El Hayek, B. Harbuzaru, J. Martens, C. Chizallet, *Microporous Mesoporous Mater. 306 (2020) 110425–110434.*
   >> DOI : 10.1016/j.micromeso.2020.110425

2. ***IZM-7: A new stable aluminosilicogermanate with a promising catalytic activity***, E. El Hayek, G. Vanbutsele, S. Radhakrishnan, M. Rivallan, E. Soyer, C. Bouchy, E. Breynaert, J. Martens, C. Chizallet, B. Harbuzaru, *J. Catal.*
   >> DOI : 10.1016/j.jcat.2021.11.006

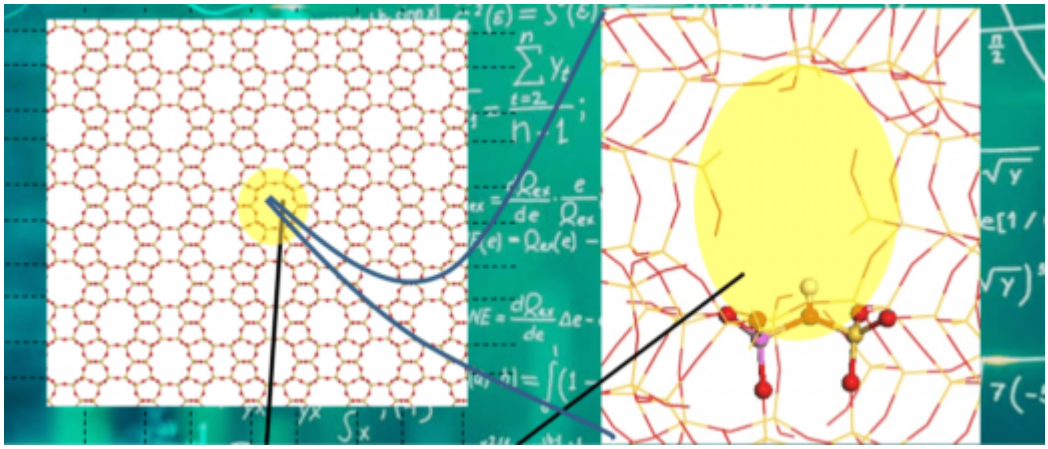
3. ***Méthode de stabilisation de matériaux silicogermanates microporeux en présence de $SiCl_4$***, E. El Hayek, B. Harbuzaru, C. Chizallet, J. A. Martens, *INPI Number : 3101788, date de publication : 16 avril 2021.*

4. ***Matériau de type structural UTL ayant une bonne résistance structurale en présence d'eau, un volume microporeux élevé et des sites actifs dans sa structure***, E. El Hayek, B. Harbuzaru, C. Chizallet, J. A. Martens, *INPI Number : 3106130, date de publication : 16 juillet 2021.*

Contacts scientifiques : Céline Chizallet, Bogdan Harbuzaru

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

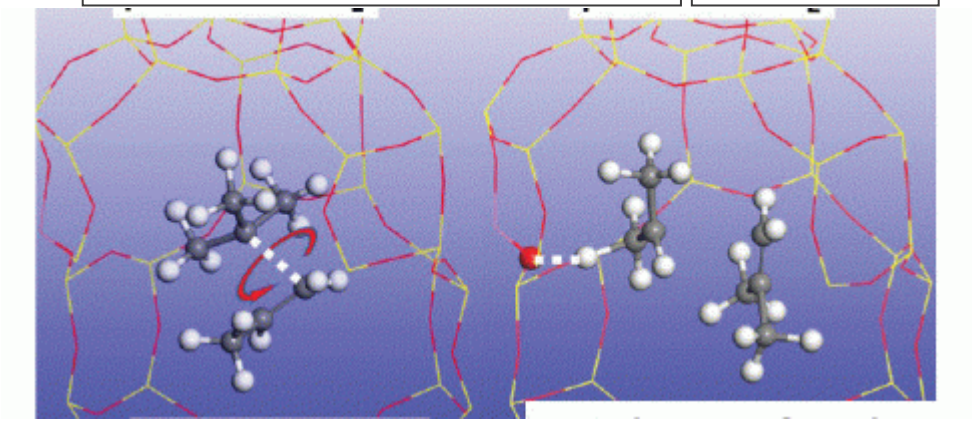


Recherche fondamentale

Actualités novembre 2020

La surface externe des zéolithes mise en lumière par le calcul quantique

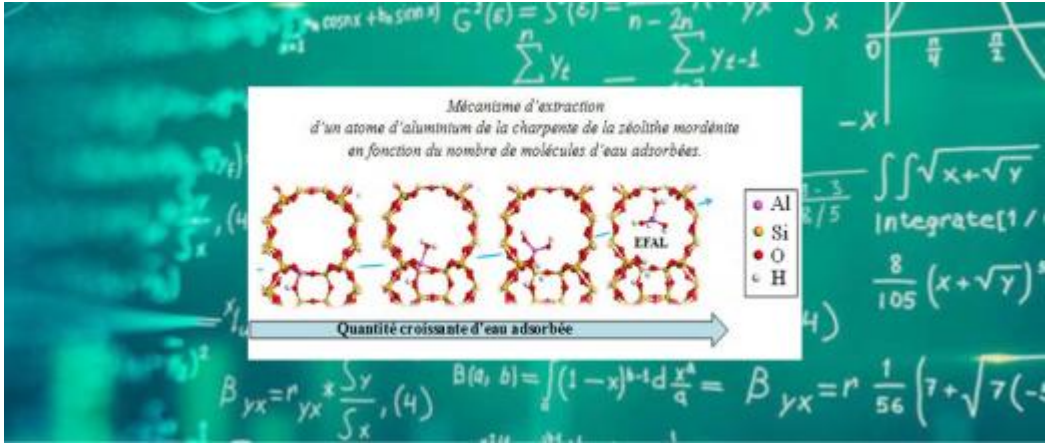
Sciences chimiques | Cinétique de la catalyse et des réactions | Sciences physiques | Thermodynamique / Modélisation moléculaire | Chimie physique



La dynamique réactionnelle dans les zéolithes à la loupe du calcul quantique

Les zéolithes sont des solides nanoporeux largement utilisés comme catalyseurs acides de transformation de molécules hydrocarbonées. Déterminer les vitesses des actes élémentaires des mécanismes réactionnels constitue toutefois un défi, en raison du grand nombre de degrés de liberté dont disposent les réactifs...

Sciences chimiques | **Cinétique de la catalyse et des réactions** | **Sciences physiques** | **Thermodynamique / Modélisation moléculaire**



Recherche fondamentale

Actualités janvier 2017

Catalyseurs plus performants : des chercheurs d'IFPEN élucident le mécanisme de formation de défauts dans les zéolithes

Hydrocarbures responsables | **Carburants** | **Pétrochimie**

Sciences chimiques | **Cinétique de la catalyse et des réactions** | **Sciences physiques** | **Thermodynamique / Modélisation moléculaire**

De nouvelles zéolithes acides à partir de silicogermanates

La production de biocarburants, biogazole ou biokérosène, peut s'effectuer à partir de charges lipidiques telles que les huiles végétales, les huiles de cuisson usagées ou les graisses animales. Par une étape d'hydrotraitement, on obtient des normales-paraffines longues[a] qui doivent ensuite être isomérisées ou craquées afin d'ajuster les propriétés de l'effluent résultant aux spécifications requises selon le type de carburant visé (notamment les propriétés à froid et/ou la température de distillation finale).

Ces deux réactions sont effectuées sur des catalyseurs hétérogènes, qui sont dits « bifonctionnels » car ils comprennent une fonction hydro/déshydrogénante (de type métal noble ou sulfure de métal de transition) et une fonction acide de Brönsted[b] (de type zéolithique et/ou silice-alumine). Le contrôle de leur sélectivité s'avère alors crucial pour orienter la réaction vers l'hydro-isomérisation ou l'hydrocraquage.

En catalyse bifonctionnelle, la sélectivité dépend fortement des propriétés intrinsèques de la phase acide, c'est-à-dire sa porosité et son acidité de Brönsted, mais la fonction hydro/déshydrogénante est également un facteur important. De plus, le catalyseur ne peut atteindre sa sélectivité maximale (pour des conditions opératoires données) que si la fonction hydro/déshydrogénante est très forte, donc de type métal noble. On parle dans ce cas d'un catalyseur bifonctionnel bien « équilibré ». Or les catalyseurs industriels sont souvent à base de sulfures de métaux de transition, plus résistants aux impuretés présentes dans les charges, mais moins sélectifs. Il est par conséquent très important de pouvoir contrebalancer l'impact de cette faible fonction hydrogénante sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur bifonctionnel, en optimisant sa formulation ou les conditions opératoires (pression et température).

Dans le cadre d'une collaboration avec l'IST de Lisbonne[c] complétée par des travaux internes, une étude combinant expérimental et modélisation a porté sur l'interdépendance entre la fonction hydrogénante et la fonction acide de la zéolithe, dans le cas de l'hydroconversion du n-hexadécane [1]. Pour cela, des catalyseurs avaient été préparés par imprégnation de zéolithes avec un élément à fonction hydrogénante puissante, le platine (Pt). Ces catalyseurs ont été comparés à leurs homologues dotés d'une fonction hydrogénante faible, à base de sulfure de molybdène (MoS_2).

Il a résulté de ce travail un modèle cinétique capable de prédire l'activité et la sélectivité du catalyseur bifonctionnel en fonction de la teneur en Pt et du nombre de sites acides du support (figure 1). Ce modèle est également en mesure de prédire le comportement d'un catalyseur bifonctionnel mettant en jeu deux phases acides différentes, point très intéressant car il offre le moyen d'ajuster finement la sélectivité [2] et de déterminer les effets de conditions opératoires.

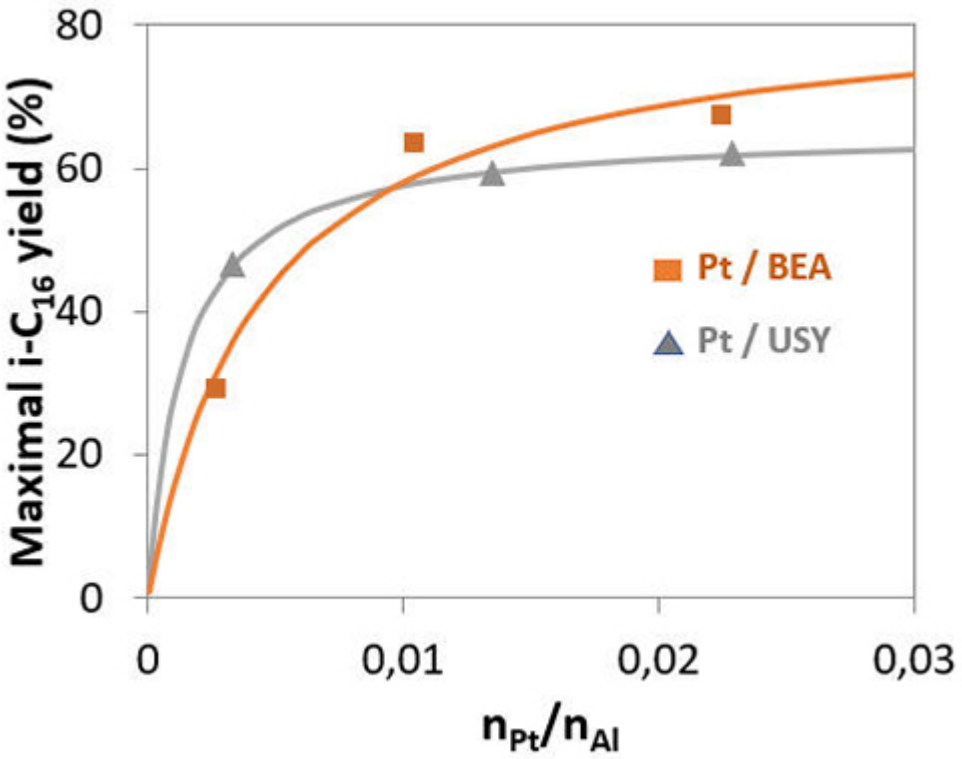


Figure 1 : Evolution du rendement maximal en isomérisation (descripteur de la sélectivité en isomérisation, lors de l'hydroconversion du n-hexadécane, en fonction du rapport entre sites métalliques (Pt) et sites de Bronsted (Al) pour deux zéolithes (HBEA et HUSY) [1].

La comparaison des catalyseurs au Pt avec des catalyseurs MoS_2 promus par Ni [3,4], très mal équilibrés et donc très peu sélectifs envers l'isomérisation, a conduit à caractériser l'écart de rendement vis-à-vis de cette réaction et d'étudier la manière d'y remédier. Deux actions combinées peuvent permettre d'atteindre un meilleur équilibre au niveau du procédé : ajouter de l'ammoniaque comme inhibiteur des sites acides dans la charge et diminuer la proportion de zéolithe dans le support du catalyseur (figure 2). Pour atteindre un rendement identique à celui obtenu grâce au catalyseur au Pt, l'ajout d'ammoniac dans la charge a réduit la concentration en sites acides d'environ trois ordres de grandeur : dans cet exemple, c'est donc le niveau à atteindre pour pouvoir équilibrer un catalyseur MoS_2.

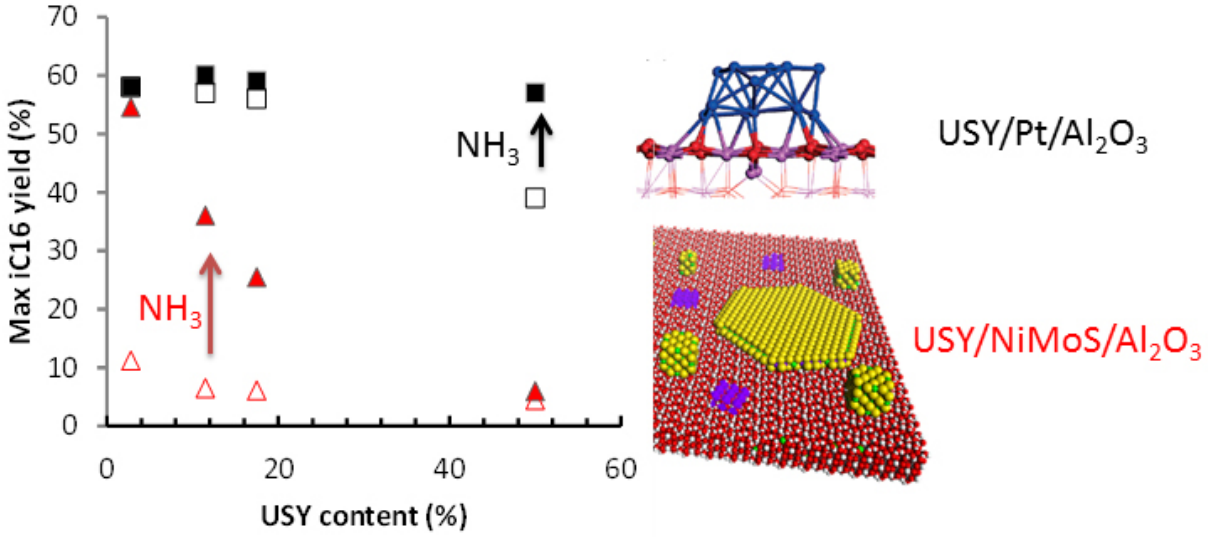


Figure 2 : Comparaison des catalyseurs bifonctionnels au Pt (noir) ou Ni/MoS2 (rouge). La concentration des sites acides a été modifiée en faisant varier la teneur en zéolithe USY dans l'extrudé. La figure montre le rendement maximal en iC16, en présence (symboles pleins) ou absence (symboles vides) d'ammoniaque comme inhibiteur.

Ce travail a permis de quantifier l'impact de l'équilibre entre la fonction hydrogénante et la fonction acide d'un catalyseur bifonctionnel pour la production de biocarburants, en fonction de la composition du catalyseur et des conditions opératoires. Certains points non totalement élucidés font encore l'objet de travaux, notamment concernant l'impact des inhibiteurs, et la relation entre la sélectivité intrinsèque de la zéolithe et la nature de ses sites acides.

a- Paraffines linéaires à chaîne longue (typiquement plus de 10 atomes de carbone)
b- Acide de type « donneur de proton »
c- Thèse de Pedro Mendes, « *Hydroconversion catalysts based on zeolite mixtures, from ideality to reality* », 2017.

Références :

1. Mendes. P. S. F., Silva. J. M., Filipa Ribeiro. M., Duchêne P., Daudin. A., Bouchy. C., ***Quantification of metal-acid balance in hydroisomerization catalysts: A step further toward catalyst design***. *AIChE J. 2017. 63 (7). 2864–2875.*
   >> DOI: 10.1002/aic.15613

2. Mendes. P. S. F., Silva. J. M., Filipa Ribeiro. M., Daudin. A., Bouchy. C., ***Investigation of cooperative effects between Pt/zeolite hydroisomerization catalysts through kinetic simulations***. *Catal. Today 2018. 312. 66–72.*
   >> DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.011

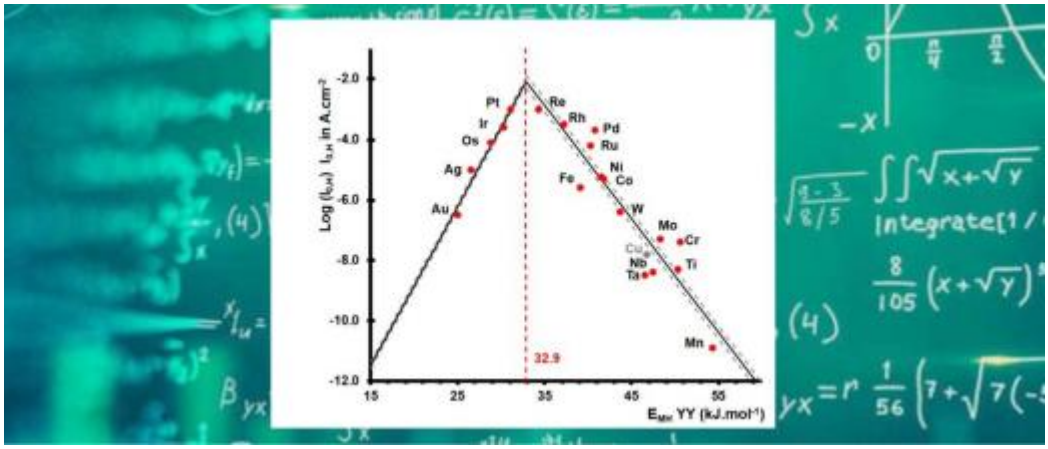
3. Mendes. P. S. F., Silva. J. M., Ribeiro. F. H., Daudin. A., Bouchy. C., ***Bridging the gap between laboratory and industrial hydrocracking: on catalyst and operating conditions effects***. *Catal. Sci. Technol. 2020. 10. 5136–5148*

4. Pirngruber. G. D., Maury. S., Daudin. A., Alspektor. P. Y., Bouchy. C., Guillon. E., ***Balance between (De)hydrogenation and Acid Sites: Comparison between Sulfide-Based and Pt-Based Bifunctional Hydroc***
>> DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01680

Contacts scientifiques : Christophe Bouchy, Gerhard Pirngruber, Antoine Daudin

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Recherche fondamentale

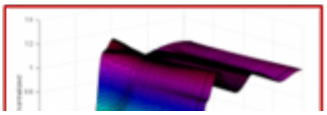
Actualités décembre 2020

Catalyseur optimal : une nouvelle contribution d'IFPEN pour des formules innovantes

Sciences chimiques | **Cinétique de la catalyse et des réactions** | **Chimie théorique**
Sciences physiques | **Thermodynamique / Modélisation moléculaire**



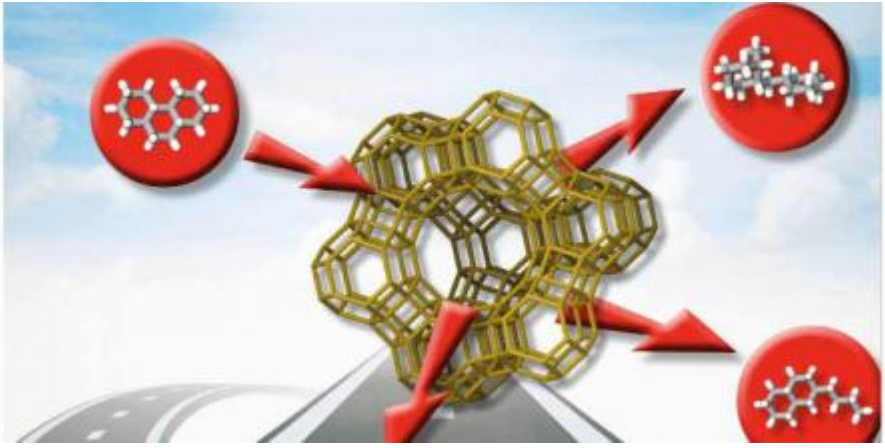




Caractérisation in situ de la genèse des sites actifs des catalyseurs d’hydrotraitement

La réponse aux normes environnementales sur la teneur en soufre des carburants pétroliers passe par l’optimisation des procédés d’hydrotraitement (HDT),avec notammen

Sciences chimiques | Synthèse organique et minérale | Analyse et caractérisation | Analyse chimique



Recherche fondamentale

Actualités août 2020

Comment les zéolithes convertissent les molécules cycliques [en anglais]

Sciences chimiques | Cinétique de la catalyse et des réactions | Analyse et caractérisation | Chimie physique | Science des surfaces, des interfaces et des matériaux

La catalyse bifonctionnelle au service de la production de biocarburants

Face aux enjeux climatiques, les carburants alternatifs suscitent un intérêt croissant pour la mobilité de demain. Parmi ceux-ci, des hydrocarbures peuvent être synthétisés via un procédé bien connu : le procédé Fischer-Tropsch (FT), à partir de gaz de synthèse (CO et H_2) produit notamment par gazéification de la biomasse. La réaction FT est une polymérisation de CO et H_2 qui met en jeu des réactions d'initiation, de propagation et de terminaison de chaînes pour générer une distribution en produits hydrocarbonés à longues chaînes pouvant contenir jusqu'à 100 atomes de carbone.

La désactivation des catalyseurs FT est cependant une problématique majeure qui impacte directement les coûts du procédé. De plus, cette perte d'activité s'accompagne d'une chute de la sélectivité vis-à-vis des longues chaînes hydrocarbonées synthétisées, ce qui diminue la fraction de produits valorisables. Les mécanismes responsables de la désactivation sont aujourd'hui bien documentés, en revanche ceux à l'origine de la désélectivation sont méconnus.

Pour identifier ces mécanismes, une méthodologie en plusieurs étapes a été mise en place dans le cadre d'une thèse de doctorat[a]. Tout d'abord, des protocoles de vieillissement accéléré ont été développés pour simuler individuellement chacun des principaux phénomènes de désactivation. Puis, des expérimentations haut débit (EHD) mettant en œuvre ces protocoles ont permis de caractériser *in situ* leur effet sur la sélectivité des catalyseurs. Enfin, la modélisation des données expérimentales obtenues, via un modèle microcinétique détaillant chaque étape élémentaire de la réaction, a été utilisée pour interpréter les phénomènes en jeu à l'échelle moléculaire.

Les résultats montrent que parmi les phénomènes de vieillissement observés, le dépôt de carbone [1], la carburation [2] (figure) et l'oxydation de la phase active induisent tous une perte de sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures à longues chaînes, le dépôt de carbone s'avérant le plus délétère des trois. La carburation se distingue toutefois des autres phénomènes car elle provoque simultanément une diminution de la sélectivité en oléfines.

D'après les résultats de modélisation, ce serait la modification des vitesses de propagation et de terminaison des chaînes, induite par un changement d'environnement électronique ou stérique des sites actifs, qui provoquerait le phénomène de désélectivation. Un modèle capable de prendre en compte les différents mécanismes de désactivation et de désélectivation a finalement été proposé, puis confronté à des données industrielles de synthèse Fischer-Tropsch. Les simulations qui en découlent révèlent que le dépôt de carbone et la carburation permettent d'expliquer quantitativement la perte de sélectivité observée expérimentalement.

L'identification, la caractérisation et la modélisation des phénomènes de désélectivation constituent des outils qui permettent aujourd'hui d'orienter le choix de la formulation des catalyseurs et/ou des conditions opératoires de la réaction pour améliorer les performances du procédé Fischer-Tropsch.

Cliquer sur l'image pour l'agrandir

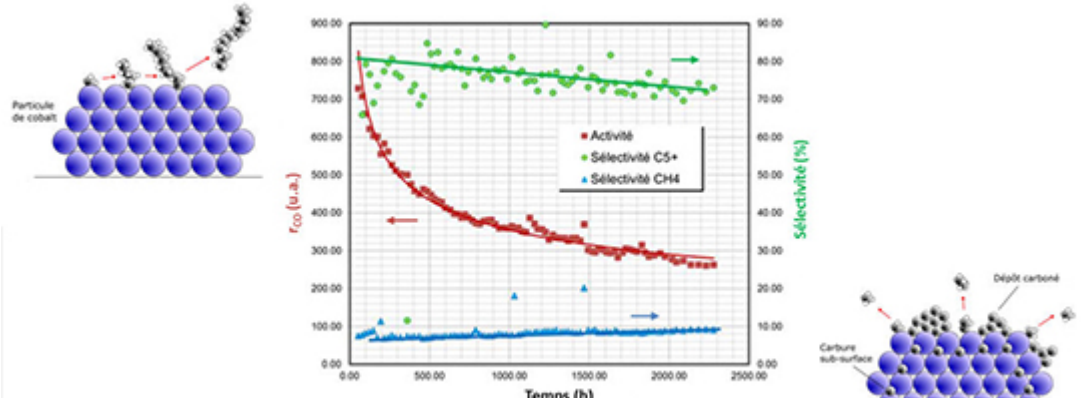


Figure : Mécanismes de désélectivation identifiés en conditions industrielles.
A gauche : dépôt de carbone polymérique sur catalyseur neuf (t=0)
A droite : carburation subsurface et dépôt de coke (fin de test)

a- Thèse : « Désélectivation en catalyse Fischer-Tropsch : vers une identification des mécanismes », P. Hazemann, Université Claude Bernard Lyon 1, 2020.

Références :

1. P. Hazemann, D. Decottignies, S. Maury, S. Humbert, F. C. Meunier, Y. Schuurman, *Journal of Catalysis, 397, 2021, 1-12, ISSN 0021-9517*
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.03.005

2. P. Hazemann, D. Decottignies, S. Maury, S. Humbert, F. C. Meunier, Y. Schuurman, *Journal of Catalysis, 401, 2021, 7-16, ISSN 0021-9517*
   >> https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.07.009

Contacts scientifiques : Dominique Decottignies, Sylvie Maury

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

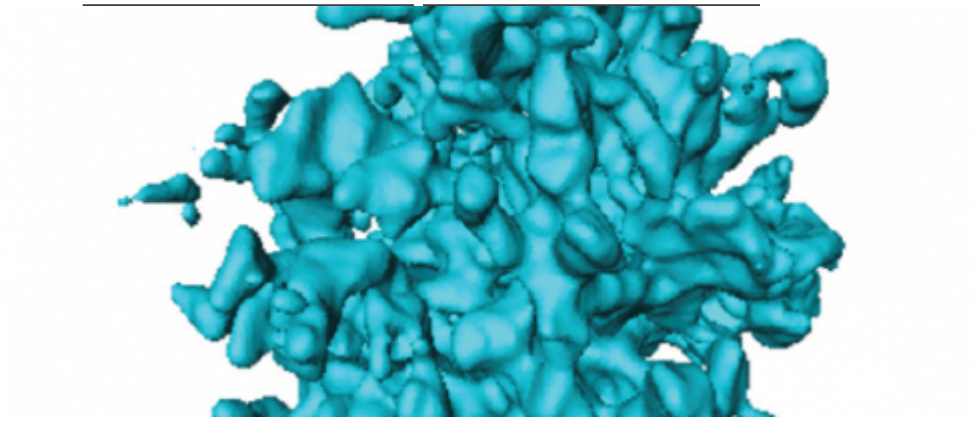


Innovation et industrie

Actualités juillet 2021

Projet BioTfueL® : entrée dans la phase d’industrialisation et commercialisation

Communiqués de presse



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

La synthèse Fischer-Tropsch est un procédé catalytique de production d’hydrocarbures à partir d’un gaz de synthèse, pouvant provenir de la biomasse.

Hydrocarbures responsables | Carburants

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



L’EHD en milli lit fixe « booste » le développement des catalyseurs slurry

THÈSE DE CHARLES BONNIN

Hydrocarbures responsables | Carburants | Pétrochimie

Sciences chimiques | Cinétique de la catalyse et des réactions | Analyse et caractérisation | Expérimentation Haut Débit (EHD) | Sciences de l'ingénieur | Génie chimique et génie des procédés

Perte de sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch : enquête à haut débit

L'augmentation du niveau de CO_2 dans l'atmosphère et le changement climatique qui en résulte constituent une préoccupation mondiale. Malgré cela, le recours aux combustibles fossiles continue de croître, en réponse à une forte demande énergétique. Associés aux solutions de stockage et de transformation du CO_2, les procédés de combustion en boucle chimique (*Chemical Looping Combustion* – CLC) offrent une solution de moyen terme pour réduire l'impact de la production d'énergie à partir de combustibles fossiles, voire de biomasse. Ils permettent en effet de générer un flux de CO_2 concentré pouvant être capté, puis stocké ou valorisé [1].

Pour ce faire, ils utilisent des matériaux transporteurs d'oxygène, en substitution de l'air pour la combustion, qui sont mis en œuvre dans un processus cyclique à haute température : ils y sont successivement réduits par le combustible et régénérés par oxydation, étapes dont la répétition leur fait subir des stress importants - chimique, mécanique et thermique - qui altèrent leur durée de vie.

Parmi les mécanismes de ce vieillissement, un travail de thèse[a] a étudié plus en détail la migration de la phase active observée lors des cycles d'oxydo-réduction. Il s'est intéressé à des matériaux porteurs d'oxygène à base de CuO supporté sur Al_2O_3 et a caractérisé leur évolution en conditions *operando*[b] par une approche multiéchelle et multitechnique.

En premier lieu, la microscopie électronique en transmission environnementale (eTEM) a permis d'élucider les mécanismes de transformation des phases actives CuO/Cu à l'échelle nanométrique en conditions réactives [2]. Elle a confirmé une très forte mobilité du cuivre sous ces deux formes, oxyde et métallique, et a mis en évidence l'apparition de phénomènes de frittage[c] dès 500 °C.

Ensuite, en complément des techniques usuelles (MEB, DRX notamment), l'apport original de la microscopie STXM (*Scanning Transmission X-ray Microscopy*)[d] a permis d'évaluer précisément l'évolution structurale et texturale des matériaux à l'échelle micrométrique au cours des cycles d'oxydation-réduction [3]. Après évolution, on observe une corrélation entre les propriétés texturales et la composition chimique des différentes zones qui composent le matériau, et en particulier la formation progressive d'alumine alpha et de particules de CuO à partir des phases initiales d'aluminate de cuivre ($CuAl_2O_4$) et d'alumine gamma. Ceci est illustré sur la figure, qui regroupe des clichés MEB et STXM obtenus sur un matériau ayant subi 50 cycles redox.

À la suite de ces observations, deux mécanismes ont été proposés, permettant d'expliquer l'évolution du système CuO-Al_2O_3. Ils concernent, d'une part, les phénomènes de diffusion des espèces à base de cuivre en fonction de la température et, d'autre part, le rôle du cuivre dans la transition vers la phase ?-Al_2O_3.

Grâce à cette meilleure compréhension des phénomènes de mobilité des phases supportées à base de cuivre et de formation prématurée d'alumine alpha, il est plus aisé d'imaginer des solutions pour ralentir le vieillissement des matériaux lors de leur mise en œuvre dans les procédés CLC. Ceci ouvre la voie à la conception de matériaux transporteurs d'oxygène plus stables et à la redéfinition de conditions optimales pour leur fonctionnement.

Cliquer sur l'image pour l'agrandir

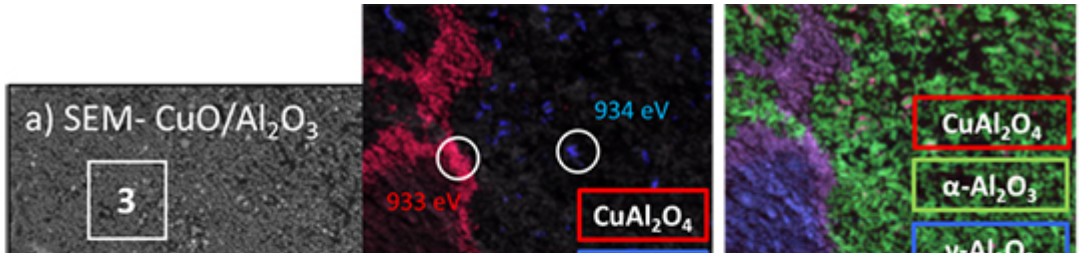


Figure : a) Cliché MEB d'un matériau transporteur d'oxygène CuO/Al2O3 après 50 cycles, et cartographie STXM 10x10 ?m de la zone symbolisée par le carré jaune ; b) au seuil L du cuivre ; c) au seuil K de l'aluminium.

a- Thèse : « *Understanding the mechanisms leading to copper migration in supported oxygen carrier for Chemical Looping Combustion* », S. Sharna, Université de Strasbourg, 2021
b- Dans des conditions de fonctionnement représentatives (atmosphère réactive, température et pression)
c- Agglomération et cohésion des particules sous l'effet de la chaleur
d- Mise en œuvre sur la ligne HERMES du synchrotron SOLEIL

Références :

1. *"**Performance and degradation mechanisms of CLC particles produced by industrial methods**",* A. Lambert, A. Tilland, W. Pelletant, S. Bertholin, F. Moreau, I. Clemençon, M. Yazdanpanah, *Fuel, 2018, 216, 71-82.*
   >> DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.115

2. *"**In-situ STEM study on the morphological evolution of copper-based nanoparticles during high temperature redox reactions**",* S. Sharna, M. Bahri, C. Bouillet, V. Rouchon, A. Lambert, A. S. Gay, D. Chiche, O. Ersen, *Nanoscale, 2021, 13, 9747-9756.*
   >> DOI: 10.1039/d1nr01648b

3. *"**Effect of temperature and cycling on the grain-scale migration mechanism of copper**",* S. Sharna, S. Stanescu, C. Bouillet, V. Rouchon, A. Lambert, A. S. Gay, D. Chiche, C. Legens, O. Ersen, *to be published*

Contacts scientifiques : David Chiche, Anne-Sophie Gay, Arnold Lambert

>> NUMÉRO 47 DE SCIENCE@IFPEN

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



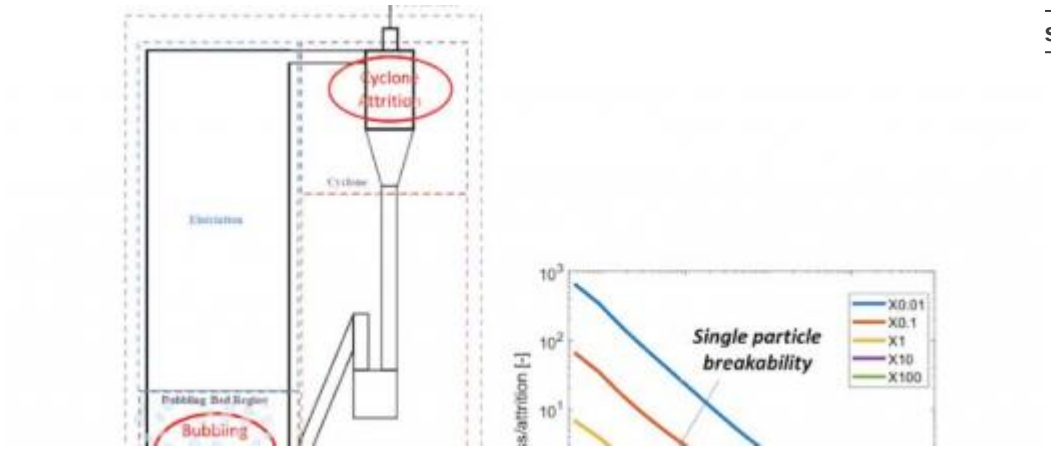
Innovation et industrie

Actualités février 2022

Construction de la plus grande installation de Combustion en Boucle Chimique pour baisser le coût du captage du CO2

Communiqués de presse

sation du CO2

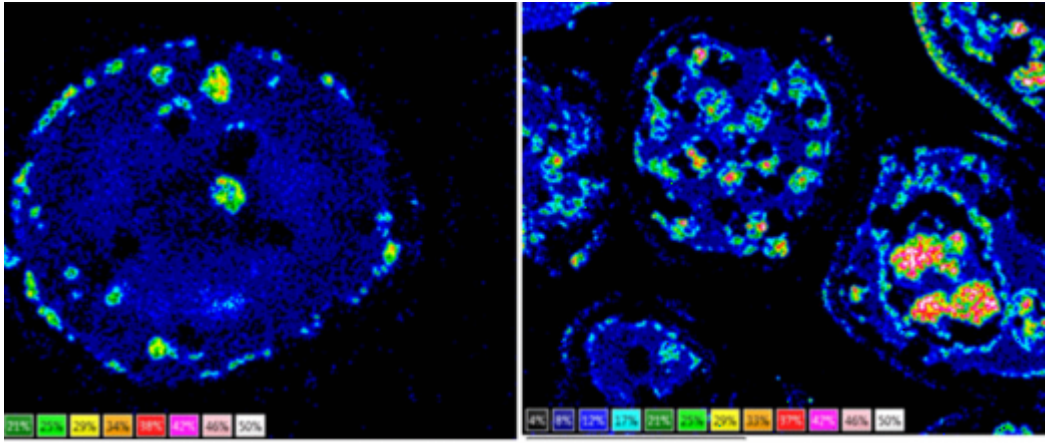


Recherche fondamentale

Actualités mai 2020

Pour les lits fluidisés circulants, le temps est venu de régler l'attrition

Analyse et caractérisation | Essais mécaniques et thermiques | Sciences de l'ingénieur | Mécanique des fluides | Modélisation et simulation des systèmes



Recherche fondamentale

Actualités février 2019

Captage du CO2 : mieux comprendre le Chemical Looping Combustion (CLC)

Climat, environnement et économie circulaire | Captage, stockage et valorisation du CO2

Sciences chimiques | Techniques de séparation et adsorption | Sciences de l'ingénieur | Génie chimique et génie des procédés

Vieillissement prématuré des particules : un enjeu pour le CLC

Numéro 47 de Science@ifpen - Catalyse, Biocatalyse et Séparation
31 mars 2022

Lien vers la page web :