



Science@ifpen

N°9 - Juin 2012



"Catalyse" et "séparation" sont des compétences clés pour une innovation respectueuse de l'environnement

dans les secteurs du raffinage et de la chimie. La combinaison des étapes catalytiques et de la séparation des produits permet de développer des procédés innovants à moindre coût énergétique et avec de meilleurs rendements, tout en limitant les sous-produits. Un impact majeur quand on sait que plus de 80 % des produits que nous utilisons ont subi une ou plusieurs étapes de catalyse et/ou de séparation à un stade de leur fabrication. Grâce à ses compétences dans ces domaines, IFPEN est devenu un acteur internationalement reconnu : toujours dans les tous premiers publiants mondiaux ou déposants de brevets, par exemple en catalyse par les sulfures ou synthèse de zéolithes. Il contribue ainsi activement au développement des procédés des nouvelles filières telles que les biocarburants, la chimie biosourcée ou encore le captage du CO₂. Ce rayonnement est illustré dans ce numéro de Science@ifpen au travers de brèves provenant de publications récentes issues de travaux collaboratifs avec le monde académique.

Bonne lecture,

Denis Guillaume,
Directeur de la direction
Catalyse et Séparation

La chimie au coin du bois

La valorisation de matières premières renouvelables en molécules utilisées dans les domaines des carburants et de la chimie est un axe majeur de recherche à l'heure actuelle. Parmi les voies possibles, la transformation de la cellulose par catalyse hétérogène en phase aqueuse suscite un intérêt croissant.

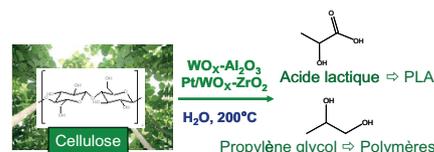
Cependant, en raison d'une cristallinité élevée de la cellulose et de sa totale insolubilité dans les solvants usuels, cette transformation en produits à forte valeur ajoutée reste un réel challenge scientifique et technique.

Les travaux entrepris par IFPEN ont montré qu'en dépit de ces contraintes, des molécules d'intérêt pour la chimie pouvaient être obtenues en conditions hydrothermales par dépolymérisation partielle de la cellulose⁽¹⁾. Hélas, cette réaction n'est pas sélective.

L'utilisation de catalyseurs possédant une acidité de Lewis forte (WO_x-Al₂O₃) permet non seulement d'améliorer la conversion de la cellulose mais aussi d'orienter la réaction vers la production d'acide lactique. Cet effet serait lié à l'aptitude des sites acides de Lewis à coordonner les oligosaccharides solubilisés⁽²⁾. L'ajout d'une fonction

métallique (Pt/WO_x-Al₂O₃) sur un site acide de Lewis solide favorise la formation de propylène glycol, molécule plateforme pour la production de polymères biosourcés.

L'action combinée du milieu hydrothermal et de sites catalytiques spécifiques permet donc la production de synthons pour la chimie, perspectives intéressantes pour le développement de procédés de valorisation de biomasse lignocellulosique en molécules d'intérêt. ■



Transformation de la cellulose en molécules d'intérêt.

(1) V. Jollet, F. Chambon, F. Rataboul, A. Cabiac, C. Pinel, E. Guillon, N. Essayem, *Green. Chem.*, 2009, 11, 2052.
DOI : 10.1039/B915758A

(2) F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, N. Essayem, *Applied. Catal. B.*, 2011, 105, 171.
DOI : 10.1016/j.apcatb.2011.04.009

Contacts scientifiques :

amandine.cabiac@ifpen.fr
emmanuelle.guillon@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles est un organisme public de recherche, d'innovation et de formation dont la mission est de développer des technologies performantes, économiques, propres et durables dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement.



Les amines expérimentent le haut débit

L'augmentation régulière des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère conduit depuis plusieurs années à mettre au point des solutions pour limiter ces rejets, et particulièrement ceux en CO₂.

Une partie importante des émissions de CO₂ provient d'installations industrielles utilisant des énergies fossiles. Les technologies à mettre en œuvre doivent permettre de réduire ces rejets sans trop pénaliser pour autant le rendement de ces installations.

Le captage du CO₂ en postcombustion consiste à l'extraire sélectivement des fumées, mais dans des conditions peu favorables puisqu'il est dilué dans une atmosphère non pressurisée. Le procédé de lavage aux amines (par exemple avec la monoéthanolamine ou MEA) permet d'extraire le CO₂ dans une étape d'absorption. La solution ainsi obtenue doit ensuite être régénérée à haute température, ce qui est extrêmement énergivore.

L'enjeu est donc d'identifier des structures moléculaires d'amines présentant des propriétés énergétiques plus favorables que la MEA.

Dans ce cadre, IFPEN a récemment développé un outil d'expérimentation à haut débit (EHD) qui permet d'évaluer massivement et rapidement les propriétés thermodynamiques d'amines. Son utilisation a permis de caractériser les propriétés de près de 150 molécules et d'identifier des structures prometteuses en termes énergétiques pour le procédé.

Cet outil peut également être couplé à des méthodes de modélisation statistique pour construire des relations mathématiques entre la structure de la molécule et ses propriétés d'intérêt. Il devient ainsi possible d'identifier rapidement les molécules à fort potentiel parmi l'ensemble des candidats à disposition. ■

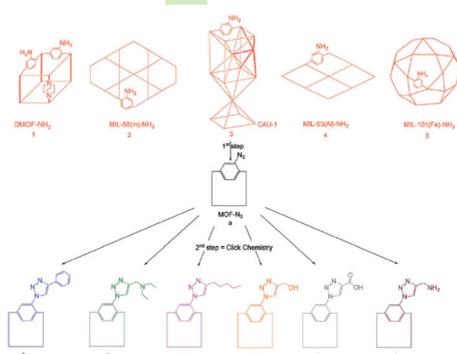


Équipements utilisés pour l'expérimentation haut débit à IFPEN.

F. Porcheron, A. Gibert, P. Mouglin, A. Wender, High Throughput Screening of CO₂ solubility in aqueous monoamines solutions, *Environmental Science & Technology*, 2011, 45, 2486-2492. DOI : 10.1021/es103453f

Contact scientifique :
fabien.porcheron@ifpen.fr

Les MOFs, c'est du solide



Stratégie pour la fonctionnalisation de MOFs par la réaction de click chemistry.

Les MOFs (*Metal Organic Frameworks*) sont des matériaux hybrides cristallisés de type polymère de coordination, constitués de centres métalliques liés entre eux par des ligands organiques.

Cette famille de matériaux, en raison de leur très haute surface spécifique et de

leur volume poreux, connaît depuis une dizaine d'années un large engouement au sein de la communauté scientifique. Bien que ces propriétés présentent un intérêt manifeste pour la catalyse, l'essentiel des travaux menés à ce jour concerne la synthèse de ces matériaux, leur caractérisation et leur utilisation dans des domaines tels que le stockage d'hydrogène ou le captage du CO₂.

Afin de rendre actifs ces matériaux, IFPEN a développé une approche originale de fonctionnalisation de leur surface en employant une réaction dite de *click chemistry*.

Cette méthode, généralisable^[1, 2] aux MOFs porteurs d'une fonction -NH₂, consiste à coupler une fonction azide à une fonction alcyne. La fonctionnalisation de nombreux MOFs par une large variété

d'espèces organiques devient ainsi envisageable.

Cette technique permet d'accéder à des solides de porosités variées et porteurs de fonctions spécifiques (acides, basiques, hydrophobes, etc.), qui présentent un large potentiel comme catalyseurs dans les domaines de la chimie fine ou de la transformation de la biomasse. ■

[1] M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (13), 4518.

[2] M. Savonnet, E. Kockrick, A. Camarata, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2011, 35, 1892.

Contact scientifique :
nicolas.bats@ifpen.fr

Le calcul quantique décode les catalyseurs

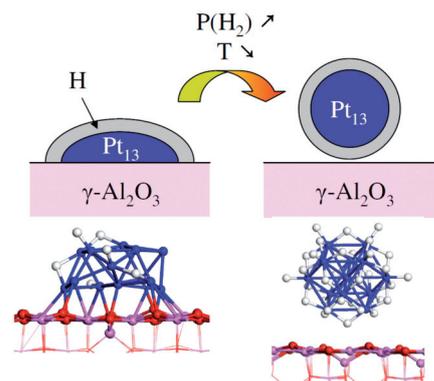
Les particules métalliques subnanométriques (dimension proche ou inférieure au nanomètre), supportées sur oxyde, sont employées comme catalyseurs hétérogènes pour de nombreuses réactions, dont le reformage catalytique⁽¹⁾. Les optimiser par rapport aux exigences des procédés requiert une connaissance approfondie de l'environnement des atomes constituant la phase active. L'observation est néanmoins rendue difficile par leur très petite taille. La modélisation quantique *ab initio* constitue donc un outil de choix pour aider à la résolution de leur structure dans le milieu réactionnel.

IFPEN a réalisé des calculs quantiques couplés à une approche thermodynamique pour comprendre l'évolution de la structure de particules de platine supportées sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽²⁾. Sous faible pression d'hydrogène, les calculs montrent qu'un agrégat de 13 atomes de platine présente une morphologie

biplanaire. Sous forte pression d'hydrogène, la particule se reconstruit en cuboctaèdre, ce qui accroît l'interaction hydrogène-particule au détriment de l'interaction métal-support. Cette reconstruction permet à l'agrégat de stabiliser un nombre important d'atomes d'H par Pt. Ces résultats sont reliés quantitativement à des résultats d'expérience de chimisorption d'hydrogène.

Les calculs quantiques appliqués à des systèmes catalytiques hétérogènes permettent donc de mieux comprendre leur évolution en conditions opératoires, afin de proposer des pistes d'amélioration, tout particulièrement dans le cas de particules métalliques de très petites tailles.

Les travaux actuels s'orientent vers la modélisation de la réactivité de tels agrégats en présence de molécules hydrocarbonées.



Modélisation de la reconstruction d'un agrégat Pt_{13} supporté sous atmosphère d' H_2 .

(1) A. Jahel, P. Avenier, S. Lacombe, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *J. Catal.*, 2010, 272, 275.
DOI : 10.1016/j.jcat.2010.04.007

(2) C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem*, 2011, 3, 200.
DOI : 10.1002/cctc.201000324

Contacts scientifiques :
celine.chizallet@ifpen.fr
pascal.raybaud@ifpen.fr

Le fer, c'est mieux

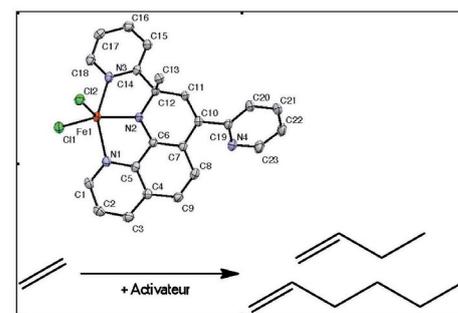
Les alpha-oléfinnes à chaîne courte telles que le butène-1 (C4), l'hexène-1 (C6) ou l'octène-1 (C8) sont des intermédiaires importants pour la chimie. Ces molécules sont utilisées comme comonomères dans la production du polyéthylène. Elles sont majoritairement obtenues à partir d'éthylène par une réaction catalytique d'oligomérisation.

Les procédés industriels existants conduisent en général à des distributions d'oléfinnes larges (C4-C20+) qui sont difficilement en adéquation avec la demande du marché, plus orientée vers les oléfinnes légères (C4-C8).

Le double défi scientifique est donc de contrôler la distribution des oléfinnes formées tout en utilisant des catalyseurs basés sur des métaux très disponibles et peu toxiques.

C'est dans ce contexte qu'IFPEN a développé de nouveaux catalyseurs homogènes d'oligomérisation au fer. La première étape a été la découverte de ligands azotés N,N,N versatiles basés sur le squelette dihydro-phénantroline, ainsi que la mise au point d'une voie simple et sélective d'accès à ces ligands⁽¹⁾. Les premiers complexes de fer(III) associés à ces ligands ont ensuite pu être isolés et caractérisés⁽²⁾. Après activation, ces complexes forment des systèmes stables qui catalysent l'oligomérisation de l'éthylène avec une sélectivité importante en butènes (dont 98 % de butène-1) et en hexènes⁽²⁾.

Des travaux se poursuivent pour optimiser ces catalyseurs et explorer leur potentiel. ■



Ligands N,N,N et complexes du fer(III) correspondants. Application à l'oligomérisation de l'éthylène.

(1) C. Rangheard, D. Proriot, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, *Dalton Trans*, 2009, 770.
DOI : 10.1039/b817726k

(2) A. Boudier, P-A. Breuil, L. Magna, C. Rangheard, J. Ponthus, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein *Organometallics*, 2011, 30, 2640.
DOI : 10.1021/om200197s

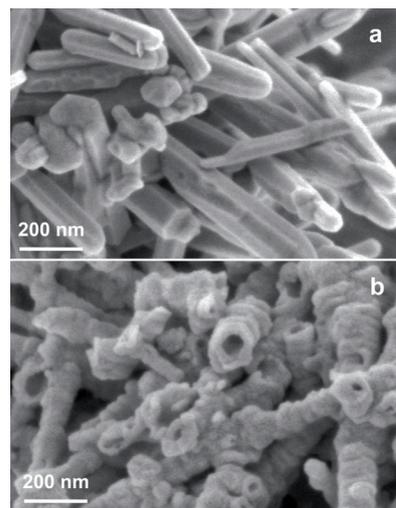
Contact scientifique :
helene.olivier-bourbigou@ifpen.fr

Le gaz de synthèse purifié sur le zinc

La chaîne BtL (*Biomass to Liquids*) vise à convertir de la biomasse lignocellulosique (bois, résidus agricoles, etc.) en carburants de 2^e génération (biodiesel et biokérosène). Le procédé comprend une première étape de gazéification de la biomasse en un gaz de synthèse, mélange de CO et H₂, suivie d'une réaction Fischer-Tropsch produisant des hydrocarbures liquides. Les catalyseurs utilisés pour cette réaction étant extrêmement sensibles à la présence de soufre, désulfurer le gaz de synthèse devient une étape clé. Le ZnO est l'un des principaux oxydes qui trouvent une application dans les procédés de désulfuration ultime des gaz. Il se sulfure en présence de H₂S pour mener à la formation de ZnS, qui reste séquestré dans le réacteur de désulfuration. À l'heure actuelle, de nombreux procédés industriels de désulfuration des gaz existent, mais leurs performances pourraient être améliorées par une meilleure connaissance des mécanismes de transformation du ZnO en ZnS.

Des recherches menées à IFPEN en collaboration avec le centre SPIN de l'École des Mines de Saint-Étienne ont permis de caractériser les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la réaction de sulfuration du ZnO. En particulier, un mécanisme identifié repose sur la croissance externe de la phase de ZnS sur les particules de ZnO initiales. Ce mécanisme conduit notamment à la formation de particules de ZnS contenant des cavités, phénomènes limitants pour la cinétique de réaction. La compréhension des mécanismes réactionnels a débouché sur l'établissement d'un modèle cinétique où interviennent les paramètres clés impactant la vitesse de sulfuration du ZnO, et donc les performances d'un solide industriel.

Au final, les connaissances acquises ont permis de définir les règles de design de matériaux présentant des propriétés optimales, améliorant ainsi l'efficacité des procédés de désulfuration. ■



Clichés de microscopie électronique à balayage de particules de ZnO avant (a) et après sulfuration (b).

L. Neveux, D. Chiche, D. Bazer-Bachi, L. Favergeon, M. Pijolat, New insight on the ZnO sulfidation reaction: evidences for an outward growth process of the ZnS phase, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181-182, 508-515. DOI : 10.1016/j.cej.2011.09.019

Contact scientifique :
david.chiche@ifpen.fr

Participation à six IEED

IFPEN contribue à quatre des sept projets sélectionnés le 9 mars dernier dans le cadre du 2^e appel à projets "Instituts d'excellence en matière d'énergies décarbonées" (IEED). Les thématiques concernent : les énergies marines (France Energies Marines), les biocarburants de 3^e génération (GreenStars), les véhicules décarbonés (VeDeCoM) et le stockage géologique du CO₂ (Géodnergies). En 2011, les IEED Pivert et Indeed, impliquant IFPEN, avaient déjà été sélectionnés.

Prochains événements scientifiques

- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – *Colloids and Complex Fluids* – 17-19 octobre 2012, IFPEN Rueil-Malmaison.
- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – *IFAC Workshop on Engine and Powertrain Control, Simulation and Modeling, E-COSM'12* – 23-25 octobre 2012, IFPEN Rueil-Malmaison.

Distinctions

- **Emmanuelle Guillon**, ingénieure IFPEN à la direction Catalyse et Séparation, a reçu le prix DivCat de la SCF pour "son apport tout à fait remarquable à la catalyse acido-basique et la qualité de son récent travail dans le domaine des biocarburants" (5 mars 2012).
- **Thomas Dutriez**, doctorant, a reçu le prix de thèse IFPEN (prix Yves Chauvin) pour sa thèse intitulée "Chromatographie multidimensionnelle : vers une caractérisation moléculaire étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement" (23 novembre 2011).
- **Mickaële Le Ravalec-Dupin**, Expert IFPEN à la direction Ingénierie de réservoir, a reçu le Grand prix Michel Gouilloud Schlumberger 2011 de l'Académie des sciences en récompense des méthodes géostatistiques originales qu'elle a développées (22 novembre 2011).

Nominations

- **Olivier Appert**, Président d'IFPEN, a été élu à l'Académie des technologies (10 janvier 2012).
- **Sophie Jullian**, Directrice scientifique d'IFPEN, a été nommée membre du conseil scientifique de l'Ademe (10 janvier 2012).
- **François Kalaydjian**, Directeur adjoint du centre de résultats Ressources, a été nommé à la commission scientifique "Risques sol et sous-sol" de l'Ineris (1^{er} mars 2012).
- **Xavier Montagne**, Directeur adjoint à la direction scientifique d'IFPEN, a été nommé à la commission scientifique "Risques accidentels" de l'Ineris (1^{er} mars 2012).

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Sophie Jullian
Comité éditorial : Xavier Montagne, Emmanuelle Hutin
Conception graphique : Esquif
N° ISSN : 1957-3537

Pour prendre contact avec IFP Energies nouvelles ou pour recevoir Science@ifpen :

Direction des Relations institutionnelles et de la Communication :

Tél. : +33 1 47 52 59 00 - Fax : +33 1 47 52 70 96 - Science@ifpen.fr

1 et 4, avenue de Bois-Préau - 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

Contact presse : A.-L. de Marignan - Tél. : 01 47 52 62 07 - Contact institutionnel : K. Ragli - Tél. : 01 47 52 58 75

Science@ifpen Numéro 9 • Juin 2012

www.ifpenergiesnouvelles.fr

