

Science@ifpen

N° 25 - Juillet 2016



La catalyse et la séparation sont des domaines essentiels pour concevoir des innovations respectueuses de

l'environnement dans les secteurs de l'énergie et de la chimie. La combinaison d'étapes catalytiques et de séparation 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 plus de 80 % des produits que nous utilisons ont subi une ou plusieurs de ces étapes lors de leur fabrication ! Grâce à ses compétences et à des méthodologies avancées, couplant expérimentation haut débit et modélisation moléculaire, IFPEN est devenu un acteur internationalement reconnu dans la conception de solutions catalytiques et/ou de séparation différenciantes. Il se situe ainsi parmi les tout premiers acteurs mondiaux pour les publications et les brevets en catalyse par les sulfures, catalyse métallique, catalyse acido-basique et catalyse moléculaire. Il contribue aussi activement à développer les procédés de nouvelles filières telles que les biocarburants, la chimie biosourcée ou en encore la conversion du CO₂. Ce rayonnement est illustré ici par des travaux récemment publiés en lien avec le monde académique.

Bonne lecture,

Denis Guillaume
Directeur de la direction Catalyse et Séparation

La combine des adsorbants zéolithiques pour séparer les xylènes

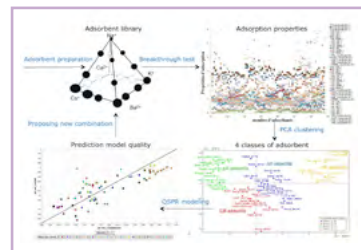
Depuis plusieurs années, IFPEN a développé des adsorbants à base de zéolithe faujasite pour le procédé Eluxyl® de séparation des xylènes, destinés à la fabrication de résine PET[®]. Pour autant, en dépit des nombreux travaux de recherche menés sur le sujet, l'origine de la sélectivité des isomères du xylène dans ces zéolithes restait jusqu'à présent une question ouverte.

Ceci a récemment évolué, grâce à une nouvelle stratégie expérimentale de type combinatoire, déployée en collaboration avec l'IRCELyon⁽¹⁾, qui fait appel à l'EHD^b associée à l'analyse statistique des données d'adsorption obtenues. La méthode repose sur l'établissement de modèles statistiques corrélatifs de type structure-propriété^c, approche qui a rarement été appliquée au domaine des matériaux pour la séparation par adsorption. Après la constitution d'une bibliothèque de 70 adsorbants, ceux-ci ont fait l'objet de tests au moyen de dispositifs expérimentaux dédiés, automatisés et parallélisés.

L'analyse statistique des résultats a été menée aussi bien sur les propriétés d'adsorption, révélant à cette occasion l'existence de différentes classes d'adsorbants⁽²⁾, que sur les descripteurs des solides testés, permettant ainsi de sélectionner les plus pertinents. Les descripteurs retenus pour le modèle corrélatif entre structure et propriétés d'adsorption caractérisent

essentiellement l'état de confinement des molécules au cœur de la zéolithe faujasite. Ce confinement peut conférer, lors de l'adsorption, des configurations plus favorables à certaines molécules, expliquant ainsi le caractère entropique de la sélectivité au sein de ce matériau.

En améliorant la compréhension des matériaux explorés et en aidant à cibler *a priori* les meilleures structures, cette stratégie expérimentale combinatoire va contribuer à la découverte de nouveaux adsorbants, optimisés pour l'application concernée.



Stratégie expérimentale combinatoire pour la découverte de nouveaux adsorbants.

- a - Polyéthylène téréphtalate
- b - Expérimentation haut débit
- c - Modèles QSPR (Quantitative Structure-Properties Relationship)

(1) Y. Khabzina, thèse de doctorat UCBL, 2015

(2) Y. Khabzina, C. Laroche, J. Perez Pellitero, D. Farrusseng, soumis à *Microporous Mesoporous Materials*.

Contact scientifique :
catherine.laroche@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles (IFPEN) est un acteur majeur de la recherche et de la formation dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement. De la recherche à l'industrie, l'innovation technologique est au cœur de son action.

Le quantique fait la lumière sur les mécanismes catalytiques

Pour améliorer l'activité d'un catalyseur, il est essentiel d'élucider les mécanismes réactionnels à l'échelle moléculaire. En catalyse hétérogène, un tel travail est complexe et nécessite de recourir à des méthodologies associant expérience et modélisation à différentes échelles.

IFPEN et le laboratoire de Réactivité de surface de l'UPMC ont mis en œuvre cette démarche dans le cas de la déshydratation d'un alcool biosourcé sur un catalyseur à base d'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). En associant calculs *ab initio*^[1, 2], modélisation cinétique et mesures expérimentales, le mécanisme et la vitesse de chaque étape de la réaction ont été décrits depuis l'échelle moléculaire jusqu'à celle du réacteur^[1, 2].

C'est ainsi, et par itérations successives, qu'on a pu accéder à des modèles cinétiques consolidés, assortis d'une description des chemins réactionnels, et que l'on peut désormais relier les paramètres macroscopiques et le comportement à l'échelle moléculaire.

Cette approche a permis de démontrer que, dans les conditions employées, la face cristallographique (100) de l'alumine gamma est la seule face active. Mais également qu'une combinaison bien particulière d'un site aluminique réactif et deux sites connexes (un atome d'oxygène et un second d'aluminium) est à l'origine de tous les produits formés (alcène, éther, eau).

L'effet sur la sélectivité du catalyseur des espèces adsorbées (eau, alcool) au voisinage du site actif a aussi été mis en évidence.

En pratique, les éléments de compréhension acquis ouvrent une voie d'amélioration pour l'activité de l'alumine *via* des voies de synthèse qui visent à augmenter la proportion surfacique des faces (100). ■

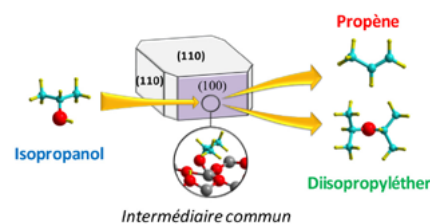


Schéma de déshydratation des alcools sur alumine γ déterminé par DFT.

[1] K. Larmier, C. Chizallet, N. Cadran, S. Maury, J. Abboud, A-F. Lamic-Humblot, E. Marceau, H. Lauron-Pernot, *ACS Catalysis*, 2015, 5, 4423-4437. DOI : 10.1021/acscatal.5b00723

[2] K. Larmier, A. Nicolle, C. Chizallet, N. Cadran, S. Maury, A-F. Lamic-Humblot, E. Marceau, H. Lauron-Pernot, *ACS Catalysis*, 2016, 6, 1905-1920. DOI : 10.1021/acscatal.6b00080

Contact scientifique :
celine.chizallet@ifpen.fr

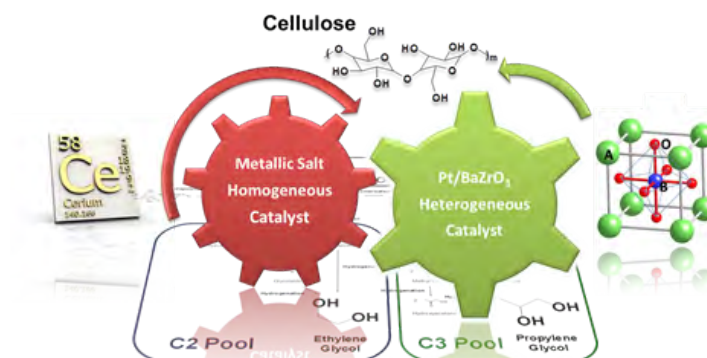
a - Calculs fondés sur la chimie quantique

Associer les catalyses pour biosourcer nos plastiques

L'exploitation d'une ressource renouvelable abondante, comme la biomasse lignocellulosique, représente une opportunité de taille pour la production des grands intermédiaires de la chimie fine, en alternative aux filières actuelles pétrosourcées. L'obtention, par cette voie biosourcée, de glycols, comme l'éthylène glycol utilisé dans les plastiques alimentaires, est notamment une cible privilégiée.

La richesse des fonctions chimiques contenues dans la cellulose de la biomasse est certes un atout pour produire une grande diversité de molécules, mais elle est aussi source de difficultés pour atteindre des hautes sélectivités dans les procédés de transformation. Des systèmes catalytiques spécifiques et multifonctionnels, actifs et stables, doivent donc être spécialement imaginés pour produire de manière efficiente des bioglycols.

Depuis quelques années, IFPEN y travaille par une approche innovante de catalyse duale, associant des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Couplée à une bonne connaissance des chemins réactionnels possibles, la flexibilité liée à cette association des catalyses, ainsi que la diversité des fonctions catalytiques



Production d'éthylène et propylène glycol par catalyse duale à partir de cellulose.

engagées, permettent d'améliorer la sélectivité de la transformation vers les glycols^[1]. Par exemple, lorsque le chlorure de cérium (CeCl_3) est associé à un catalyseur hétérogène contenant du platine déposé sur un support basique (comme la cérine ou les pérovskites), la conversion de la cellulose est totale et la sélectivité en éthylène glycol est multipliée par 7 par rapport à un test en présence du seul catalyseur hétérogène^[2].

La découverte, par cette voie originale, de tout nouveaux systèmes catalytiques contribue aux innovations d'IFPEN dans la valorisation de la biomasse en produits d'intérêt, thématique clé de la chimie au service d'une économie décarbonée.

Le travail se poursuit désormais avec l'optimisation de ces nouveaux systèmes catalytiques polyfonctionnels, en cherchant à élargir la gamme des ressources pouvant être transformées, depuis la biomasse cellulosique jusqu'aux sucres plus simples comme le glucose. ■

[1] E. Girard, D. Delcroix, A. Cabiac, *demandes brevet FR 14/53.426, 14/53.425*

[2] E. Girard, D. Delcroix, A. Cabiac, *Catal. Sci. Tech.*, 2016, *Advance Article*. DOI : 10.1039/C5CY01782C

Contacts scientifiques :
amandine.cabiac@ifpen.fr
damien.delcroix@ifpen.fr

Comment faire craquer les bruts lourds ?

La valorisation de bruts pétroliers de plus en plus complexes conduit à raffiner en produits plus légers (distillats moyens) des coupes pétrolières de plus en plus lourdes. L'hydrocraquage (HCK) est un procédé clé qui répond à cette problématique. Les catalyseurs associés doivent donc se montrer toujours plus sélectifs, tout en maintenant des activités élevées.

Deux stratégies de recherche ont été mises en place par les chercheurs d'IFPEN pour accroître la sélectivité des catalyseurs d'HCK, notamment en travaillant sur les propriétés intrinsèques des supports acides employés.

D'une part, ont été développées deux familles innovantes de nanocristaux de zéolithe Y, présentant des tailles de cristallites de 40 et 380 nm, très inférieures aux particules classiques^[1]. Le gain de sélectivité attendu proviendrait d'une moindre limitation diffusionnelle des réactifs et produits de la réaction catalysée.

D'autre part, pour permettre le contrôle de l'acidité, ont été expliqués les facteurs la gouvernant sur les supports aluminosilicates mésoporeux amorphes (ASAs). Ce défi a été relevé en combinant trois approches pour corrélérer structure de surface et acidité :

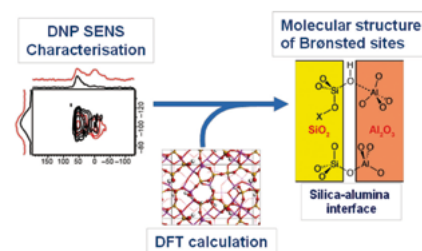
- la synthèse d'ASAs modèles,
- la modélisation moléculaire proposant une description atomique des sites acides de Brønsted^a,
- des analyses RMN DNP-SENS^b, réalisées avec l'ETH Zürich, permettant d'affiner la nature des sites acides proposés^[2].

Ces travaux prometteurs ouvrent la voie vers la conception de solides acides optimisés et orientent les futurs développements pour l'élaboration de catalyseurs innovants utilisant ces mêmes solides. ■

a - Capacité à céder des protons H⁺

b - Dynamic Nuclear Polarization Surface Enhanced NMR Spectroscopy

c - Par la Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)



Description « état de surface/sites acides » d'ASAs par couplage RMN DNP-SENS et DFT^c.

[1] M. Dodin, N. Bats, E. Guillon, brevet 2015 n°15/50.149

[2] M. Valla, A. J. Rossini, M. Caillot, C. Chizallet, P. Raybaud, A. Chaumonnot, M. Digne, A. Lesage, L. Emsley, J. A. van Bokhoven, C. Copéret, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 33, 10710. DOI : 10.1021/jacs.5b06134

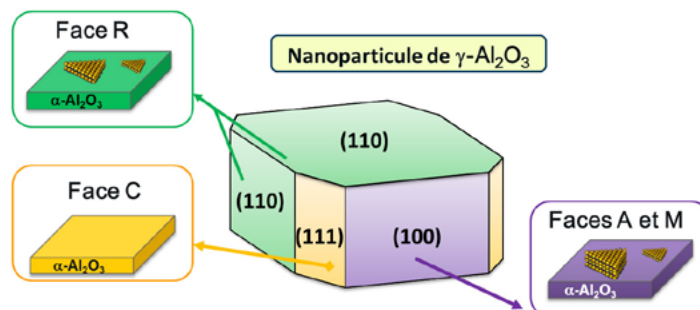
Contacts scientifiques :
alexandra.chaumonnot@ifpen.fr
celine.chizallet@ifpen.fr

Bien désulfurer les carburants : une question d'orientation

Les catalyseurs d'hydrotraitement permettent de réduire les teneurs en soufre des carburants. Ils sont à base de MoS₂, promus par du cobalt ou du nickel et supportés sur un oxyde, tel que l'alumine γ. Le support influe fortement sur la structure de la phase active, pour autant ce rôle n'avait jamais été complètement élucidé.

Avec le laboratoire de Réactivité de surface de l'UPMC, IFPEN a mis en œuvre une approche originale, basée sur la science des surfaces pour la catalyse hétérogène, dans le but d'étudier le rôle spécifique de quatre faces cristallines bien définies d'une alumine modèle (alumine α). Celle-ci a montré que la réactivité des différents plans cristallographiques vis-à-vis de l'adsorption du molybdène est contrôlée par la spéciation des hydroxyles de surface, qui détermine les charges superficielles à l'interface eau/support oxyde, lors de la phase d'imprégnation du métal.

Il s'avère ainsi que la face C est inerte et que le plan R possède une capacité d'adsorption limitée, tandis que les surfaces A et M sont très réactives vis-à-vis de l'adsorption de molybdène.



Analogie entre les surfaces d'alumine α et alumine γ.

Lors de la sulfuration de ces solides, les faces A et M présentent les taux de sulfuration les plus importants. À l'inverse, un faible taux de sulfuration est obtenu sur la surface R.

L'analogie structurale entre les aluminas α et γ a permis d'étendre ces résultats aux catalyseurs industriels, pour lesquels il est ainsi établi que la dispersion du molybdène et le taux de sulfuration dépendent de l'orientation cristallographique de la surface du support oxyde.

Cette connaissance nouvelle offre un levier de progrès pour le développement

des catalyseurs d'hydrotraitement via le contrôle adéquat de la morphologie de l'alumine γ. ■

C. Bara, L. Plais, K. Larmier, E. Devers, M. Digne, A-F. Lamic-Humblot, G. Pirngruber, X. Carrier, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 15915–15928. DOI : 10.1021/jacs.5b10975

C. Bara, E. Devers, M. Digne, A-F. Lamic-Humblot, G. Pirngruber, X. Carrier, ChemCatChem, 2015, 7, 3422–3440. DOI : 10.1002/cctc.201500436

Contact scientifique :
elodie.devers@ifpen.fr

Fischer-Tropsch : un procédé de synthèse encore vert

La synthèse Fischer-Tropsch (FT) est un procédé catalytique de production d'hydrocarbures par réduction des oxydes de carbone. Il pose encore de nombreux défis pour l'optimisation des catalyseurs, de par la complexité des phénomènes se produisant à la surface des particules de phase active. L'obtention d'hydrocarbures liquides à partir d'un gaz de synthèse, issu du gaz naturel ou de la biomasse, est cependant une voie séduisante pour réduire la part du pétrole dans le mix énergétique.

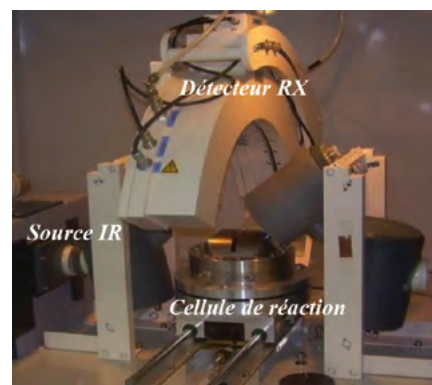
C'est pourquoi IFPEN est pleinement engagé dans la synthèse Fischer-Tropsch au sein de la plateforme multipartenariale de démonstration BioTfuel.



Le verrou à lever pour améliorer les propriétés du catalyseur de synthèse FT, à base de cobalt, est double : l'incapacité à relier la structure et la réactivité de particules de cobalt nanométriques et à identifier, dans des conditions représentatives, le mécanisme régissant la croissance des chaînes hydrocarbonées.

Une méthodologie *operando* associant la caractérisation simultanée du catalyseur et de ses propriétés, dans des conditions réactionnelles réalistes (sous pression), a ouvert de nouvelles perspectives à IFPEN. La structure de ces solides, leur surface et leurs propriétés catalytiques ont été caractérisées de la sorte en combinant différentes techniques d'analyse (DRX^a, DRIFTS^b et CG^c)⁽¹⁾.

Par ailleurs, en collaboration avec l'IRCELYon⁽²⁾, la technique d'analyse SSTIKA^d a permis de mieux caractériser la relation entre structure et mécanisme de formation des chaînes carbonées. Elle a, en outre, permis d'identifier deux types de sites particuliers qui, grâce à un modèle microcinétique inédit, ont été reliés aux propriétés globales de la phase active. ■



Couplage analytique operando DRX-DRIFTS.

(1) J. Scalbert, I. Cléménçon, P. Lecour, L. Braconnier, F. Diehl, C. Legens, *Catalysis Science and Technology*, 2015.
DOI : 10.1039/c5cy00556f

(2) E. Rebmann, P. Fongarland, V. Lecocq, F. Diehl, Y. Schuurman, *Catalysis Today*.
DOI : 10.1016/j.cattod.2015.11.041

a - Diffraction des rayons X
b - Spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse
c - Chromatographie en phase gaz
d - Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis

Contacts scientifiques :
christelle.legens@ifpen.fr
fabrice.diehl@ifpen.fr

Actualités

Le groupe IFPEN conserve, pour 2015, sa 13^e place dans le palmarès de l'INPI des déposants de brevets en France. Sur les 182 brevets déposés, 97 concernent les NTE.

Récompenses

• **Malika Boualleg** a reçu, le 26 mai dernier, le prix 2016 de la division Chimie industrielle de la Société chimique de France (SCF) en reconnaissance de son travail et de celui de l'équipe projet consacrés au développement d'un adsorbant sélectif du lithium à base de gel d'alumine.

• **Bruno Miguel Da Silva Pinho**, ancien doctorant IFPEN, a reçu en mai dernier le prix de thèse de l'International Society for Advancement of Supercritical Fluids (ISASF) pour le caractère innovant de ses travaux concernant l'hydrogénation de la coupe C₃ en milieu supercritique.

• **Zoé Buniazet**, doctorante IFPEN, a reçu le prix du jeune scientifique lors du 16th International Congress on Catalysis 2016 (Beijing, Chine), pour ses travaux concernant la déshydratation des bio-alcools, voie alternative pour la production d'oléfines non fossiles.

Nomination

• **Grégoire Allaire** a été nommé Président du conseil scientifique d'IFPEN en remplacement de Sébastien Candell arrivé en fin de mandat. Grégoire Allaire est professeur de mathématiques appliquées à l'École polytechnique.

Publications

• OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles - Numéro 2, volume 71 (2016). Hommage à Yves Chauvin.
<http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr>

• CVT Ancre - Étude sur la valorisation du sous-sol profond. www.allianceenergie.fr

Prochains événements scientifiques

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles - **DEFI : la dynamique des écoulements à interfaces fluides - Collecte des propriétés physico-chimiques et rhéologiques** - 12-13 octobre 2016, IFPEN-Lyon - www.rs-defi2016.com

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles - **LES4ICE 2016 : la simulation aux grandes échelles pour les moteurs à combustion interne** - 30 novembre et 1^{er} décembre 2016, IFPEN Rueil-Malmaison - www.rs-les4ice.com

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Éric Heintz
Comité éditorial : Xavier Longaygue, Laurent Forti, Benjamin Herzhaft
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 51 34 - 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

Science@ifpen Numéro 25 • Juillet 2016

www.ifpenergiesnouvelles.fr

@IFPENinnovation

