



# Science@ifpen

N° 19 - Décembre 2014



Face aux nouveaux grands défis environnementaux, économiques et sociétaux qui nécessitent la mise en œuvre de

connaissances et de réalisations de plus en plus avancées, les chercheurs que nous sommes jouent un rôle clé. Notre métier est passionnant mais exigeant, car il allie curiosité intellectuelle, apprentissage continu et ouverture d'esprit avec un besoin de méthode et de rigueur.

La carrière du chercheur commence par la thèse : une formation par la recherche qui, à IFPEN, conjugue des travaux académiques au meilleur niveau avec une perspective d'application revendiquée. L'acquisition des connaissances y est essentielle, au-delà du champ disciplinaire concerné, pour favoriser les ponts créatifs entre les domaines et ouvrir sur les emplois de demain. C'est aussi l'occasion de laisser libre cours à l'initiative, car le doctorant reste l'acteur central de sa recherche.

Ce numéro, consacré à des travaux de jeunes chercheurs, doctorants et post-doctorants, illustre la qualité de leurs apports aux travaux de recherche d'IFPEN dans le contexte des carburants du futur.

Bonne lecture,

Hélène Olivier-Bourbigou  
Direction Catalyse et Séparation  
Femme scientifique de l'année 2014 –  
Prix Irène Joliot-Curie

## La greffe moléculaire ravive les catalyseurs

Le durcissement des normes environnementales fait des procédés d'hydro-cracking et d'hydrotraitement une priorité des industriels du raffinage pour la production de carburants propres.

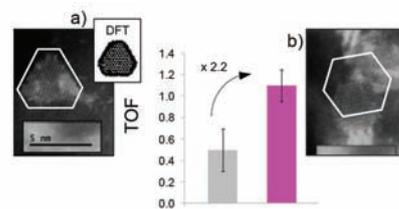
Un levier essentiel pour améliorer ces procédés est d'augmenter l'efficacité des catalyseurs employés : une phase disulfure de tungstène promue par du nickel (NiWS) et supportée sur silice-alumine amorphe (ASA).

Or, les préparations conventionnelles ne permettent pas une maîtrise suffisante de la genèse de la phase active NiWS optimale, en termes de nombre et de qualité des sites actifs.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'ETH Zürich, les chercheurs d'IFPEN ont développé et mis en œuvre une méthode innovante de préparation de catalyseurs, inspirée de la chimie organométallique de surface (COMS), qui permet de greffer, de manière contrôlée, des précurseurs moléculaires de tungstène (W) et de nickel (Ni) sur la surface du support. Les phases  $WS_2$  et NiWS, obtenues après sulfuration, ont révélé une activité catalytique inégalée, due à la présence de nano-cristallites formées à température ambiante et à la modulation de leurs morphologies bidimensionnelles. C'est la combinaison de caractérisations multitechniques de pointe (RMN, spectroscopie IR, XPS, TEM, STEM-HAADF) et de calculs quantiques *ab initio* qui a

permis l'explication rationnelle de cette performance sans précédent.

Grâce à ces travaux, IFPEN dispose d'une nouvelle méthodologie de synthèse de catalyseurs, prometteuse non seulement au plan industriel, mais tout autant pour l'exploration d'autres catalyseurs de type sulfures, à base de molybdène. ■



Morphologie et activité des phases  $WS_2/ASA$  :  
a) approche conventionnelle ;  
b) approche moléculaire.

T. Alphazan, A. Bonduelle-Skrzypczak, C. Legens, A.S. Gay, Z. Boudene, M. Girleanu, O. Ersen, C. Copéret, P. Raybaud. ACS Catalysis, 2014. DOI : 10.1021/cs501311m

M. Girleanu, T. Alphazan et al. ChemCatChem 6, 2014, 1594. DOI : 10.1002/cctc.201402115

T. Alphazan et al. Brevets FR3004967 et FR3004968 (31/10/2014).

Contact scientifique :  
pascal.raybaud@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles est un acteur public de la recherche et de la formation. Son champ d'action est international et couvre 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.



# Implantation optimale des futures unités de biocarburant

L'émergence des filières biocarburants de 2<sup>e</sup> génération (G2) pose la question de l'implantation des unités de production au regard de la répartition géographique des ressources potentielles, des infrastructures de transport et des autres unités consommatrices de biomasse énergie. Dans le cadre du projet Futurool, des travaux de modélisation prospective à horizon 2030 ont permis de bâtir et d'analyser des scénarios de déploiement des unités d'éthanol lignocellulosique en France.

Deux jeux de données d'offres en ressources, issus du modèle agricole AROPAj<sup>(1)</sup> de l'INRA, ont été injectés dans le modèle du secteur énergétique français MIRET<sup>(2)</sup>, développé par IFPEN. Ces données intègrent la disponibilité et le prix moyen par région, et se différencient par la prise en compte de contraintes environnementales faibles (cas a) ou fortes (cas b). Les stratégies d'implantation des unités d'éthanol G2, et leurs déterminants, découlent ensuite d'une optimisation économique.

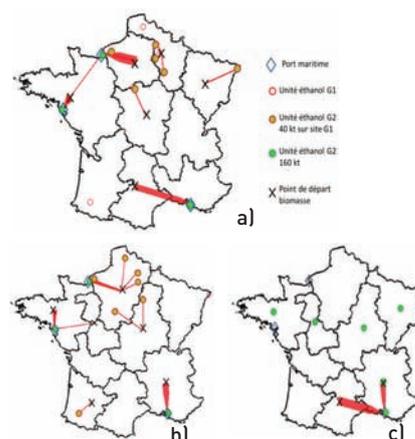
On observe ainsi que, selon le cas a) ou b), le découpage des bassins d'approvisionnement diffère, ainsi que les flux interrégionaux, mais pas les stratégies d'implantation ni les tailles d'unités. En revanche, sur la base du cas b), mais en utilisant des courbes d'offres régionales de bois (cas c) plutôt que des disponibilités-prix moyens, le nombre d'unités d'éthanol G2 et leurs capacités changent radicalement.

Ces approches de modélisation spatiale démontrent l'importance du niveau de description des hypothèses de disponibilité en ressources et de la prise en compte des économies d'échelle dans la description des futures unités industrielles<sup>(3)</sup>. ■

(1) P. Cantelaube, P.-A. Jayet, F. Carre, P. Zakharov and C. Bamps. *Land Use Policy*, 2012, 29:35-44.

(2) D. Lorne, S. Tchung-Ming. *Les cahiers de l'Économie*, 2012, n° 87.

(3) N. Ben Fradj, D. Lorne, P.-A. Jayet. *Prospective spatial analysis of biomass supply for cellulosic ethanol industry in France*. En cours de soumission.



Scénarios de spatialisation des unités éthanol G2 et flux de biomasse en 2030 :  
a) potentiel biomasse fort ;  
b) potentiel biomasse contraint ;  
c) potentiel contraint avec courbes d'offres de bois.

Contact scientifique :  
daphne.lorne@ifpen.fr

## Les multiples facettes des aluminosilicates amorphes (ASAs)

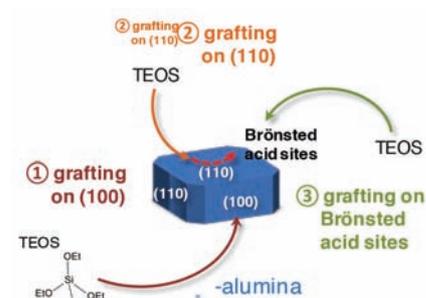
Les aluminosilicates amorphes (ASAs) sont des matériaux stratégiques comme supports de catalyseurs pour l'industrie du raffinage. Leur acidité de Brønsted, plus faible que celle des zéolithes cristallines, les destine à la conversion sélective des charges lourdes en distillats moyens (gazole et kérosène).

Leurs multiples voies de synthèse produisent des structures et des états de surface très variables, ce qui complique l'optimisation de leurs performances.

Une famille modèle d'ASAs a donc été élaborée par greffage de précurseurs moléculaires sur oxyde simple ( $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}/\text{SiO}_2$ ), en jouant sur les conditions de température et de teneur en eau, pour influencer sur la morphologie de la phase mixte de surface. Leur caractérisation fine a concerné leur acidité et leur état de surface (par test catalytique et d'adsorption de molécules sondes suivie par spectroscopie IR et thermogravimétrie) ainsi que leur structure (par RMN<sup>1</sup> et ToF-SIMS<sup>2</sup>).

La force des sites acides de Brønsted a été précisément évaluée par calcul du *turnover frequency*<sup>3</sup> : elle varie selon la nature de l'ASA, mais reste dans tous les cas inférieure à celle d'une zéolithe. De plus, l'environnement du site acide est beaucoup moins contraint que pour des zéolithes cristallines. Sur des dépôts synthétisés en conditions modérées, cette étude a aussi révélé un mécanisme inédit, séquencé et sélectif, de greffage du précurseur silicique sur la surface de l'alumine.

Cette nouvelle méthodologie de caractérisation s'avère applicable à tous types d'ASAs, en particulier industriels, et ouvre la voie à l'optimisation de leur préparation vis-à-vis de leurs performances catalytiques. ■



Greffage séquencé d'espèces siliciques sur la surface de l'alumine gamma.

M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne, J.A. van Bokhoven. *ChemCatChem*, 2013, 5, 3644-3656. DOI : 10.1002/cctc.201300560

M. Caillot, A. Chaumonnot, M. Digne, J.A. van Bokhoven. *J. Catal.*, 2014, 316, 47-56. DOI : 10.1016/j.jcat.2014.05.002

Contacts scientifiques :  
alexandra.chaumonnot@ifpen.fr  
mathieu.digne@ifpen.fr

# Les bons feuillets des catalyseurs scrutés au microscope

Une moindre teneur en soufre des carburants, malgré le recours à des pétroles riches en impuretés, impose des gains élevés de performance pour les catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.

La phase active de ces catalyseurs, sulfure de tungstène (WS<sub>2</sub>) ou de molybdène (MoS<sub>2</sub>), se présente sous forme de feuillets, dont les bords hébergent les sites actifs. C'est la morphologie 2D du feuillet qui détermine ainsi le type de bord et de sites actifs présents. Pour concevoir de nouvelles générations de catalyseurs, il est indispensable de comprendre le lien entre la microstructure à l'échelle nanométrique, voire atomique, et les performances catalytiques. Une méthode d'observation fine est donc indispensable.

En collaboration avec l'IPCMS (Strasbourg), doté d'un équipement de pointe (microscope électronique à balayage par transmission, avec correcteur de sonde) permettant d'atteindre une résolution de 0,1 nm, IFPEN a développé une méthode de caractérisation de la morphologie 2D des feuillets vus "à plat". L'originalité de

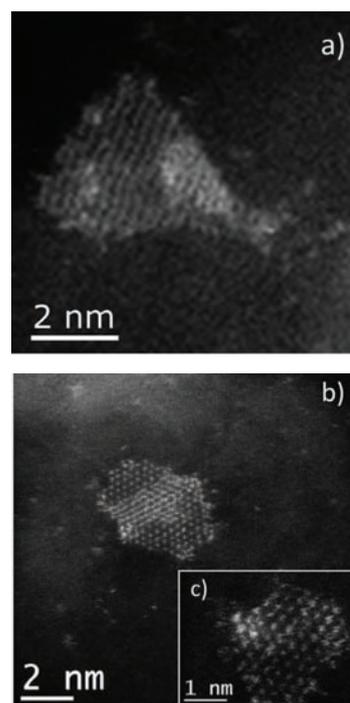
ce travail est que la méthode a été appliquée pour la première fois sur des catalyseurs industriels, supportés sur alumine ou silice-alumine.

Utilisée pour caractériser l'effet de l'ajout de nickel comme agent promoteur sur la formation des sites actifs<sup>(1)</sup>, cette méthode a mis en évidence le changement de morphologie, de triangulaire à hexagonal, des feuillets de WS<sub>2</sub> supportés sur silice-alumine. Ceci corrobore des résultats de modélisation moléculaire obtenus par ailleurs.

IFPEN poursuit ce travail sur des catalyseurs MoS<sub>2</sub>/alumine afin d'étudier l'effet des paramètres de synthèse de la phase active sur la morphologie 2D de ses feuillets. ■

[1] M. Girleanu, T. Alphazan, Z. Boudene, A. Bonduelle-Skrzypczak, C. Legens, A.S. Gay, C. Coperet, O. Ersen, P. Raybaud. *ChemCatChem* 2014, 6, 1594-1598

Contact scientifique :  
anne-sophie.gay@ifpen.fr



Images HR STEM-HAADF de feuillets de WS<sub>2</sub> et NiWS/aluminosilicate amorphe vus "à plat" :  
a) cristallites triangulaires de WS<sub>2</sub> ;  
b) cristallites triangulaires tronquées de NiWS ;  
c) cristallites hexagonales de NiWS.

## Les procédés visitent Monte Carlo

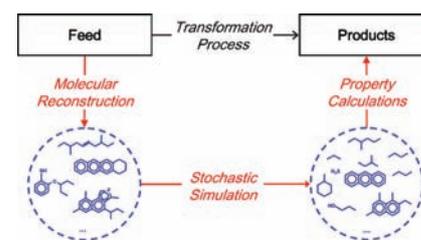
Face à la demande de carburants légers, tels que l'essence et le gazole, et étant donné l'évolution des bruts pétroliers, de plus en plus lourds, les raffineurs s'efforcent d'améliorer la conversion des fractions lourdes en produits valorisables. Le dimensionnement et l'optimisation des procédés correspondants requièrent des modèles représentatifs pour une prédiction précise de la proportion des produits de sortie et de leur qualité.

Or, la complexité des coupes pétrolières distillées, en termes de composition chimique et de réactivité, ainsi que le grand nombre de voies réactionnelles possibles, rendent très ardue la modélisation de ces procédés.

Pour surmonter ces difficultés, les chercheurs d'IFPEN ont mené un travail innovant consistant à modéliser conjointement, par des approches stochastiques, la composition des coupes et les réactions mises en œuvre. La "reconstruction" des coupes complexes consiste à les rem-

placer par des mélanges de milliers de molécules ayant des propriétés macroscopiques proches, sur la base des analyses courantes. Le procédé simulé qui lui est ensuite appliqué, réaction par réaction, est basé sur un algorithme de Monte Carlo cinétique. Cette méthodologie a été validée sur deux procédés de raffinage.

L'originalité de cette approche réside dans l'utilisation d'une modélisation au niveau moléculaire dans toutes les étapes de calcul, pour les charges comme pour les réactions. Plusieurs avantages en découlent : robustesse du modèle par rapport aux variations de la charge, génération automatique du réseau réactionnel, accès sans mesure aux propriétés détaillées des produits. Cette approche ouvre de nouvelles voies pour la simulation de procédés adaptés aux charges complexes, en particulier biosourcées. ■



Reconstruction et simulation stochastiques des procédés sur charges complexes.

L. P. de Oliveira, A. Trujillo Vazquez, J.J. Verstraete, M. Kolb. *Energy & Fuels*, 2013, 27, 3622-3641.  
DOI : 10.1021/ef300768u

L. P. de Oliveira, J.J. Verstraete, M. Kolb. *Catalysis Today*, 2014, 220, 208-220.  
DOI : 10.1016/j.cattod.2013.08.011

Contact scientifique :  
jan.verstraete@ifpen.fr

# Vers une formulation in silico des carburants ?

Pour des enjeux de performance, de durabilité, d'environnement et de sécurité, les carburants mis sur le marché doivent respecter des réglementations strictes, notamment pour leurs propriétés physico-chimiques (densité énergétique, tenue à froid, etc.).

La formulation de nouveaux carburants est une tâche inédite et complexe du fait de la diversité croissante des ressources utilisées. Un moyen efficace de la traiter est de recourir à des approches de type QSPR [Quantitative Structure Property Relationship].

Ces approches, qui s'appuient sur des outils de simulation numérique, permettent la prédiction des propriétés de nouveaux composés, à condition de disposer de bases de données de référence. Grâce à ces dernières, il est possible de cerner rapidement des pistes de formulation à approfondir.

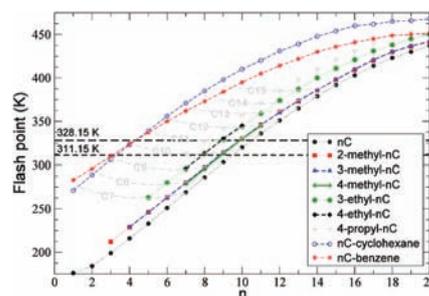
Encore majoritairement appliquées au cas des corps purs, ces approches nécessitent d'être étendues aux mélanges complexes que sont les carburants.

Le travail mené par IFPEN s'est fait en plusieurs étapes :

- tout d'abord, mettre en forme les données expérimentales disponibles pour constituer des bases cohérentes,
- ensuite développer des modèles prédictifs en combinant différents types de descriptions moléculaires, de méthodes et algorithmes d'apprentissage, d'approches statistiques, etc.,
- enfin, étendre les approches de type QSPR aux mélanges.

Les modèles prédictifs développés ont été utilisés pour bâtir des abaques représentant différentes propriétés. Désormais étendue avec succès aux mélanges complexes, l'approche QSPR offre des perspectives dans d'autres domaines, par exemple la compatibilité matériaux-carburants. ■

**Contacts scientifiques :**  
pascal.mougin@ifpen.fr  
laurie.starck@ifpen.fr



Point d'éclair d'hydrocarbures en fonction du nombre d'atomes de carbone.

D.A. Saldana, B. Creton, P. Mougin, N. Jeuland, B. Rousseau, L. Starck, OGST, 2013, 68, 651.  
DOI : 10.2516/ogst/2012034

## Innovation

**IFPEN pour la 4<sup>e</sup> fois dans le Top 100 des entreprises les plus innovantes**

IFPEN figure pour la 4<sup>e</sup> année consécutive parmi les 100 organisations mondiales les plus innovantes selon le classement Top 100 Global Innovators 2014 de Thomson Reuters. Quatre entreprises françaises et deux autres centres de recherche (CEA et CNRS) ont également été distingués, ce qui place la France au 3<sup>e</sup> rang des pays les plus innovants, derrière les États-Unis et le Japon. La valeur d'innovation des entreprises est évaluée à travers quatre paramètres : le nombre de brevets, le taux de succès du dépôt des brevets, leur portée internationale et enfin leur nombre de citations par d'autres brevets.

## Prix de thèse IFPEN

Le prix de thèse annuel Yves Chauvin 2014 a été décerné à **Thibault Alphazan** pour son travail intitulé "Vers la conception moléculaire de catalyseurs d'hydrotraitement préparés à partir de précurseurs métallo-organiques" (20 novembre 2014).

## Prochains événements scientifiques

- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – **Microfluidics** – 4-5 novembre 2015, IFPEN Rueil-Malmaison - [www.rs-microfluidics2015.com](http://www.rs-microfluidics2015.com)
- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – **LowPerm2015** – 9-11 juin 2015, IFPEN Rueil-Malmaison - [www.rs-lowperm2015.com](http://www.rs-lowperm2015.com)

## HDR

- **Frédéric Augier**, HDR de l'École Centrale de Lyon : "Modéliser des phénomènes fortement couplés dans une perspective de changement d'échelle" (septembre 2014)

## Publications

- "Les rendez-vous de l'innovation" d'IFPEN : numéro spécial "Verrous scientifiques" (novembre 2014)

## Récompense

**Hélène Olivier-Bourbigou**, femme scientifique de l'année

Le prix Irène Joliot-Curie 2014, dans la catégorie Femme scientifique de l'année, a été décerné à Hélène Olivier-Bourbigou, Chef de département à la direction Catalyse et Séparation d'IFPEN. Ce prix récompense Hélène Olivier-Bourbigou pour l'ensemble de ses travaux en catalyse homogène. Depuis 25 ans, ses travaux de recherche ont contribué à la réputation mondiale et au rayonnement de la catalyse française au niveau international. Ses travaux s'inscrivent dans la continuité de ceux d'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, qui a été son directeur de thèse. Le prix lui a été remis officiellement le 18 novembre dernier lors d'une cérémonie présidée par le ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

**Directeur de la publication :** Marco De Michelis  
**Rédacteur en chef :** Éric Heintze  
**Comité éditorial :** Xavier Longaygue, Laurent Forti, Françoise Brucy  
**Conception graphique :** Esquif  
N° ISSN : 1957-3537

Pour prendre contact avec IFP Energies nouvelles ou pour recevoir [Science@ifpen](mailto:Science@ifpen) :

**Direction des Relations Institutionnelles et de la Communication**

Tél. : +33 1 47 52 51 34 - [Science@ifpen.fr](mailto: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 : A. Sanière - Tél. : 01 47 52 69 19

Science@ifpen

Numéro 19 • Décembre 2014

[www.ifpenergiesnouvelles.fr](http://www.ifpenergiesnouvelles.fr)

**ifp** Energies nouvelles