



Science@ifpen

N° 20 - Avril 2015

NUMÉRO SPÉCIAL
Compréhension des
mécanismes réactionnels
Publications à fort impact



Conjuguer recherche scientifique et innovation technologique n'est pas un processus simple pour lequel des passerelles

miraculeuses existeraient. La première fait appel à la créativité, une notion quasi artistique, qui peut entraîner le chercheur loin de sa préoccupation initiale. La seconde se heurte à la réalité que représentent son utilité sociétale et la présence d'un marché. C'est pourtant la mission d'IFPEN de se situer dans cette continuité. Pour ce faire, il faut identifier les bonnes cibles, mais également les stratégies pour les atteindre. C'est le rôle de la politique d'identification des verrous mise en place par IFPEN, à laquelle le conseil scientifique a apporté son soutien.

Le verrou n° 2 : « Comprendre à l'échelle moléculaire les mécanismes réactionnels chimiques/catalytiques/enzymatiques » est stratégique. Fortement articulé avec la caractérisation et la modélisation, il doit permettre d'appréhender la complexité des phénomènes, afin de développer des procédés robustes et des produits fiables, gages de succès pour IFPEN.

Ce numéro de Science@ifpen fait apparaître la diversité des sujets abordés sous l'angle de ce verrou.

Bonne lecture,

Bruno Chaudret

Membre et ancien président du conseil scientifique d'IFPEN

Membre de l'Académie des sciences

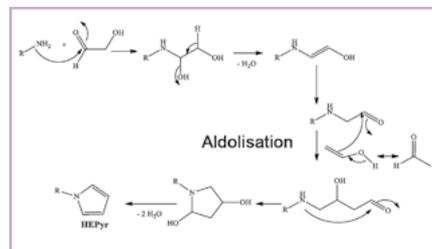
Captage du CO₂ : quel impact pour l'environnement ?

Le captage du CO₂ dans les fumées industrielles vise à en limiter les émissions dans l'atmosphère. Les produits organiques (amines) utilisés dans ces procédés de captage peuvent, en se dégradant, générer de nouvelles molécules, potentiellement néfastes pour l'environnement. Comment prévoir quels produits de dégradation se formeront dans le procédé, à partir d'une molécule d'amine choisie pour sa capacité à capter le CO₂ efficacement et à moindre coût ? C'est pour répondre à cette question que les chercheurs d'IFPEN ont engagé des travaux sur le sujet.

Dans une première étape, la dégradation d'une multitude d'amines a été étudiée. Leurs stabilités chimiques relatives ont été expliquées et les différents types de réactions chimiques conduisant à la formation des principaux produits de dégradation ont été recensés^[1].

Dans un deuxième temps, la focalisation sur une molécule modèle d'amine (éthanolamine ou MEA) a permis d'identifier des produits, certes à l'état de traces, mais potentiellement présents dans l'effluent gazeux du procédé. Il s'agit de familles chimiques totalement inconnues dans ce contexte : des pyrazines, des oxazolines, des oxazolidines, des pyrroles^[2] et des pyridines. La liste des types de réactions chimiques susceptibles d'affecter les amines a ainsi été enrichie : en particulier, la réaction d'aldolisation, qui explique très bien l'allongement de la chaîne carbonée de la molécule de départ (cf. figure).

Ces travaux d'identification et de compréhension ont permis de constituer une boîte à outils qui recense les réactions chimiques applicables aux amines dans les conditions du captage du CO₂, en fonction de leur structure chimique. Les développeurs de ces technologies peuvent dès lors anticiper la nature des produits de dégradation et adopter des contre-mesures si nécessaire. ■



Mécanisme de formation des pyrroles comportant une étape d'aldolisation.

[1] H. Lepaumier, D. Picq, P.-L. Carrette, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 9061. DOI : 10.1021/ie900472x

[2] C. Guedard, A. Rey, V. Cuzuel, J. Brunet, B. Delfort, D. Picq, J. Dugay, J. Vial, F. Launay, L. Assam, J. Ponthus, P.-L. Carrette, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2014, 29, 61-69. DOI : 10.1016/j.ijggc.2014.07.013

Contact scientifique :
p-louis.carrette@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.



La minéralisation du CO₂ : un sujet à rebondissement ?

Afin de réduire l'effet de serre lié aux émissions de CO₂, l'une des solutions vise à reproduire un mécanisme naturel vieux de plusieurs milliards d'années : la carbonatation. Une fois injecté à de grandes profondeurs, dans des conditions de pression et température élevées, le CO₂ dissous dans l'eau interagit avec les roches, accélère l'altération de minéraux silicatés riches en Mg, Fe, Ca, et conduit à la formation de nouvelles phases piégeant le carbone sous forme solide.

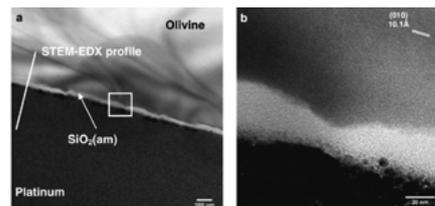
Les roches basiques et ultrabasiques, dont les minéraux très réactifs sont pauvres en silice mais riches en fer et magnésium, constituent d'excellentes candidates pour ce processus, comme par exemple l'olivine [(Mg,Fe)₂SiO₄]. Les facteurs susceptibles d'influer sur la dissolution de ce minéral ont donc été étudiés^[1].

Des travaux, menés en collaboration avec diverses équipes du CNRS (IPGP, ISTERre, LHyGeS, ENS) ont été effectués en réacteur de laboratoire pour simuler les conditions du sous-sol^[2]. Ils ont

permis de mettre en évidence la formation de couches de silice nanométriques en surface de l'olivine, lesquelles ralentissent fortement le transport des espèces en solution, et donc empêchent la formation de carbonates.

Toutefois, sur ces couches de silice riches en fer(III), cet effet passivant semble se produire seulement en conditions oxydantes^[3]. La pression (partielle) d'oxygène P_{O₂} jouerait donc un rôle critique, ce qui suggère un rôle corrélatif des gaz annexes éventuellement présents dans le gaz injecté, tels que les NO_x ou l'H₂S.

Si un stockage massif de CO₂ suivant cette voie n'a pas été investi plus avant, la bonne compréhension des mécanismes d'oxydoréduction mis en jeu a permis d'envisager, dans le cadre d'une thèse, d'autres processus réactionnels ouverts sur une possible valorisation du CO₂. ■



Couche de silice nanométrique passivant la surface minérale, observée en MET^[2].

[1] B. Garcia, V. Beaumont, E. Perfetti, V. Rouchon, D. Blanchet, et al., *AppGeochem*, 2010, 25(9), 1383-96.

[2] D. Daval, O. Sissmann, (...), B. Garcia, et al., *ChemGeol*, 2011, 284, 193-209. DOI : 10.1016/j.chemgeo.2011.02.021.

[3] O. Sissmann, F. Brunet, I. Martinez (...), D. Daval et al., *EnvSciTech*, 2014, 48 (10), 5512-5519. DOI : 10.1021/es405508a

Contacts scientifiques :
olivier.sissmann@ifpen.fr
bruno.garcia@ifpen.fr

Mieux comprendre la stabilité des carburants pour une modélisation plus fluide

La conception de carburants innovants, propres et optimisés pour les véhicules à moteur thermique, requiert une bonne connaissance des mécanismes réactionnels, en particulier ceux de leur oxydation lors de leur stockage.

Pour modéliser l'oxydation, les classes de réactions à considérer dans les schémas cinétiques sont de plus en plus nombreuses. Ceci a conduit à développer, dès les années 80, des générateurs automatiques de mécanismes, tendance amplifiée depuis par l'évolution rapide des formulations de carburants.

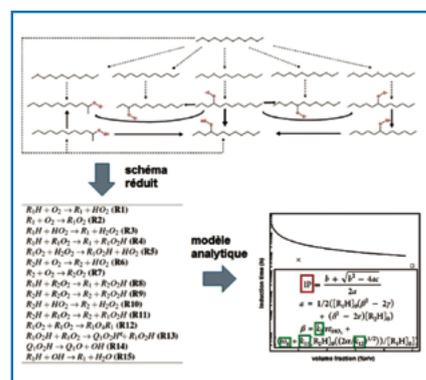
Or, l'oxydation en phase liquide, qui fait intervenir davantage de mécanismes qu'en phase gazeuse, est rendue complexe par l'effet du solvant sur la cinétique réactionnelle, rendant encore plus périlleuse l'utilisation d'outils numériques dans ce contexte.

Des travaux réalisés par les chercheurs d'IFPEN ont récemment permis de développer et valider une démarche

en plusieurs étapes : la détermination de carburants modèles (*surrogates*), la génération de schémas cinétiques pour ces *surrogates* à l'aide du code *open source* RMG, leur validation sur des données expérimentales, et enfin la réduction du modèle par analyse des voies réactionnelles.

Ces travaux menés sur la question de la stabilité à l'oxydation, et fondés sur une méthodologie déductive (cf. figure), ouvrent la voie à l'industrialisation des méthodologies de conception *in silico* de carburants^[1]. Ils se poursuivent en utilisant des calculs *ab initio*, pour raffiner les paramètres des réactions les plus importantes au sein du schéma réactionnel.

Une modélisation par approche inductive a par ailleurs été mise en œuvre pour le suivi d'indicateurs macroscopiques de l'oxydation des carburants. ■



Aperçu de l'approche de modélisation.

[1] A. Ben Amara, A. Nicolle, M. Fortunato and N. Jeuland, *Energy Fuels*, 2013, 27, 6125-6133. DOI : 10.1021/ef401360k

[2] A. Ben Amara, A. Nicolle, P. Hayrault, L. Starck and N. Jeuland, *Conference of the International Association for Stability, Handling and Use of Liquid Fuels*, 2013.

Contacts scientifiques :
arij.ben-amara@ifpen.fr
andre.nicolle@ifpen.fr

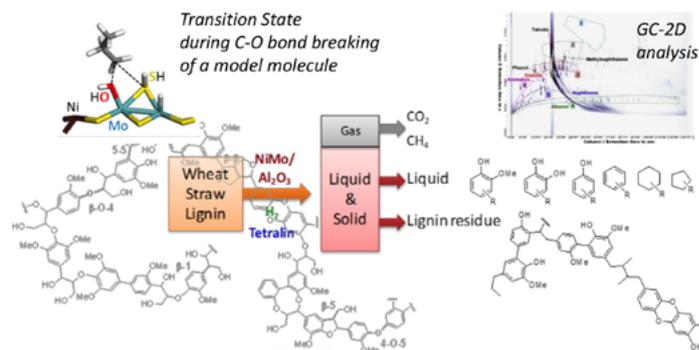
Les catalyseurs sulfures traquent l'oxygène des bioressources

Afin de limiter l'empreinte carbone des carburants ou des molécules intermédiaires pour la chimie, il est judicieux de substituer aux ressources fossiles des matières d'origine renouvelable (huiles végétales, graisses animales, huiles de pyrolyse, lignine, etc.).

Une des spécificités de ces matières est leur forte teneur en composés oxygénés, souvent incompatible avec les propriétés et spécifications des produits ciblés. Une transformation de ces bioressources par traitement catalytique est donc nécessaire pour éliminer, de manière partielle ou totale, l'oxygène de leur contenu.

Pour l'hydrotraitement, les catalyseurs à base de sulfures de molybdène promus par du nickel (NiMoS) sont très versatiles, et permettent la purification et la conversion d'hydrocarbures d'origines fossiles comme ex-biomasse.

Grâce à une collaboration étroite avec l'IRCELYON^[1-2], et en combinant une approche cinétique expérimentale avec de la modélisation moléculaire quantique, IFPEN a identifié les mécanismes réactionnels de désoxygénation de molécules modèles mis en jeu à l'échelle du site actif. Le rôle clé du promoteur (Ni) sur



Processus schématique de conversion de la lignine.

l'activité et la sélectivité en désoxygénation et décarbonylation a ainsi été mis en évidence. Ceci ouvre la voie à une optimisation encore améliorée des formulations de catalyseurs.

Plus récemment, grâce à une approche multitechnique (centrée sur l'analyse chromatographique bidimensionnelle), un nouveau progrès a été accompli dans la compréhension des mécanismes et des étapes de conversion des charges oxygénées complexes^[3]. Ce travail, réalisé sur de la lignine, doit permettre de maîtriser les conditions de réaction pour opérer de manière contrôlée sa transformation en bases aromatiques ou phénoliques. ■

[1] C. Dupont, R. Lemeur, A. Daudin, P. Raybaud, *J. Catal.*, 2011, 279, 276, DOI : 10.1016/j.jcat.2011.01.025

[2] M. Ruinart, C. Dupont, A. Daudin, P. Raybaud, C. Geantet, *J. Catal.*, 2012, 286, 153, DOI : 10.1016/j.jcat.2011.10.022

[3] B. Joffres, C. Lorentz, M. Vidalie, D. Laurenti, A-A. Quoineaud, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, *Appl. Catal. B : Env.*, 2014, 145, 167, DOI : 10.1016/j.apcatb.2013.01.039

Contact scientifique : antoine.daudin@ifpen.fr

Le génome d'un champignon à livre ouvert

La production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique comprend une étape d'hydrolyse, qui utilise un cocktail d'enzymes produit par un champignon filamenteux, *Trichoderma reesei*. Cette production d'enzymes a un coût élevé, et des souches plus productives réduisent l'ampleur des investissements nécessaires.

Un tel progrès passe par la compréhension du fonctionnement des souches actuelles en décryptant l'intégralité de leur génome.

Dans un premier travail^[1], grâce aux progrès spectaculaires du séquençage d'ADN, le génome de deux souches de *T. reesei* a été « lu » de façon exhaustive et leurs mutations par rapport à l'isolat naturel ont été identifiées. Cependant, la technique ne permettait d'observer que les changements de petite ampleur.

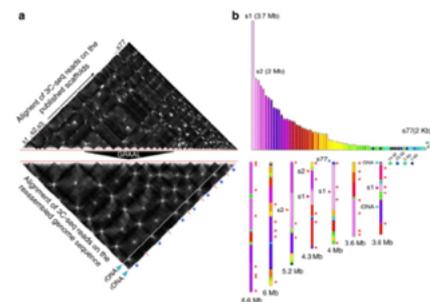
Dans une nouvelle étude en collaboration avec une équipe de l'Institut Pasteur^[2], l'environnement spatial des gènes a pu

être « capturé » et analysé. Ainsi, chaque gène a été repositionné sur son chromosome, permettant de caractériser la configuration spatiale de ce dernier.

Il s'est avéré que les gènes importants pour la production d'enzymes, bien que situés sur des chromosomes différents, sont spatialement regroupés, ce qui pourrait expliquer la productivité du champignon. Il apparaît aussi que les chromosomes des souches ont subi des réarrangements chromosomiques importants par rapport à l'isolat naturel.

Ces résultats ouvrent des perspectives importantes dans la compréhension de la régulation génétique chez les champignons et offrent un nouvel angle d'étude pour améliorer les performances des souches industrielles. ■

Contact scientifique : antoine.margeot@ifpen.fr



Données brutes de séquençage d'ADN de *T. reesei* (haut), et réordonnées (bas) en sept chromosomes (bas, droite) et en données de proximité physique (bas, gauche).

[1] S. Le Crom, (...), A. Margeot, *Proc. Natl. Acad. sci USA*, 2009, 106(38), 16151-6, DOI : 10.1073/pnas.0905848106

[2] H. Marie-Nelly, (...), D. Poggi Parodi, (...), A. Margeot, C. Zimmer, R. Koszul, *Nature Communications*, 2014, 5, 5695. DOI : 10.1038/ncomms6695

La Li-ion n'est pas morte ce soir

Les batteries Li-ion, qui assurent le stockage réversible d'énergie des véhicules électriques, subissent des mécanismes de vieillissement multiples, complexes et souvent interdépendants, qui ont un impact sur les performances des véhicules. Comprendre ce vieillissement, en fonction de l'usage du véhicule, est primordial pour définir la stratégie de gestion électrique et thermique de la batterie et garantir sa durée de vie.

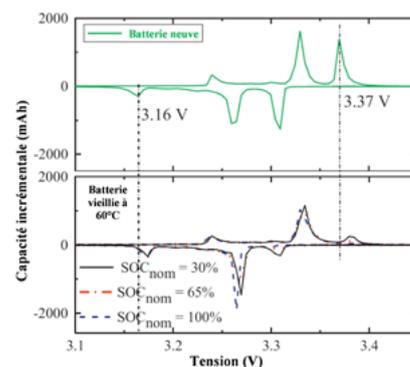
Les modèles empiriques couramment développés sont limités et leur extrapolation délicate. Aussi IFPEN étudie une approche complémentaire, plus théorique, où les mécanismes de vieillissement sont modélisés sur la base des réactions chimiques mises en jeu.

Cette approche nécessite d'identifier et de comprendre les mécanismes prépondérants. Une difficulté vient du fait qu'une conséquence macroscopique, comme la perte de capacité, peut provenir de différents phénomènes : la perte du lithium cyclable par piégeage dans un dépôt de dégradation ou bien la perte de matière active par dégradation des électrodes. La batterie étant un système fermé, les

grandeurs mesurables sont en outre limitées (tension, courant, température).

Dans le cadre du réseau Simcal⁽¹⁾, des mesures spécifiques ont été utilisées, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique ou la méthode PITT (*Potentiostatic Intermittent Titration Technique*) pour caractériser des batteries plus ou moins vieilles (cf. figure) et ainsi remonter aux phénomènes. En outre, des examens *post mortem* ont été conduits pour confirmer et compléter ces informations⁽²⁾. Les batteries en fin de vie ont été démontées et chacune des électrodes remontée dans des systèmes au format pile bouton pour les étudier indépendamment. Des échantillons des différents constituants ont été également analysés (MEB, DRX, etc.) pour caractériser l'évolution des matériaux.

Une fois identifiés, les mécanismes de vieillissement seront intégrés dans des modèles physiques comportementaux. Ces travaux ouvrent la voie à de nouveaux outils de diagnostic de l'état de santé de batteries Li-ion et *in fine* de stratégies de gestion. ■



Courbes de capacité incrémentale dérivées des mesures de PITT pour des batteries LFP/C à l'état neuf et vieilli à 60°C.

(1) M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, F. Duclaud, C. Delacourt, *Journal of Power Sources*, 2012, 208, 296-305.
DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.02.068

(2) J. Bernard, R. Revel, *BATTERIES Proceedings*, NICE, 2013.

Contact scientifique :
julien.bernard@ifpen.fr

Actualité

Lauréat du prix Nobel de chimie 2005, ingénieur et directeur de recherche à IFPEN de 1960 à 1995, Yves Chauvin est décédé le 27 janvier 2015. Ses recherches ont permis l'émergence d'une école française de la catalyse homogène de réputation mondiale et ont abouti à des réalisations industrielles s'inscrivant dans une chimie plus durable. Le 21 janvier 2015, Yves Chauvin était élevé à la dignité de Grand-Croix dans l'Ordre national du Mérite. Un dernier hommage à cet homme de science dont l'esprit de pionnier, la passion, la persévérance, le génie et la modestie ont conduit aux plus hauts niveaux scientifiques.

Récompense

Le 16 décembre 2014, Florence Delprat-Jannaud, coordinatrice du projet européen SiteChar sur la caractérisation de sites de stockage géologique du CO₂, a reçu l'une des 12 Étoiles de l'Europe 2014. Ce projet européen, piloté par IFPEN, intègre des modélisations en géosciences, des calculs économiques et un volet communication dédié aux aspects sociétaux.

Prochains événements scientifiques

- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – **LowPerm2015** – 9-11 juin 2015, IFPEN Rueil-Malmaison - www.rs-lowperm2015.com
- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – **Microfluidics** – 4-5 novembre 2015, IFPEN Rueil-Malmaison - www.rs-microfluidics2015.com
- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – **SimRace** – 8-10 décembre 2015, IFPEN Rueil-Malmaison - www.rs-simrace.com

Publications

- OGST – Revue d'IFP Energies nouvelles – Numéro 1, volume 70 [2015] – Numéro dédié à la Rencontre scientifique E-COSM'12 consacré au contrôle, à la simulation et à la modélisation des moteurs et groupes motopropulseurs (<http://ogst.ifpennergiesnouvelles.fr>).
- Numéro spécial des Rendez-vous de l'innovation consacré à la chimie du végétal.

HDR

- **Bruno Garcia**, HDR de l'université Bordeaux Montaigne : « Contribution à la compréhension de l'impact d'injection de CO₂ en milieu géologique : la géochimie des fluides, du réservoir à la surface. »
- **Fadhel Ben Chaabane**, HDR de l'INP de Toulouse. Ses travaux portaient sur le développement d'approches rationnelles pour optimiser les fermentations.
- **Nicolas Lopes Ferreira**, HDR de l'université Paris Diderot-Paris VII. Ses travaux portaient sur l'amélioration de l'hydrolyse enzymatique de biomasses lignocellulosiques.

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Éric Heintz
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 :

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 – Contact institutionnel : A. Sanière - Tél. : 01 47 52 69 19