

Éditorial

CATALYSEURS ET ADSORBANTS : DE LA COMPRÉHENSION MOLÉCULAIRE À L'OPTIMISATION INDUSTRIELLE

“Catalyse” et “Séparation” ont toujours joué un rôle très important dans le monde du raffinage, de la pétrochimie et de la chimie. Elles sont devenues aujourd’hui des compétences clefs pour construire un avenir plus respectueux de l’environnement, le couplage entre étapes catalytiques et étapes de séparation permettant de développer des procédés innovants à moindre coût énergétique, avec de meilleurs rendements et tout en limitant les sous-produits. Elles ont également un fort impact sur notre vie quotidienne, puisque plus de 80 % des produits que nous utilisons ou consommons ont subi une ou plusieurs étape(s) de catalyse et/ou de séparation à un stade de leur fabrication.

Ces compétences sont regroupées à l’IFP au sein de la Direction Catalyse et Séparation et sont illustrées dans ce numéro d’OGST au travers d’articles traitant de catalyse homogène, de catalyse hétérogène et de problématiques de séparation sur membranes pour la production de carburants propres et d’intermédiaires pour la pétrochimie. Le dénominateur commun de ces articles est la compréhension des phénomènes à l’échelle moléculaire pour une meilleure optimisation et mise en oeuvre des agents catalytiques ou de séparation à l’échelle industrielle. Cette compréhension résulte de travaux de recherche collaboratifs associant d’autres directions de recherche de l’IFP pour leurs compétences en sciences analytiques, en génie des procédés ou en mathématiques appliquées, et des partenaires académiques français et étrangers. Les partenaires académiques impliqués dans ce numéro d’OGST, et que je remercie pour leur contribution, sont le Laboratoire de Chimie Analytique de l’Université de Liège, les Laboratoires de Chimie de la Matière Condensée et de Chimie Théorique de l’Université de Paris VI, le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique de l’Université de Poitiers, le Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l’Université de Mulhouse et l’Institut de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon (IRCELYON).

Le premier article (A. Forestière *et al.*, ce numéro, pp. 649-667) illustre l’impact de la catalyse homogène au travers de la réaction d’oligomérisation des oléfines, domaine dans lequel l’IFP a bâti une compétence importante qui s’est traduite par l’industrialisation de procédés. Cet exemple souligne, au travers de la compréhension et de la description des mécanismes réactionnels, la diversité de sélectivité qu’il est possible d’obtenir. Le contrôle de la sélectivité est un enjeu majeur pour une meilleure efficacité des procédés et une adéquation de la production avec les besoins du marché. Par la conception de nouveaux ligands associée au bon choix du métal de transition et de son mode d’activation, nous montrons qu’il est possible de créer des systèmes catalytiques “single site” (site unique) très sélectifs pour l’oligomérisation de l’éthylène.

Par ailleurs, afin d’améliorer la séparation et le recyclage du système catalytique et du solvant, les équipes IFP ont été pionnières, dès le début des années 90, dans le développement de la catalyse biphasique liquide-liquide dans les liquides ioniques non-aqueux. La séparation des produits et du solvant du catalyseur peut ainsi être réalisée par simple décantation, ce qui a permis de réduire les rejets tout en améliorant le rendement en produits désirés. Au-delà de cet avantage, ces milieux ioniques constituent une nouvelle classe de solvants réputés “verts”. Grâce à leurs propriétés solvatantes modulables, une nouvelle échelle d’acidité du proton a été mise en évidence et quantifiée (2^e article, L. Magna *et al.*, ce numéro, pp. 669-679).

La catalyse hétérogène est illustrée au travers d'articles concernant la synthèse de matériaux de type aluminosilicates amorphes, la catalyse métallique sur des catalyseurs à morphologie contrôlée, la description moléculaire des phases sulfures de métaux de transition pour la catalyse d'hydrotraitement et la catalyse bifonctionnelle à base de métal noble et de zéolithes.

Dans l'article de A. Chaumonnot *et al.*, ce numéro, pp. 681-696 (3^e article), de nouvelles familles de solides amorphes de type aluminosilicate, présentant une porosité uniforme et organisée ou bien hiérarchisée dans la gamme de la micro à la macroporosité, ont été synthétisées via un procédé prometteur : la technique aérosol. L'étendue de la teneur en élément aluminium incorporable et le contrôle de la texture/structure de ces solides conduisent à des propriétés d'acidité variables et souvent supérieures à celles de composés aluminosilicates amorphes plus traditionnels. Cette nouvelle génération de solides acides ouvre des perspectives prometteuses dans le développement de futurs catalyseurs bi-fonctionnels utilisés par exemple dans le domaine de l'hydrocraquage des distillats sous vide.

L'article de D. Pham Minh *et al.*, ce numéro, pp. 697-706 (4^e article) montre que la sélectivité des catalyseurs d'hydrogénation sélective est fortement dépendante de la nature des faces cristallographiques des particules de platine supportées, l'exposition d'une face catalytiquement intéressante pouvant être privilégiée par le contrôle de la morphologie de ces particules. Ces travaux ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de nouveaux catalyseurs d'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse.

Dans le domaine de la catalyse d'hydrotraitement par les sulfures de métaux de transition, des progrès significatifs ont été réalisés ces dernières années dans la description moléculaire des phases actives à base de sulfure de molybdène promues par du Co ou du Ni (phases mixtes de type "Co(Ni)MoS") et de leur impact en catalyse. Grâce à la modélisation moléculaire *ab initio* combinée à des techniques de caractérisation de surface (spectroscopie photoélectronique-X, microscopie électronique à transmission), les articles de E. Krebs *et al.*, ce numéro, pp. 707-718 (5^e article) et de K. Marchand *et al.*, ce numéro, pp. 719-730 (6^e article) mettent en lumière l'évolution de la morphologie de la phase active "Co(Ni)MoS" en fonction de la nature du promoteur (Co ou Ni) et des conditions sulfo-réductrices. Ces deux articles révèlent l'effet de l'évolution de cette morphologie sur la nature des sites actifs présents sur les bords des nanocristallites de Co(Ni)MoS et leur impact direct sur deux réactions catalytiques importantes : l'hydrodésulfuration sélective des composés thiophéniques et l'hydrogénation des aromatiques. Cette approche pluridisciplinaire fournit un guide rationnel pour le développement de catalyseurs "Co(Ni)MoS" plus actifs et plus sélectifs.

L'article de E. Guillon *et al.*, ce numéro, pp. 731-744 (7^e article) passe en revue les différentes démarches qui ont été entreprises dans le but d'améliorer la sélectivité des catalyseurs bifonctionnels à base de métal noble et de zéolithe dans le procédé d'isomérisation de la coupe C₈ aromatique. Ce procédé consiste à isomériser un mélange des trois xylènes et de l'éthylbenzène pour se rapprocher de l'équilibre thermodynamique. Il fait partie de la boucle aromatique qui comprend une colonne de distillation pour séparer l'ortho-xylène et les aromatiques contenant au moins 9 atomes de carbone du reste de la coupe aromatique, une unité de séparation du paraxylène et l'unité d'isomérisation de la coupe C₈ aromatique. La première étape de la recherche a démontré le fort impact de la structure zéolithique sur la sélectivité de la réaction d'isomérisation, et en particulier la spécificité de la zéolithe de structure EUO. L'étude de la mise en régime du catalyseur à base de zéolithe EUO a en effet permis de conclure que la zéolithe travaillait en bouche de pore après stabilisation, ce qui conduisait à une sélectivité particulièrement intéressante. L'influence de la localisation des sites acides, par l'utilisation de structurants organiques particuliers, a également été étudiée. Par ailleurs, la démarche a consisté à identifier les rôles respectifs des phases métalliques et acides dans les réactions de formation des paraffines, qui constituent une perte nette pour le procédé.

Enfin, le domaine de la séparation est illustré au travers d'articles mettant en œuvre la séparation sur membranes. Ces travaux ont conduit à des avancées notables dans les domaines aussi divers que la synthèse des membranes minérales, leur mise en œuvre, leur caractérisation ou encore la compréhension des phénomènes de transfert de matière. Nous proposons pour illustrer ces

avancées quatre articles qui abordent quelques points clefs de la mise au point des techniques de séparation membranaires.

L'article de L. Rouleau *et al.*, ce numéro, pp. 745-758 (8^e article) traite de la synthèse de membranes minérales. Ces membranes constituées de zéolithes supportées sur alumine constituent à proprement parler un objet qualifié de tamis moléculaire. Les performances de ces matériaux sont imposées par les phénomènes de transfert de matière dans les zéolithes, mais également par la sélectivité du tamisage. Il est par conséquent important, dès la synthèse, de maîtriser les paramètres qui contrôlent ces performances. Le travail réalisé propose des pistes pour l'optimisation des performances des membranes minérales en relation avec leurs applications (ici la séparation du CO₂ ou encore des paraffines en fonction de leur ramification).

L'article de A. Baudot *et al.*, ce numéro, pp. 759-771 (9^e article) est focalisé sur l'application des membranes minérales à la séparation des paraffines en fonction de leur degré de ramification. La récupération de paraffines branchées dans une boucle isomérisation/séparation permet de produire des carburants à haut indice d'octane. La caractérisation des membranes en conditions proches de leur utilisation permet d'obtenir les données nécessaires à la réalisation d'une étude technico-économique. Les résultats de cette étude permettent de fixer les objectifs à atteindre pour une membrane performante.

L'article de N. Laloué *et al.*, ce numéro, pp. 773-793 (10^e article) est consacré à une étude plus fondamentale des transferts de matière dans des milieux poreux que sont les zéolithes. Le transfert de matière dans ces milieux complexes est imposé par une coopération entre molécules lentes et rapides. L'approche retenue est une approche théorique de modèle de réseaux de pores traitée par Monte-Carlo Cinétique. La rationalisation du transfert de matière passe par une meilleure connaissance de ces effets coopératifs. Elle permet d'envisager à l'avenir de mieux choisir les topologies des réseaux poreux en fonction des séparations traitées.

Dans l'article de J. Marques *et al.*, ce numéro, pp. 795-806 (11^e article), l'apport des membranes polymères est discuté en tant que moyen de séparer des asphaltènes présents dans les résidus pétroliers, selon des critères de taille modulable pour les besoins de leur caractérisation ultérieure ou encore pour préparer des fractions d'asphaltènes en quantités suffisantes pour en déterminer la réactivité.

L'ensemble des compétences en Catalyse et Séparation acquises depuis plus de 30 ans au travers des problématiques issues du raffinage ou de la pétrochimie nous permettent de rester un acteur internationalement reconnu dans ces domaines. Ces compétences nous positionnent aujourd'hui pour contribuer activement au développement des procédés des nouvelles filières énergétiques pour le transport (biocarburants et carburants de synthèse) et de capture du CO₂ afin de respecter les engagements mondiaux de lutte contre l'effet de serre.

D. Guillaume

Directeur

Direction Catalyse et Séparation

IFP

Editorial

CATALYSTS AND ADSORBENTS: FROM MOLECULAR INSIGHT TO INDUSTRIAL OPTIMIZATION

“Catalysis” and “Separation” have always held a very important place in the world of refining, petrochemistry and chemistry. They have become key skills essential to build a future more respectful of the environment, relying on the coupling between catalytic steps and separation steps to develop more efficient, innovative processes at low energy costs, while limiting by-products. They also have a significant impact on our daily lives, since over 80% of the products we use or consume have undergone one or more of steps of catalysis and/or separation at some stage of their manufacture.

At IFP the relevant expertise is grouped in the Catalysis and Separation Division. It is illustrated in this issue of OGST through articles on homogeneous catalysis, heterogeneous catalysis and problems of separation by membranes for the production of clean fuels and petrochemical intermediates. The common denominator of these articles is an understanding of the phenomena at molecular scale for better optimization and implementation of catalytic or separation agents at industrial scale. This understanding stems from collaborative research studies associating other IFP research divisions for their expertise in analytical sciences, process engineering and applied mathematics, as well as French and foreign academic partners. I would like to thank the following academic partners for their contributions to this issue of OGST: the Laboratoire de Chimie Analytique at the University of Liège, the Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris and the Laboratoire de Chimie Théorique at the University of Paris VI, the Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique at the University of Poitiers, the Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée at the University of Mulhouse and the Institut de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon (IRCElyon).

The first article (A. Forestière *et al.*, this issue, pp. 649-667) illustrates the impact of homogeneous catalysis through the oligomerization of olefins, a field in which the extensive expertise acquired by IFP has led to the industrialization of processes. Through an understanding and description of the reaction mechanisms, this example emphasizes the diversity of selectivity that can be obtained. Controlling selectivity is a major challenge to improve process efficiency and match production with market requirements. Through the design of new ligands associated with the correct choice of transition metal and its activation mode, we demonstrate that highly selective single site catalytic systems can be created for the oligomerization of ethylene.

In addition, to improve separation and recycling of the catalytic system and the solvent, IFP teams have been pioneers since the early 1990’s in the development of two-phase liquid-liquid catalysis in non-aqueous ionic liquids. The products and solvent can therefore be separated from the catalyst by simple settling, thereby reducing waste while improving the yield in required products. In addition to this advantage, these ionic media represent a new class of “green” solvents. Due to their adaptable solvating properties, a new scale of proton acidity has been identified and quantified (2nd article, L. Magna *et al.*, this issue, pp. 669-679).

Heterogeneous catalysis is illustrated through articles on the synthesis of amorphous aluminosilicate type materials, metallic catalysis on catalysts with controlled morphology, the molecular description of transition metal sulphide phases for hydrotreatment catalysis and bifunctional catalysis based on a noble metal and zeolites.

In the article by A. Chaumonnot *et al.*, this issue, pp. 681-696 (3rd article), new families of aluminosilicate type amorphous solids, exhibiting uniform and organized or hierarchical porosity in the range from micro to macroporosity, have been synthesized using a promising process: the aerosol technique. The range of the content in elemental aluminium that can be incorporated and control of the texture/structure of these solids lead to a range of acidic properties often superior than those of more traditional amorphous aluminosilicate compounds. This new generation of

acid solids opens up promising perspectives in the development of future bifunctional catalysts used, for example, in the field of vacuum distillates hydrocracking.

The article by D. Pham Minh *et al.*, this issue, pp. 697-706 (4th article) demonstrates that the selectivity of selective hydrogenation catalysts is highly dependent on the nature of the crystallographic faces of the supported platinum particles, it being possible to privilege exposure of a catalytically interesting face by controlling the morphology of these particles. These studies open up promising perspectives in the development of new catalysts for selective hydrogenation of pyrolysis gasolines.

In the field of hydrotreatment catalysis by transition metal sulfides, significant progress has been made over the last few years in the atomic scale description of the molybdenum sulfide based active phase promoted by Co or Ni, the so called “Co(Ni)MoS” phase, and its impact on catalysis. Thanks to *ab initio* molecular modelling combined with cutting edge characterization techniques (X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy), the articles by E. Krebs *et al.*, this issue, pp. 707-718 (5th article) and K. Marchand *et al.*, this issue, pp. 719-730 (6th article) highlight the key insights on the evolution of the Co(Ni)MoS active phase morphology as a function of the nature of the promoter (Co or Ni) and sulfo-reductive reaction conditions. Moreover, these two articles show the effect of this morphology evolution on the nature of active sites present at the edges of the Co(Ni)MoS nano-crystallites and their direct impact on two important catalytic reactions: the selective hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of aromatics. This multidisciplinary approach provides a rational guidelines for the further development of more active and more selective “Co(Ni)MoS” catalysts.

The article by E. Guillon *et al.*, this issue, pp. 731-744 (7th article) reviews the various methods adopted to improve the selectivity of bifunctional catalysts based on noble metal and zeolite in the aromatic C₈ cut isomerization process, which consists in isomerizing a mixture of the three xylenes and ethylbenzene to approach thermodynamic equilibrium. This process is part of the aromatic loop which includes a distillation column to separate *ortho*-xylene and the aromatics containing at least 9 carbon atoms from the rest of the aromatic cut, a *para*-xylene separation unit and the aromatic C₈ cut isomerization unit. The first step of the study demonstrated the significant impact of the zeolitic structure on selectivity of the isomerization reaction and in particular the specificity of the EUO zeolite structure. Study of the start-up phase of the EUO zeolite-based catalyst demonstrated pore mouth activity of the zeolite, leading to a very interesting selectivity, after stabilization. The effect of varying the locations of the acid sites, through the use of special organic structurants, was also studied. In addition, the work aimed at identifying the respective roles of the metallic and acid phases in the paraffin-formation reactions, which represent a net loss for the process.

Lastly, the field of separation is illustrated through articles implementing separation by membranes. These studies resulted in significant progress in fields as varied as synthesis of mineral membranes, their implementation and characterization, as well the understanding of mass transfer phenomena. To illustrate these breakthroughs, we propose four articles which cover some of the key aspects in the development of membrane separation techniques.

The article by L. Rouleau *et al.*, this issue, pp. 745-758 (8th article) deals with the synthesis of mineral membranes. These alumina-supported zeolite membranes form, strictly speaking, an object known as a molecular sieve. The performance of these materials is imposed by mass transfer phenomena in zeolites, but also by the sieving selectivity. It is therefore extremely important to control the parameters governing this performance, starting from the synthesis stage. The study conducted proposes avenues to optimize the performance of mineral membranes with respect to their applications (in this case separation of CO₂ or possibly paraffins according to their degree of branching).

The article by A. Baudot *et al.*, this issue, pp. 759-771 (9th article) focuses on application of mineral membranes to separation of paraffins according to their degree of branching. Recovery of branched paraffins in an isomerization/separation loop can be used to produce high octane fuels. The membranes are characterized under conditions similar to their use to obtain the data required

to conduct a technico-economic study. The results of this study are used to set the objectives expected of a high-performance membrane.

The article by N. Laloué *et al.*, this issue, pp. 773-793 (10th article) is dedicated to a more fundamental study of mass transfer in porous media such as zeolites. Mass transfer in these complex media is imposed by cooperation between slow and fast molecules. A theoretical pore network model approach is chosen, using the Kinetic Monte-Carlo method. Rationalization of the mass transfer involves a better understanding of these cooperative effects. In the future, this should allow optimization of the choice of porous network topologies according to the separations involved.

In the article by J. Marques *et al.*, this issue, pp. 795-806 (11th article), the contribution of polymer membranes is discussed as a means of separating the asphaltenes present in petroleum residues according to a size criteria chosen to facilitate subsequent characterization or in order to prepare sufficient quantities of asphaltene fractions to determine their reactivity.

Backed by the Catalysis and Separation expertise acquired during more than 30 years research in refining and petrochemistry, IFP remains an internationally recognized player in these fields. Thanks to this expertise, we are now in a position to actively contribute to the development of new energy technologies for transport (biofuels and synfuels) and CO₂ capture to respect the global greenhouse gas emission commitments.

D. Guillaume
Director
Catalysis and Separation Division
IFP