

## La valorisation de la biomasse par métathèse des oléfines

### Un véritable enjeu pour demain

**Résumé** Produire des intermédiaires de synthèse biosourcés d'intérêt industriel à partir de matières premières renouvelables représente l'un des enjeux majeurs du XXI<sup>e</sup> siècle avec la raréfaction programmée des ressources fossiles. Dans ce contexte, la métathèse des oléfines offre des atouts non négligeables pour répondre à cette problématique sociétale en permettant de convertir efficacement des oléfines issues du monde végétal en molécules d'intérêt, tout en garantissant une empreinte carbone des plus faibles. À titre d'illustration, deux procédés de métathèse impliquant des catalyseurs à base de ruthénium innovants sont présentés dans cet article : la transformation d'oléfinnes alpha-terminales issues de coupes légères de Fischer-Tropsch (dont le gaz de synthèse provient de résidus forestiers) en oléfines internes de plus hauts poids moléculaires, précurseurs de plastifiants, et la transformation d'esters gras insaturés non raffinés issus d'huiles de tournesol à haute teneur en oléique (VHOSO) en diesters et hydrocarbures insaturés, précurseurs de polymères et de lubrifiants de haute technicité.

**Mots-clés** **Métathèse, oléfines, ruthénium, biomasse, Fischer-Tropsch, oléochimie.**

**Abstract** **The biomass valorization by olefin metathesis: a real challenge for tomorrow**

With the ineluctable rarefaction of fossil resources, the production of biosourced synthetic building-blocks from renewable raw materials has become one of the major challenges of the 21<sup>st</sup> century. To this concern, the olefin metathesis offers promising alternatives allowing to convert with efficiency olefins from vegetables into molecules of interest, while guaranteeing a low carbon footprint. To illustrate this, two metathesis processes involving innovative ruthenium-based catalysts are presented: the economically sustainable transformation of alpha-terminal olefins from a Fischer-Tropsch feed derived from biomass (wood wastes) into highly desirable internal olefins, precursors of biosourced plasticizers, and the pilot-scale transformation of non-refined unsaturated fatty esters from very high oleic sunflower oils (VHOSO) into corresponding unsaturated diesters and hydrocarbons, precursors of polymers and lubricants.

**Keywords** **Metathesis, olefins, ruthenium, biomass, Fischer-Tropsch, oleochemistry.**

### La raréfaction programmée des ressources fossiles

Découverte dans les années 1950, la métathèse d'oléfinnes ne cesse de nous surprendre de par les possibilités synthétiques qu'elle offre aux chimistes de synthèse [1]. Depuis les premières applications industrielles en pétrochimie impliquant des hydrocarbures insaturés légers et des catalyseurs hétérogènes à base de tungstène ou molybdène pour produire des intermédiaires de base pour la chimie (« Shell higher olefin process » (SHOP), voir *encadré 1*) [2], cette grande réaction de la catalyse organométallique n'a cessé d'évoluer pour devenir dès les années 2000 un outil de synthèse incontournable dans des domaines d'applications aussi variés que les matériaux, la pharmacie, l'oléochimie, l'agrochimie ou encore la parfumerie. Comme le soulignait Istvan E. Marko, la métathèse des alcènes et des alcynes a même modifié notre manière de construire les molécules, notamment en chimie fine, conduisant à une simplification drastique des voies de synthèse de nombreuses molécules, synonyme de gain de production [3]. Cet avènement est le fruit d'une recherche intensive impliquant de nombreux groupes de recherche de par le monde, associés à des scientifiques de renom tels que Natta, Banks, Bailey, Calderon, Casey, Osborn, Mortreux, Basset, Petit, mais surtout Chauvin, Grubbs et Schrock, ces derniers ayant été couronnés par le prix Nobel de chimie en 2005 [1c]. Depuis l'isolement des premiers complexes alkylidènes stables à base de tantale, molybdène ou tungstène par Schrock dans les années 1980, les catalyseurs de métathèse n'ont cessé d'évoluer structurellement, avec une forte progression dans les

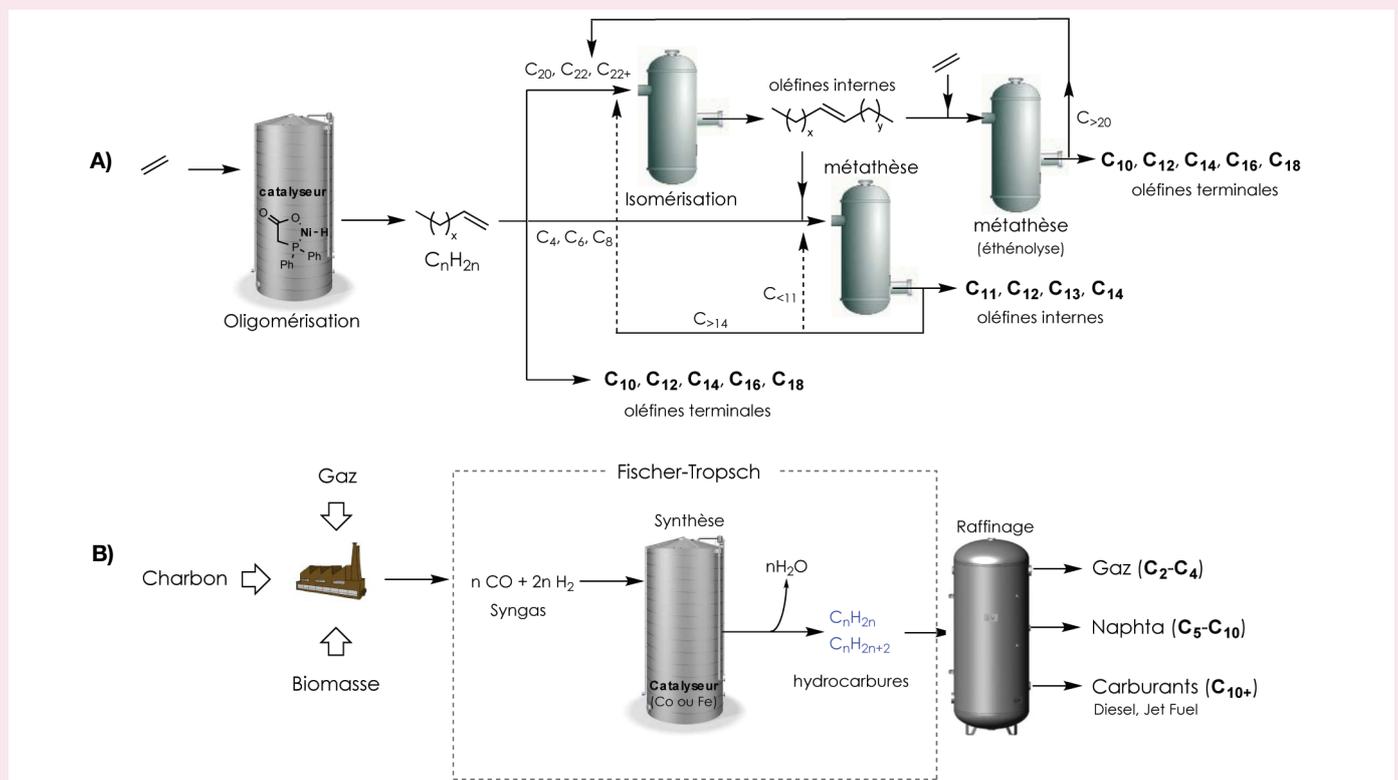
années 1990 suite au développement des premiers catalyseurs de Grubbs à base de ruthénium, stables à l'air et tolérants vis-à-vis de nombreuses fonctions organiques. L'apparition des ligands diaminocarbéniques ancillaires stables et isolables (SIMes, IMes, SIPr) a grandement contribué à améliorer la stabilité et l'activité des complexes de type Grubbs, suite aux travaux de Hermann, Grubbs et Nolan.

Un autre fait marquant dans l'amélioration structurale des complexes résulte sans nul doute de la découverte des carbènes réactifs de type styrényl-éther par Hoveyda en 1998, offrant une stabilité accrue des précatalyseurs avec un effet réservoir propice à de très faibles charges catalytiques. Par la suite, de nombreux groupes de recherche, parmi lesquels ceux de Blechert, Grela, Fürstner ou encore Plénio, ont apporté leur contribution à l'édifice, en améliorant la réactivité des complexes au ruthénium. Ainsi, pléthore de complexes ont été développés, repoussant sans cesse les limites des champs d'application de la métathèse. Nombre de ces précatalyseurs sont devenus commerciaux, et quelques-uns sont même disponibles à l'échelle du kilogramme chez Materia, Umicore ou Evonik (*figure 1* p. 20) pour des applications à visées industrielles, notamment dans la production d'ingrédients pharmaceutiques actifs (API) tels que les antiviraux de l'hépatite C (*ciluprévir*, *siméprévir*, *paritaprévir*, *vaniprévir*) ou encore des inhibiteurs de kinase (*pacritinib*) ou de cathepsine K (*relacatib*) (*figure 2* p. 20) [4]. Commercialisé depuis 2014 par Janssen Pharmaceutica, le siméprévir représente ainsi le premier API produit industriellement par voie métathèse, démontrant ainsi la viabilité économique de cette transformation de la catalyse homogène.

## Les procédés SHOP et Fisher-Tropsch

Le procédé SHOP (« Shell higher olefin process ») consiste en l'oligomérisation de l'éthylène pour former des oléfines linaires terminales et internes, intermédiaires hydrocarbonés intervenant dans de nombreuses applications industrielles, et notamment dans le domaine des détergents synthétiques (surfactants), des plastifiants et des lubrifiants (additifs d'huiles de graissage) [28]. Découvert en 1968 par la Shell Development Company, ce procédé catalytique est encore utilisé de nos jours avec une capacité de plus d'un million de tonnes par an. Historiquement, il a été développé dans un contexte où une alternative aux détergents à chaînes grasses ramifiées était requise pour des raisons écologiques.

Le procédé Fischer-Tropsch (FT), découvert par les scientifiques éponymes en 1923, est un procédé catalytique à base de complexes de fer ou de cobalt permettant de produire des hydrocarbures liquides à partir de monoxyde de carbone et de dihydrogène [6, 11]. Le mélange monoxyde de carbone et dihydrogène, autrement appelé gaz de synthèse (syngas), est essentiellement produit par gazéification du charbon. De nos jours, la production de carburants et de produits chimiques est essentiellement basée sur le pétrole. Les réserves de charbon étant plus importantes que les réserves en pétrole, la synthèse FT constitue une alternative de premier ordre pour produire des hydrocarbures de synthèse à usage industriel. Ce procédé a connu son âge d'or durant la Seconde Guerre mondiale, afin de pallier le manque de pétrole de l'Allemagne qui en produisit jusqu'à 660 000 tonnes par an. Il est rapidement tombé en désuétude après 1945 en raison du prix relativement bas du baril de pétrole, excepté en Afrique du Sud suite à l'isolement du pays dans les années 1950 en lien avec sa politique de l'apartheid. Un regain d'intérêt pour cette technologie s'est opéré dans les années 1970 suite à la crise pétrolière. Afin de réduire leur dépendance au pétrole, de nombreux pays développés se sont fortement investis dans la synthèse FT, en essayant notamment d'améliorer le procédé afin de le rendre plus compétitif. Ces investissements ont été quasiment interrompus au début des années 1980 suite à la forte réduction du prix du pétrole. En 1990, avec la possibilité de convertir les réserves considérables de gaz naturel en hydrocarbures liquides d'excellente qualité, le procédé FT a de nouveau suscité un intérêt prononcé des principaux acteurs du marché. Ce concept, nommé GtL (« gaz to liquid »), a pris de l'ampleur dans les années 2000 avec plusieurs unités de production, et s'est ensuite étendu à une autre source de matière première d'importance, la biomasse (BTL : « biomass to liquid »), avec notamment la valorisation des déchets issus des végétaux [11b-c].



A) Procédé SHOP transformant l'éthylène en oléfines linaires de hauts poids moléculaires et B) procédé Fischer-Tropsch transformant le syngas en hydrocarbures saturés et insaturés.

Si l'industrie pharmaceutique a d'ores et déjà intégré la métathèse dans ses procédés de fabrication, il n'en reste pas moins que cette technologie tarde à se développer dans d'autres domaines, et notamment dans la production de synthons biosourcés. La transformation de la biomasse par catalyse chimique constitue *de facto* une alternative prometteuse aux dérivés synthétiques pétroliers. Si le règne végétal représente une source oléfinique très riche, avec notamment les dérivés terpéniques ou encore les triglycérides présents dans les huiles végétales [5], le procédé Fischer-Tropsch utilisant un gaz synthétique issu des déchets de la biomasse constitue également une source appréciable d'oléfines (voir encadré 1) [6]. Ainsi, la métathèse des oléfines représente un outil

catalytique de choix pour répondre à la pénurie programmée des intermédiaires de synthèse pétrosourcés [7]. Elle permettrait notamment de convertir efficacement les oléfines biosourcées en molécules d'intérêt industriel telles que des surfactants, lubrifiants, plastifiants, fragrances, ou bien encore des monomères pour la fabrication de matériaux (figure 3 p. 20) [4, 7].

Si l'outil métathèse apparaît attrayant pour la valorisation des ressources végétales, son coût d'utilisation doit être fortement compétitif en raison du prix relativement faible des produits ciblés. Cette technologie doit donc impliquer des catalyseurs peu onéreux et démontrant une excellente efficacité à des charges catalytiques en deçà de 0,005 mol%

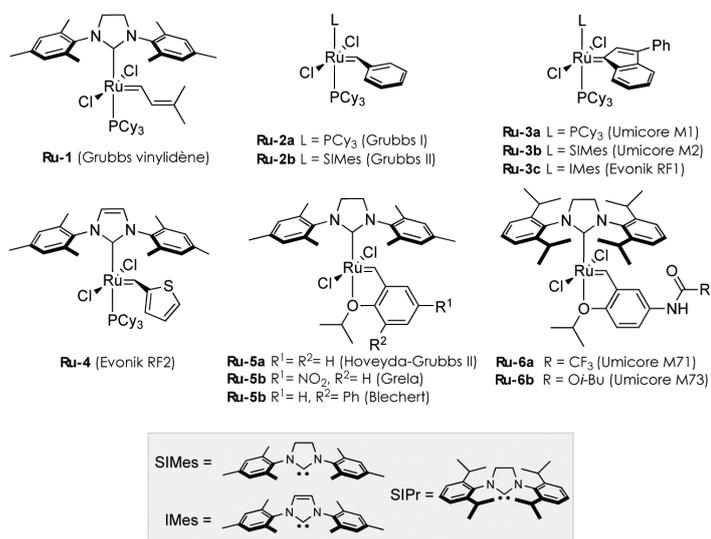


Figure 1 - Exemples de catalyseurs au ruthénium commerciaux (disponibles au kg), fréquemment employés en métathèse des oléfines.

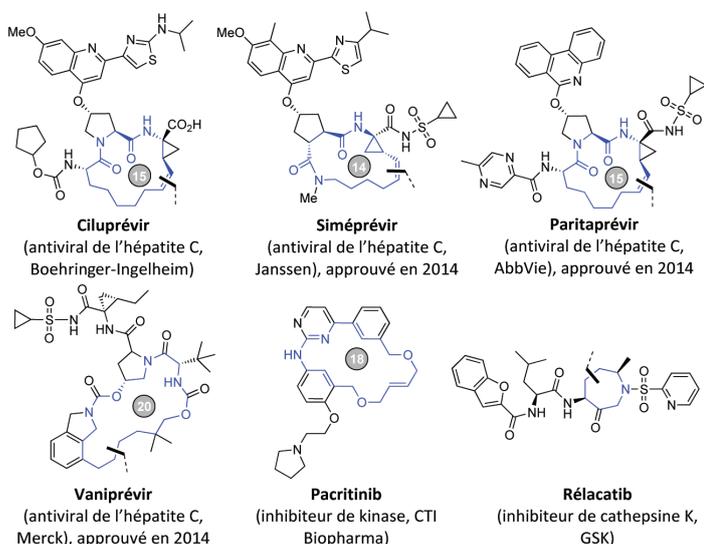


Figure 2 - Exemples d'ingrédients pharmaceutiques actifs (API) produits à l'échelle multi-kg par métathèse des oléfines par fermeture de cycle (RCM).

(50 ppm), capables d'atteindre des « turn-over number » (TON) en adéquation avec les coûts de production imposés par le marché. Bien que certains d'entre eux soient déjà disponibles à l'échelle multi-kg, le prix des catalyseurs de métathèse est sans nul doute l'un des talons d'Achille de cette méthodologie de synthèse. Certes la fluctuation des prix des métaux de transition comme le ruthénium est à prendre en considération, mais le coût des ligands autour du métal est tout aussi primordial. Ainsi des catalyseurs possédant des ligands difficiles d'accès sont à proscrire.

La robustesse des complexes vis-à-vis des impuretés des matières premières, surtout lorsque celles-ci sont d'origine végétale, est également un critère de sélection, car en lien direct avec la productivité du catalyseur. La sélectivité des espèces catalytiques est également à prendre en compte, c'est-à-dire la capacité de l'alkylidène métallique à ne former que le produit de métathèse ciblé, et non les dimères, oligomères, ou bien encore les isomères de position résultant d'une isomérisation de la double liaison (voir figure 5 p. 22).

Faible prix, robustesse et sélectivité des catalyseurs de métathèse sont donc les critères prérequis pour transformer de manière éco-efficace les oléfines issues des matières renouvelables en molécules d'intérêt à l'échelle industrielle. Et telle

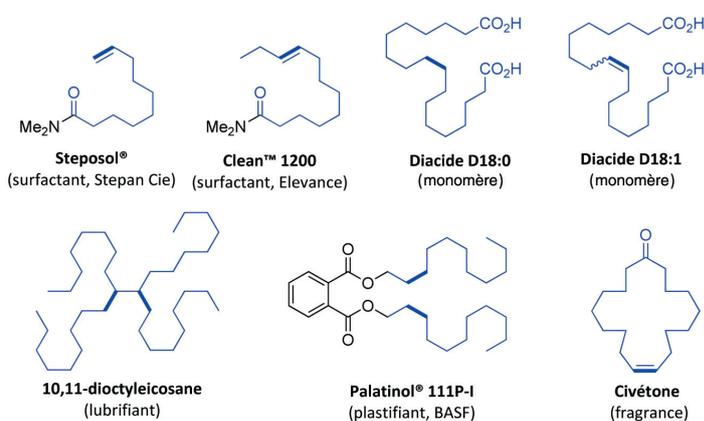


Figure 3 - Exemples de molécules d'intérêt dont au moins une étape de synthèse est accessible par transformation de la biomasse via la métathèse des oléfines (en gras : liaison formée par métathèse ; en bleu : les chaînes carbonées issues de la biomasse).

une chimère, cette association relève le plus souvent de l'illusion. Malgré les nombreux brevets de procédés déposés au cours de la dernière décennie par les acteurs du marché tels que Elevance (Wilmar/Cargill), IFPEN, Croda, Versalis ou Arkema, pour n'en citer que quelques-uns, le bilan reste assez mitigé et à notre connaissance, il n'existe à ce jour qu'un nombre très restreint d'unités de production opérationnelles à l'échelle industrielle de valorisation de la biomasse par métathèse [4, 7a, c].

La mise au point de procédés de métathèse éco-efficaces dédiés à la valorisation de la biomasse reste donc d'actualité et constitue un réel enjeu économique mais aussi technologique pour l'industrie chimique de demain. C'est dans ce contexte que notre équipe de recherche [8], en partenariat avec des industriels et EPIC\* (IFPEN, Oleon, ITERG, Demeta), a développé deux procédés de métathèse éco-efficaces mettant en jeu des catalyseurs au ruthénium innovants : le premier concerne la transformation d'oléfines alpha-terminales issues de coupes légères de Fischer-Tropsch dérivées des résidus forestiers en oléfines internes de plus hauts poids moléculaires, précurseurs de plastifiants ou lubrifiants [9], et le second est dédié à la transformation d'esters gras insaturés non raffinés issus d'huiles de tournesol à haute teneur en oléique (VHOSO) en diesters et hydrocarbures insaturés, précurseurs de polyesters, polyamides et de lubrifiants de hautes techniques [10].

## La valorisation de la biomasse : un retour vers le futur ?

Afin de réduire la dépendance au pétrole des secteurs de la pétrochimie et du transport et de limiter les émissions de gaz à effet de serre, l'IFPEN s'est investi depuis une décennie dans un programme de recherche intensif sur les biocarburants et les intermédiaires chimiques via la transformation de la biomasse. Dans ce contexte, l'IFPEN a porté son attention sur la filière BtL (« biomass to liquid ») dédiée à la production de biodiesel et de biokérosène à partir des résidus agricoles et forestiers [6] en faisant appel à un procédé thermique de gazéification [11]. Le gaz de synthèse (ou syngas) ainsi produit est alors converti, après purification, en hydrocarbures liquides grâce au procédé catalytique de Fischer-Tropsch (FT, voir encadré 1). Ainsi 65 % d'hydrocarbures lourds (> C10) sont produits et utilisés en tant que biocarburants de type diesel ou kérosène (figure 4) [12]. La technologie BtL Fischer-Tropsch peut produire une coupe légère d'hydrocarbures (coupe naphta

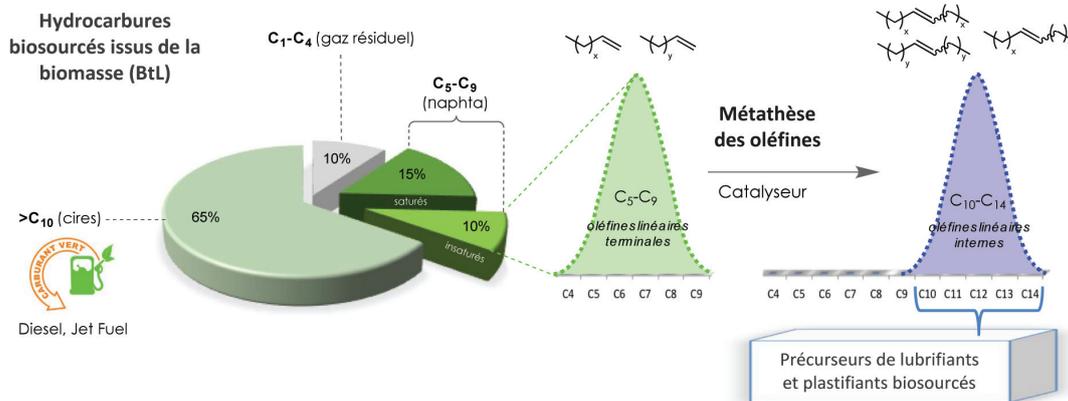


Figure 4 - Valorisation des oléfines légères (d'une coupe naphtha) de Fischer-Tropsch de la biomasse par métathèse des oléfines : un enjeu économique.

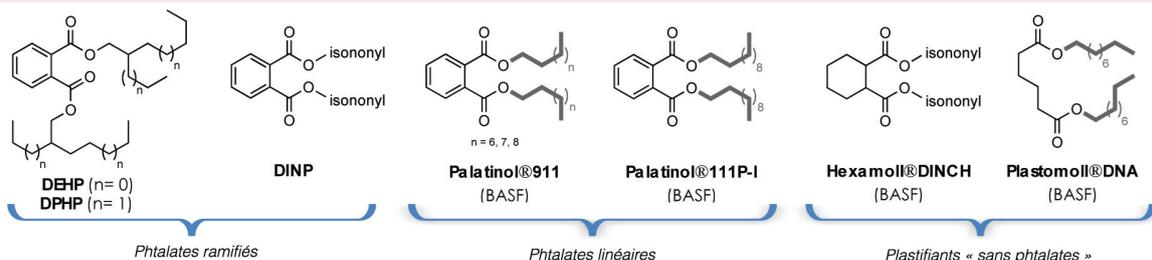
comportant des hydrocarbures saturés et insaturés ayant de cinq à neuf atomes de carbone, notés C5-C9) de plus faible valeur marchande et dont la valorisation offrirait une meilleure rentabilité du procédé global. C'est dans ce contexte que la métathèse des oléfines pourrait s'avérer intéressante en

permettant de convertir les oléfines de cette coupe d'hydrocarbures légers en oléfines linéaires internes de plus hauts poids moléculaires (C10-C14), intermédiaires clés intervenant dans la fabrication de plastifiants (voir encadré 2), de détergents ou encore de lubrifiants. Les co-produits du procédé BtL

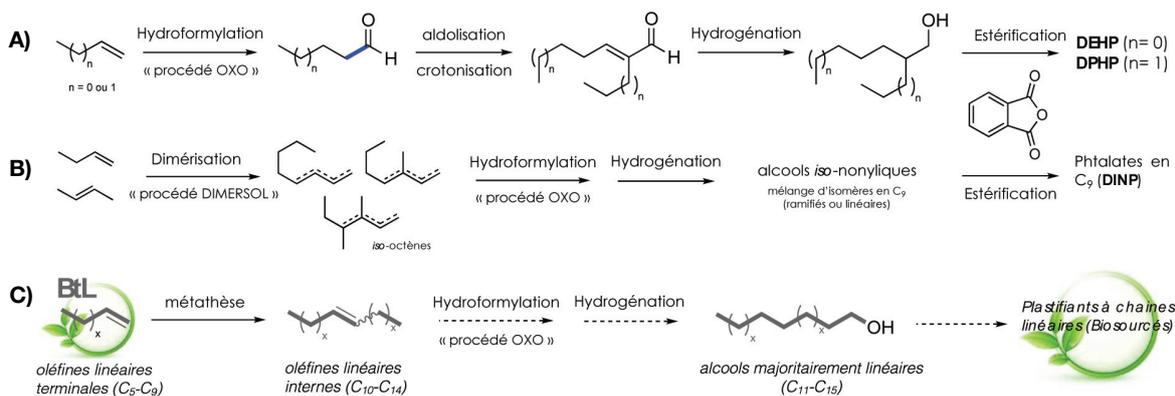
## Encadré 2

### Vers des plastifiants biosourcés

Les phtalates, dont la consommation annuelle mondiale avoisine les trois millions de tonnes, sont des molécules de synthèse indispensables intervenant dans la fabrication d'objets en plastique ou servant d'ingrédients en cosmétique. De par la flexibilité exceptionnelle (souplesse, élasticité, extensibilité) qu'ils confèrent aux plastiques, facilitant ainsi leur mise en forme, ces plastifiants sont devenus incontournables, notamment dans le domaine des PVC. Les phtalates sont donc présents dans la plupart des articles en PVC allant des matériaux de construction aux matériels à usage médical ou bien encore aux emballages alimentaires, articles de puériculture et jouets. Depuis une décennie, ces molécules sont dans le collimateur de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) (voir [29]). La problématique réside dans le fait que les phtalates ne sont pas liés de manière covalente au polymère (ils peuvent donc se dégager des objets et se retrouver en contact avec l'homme) et que certains d'entre eux ont été classifiés comme substances cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR). Parmi eux figurent les phtalates à chaîne latérale ramifiée tels que le DEHP, le DPHP ou le DINP. Le plus utilisé d'entre eux, le DEHP, a été proscrit en cosmétique et dans les objets à contact alimentaire, du fait de sa forte toxicité avérée. Ainsi, des plastifiants « non phtaliques » ont également été mis sur le marché tels que le DINCH ou encore le DNA, un diester adipique. Cependant, ces plastifiants de substitution présentent certains désavantages comme d'être trop onéreux, de devoir être introduits en quantité plus importante pour obtenir la flexibilité recherchée, d'être moins généralistes, et donc de ne correspondre qu'à des usages plus spécifiques, d'avoir un effet néfaste sur la stabilité du PVC. Devant l'engouement pour les alcools linéaires à hauts poids moléculaires, la transformation par métathèse (voie C) de la coupe légère FT de la biomasse issue des résidus forestiers constituerait une alternative biosourcée prometteuse pour produire les plastifiants de substitution de demain.



DEHP = Di-[2-éthylhexyl]phtalate; DPHP = Di-[2-propylheptyl]phtalate; DINP = Di-[isononyl]phtalate; isononyl = mélange d'isomères en C<sub>9</sub>; DINCH = Di-[isononyl]Cyclohexane-dicarboxylate; DNA = Di-nonyl-adipate



Principaux phtalates utilisés comme plastifiants et leurs procédés de synthèse (A-B). Valorisation des oléfines linéaires terminales issues de la biomasse (BtL) : vers des plastifiants biosourcés (C).

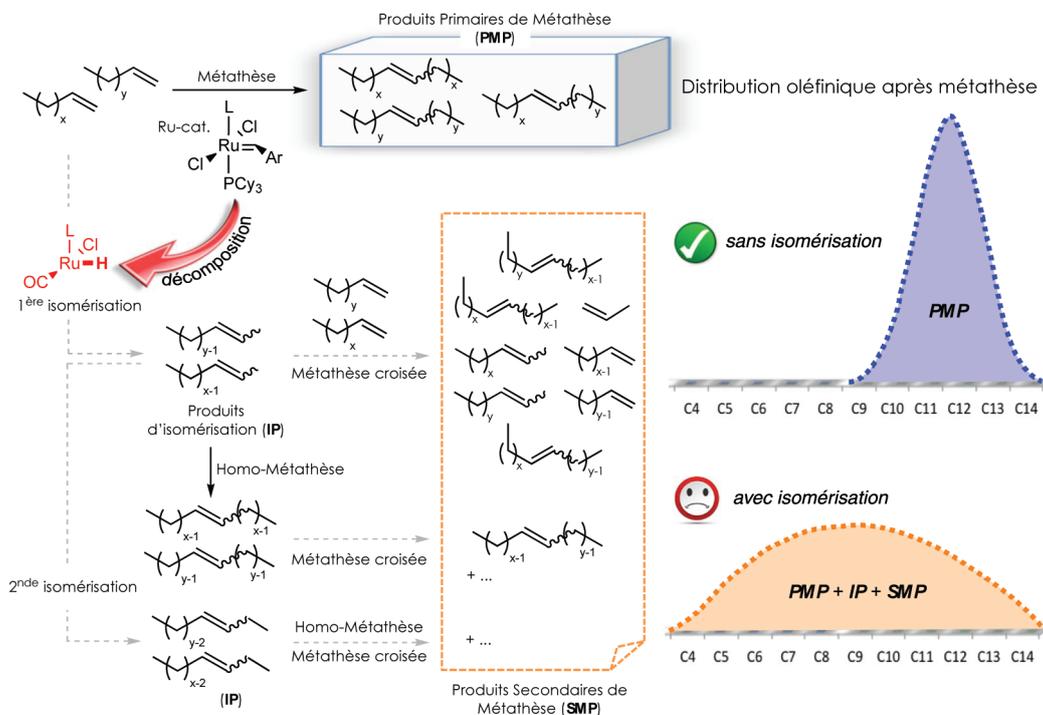


Figure 5 - Décomposition des catalyseurs de ruthénium en hydrures métalliques : le talon d'Achille des alkylidènes de ruthénium.

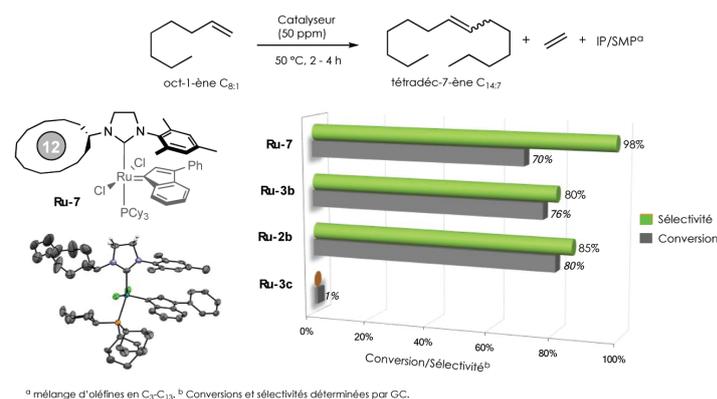
pourraient être ainsi valorisés en tant qu'intermédiaires biosourcés de base pour la production des bioplastifiants, biodétergents ou biolubrifiants de demain.

Cependant, la métathèse des oléfines terminales, d'apparence si simple, soulève d'importants verrous technologiques lorsque des complexes alkylidènes de ruthénium sont mis en jeu. En premier lieu, ces derniers, par manque de robustesse ou de stabilité, sont fortement propices à générer rapidement des hydrures de ruthénium très actifs en isomérisation, même à l'état de trace [13]. Ainsi, suite à la migration de la double liaison, de nouvelles oléfines internes sont produites dans le milieu réactionnel et réagissent en formant des produits secondaires de métathèse (SMP) non souhaités. Comme schématisé dans la figure 5, si l'on considère un mélange d'oléfines terminales telles que celles de la coupe légère FT décrite précédemment, le procédé de métathèse conduirait *de facto* à une redistribution oléfinique aléatoire. Il en résulterait un mélange inextricable de produits primaires de métathèse (PMP) désirés, de produits d'isomérisation (IP) et de SMP, rendant le procédé inexploitable.

Si le recours à des additifs tels que les dérivés de la benzoquinone a montré une certaine efficacité pour piéger les hydrures de ruthénium présents dans le milieu réactionnel [14], sans pour autant annihiler totalement le phénomène, ils représentent un surcoût non négligeable qui n'est pas en adéquation avec le procédé éco-efficace ciblé. En second lieu, les catalyseurs existants, en plus de leur manque de sélectivité, souffrent également d'un certain manque de réactivité, ce qui se traduit par de fortes charges catalytiques [15]. La viabilité économique du procédé catalytique est alors remise en cause, le coût du catalyseur étant généralement trop élevé par rapport à la faible valeur ajoutée des produits ciblés. Idéalement, la transformation des coupes FT doit s'effectuer à des charges catalytiques inférieures à 50 ppm et donc employer des catalyseurs peu onéreux, sélectifs et des plus robustes, sans recourir à des additifs. C'est dans cet objectif que notre équipe, en collaboration avec l'IFPEN, a travaillé à l'élaboration d'un procédé écocompatibles pour transformer les coupes légères

(C4-C8) FT dérivées des résidus forestiers en oléfines internes de plus hauts poids moléculaires (C9-C14) [9].

L'étude a démarré avec le criblage de divers catalyseurs, dont certains disponibles commercialement (figure 1 p. 20), dans une réaction modèle d'homo-métathèse mettant en jeu l'oct-1-ène, sans solvant, avec une charge catalytique de 0,005 mol% (50 ppm, exprimée en mole de Ru par mole d'oct-1-ène). Parmi les complexes étudiés (plus d'une cinquantaine, développés dans le cadre du programme européen EUMET du FP7) [16a], le complexe de ruthénium Ru-7, développé dans les laboratoires de Rennes, a attiré notre attention [16b]. En effet, ce dernier a permis de transformer l'oct-1-ène en tétradéc-7-ène, avec non seulement une conversion de 70 %, mais aussi une très haute sélectivité (98 %) puisque moins de 2 % de produit d'isomérisation ou de produits secondaires de métathèse sont détectés dans le milieu réactionnel. En revanche, les catalyseurs commerciaux usuels (Ru-2b et Ru-3a) affichent des taux de produits non désirés atteignant les 15-20 % (figure 6). Par ailleurs, les coupes FT issues de la biomasse sont essentiellement composées d'hydrocarbures saturés mais contiennent également des impuretés alcooliques à hauteur de quelques %. Il était important de démontrer la robustesse du nouveau catalyseur dans ces conditions. De manière



<sup>a</sup> mélange d'oléfines en C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>; <sup>b</sup> Conversions et sélectivités déterminées par GC.

Figure 6 - Homo-métathèse du oct-1-ène (réaction modèle) : criblage des catalyseurs.

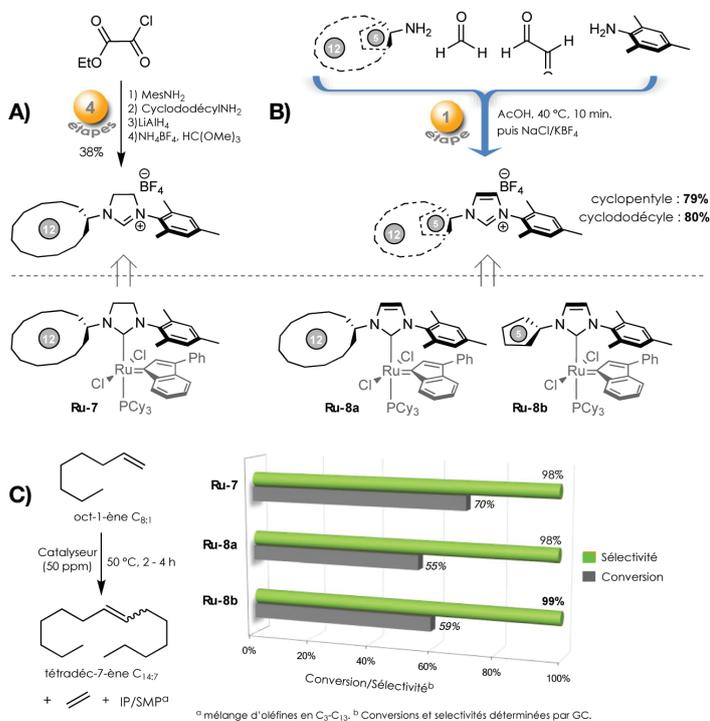


Figure 7 - A) Synthèse multi-étape des sels d'imidazolium dissymétriques, précurseurs de ligands NHC saturés. B) Synthèse multi-composant d'imidazolium dissymétriques (à bas coût de production), précurseurs de ligands NHC insaturés. C) Évaluation en homo-métathèse du oct-1-ène des complexes de métathèse associés.

remarquable, la sélectivité fut également maintenue en condition diluée (60 % vol. d'octane) et n'a été que très légèrement altérée en présence de 10 % d'un alcool aliphatique (95 % vs. 98 %).

La raison d'une telle différence de sélectivité s'explique par la présence d'un ligand carbénique N-hétérocyclique (ou NHC) portant un motif cycloalcane. Cependant, cette modification structurale au niveau du catalyseur occasionne un surcoût, et non des moindres. En effet, apporter de la dissymétrie au niveau des ligands NHC implique une voie de synthèse souvent fastidieuse des sels d'imidazolium précurseurs. Ainsi, quatre étapes sont requises pour synthétiser le sel tétrafluoroborate d'imidazolium portant des substituants cyclododécyle et mésityle au niveau des atomes d'azote de l'azolium, avec un rendement global de seulement 38 % (figure 7A) [16b]. À titre de comparaison, trois étapes de synthèse sont

nécessaires à partir du glyoxal pour obtenir le sel d'imidazolium symétrique (90 % de rendement) précurseur du ligand SIMes utilisé dans bon nombre de complexes commerciaux (figure 1) [17]. Cette différence implique donc un surcoût de production significatif au niveau du complexe Ru-7, qui est *de facto* à proscrire pour le procédé éco-efficace ciblé.

Il a donc fallu revoir notre stratégie de synthèse des NHC dissymétriques et se tourner logiquement vers leurs homologues insaturés, l'accès aux sels d'imidazolium précurseurs étant reconnue pour être plus compétitive. En effet, les NHC insaturés (comme par exemple IMes) sont aisément accessibles en une seule étape par la méthode d'Arduengo, en faisant simplement réagir une aniline avec du paraformaldéhyde et du glyoxal en milieu acide aqueux [18a]. Malheureusement, lorsque deux amines aliphatiques sont mises en jeu, le sel dissymétrique attendu est formé en mélange avec les deux sels symétriques dans des proportions statistiques [18b]. De manière inattendue, en mélangeant cette fois-ci la mésitylamine et la dodécylamine, une excellente sélectivité en faveur du sel d'imidazolium dissymétrique est observée (> 95 %) conduisant à un rendement isolé de 80 % (figure 7B) [19]. Cette réaction multi-composant hautement sélective a été étendue à la synthèse de divers sels dissymétriques (une trentaine), tous isolés avec de très bons rendements, garantissant un accès peu coûteux à de nouveaux précurseurs de ligands NHC insaturés dissymétriques originaux.

Ayant une voie d'accès fortement compétitive par rapport aux NHC symétriques, les complexes Ru-8a et Ru-8b, portant respectivement un fragment cyclododécyle et cyclopentyle, ont été synthétisés puis évalués en homo-métathèse du 1-octène (figure 7C). Si la sélectivité de la réaction de métathèse est conservée comme attendue, une légère altération de la conversion est également observée (59 % vs. 70 %) ; résultat pas si surprenant puisque les complexes alkylidènes à NHC insaturés sont généralement moins productifs que leurs homologues à NHC saturés. Fort de ce résultat, le nouveau complexe Ru-8b a été sélectionné pour transformer une coupe légère FT en C4-C8 et composée de 37 % en poids d'oléfines, comprenant essentiellement des oléfines linéaires terminales en C6 et C7. Avec une charge catalytique de 50 ppm, le nouveau catalyseur a tenu ses promesses avec une conversion de 70 % et une sélectivité sans précédent de 98 % en produits primaires, mais surtout une distribution oléfinique qui n'évolue pas dans le temps (figure 8). Les oléfines internes

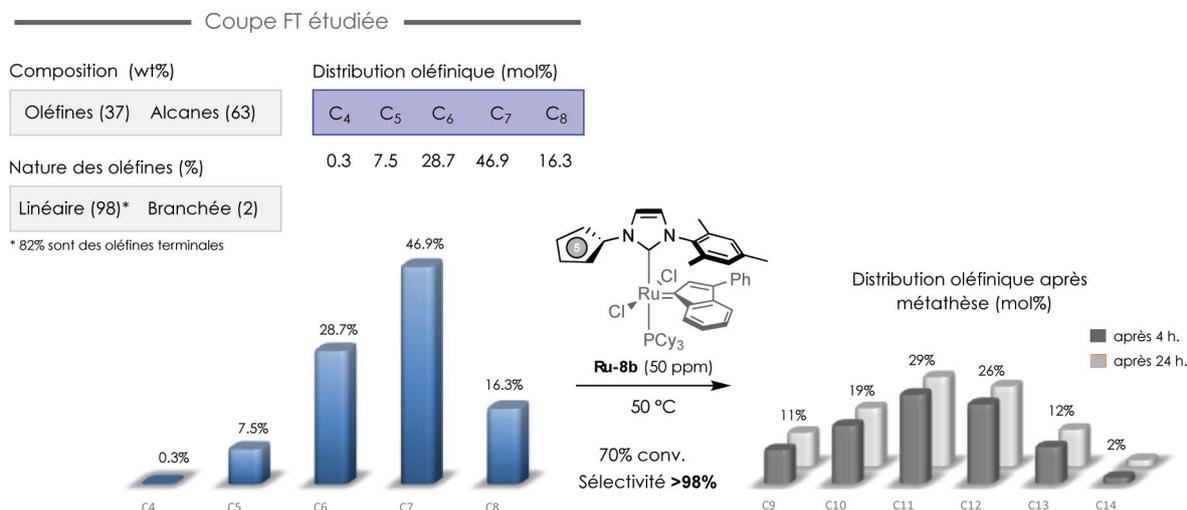


Figure 8 - Métathèse sur une coupe légère d'hydrocarbures (C4-C8) issue de la coupe Fischer-Tropsch (FT) des résidus forestiers.

ainsi obtenues, majoritairement en C11 et C12, pourront être transformées, après séparation, en alcools linéaires correspondants *via* le procédé OXO (*encadré 2*) et pourront ainsi servir de matières premières biosourcées pour la production de nouveaux plastifiants.

## La promesse de la métathèse des huiles végétales

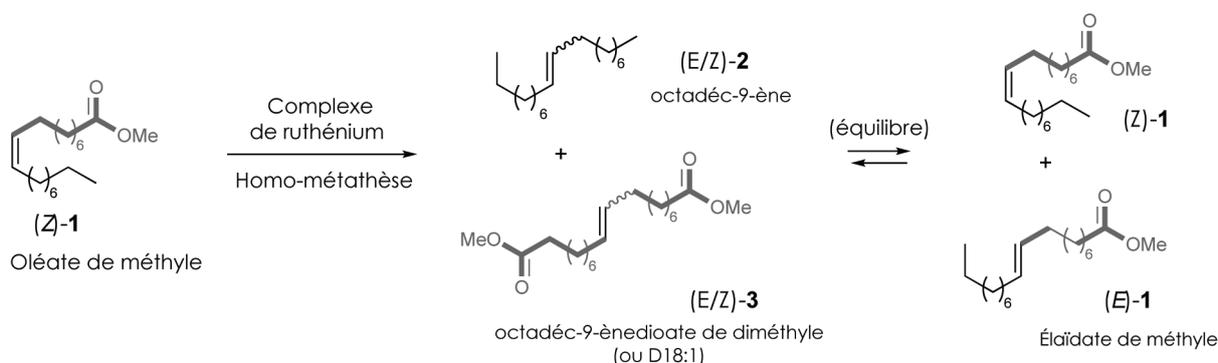
La seconde transformation de la biomasse d'intérêt impliquant l'outil métathèse concerne les oléfines issues des huiles végétales [7a]. En effet, en comparaison des hydrocarbures insaturés provenant de la pétrochimie (*encadré 1*), les huiles végétales présentent un avantage considérable puisque les oléfines qu'elles contiennent possèdent intrinsèquement la fonction carboxylique qui autorise une plus grande modularité dans la post-fonctionnalisation, et donc l'accès à une multitude de briques moléculaires d'intérêt (alcools, amides, amines...) [7b]. La société Oleon (groupe Avril), soucieuse de valoriser ses huiles végétales, s'est intéressée à transformer par métathèse l'oléate de méthyle (*Z*-**1** non raffiné issu de l'huile de tournesol à haute teneur en oléique (VHOSO) afin de le convertir en octadéc-9-ène (*E/Z*-**2** et octadéc-9-énoate de diméthyle (*E/Z*-**3**) (*figure 9*). Ces deux synthons sont aisément valorisables puisqu'ils peuvent servir d'ingrédients de base dans la formation de lubrifiants, de plastifiants, de cires, de fragrances ou encore de monomères pour les matériaux (*figure 3*) [20-21].

Cette réaction d'homo-métathèse impliquant une oléfine interne, si simple soit-elle en apparence, requiert la levée de certains verrous technologiques afin d'être attractive, en adéquation avec les attentes du marché, au regard de la très faible valeur ajoutée des intermédiaires biosourcés ciblés (de l'ordre de quelques euros/kg). Le premier verrou concerne l'efficacité du catalyseur de métathèse, ce dernier devant être actif en deçà de 0,0005 mol% (5 ppm) et capable d'atteindre un TON productif avoisinant les 100 000. En lien avec le premier, le second verrou implique la qualité de la matière première. En effet, l'état de l'art de cette transformation relate quelques exemples où des catalyseurs de métathèse de seconde génération comme Ru-**1**, Ru-**2b** ou Ru-**4** ont permis d'atteindre l'équilibre réactionnel avec seulement 1 ppm en charge catalytique, correspondant à des TON compris entre 250 000 et

440 000 [22a]. Cependant, cette remarquable efficacité fut atteinte avec un oléate de méthyle de très haute pureté (> 99%), et qui plus est, nécessitant une préfiltration sur alumine, une qualité de matière première inadaptée à l'échelle industrielle car trop coûteuse en procédés de purification [22b]. En effet, si nous avons réussi à raffiner l'huile jusqu'à atteindre une pureté de 97 % à l'échelle du kilogramme (en collaboration avec l'ITERG), le procédé, si efficace soit-il, implique une double cristallisation à froid, irréalisable à plus grande échelle.

La transformation de métathèse n'est donc viable économiquement que si elle est réalisée sur un oléate de méthyle non raffiné, d'une pureté avoisinant seulement les 85 %. Le catalyseur de métathèse devra donc s'accommoder des impuretés de la matière première, une mission quasi impossible en raison de la présence de nombreuses molécules dans les huiles végétales susceptibles de l'empoisonner (*figure 10*). La solution clé repose donc sur l'emploi d'un catalyseur des plus robustes, mais surtout sur la mise en place d'un procédé éco-efficace de prétraitement de la matière première non raffinée en amont de la réaction de métathèse, qui permettrait d'éliminer efficacement ces molécules délétères pour le catalyseur. Si quelques procédés de prétraitement des esters gras insaturés ont vu le jour depuis une décennie *via* les principaux acteurs du domaine (Elevance, Croda, Arkema), il n'en reste pas moins qu'ils souffrent soit d'un manque d'efficacité, soit d'un coût trop élevé (car impliquant des additifs onéreux), et/ou entraînent une perte non négligeable de matière première lors de la filtration sur des sorbants [23]. C'est dans ce contexte que notre équipe, en collaboration avec nos partenaires industriels (Oleon, ITERG et Demeta), s'est attelée à mettre au point un procédé catalytique économiquement viable de transformation d'oléate de méthyle non raffiné à 85 % de pureté [10, 24], dans le cadre du projet de recherche CFLOW-OM financé par l'ANR [25].

Afin de déterminer le prétraitement adéquat, il nous a semblé crucial d'identifier les composés présents dans la matière première non raffinée (ici l'huile de tournesol) susceptibles d'empoisonner le catalyseur organométallique. Ces molécules peuvent être classées en trois grandes familles (*figure 10*) : celles qui sont naturellement présentes dans l'huile végétale (la lécithine de tournesol, l'acétate de tocophérol et les stérols),



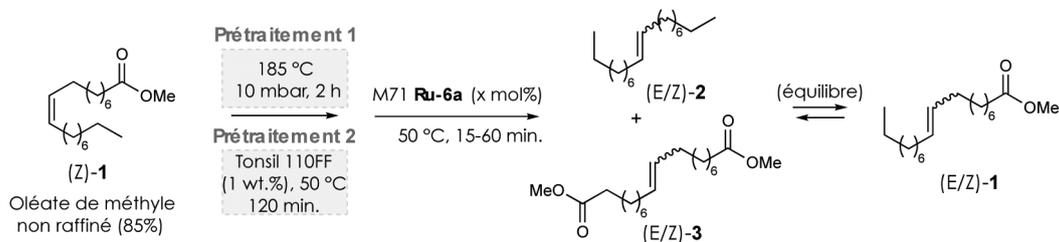
### Challenges :



- 1 Transformer de l'oléate de méthyle **non raffiné** (85%) issu de l'huile de tournesol à haute teneur en oléique (VHOSO)
- 2 Développer un procédé de pré-traitement de l'huile à faible coût et industrialisable
- 3 Sélectionner un catalyseur de métathèse robuste autorisant une charge catalytique en deçà de 0,0005 mol% (5 ppm)

Figure 9 - Homo-métathèse d'esters oléiques non raffinés (oléate de méthyle) pour la production d'intermédiaires biosourcés : un défi industriel.

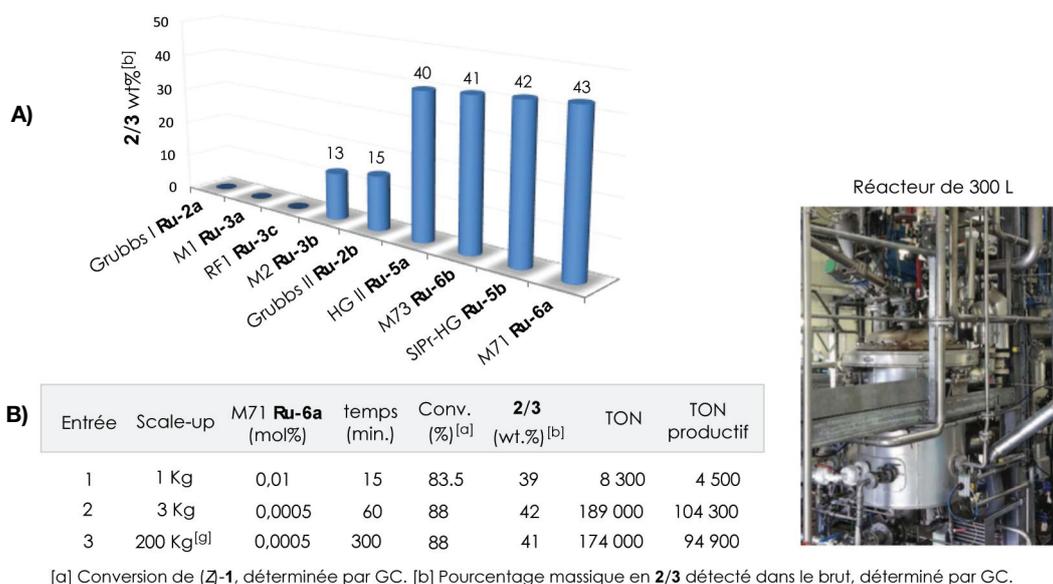




Entrée	Pré-traitement 1	Pré-traitement 2	M71 Ru-6a (mol%)	temps (min.)	Conv. (%) <sup>[a]</sup>	2/3 (wt.%) <sup>[b]</sup>	TON	TON productif
1	non	non	0,06	15	90	43	1 570	850
2	oui	oui	0,0005	60	90	43	172 500	94 700
3	oui	oui	0,0001	60	65	27	744 000	359 000

[a] Conversion de (Z)-1, déterminé par GC. [b] Pourcentage massique en 2/3 détecté dans le brut, déterminé par GC.

Figure 12 - Optimisation du prétraitement : chauffage et Tonsil® 110FF.



[a] Conversion de (Z)-1, déterminée par GC. [b] Pourcentage massique en 2/3 détecté dans le brut, déterminé par GC.

Figure 13 - Criblage des catalyseurs commerciaux dans les conditions optimisées (A) et montée en échelle du procédé catalytique (B).

0,0001 mol% (1 ppm), ce qui représente un TON maximal sans précédent de 744 000 et un TON productif avoisinant les 360 000, et ce, malgré l'emploi d'une matière première non raffinée.

## Un pilote en cours

Après optimisation du prétraitement de la matière première, un criblage de divers catalyseurs commerciaux a été réalisé montrant de manière indéniable des différences importantes au niveau des profils de réactivité (figure 13A). Ainsi, les complexes de ruthénium de première et de seconde génération de type benzylidène ou indénylidène (Ru-2a, Ru-2b, Ru-3a, Ru-3b, Ru-3c) se sont avérés inefficaces, très certainement dû à une dégradation trop rapide dans le milieu réactionnel. Les complexes sans ligand phosphine de type Hoveyda ont montré quant à eux une bien meilleure robustesse, notamment les complexes possédant un ligand NHC SIPr encombré stériquement (Ru-5b et Ru-6a). Ce dernier a été sélectionné pour la montée en échelle du procédé catalytique, réalisée à l'ITERG puis par le groupe Oleon. Le premier test a été réalisé sur 1 kg de matière première en mettant en jeu 0,01 mol% de complexe M71 Ru-6a. Dans ces conditions, l'équilibre réactionnel a été atteint au bout de quinze minutes. À l'échelle de 3 kg et

avec une charge catalytique de 0,0005 mol%, 88 % d'oléate de méthyle ont été convertis après une heure de réaction, attestant un comportement catalytique sensiblement identique à ceux observés au laboratoire. Fort de ces résultats, deux essais pilotes ont été réalisés sur un réacteur de 300 L (figure 13B). Ainsi deux lots de 200 kg de matière première non raffinée ont été transformés avec succès, avec un taux de conversion de 88 % à l'équilibre (TON de 174 000) et une excellente productivité (TON productif de 95 000), démontrant la simplicité et la robustesse du prétraitement et du procédé catalytique mis en œuvre. Un pilote est actuellement à l'étude, avec notamment la séparation des produits de métathèse.

## Vers la synthèse de fragrances et phéromones...

La métathèse d'oléfines fait désormais partie intégrante de la panoplie des outils de synthèse en chimie fine. Elle est même devenue, en un temps relativement court, une étape clé dans de nombreuses synthèses de molécules complexes, tant les atouts qu'elle offre sont considérables (simplification des voies de synthèse, faible empreinte carbone, forte tolérance aux fonctions organiques...). Ainsi, les avantages de cette grande réaction de la catalyse lui confèrent une forte attractivité dans le domaine de la valorisation de la biomasse pour

convertir des matières premières renouvelables en molécules d'intérêt et contribuer à établir une alternative aux dérivés pétrochimiques. Cependant, en raison de la très faible valeur ajoutée des produits ciblés, son exploitation à l'échelle industrielle nécessite encore la levée de certains verrous afin de rendre le procédé hautement compétitif. Relever ce défi implique de concevoir non seulement des catalyseurs plus robustes, plus sélectifs, et surtout moins coûteux, mais également de développer des procédés ingénieux permettant de réduire drastiquement la charge catalytique. Nous avons tenté de répondre à ces enjeux au travers de deux exemples de transformation d'oléfines biosourcées.

Au niveau des hydrocarbures insaturés provenant de la coupe Fischer-Tropsch par exemple des résidus forestiers, grâce à la conception de catalyseurs au ruthénium innovants à base de ligands NHC insaturés dissymétriques aisément accessibles, il a été possible de transformer efficacement les oléfines légères terminales linéaires en oléfines internes linéaires à plus hauts poids moléculaires, précurseurs d'intérêt pour les plastifiants. L'originalité du procédé catalytique réside dans le fait que non seulement le catalyseur est peu onéreux et productif à de très faibles charges (0,005 mol%), mais surtout parce qu'il ne nécessite pas l'emploi d'additifs coûteux et toxiques pour limiter la formation de produits secondaires, contribuant ainsi à l'intérêt du procédé.

En ce qui concerne les esters gras insaturés provenant des huiles végétales, la mise au point d'un prétraitement à base de terres de décoloration associé à l'emploi d'un catalyseur robuste nous a permis de convertir efficacement de l'oléate de méthyle non raffiné (à 85 % de pureté) en diester et hydrocarbure insaturés correspondants, précurseurs respectifs de polymères et de lubrifiants de haute technicité. Des productivités sans précédent ont pu ainsi être atteintes (TON productif jusqu'à 360 000), et ce malgré la présence d'impuretés susceptibles d'empoisonner le catalyseur de métathèse. Réalisé avec succès à l'échelle pilote de 200 kg, ce procédé catalytique éco-compatible robuste ouvre des perspectives prometteuses quant à la production industrielle de diesters et d'hydrocarbures insaturés.

Ces deux procédés catalytiques pourront être prochainement mis en avant dans la synthèse de diverses molécules d'intérêt, et notamment de phéromones, de fragrances ou bien encore de paraffines.

## Notes et références

\* EPIC : établissement public à caractère industriel et commercial en France.

[1] a) *Handbook of Metathesis*, 2<sup>nd</sup> ed., R.H. Grubbs, A.G. Wenzel, D.J. O'Leary, E. Khosravi (eds), Wiley-VCH, 2015; b) *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, K. Grela (ed.), Wiley-VCH, 2014; c) voir aussi : Fürstner A., Ring closing metathesis, *L'Act. Chim.*, 2003, 4-5, p. 57; Astruc D., La métathèse : de Chauvin à la chimie verte, *L'Act. Chim.*, 2004, 273, p. 3; Cossy J., La métathèse d'oléfines : une révolution en synthèse de composés complexes au XX<sup>e</sup> siècle, *L'Act. Chim.*, 2011, 348-349, p. 70.  
[2] Mol J., Industrial applications of olefin metathesis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 213, p. 39.  
[3] Marko I.E., Évolutions récentes de la chimie organique, *L'Act. Chim.*, 2015, 393-394, p. 16.  
[4] Pour une revue récente traitant de la métathèse des oléfines à l'échelle industrielle : Higan C.S., Lummiss J.A.M., Fogg D.E., Olefin metathesis at the dawn of implementation in pharmaceutical and specialty-chemicals manufacturing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, p. 3552; pour un éditorial récent sur la métathèse : Fogg D.E., Introduction to the virtual issue on olefin metathesis: fundamentals and frontiers, *Organometallics*, 2017, 36, p. 1881.  
[5] 179 millions de tonnes/an d'huiles ont été produites en 2015/2016 : Spekrijse J., Sanders J.P.M., Bitter J.H., Scott E.L., The future of ethenolysis in biobased chemistry, *ChemSusChem*, 2017, 10, p. 470.  
[6] Soimakallio S., Toward a more comprehensive greenhouse gas emissions assessment of biofuels: the case of forest-based Fischer-Tropsch diesel production in Finland, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, p. 3031; Fedou S., Caprani E., Douzich D., Boucher S., Conversion of syngas to diesel, *PTQ*, 2008, Q2, p. 1.

[7] a) Chikkali S., Mecking S., Refining of plant oils to chemicals by olefin metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, p. 5802; b) Rybak A., Fokou P.A., Meier M.A.R., Metathesis as a versatile tool in oleochemistry, *Eur. J. Lip. Sci. Technol.*, 2008, 110, p. 797; c) Elevance possède une unité de production de 180 000 t de dérivés de métathèse issues des huiles végétales à Gresik en Indonésie.  
[8] Schmid T., Dumas A., Colombel-Rouen S., Crévisy C., Baslé O., Mauduit M., From environmentally friendly ionic-tagged Ru-based complexes to industrially relevant homogeneous catalysts: toward a sustainable olefin metathesis, *Synlett*, 2017, 28, p. 773.  
[9] Rouen M., Queval P., Borré E., Falivene L., Poater A., Berthod M., Hugues F., Cavallo L., Baslé O., Olivier-Bourbigou H., Mauduit M., Selective metathesis of  $\alpha$ -olefins from bio-sourced Fischer-Tropsch feeds, *ACS Catal.*, 2016, 6, p. 7970.  
[10] Allard J., Curbet I., Chollet G., Tripoteau F., Sambou S., Cajo F., Raoul Y., Crévisy C., Baslé O., Mauduit M., Bleaching earths as powerful additives for Ru-catalyzed self-metathesis of non-refined methyl oleate at pilot scale, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, p. 12729.  
[11] a) Hugues F., The Fischer-Tropsch process, *Oil & Gas Science and Technology*, 2009, 64, p. 3; b) Torres Galvis H.M., de Jong K.P., Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review, *ACS Catal.*, 2013, 3, p. 2130; c) de Klerk A., Fischer-Tropsch refining: technology selection to match molecules, *Green. Chem.*, 2008, 10, p. 1249.  
[12] La technologie Gasel<sup>®</sup>, développée en collaboration entre ENI, IFPEN et Axens, commercialisée par Axens, relève le défi de fournir une quantité croissante de carburants de plus en plus « propres » et de trouver des sources de combustible qui ne soient pas dépendantes du pétrole, au travers de la conversion de gaz de synthèse de diverses origines (dont la biomasse) en paraffines, qui sont ensuite hydrocraquées pour produire des carburants liquides de très bonne qualité et exemptes d'impuretés. Pour plus d'information, voir : Biocarburants de deuxième génération : une nouvelle étape est franchie, *Panorama 2015*, [https://www.connaissancesenergies.org/sites/default/files/pdf-pt-ue/ifpen\\_biocarburant2eme-generation.pdf](https://www.connaissancesenergies.org/sites/default/files/pdf-pt-ue/ifpen_biocarburant2eme-generation.pdf)  
[13] Trnka T.M., Morgan J.P., Sanford M.S., Wilhem T.E., Scholl M., Choi T.-L., Ding S., Day M.W., Grubbs R.H., Synthesis and activity of ruthenium alkylidene complexes coordinated with phosphine and N-heterocyclic carbene ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 2546.  
[14] Hong S.H., Sanders D.P., Lee C.W., Grubbs R.H., Prevention of undesirable isomerization during olefin metathesis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 17160; Czaban J., Schertzer B.M., Grela K., Low catalyst loadings in self-metathesis of 1-dodecene, *Adv. Synth. Catal.*, 2013, 355, p. 1997.  
[15] Jordaán M., van Helden P., van Sittert C., Vosloo H.C.M., Experimental and DFT investigation of the 1-oxetane metathesis reaction mechanism with the Grubbs 1 precatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 254, p. 145; Jordaán M., Vosloo H.C.M., Ruthenium catalyst with a chelating pyridinyl-alcoholato ligand for application in linear alkene metathesis, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, p. 184.  
[16] a) Le consortium EUMET regroupait neuf partenaires académiques et industriels européens sur la thématique de la métathèse des oléfines et a notamment contribué au développement de l'antiviral de l'hépatite C siméprévir par Janssen Pharmaceutica ([http://cordis.europa.eu/project/rcn/90238\\_en.html](http://cordis.europa.eu/project/rcn/90238_en.html)); b) Rouen M., Borré E., Falivene L., Toupet L., Berthod M., Cavallo L., Olivier-Bourbigou H., Mauduit M., Cycloalkyl-based unsymmetrical unsaturated (U<sub>2</sub>)-NHC ligands: flexibility and dissymmetry in ruthenium-based olefin metathesis, *Dalton Trans.*, 2014, 43, p. 7044.  
[17] Saba S., Brescia A., Kaloustian M.K., One-pot synthesis of cyclic amidinium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates: the simplest models of N<sup>5</sup>,N<sup>10</sup>methylene-tetrahydrofolate coenzyme, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, p. 5031.  
[18] a) Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M., A stable crystalline carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, p. 361; b) de Souza R.F., Rech V., Dupont J., Alternative synthesis of a dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid mixture and its use in poly(acrylonitrile-butadiene) hydrogenation, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344, p. 153.  
[19] Queval P., Jahier C., Rouen M., Legeay J.-C., Artur I., Toupet L., Crévisy C., Cavallo L., Baslé O., Mauduit M., Multicomponent synthesis of unsymmetrical unsaturated N-heterocyclic carbene precursors and their related transition-metal complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, p. 14103.  
[20] Choo Y.-M., Ooi K.-E., Ooi I.-H., Tan D.D.H., Synthesis of a palm-based star-shaped hydrocarbon via oleate metathesis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, 73, p. 333.  
[21] Meir M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, p. 1788.  
[22] a) Dinger M.B., Mol J.C., High turnover numbers with ruthenium-based metathesis catalysts, *Adv. Synth. Catal.*, 2002, 344, p. 671; b) L'oléate de méthyle ultra pur (> 99 %) est disponible chez Aldrich (62 €/5 g).  
[23] Uptain K.D., Tanger C., Kaido H., Thermal methods for treating a metathesis feedstock, *PCT Int. Appl.*, WO 2009/020665; voir aussi [7a].  
[24] L'oléate de méthyle à 85 % est commercialisé par Oleon sous le nom Radia 7072. Cette matière première est constituée également des esters méthyliques saturés et poly-insaturés suivants : C16:0 (3,4 wt.%), C16:1 (0,1 wt.%), C18:0 (1,8 wt.%), C18:2 (3,1 wt.%), C18:3 (1,8 wt.%), C20:0 (0,2 wt.%), C22:0 (0,3 wt.%), C22:1 (0,7 wt.%).

[25] Le projet CFLOW-OM financé par l'ANR (Chimie durable – Industries – Innovation) regroupait huit partenaires académiques et industriels français ([www.agence-nationale-recherche.fr/Projet-ANR-12-CDII-0002](http://www.agence-nationale-recherche.fr/Projet-ANR-12-CDII-0002)).

[26] Le complexe M71-SIPr est commercialisé par Umicore ([www.umicore.com](http://www.umicore.com)); Clavier H., Caijo F., Borré E., Rix D., Boeda F., Nolan S.P., Mauduit M., Towards long-lifetime metathesis catalysts by tuning the *N*-heterocycle carbene (NHC) ligand of trifluoroacetamide-activated boomerang Ru-complexes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 25, p. 4254.

[27] a) Hales R., Salt of the earth, *Oils & Fats Int.*, **2017**, 33, p. 3; b) Les Tonsil® sont disponibles chez Clariant; c) Composition de la Tonsil® Supreme 110FF : SiO<sub>2</sub> (75,5 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,4 %), CaO (0,4 %), MgO (1,4 %), Na<sub>2</sub>O (0,3 %), K<sub>2</sub>O (1 %).

[28] Pour une revue sur le procédé SHOP : Keim W., Oligomerization of ethylene to  $\alpha$ -olefins: discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 12492.

[29] Monneret C., Jacquesy R.A., Les perturbateurs endocriniens: ce que l'on sait, *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 6.

**Hélène OLIVIER-BOURBIGOU**, chef de Département Catalyse moléculaire à l'IFPEN, Direction Catalyse et Séparation, Solaize.

**Yann RAOUL**, chef de service R & D en charge des projets collaboratifs chez Oleon SAS, Venette.

**Patrick PIOT**, directeur général de Demeta SAS, Rennes.

**Christophe CRÉVISY**, maître de conférences, **Olivier BASLÉ**, chargé de recherche au CNRS, et **Marc MAUDUIT\***, directeur de recherche au CNRS, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, équipe Organométalliques : matériaux & catalyse, Université de Rennes, ENSCR, CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, F-35000 Rennes.

\* [marc.mauduit@ensc-rennes.fr](mailto:marc.mauduit@ensc-rennes.fr)



Société Chimique de France  
*Le réseau des chimistes*

Depuis 1857, la SCF fédère et anime  
le réseau des chimistes français

### De multiples actions

*du régional à l'international...*



- Animation et consultance scientifiques
- Réseau des jeunes chimistes



Réseau des Jeunes Chimistes  
Société Chimique de France



- Réseaux européens
- Prix et distinctions



**EuChemS**  
European Chemical Society

### à son actif

- Sa revue généraliste mensuelle  
*L'Actualité Chimique*

**l'actualité chimique**

*En 2017 : 338 auteurs  
187 articles sur 736 pages*

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

[www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

- La collection de livres  
« Chimie et... » (co-édition)
- Son site Internet et sa lettre d'info



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

