

Science@ifp

N°3 - Février 2008

Observer en 3D à l'échelle du nanomètre



Certains lecteurs se sont étonnés que des articles scientifiques cités en référence des brèves de Science@ifp soient

parfois antérieurs à 2000. De fait, Science@ifp ne souhaite pas seulement citer des contributions récentes mais aussi des travaux ayant eu un impact significatif. Or il faut plusieurs années pour constater cet impact, d'où le choix de références moins récentes. Ainsi, dans ce numéro 3, l'un des articles donnés en référence sur les liquides ioniques a été cité plus de 450 fois dans la littérature. Un des articles de modélisation moléculaire référencé dans le numéro 2 est cité plus de 90 fois*.*

Bonne lecture !

Philippe Ungerer
Directeur scientifique

* source : ISI Web of Knowledge

La tomographie électronique, ou MET 3D, associe les possibilités de la microscopie électronique à transmission classique, qui permet d'observer des objets nanométriques, à celles de la tomographie par rayons X, couramment utilisée en médecine, qui permet la reconstruction en 3D d'un objet. Cette technique repose sur l'acquisition d'images selon différentes orientations de l'objet, puis une reconstruction virtuelle.

Grâce au développement d'outils informatiques efficaces et au travail collaboratif d'équipes multidisciplinaires (mathématiciens, informaticiens, analystes, géologues), l'IFP dispose maintenant d'un outil performant pour, par exemple, mieux décrire la structure poreuse des catalyseurs. La MET 3D permet littéralement de naviguer à l'intérieur d'un grain de

catalyseur, d'extraire des informations quantitatives pertinentes sur la porosité et d'observer la localisation et la morphologie des clusters métalliques promoteurs d'activité.

Ce travail, mené en étroite collaboration avec l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), nous permet aujourd'hui d'être pionniers en France sur l'observation en 3D des solides. ■

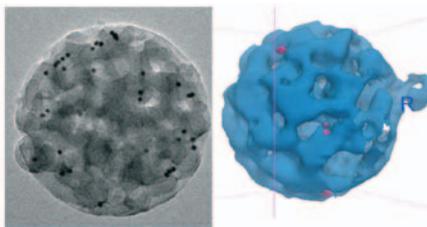


Fig. 1 : Vue d'une particule sphérique d'alumino-silicate mésoporeuse, d'environ 250 nm de diamètre, en microscopie classique, ainsi que sa reconstruction en 3D.

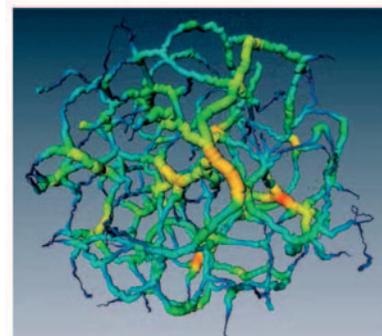


Fig. 2 : Représentation de la porosité de la même particule, avec un code couleur correspondant au diamètre poreux (diamètre minimal = 10 nm, en bleu), permettant de connaître le volume et la connectivité des pores. On peut ainsi modéliser la diffusion des produits au sein de la particule de catalyseur.

Ersen O., Hirlimann C., Drillon M., Werckmann J., Tihay F., Pham-Huu C., Crucifix C., Schultz P., Solid State Sci. 9, 2007, 1088-1098.

contact scientifique :
fanny.tihay@ifp.fr

L'IFP est un organisme public de recherche et de formation, à l'expertise internationalement reconnue, dont la mission est de développer les technologies et matériaux du futur dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement.

Mise à l'échelle des transferts en milieu poreux

Les roches réservoir sont des milieux poreux très hétérogènes sur de larges gammes d'échelles allant du micron au kilomètre. Les catalyseurs aussi, du nanomètre au millimètre. Les outils de laboratoire ou les techniques de géosciences permettant de les caractériser fournissent maintenant des représentations très réalistes, de nature probabiliste toutefois car toute description exhaustive est impossible. Afin de bien y modéliser les transferts de masse ou de chaleur, permettant une description

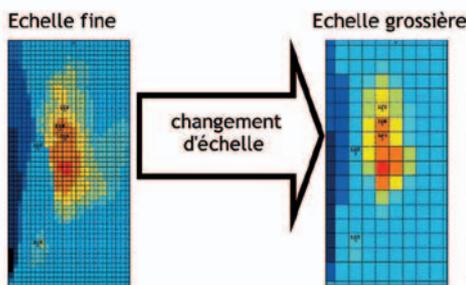


Fig. 1

pratique, il faut mettre au préalable à l'échelle les détails des processus de transport locaux. On fait appel à un vaste ensemble de techniques : homogénéisation en mathématiques, prise de moyenne en mécanique, "coarse graining" en physique, etc.

Ainsi, pour exploiter les réservoirs de pétrole, on modélise des écoulements (solutions numériques d'équations aux dérivées partielles) dans des structures géologiques 3D décrites avec des dizaines de millions de mailles fines. Les limites des ordinateurs imposent alors de réduire le nombre de mailles d'un à deux ordres de grandeur, par composition d'agrégats (Fig. 1).

En employant des techniques issues de la théorie de la renormalisation, on a généralisé au cas anisotrope la formule de la perméabilité effective via un seul coefficient ω donné par la courbe maîtresse en figure 2.

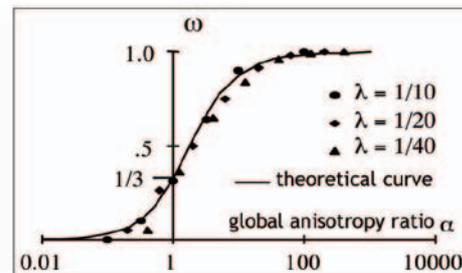


Fig. 2 : Variation du coefficient ω en fonction des anisotropies géologiques.

Ce coefficient dépend de l'anisotropie de géométrie (λ) et de transfert fluide (k_v/k_h). Les résultats analytiques sont en excellent accord avec des résultats numériques issus d'un projet avec Total. La généralisation de ces résultats à d'autres types de milieux et à d'autres processus de transport est en cours. ■

Noetinger B., *Transport in Porous Media*, 15, 99-127, 1994.
Noetinger B., Artus V., Zargar G., *Hydrogeol. J.*, 13, 184-201, 2005.

contact scientifique :
benoit.noetinger@ifp.fr

Viscosité de carburants par dynamique moléculaire

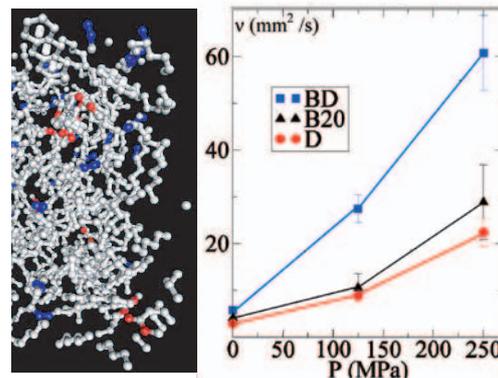
La nouvelle génération de moteurs "flex-fuels" à faible consommation doit pouvoir fonctionner avec différents types de mélanges diesel/biodiesel. Ceci exige la connaissance des propriétés thermophysiques de ces mélanges, notamment la viscosité, dans les conditions extrêmes de pression d'injection (autour de 2 500 bars). Or l'obtention de ces données à partir des modèles corrélatifs classiques est limitée aux compositions connues et à des pressions relativement faibles (moins de 1 000 bars). En outre, la forte pression rend les expériences coûteuses, voire difficiles à réaliser.

Aussi, pour obtenir la viscosité de divers carburants en conditions extrêmes, l'IFP, avec l'Université d'Orsay, utilise la simulation par dynamique moléculaire. Cela est désormais possible grâce aux techniques d'analyse moderne, comme

la chromatographie 2D, qui fournissent une bonne description des compositions. Pour la simulation des carburants, le trop grand nombre de composants réels, plus de 250, doit être réduit en quelques groupes. Le regroupement est mené par familles et propriétés physiques (lumping). On peut alors estimer la viscosité des mélanges diesel/biodiesel en conditions extrêmes d'injection. ■

Nieto-Draghi C., Ungerer P., Rousseau B., *J. Chemical Physics* 125 (4), Article number: 044517, 2006.
Nieto-Draghi C., Bonnaud P., Ungerer P., *J. Physical Chemistry C* 111, 15942-15951, 2007.

contact scientifique :
carlos.nieto@ifp.fr



À gauche : boîte de simulation illustrant le mélange B20 (diesel standard + 20 % biodiesel) dans les conditions normales (C = gris ; O = rouge ; doubles liaisons ou "insaturations" = bleu).

À droite : obtention par simulation de la viscosité cinématique en fonction de la pression à 313 K. Diesel dérivé du pétrole (D), mélange B20 et biodiesel pur (BD).

Le biodiesel étudié est un ester méthylique d'huiles de colza.

Liquides ioniques pour l'environnement

L'importante compétence de l'IFP en catalyse homogène s'est traduite par l'industrialisation de procédés d'oligomérisation tels que le Dimersol et l'Alphabutol. Afin de rendre ces procédés plus propres, l'IFP a ensuite développé la catalyse biphasique liquide-liquide dans les liquides ioniques.

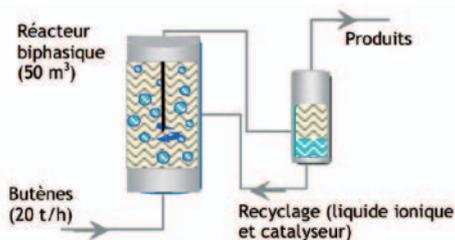


Fig. 1 : Dimérisation des butènes en milieu biphasique, pour réduire les rejets.

Ces milieux, constitués uniquement d'ions, non volatils et aux propriétés physico-chimiques modulables, ont été utilisés comme solvants pour immobiliser et recycler les catalyseurs homogènes.

Grâce à une alliance entre chimie et ingénierie, le nouveau procédé biphasique Difasol, qui couple réaction et séparation, a permis de limiter les rejets tout en améliorant le rendement en produits désirés et en réduisant le volume des réacteurs (Fig. 1). Par ailleurs, les liquides ioniques ont permis récemment de mettre au point un concept simple et original de recyclage des catalyseurs au cobalt d'hydroformylation des oléfines (Fig. 2).

Aujourd'hui, les liquides ioniques connaissent un essor considérable, étant utilisés comme solvants dans des procédés de séparation ou de purification, comme électrolytes pour les batteries, ou pour la synthèse de nouveaux matériaux. Ils sont commercialisés notamment par une PME française (Solvionic).

contact scientifique :
helene.olivier-bourbigou@ifp.fr

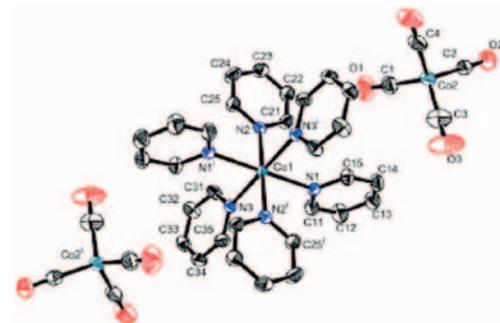


Fig. 2 : Structure (diffraction RX sur monocristaux) du complexe ionique $[Co(pyridine)_6]^{2+} [Co(CO)_4]^{2-}$ immobilisé dans le liquide ionique et générateur de l'espèce active $[HCo(CO)_4]$ sous pression de CO/H_2 .

Chauvin Y., Olivier H., *Chemtech*, 26-30, 1995.
Magna L., Harry S., Proriol D., Saussine L., Olivier-Bourbigou H., *Oil & Gas Science and Technology*, 62, 6, 775-780, 2007.

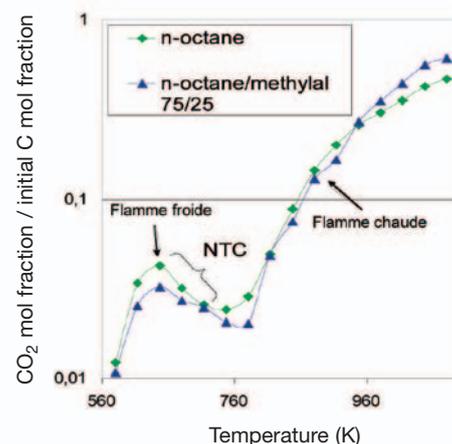
Carburants avancés pour combustion HCCI

Dans le contexte de la maîtrise des émissions de gaz à effet de serre et donc de la consommation, le moteur diesel occupe une place privilégiée grâce à son meilleur rendement. Toutefois, réduire de façon drastique les émissions de NOx et de particules dans le contexte des réglementations Euro 5 et Euro 6 est un réel défi. Pour atteindre ces objectifs ambitieux, outre les systèmes de dépollution, lourds et coûteux, les combustions basses températures comme la combustion HCCI (*Homogeneous Charge Compression Ignition*) représentent des alternatives prometteuses en divisant les émissions de NOx et de particules d'un facteur 10 à 100 à la source. Cependant, ceci n'est aujourd'hui possible que sur une zone restreinte de la plage de fonctionnement désirée.

L'IFP, au moyen de travaux en laboratoire (ICARE-Orléans) et sur bancs moteurs, a

montré qu'une formulation adaptée du carburant peut apporter une contribution notable à l'extension de cette plage. Les travaux menés sur des mélanges modèles ont ainsi mis en évidence l'impact d'un acétal sur les phases d'initiation puis de développement de la combustion. En effet, le méthylal permet de diminuer l'intensité de la flamme froide (maîtrise du délai d'inflammation) tout en accroissant la vitesse de dégagement d'énergie durant la flamme chaude, autorisant ainsi un calage optimisé de la combustion. Ces travaux modèles sur les acétals ouvrent de larges perspectives pour mieux contrôler la combustion HCCI en incorporant des molécules d'acétals ou d'autres molécules moins toxiques dans le carburant.

contact scientifique :
xavier.montagne@ifp.fr



L'ajout de 25 % de méthylal (triangles) maîtrise l'activité de la flamme froide, ce qui permet un meilleur contrôle de la combustion globale tout en offrant une flamme chaude plus énergétique.

Alseda D., Montagne X., Dagaut P., 8th International Conference on Engines for Automobile, SAE Naples Section, 16-20 septembre 2007.

Diffusion d'un bien durable et demande d'énergie

L'accélération de la demande d'énergie depuis le début des années 2000 a surpris la plupart des prévisionnistes par sa force. Une modélisation statistique "standard" (i.e. supposant des relations linéaires) des interactions entre niveau de vie et consommation énergétique ne permet pas de comprendre le phénomène observé.

L'IFP a donc entrepris de développer un modèle régional et sectoriel de demande d'énergie qui tient compte du processus de diffusion d'un bien durable dans une population, à l'origine de la non-linéarité de la relation entre la richesse par habitant et la consommation individuelle d'énergie.

L'application pratique de cette théorie a permis de construire un modèle régional (99 pays et 2 régions) de demande de véhicules et de carburant routiers (Fig.). Notre modèle explique l'accélération récente de la demande d'énergie et

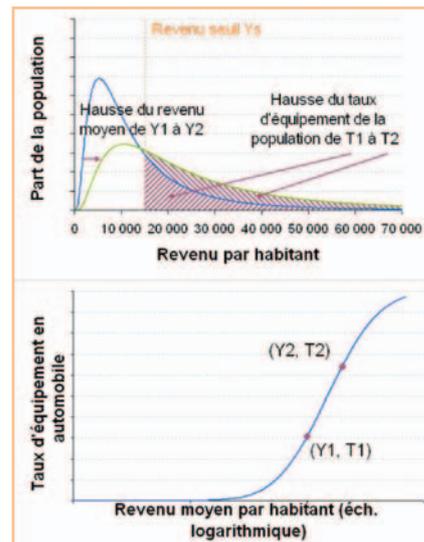
montre de plus que la hausse de prix observée depuis 2002 était nécessaire afin de contraindre la demande et maintenir son accroissement en phase avec le développement de l'offre pétrolière.

Cette théorie pourrait être appliquée à d'autres secteurs de la demande d'énergie, comme le secteur résidentiel. ■

Lescaroux F., Rech O., *The Energy Journal*, 29 (1), pp. 41-60, 2008.

contact scientifique :
francois.lescaroux@ifp.fr

De façon simplifiée, le consommateur d'un pays donné décide d'acquiescer un bien durable énergivore (voiture, appareil électroménager, etc.) lorsque son revenu dépasse un certain seuil (Y_s), variable dans le temps et d'une région à l'autre en fonction de paramètres sociologiques, géographiques ou fiscaux. En considérant que la distribution du revenu dans une population suit une loi log-normale, le taux d'équipement de la population est représenté par les zones hachurées. Il vaut 1/2 quand le revenu médian vaut Y_s . L'élévation du niveau de vie provoque alors une diffusion en "S" du bien durable, d'où résulte une évolution en "S" de la consommation d'énergie par habitant.



Photos : © IFP, X

Distinctions

- **Jonathan Chauvin** a reçu le 11/12/07 le Prix de thèse ParisTech pour sa thèse "Estimation et contrôle d'un moteur diesel HCCI".
- Le *Journal of Petroleum Science and Engineering* a dédié un numéro spécial à **Alain-Yves Huc**, géochimiste à l'IFP (volume 58, n°3-4, 2007).
- **Alireza Tehrani** a reçu de l'Association des économistes de l'énergie, le 6/12/07, le second prix du meilleur article de doctorant en économie de l'énergie en France, pour son travail intitulé "Allocation of CO₂ emissions in petroleum refineries to petroleum joint products: a linear programming model for practical application".

Ouvrages

Bernard Zinsner et François-Marie Pellerin (Total) : *A Geoscientist's Guide to Petrophysics* aux Éditions Technip.

Habilitation à diriger des recherches

- **Anne Jaecker**
HDR de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg : "Les polluants et la pollution atmosphérique : de la modélisation à l'expérimentation" (20/12/07).
- **Christophe Pichon**
HDR de l'Université Claude Bernard - Lyon I : "Structure étendue et structure locale des solides dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie : apport des grands instruments analytiques" (19/12/07).
- **Emmanuel Fontaine**
HDR de l'Université de Nantes sur le thème : "Problèmes d'interactions fluide-structure en hydrodynamique navale et offshore" (7/12/07).

Nouvel arrivant à l'IFP

• **François Badin** est titulaire d'une HDR en Génie de l'environnement de l'Université de Savoie (1999). Il a été notamment membre du groupe d'experts sur les véhicules hybrides de l'Agence internationale de l'énergie en 2007, et est expert auprès du programme PREDIT 3 ainsi que membre du Conseil scientifique et technologique du pôle de compétitivité Mobilité et Transports avancés.

Directeur de la publication : Marco De Michelis

Rédacteur en chef : Philippe Ungerer

Rédacteurs en chef adjoints : Gilles Perrin, Didier Espinat

Comité éditorial : Denis Babusiaux, Hugues Bédouelle, Pierre Galtier, Alain-Yves Huc, John Lynch, Xavier Montagne, Benoît Noetinger, Christian Ravenne, Yolande Rondot, François Roure, Julie Svay-Lucas, Hervé Toulhoat

Conception graphique : Esquif
N° ISSN : 1957-3537

Pour prendre contact avec l'IFP ou pour recevoir Science@ifp :

Direction de la Communication : Tél. : +33 1 47 52 59 00 - Fax : +33 1 47 52 70 96 - Science@ifp.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 : K. Ragil - Tél. : 01 47 52 58 75