



Science@ifpen

N° 16 - Mars 2014



Identifier les interactions à l'intérieur des systèmes complexes pour décrire les phénomènes, et comprendre les

mécanismes réactionnels pour les orienter : des problématiques auxquelles s'intéresse particulièrement la direction Chimie et Physico-chimie appliquées d'IFPEN. La levée de ces verrous contribue à l'avancée des projets R&D dans des domaines aussi divers que le transport, le raffinage traditionnel et les bioprocédés, ou encore l'exploration-production. Pour y parvenir et pour fournir des solutions, nos chercheurs mettent en œuvre une approche multiéchelle, tant en modélisation qu'en expérimentation. Leurs compétences dans les domaines de la thermodynamique, de la physico-chimie des fluides complexes, de la biotechnologie, de l'électrochimie et des matériaux sont par ailleurs reconnues au niveau national et international. Ils contribuent fortement au positionnement scientifique d'IFPEN, avec environ 45 publications par an dans des revues à fort impact, et se situent parmi les meilleurs, en nombre de publications et de citations, dans plusieurs domaines : la modélisation moléculaire, les émulsions pétrolières, l'électrochimie du CO₂ et les cellulases fongiques. Cette qualité scientifique des travaux menés est illustrée au travers des exemples présentés dans ce numéro.

Bonne lecture,

Véronique Ruffier-Meray
Directeur de la direction Chimie et Physico-chimie appliquées

L'oxygène en équations

En 1910, J.D. van der Waals recevait le prix Nobel de physique pour son équation décrivant l'état des liquides et des gaz. Cette "équation d'état", très largement utilisée dans le monde pétrolier, perd cependant beaucoup de sa capacité prédictive pour les fluides contenant des corps oxygénés.

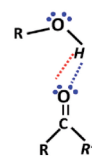
En effet, la présence de molécules oxygénées modifie profondément les interactions au sein des fluides. Les forces de polarité sont beaucoup plus importantes et la formation de multimères est observée via la liaison hydrogène. Comment incorporer de telles spécificités dans une équation d'état ?

Le développement des outils de mécanique statistique a permis de décrire le comportement de chaque interaction intermoléculaire, et donné lieu au développement de la famille d'équations nommée SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). IFPEN développe une version de cette équation depuis quelques années :

- en proposant une méthode de contribution de groupes qui permet de paramétrer l'équation pour un grand nombre de familles chimiques ;
- en y adjoignant un terme spécifique pour la polarité.

En outre, l'extension de l'équation aux électrolytes a été récemment entreprise.

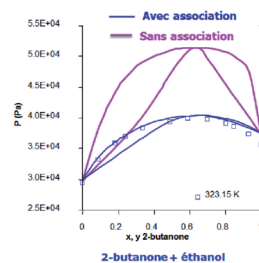
Grâce à ces travaux, menés en collaboration avec l'université Paris XIII sur l'équation d'état GC-PPC-SAFT¹, les chercheurs d'IFPEN disposent d'un outil



Hypothèse:

$$\epsilon^{cross} = \epsilon^{alco-OH}$$

$$K^{cross} = K^{alco-OH}$$



Influence de la prise en compte de la liaison hydrogène (association) sur le diagramme de phases isotherme d'un alcool avec une cétone.

pouvant être couplé avec des simulateurs de procédés, et capable de reproduire le comportement de phases comportant des produits oxygénés. La complexité des espèces moléculaires rencontrées dans les fluides biosourcés nécessite de poursuivre le raffinement de la description des interactions. De nouveaux développements visent notamment à décrire leur solubilité dans des solvants "verts" contenant des sels. Ces travaux sont effectués dans le cadre de la chaire de la fondation Tuck "Thermodynamique pour les carburants issus de la biomasse". ■

S. Tamouza, J.P. Passarello, P. Tobaly, J.C. De Hemptinne, *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 228-229, p. 409-419.

D. Nguyen-Huynh, J.P. Passarello, P. Tobaly, J.C. De Hemptinne, *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 264, n°12, p. 62-75.

¹ - Group Contribution - Polar - Perturbed Chain - Statistical Association Fluid Theory

Contact scientifique :

j-charles.de-hemptinne@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles est un organisme public de recherche, d'innovation et de formation dont la mission est de développer des technologies performantes, économiques, propres et durables dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement.



Toujours plus de sucres grâce aux enzymes

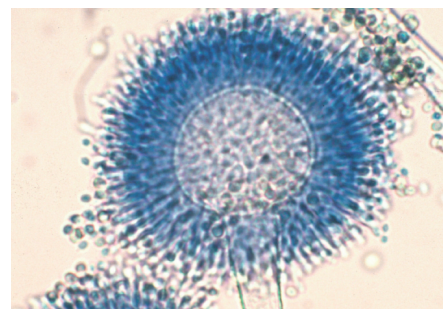
Une étape importante de la production de biocarburants de 2^e génération par voie biochimique est la décomposition enzymatique de la biomasse lignocellulosique en sucres fermentescibles. Des mélanges d'enzymes comprenant des cellulases, des hémicellulases, des beta-glucosidases ainsi que d'autres enzymes mineures, sont employés à cette fin. Cependant, bien qu'ils se prêtent à cet usage, leur efficacité doit être encore significativement améliorée pour rendre le procédé économiquement rentable.

Pour y parvenir, une première action a été de modifier certaines des enzymes du mélange produit par le champignon industriel *Trichoderma reesei*. En particulier l'activité beta-glucosidase, responsable de l'hydrolyse du cellobiose en glucose, est jusqu'alors limitante et largement insuffisante. Dans le cadre du projet ANR HYPAB, les chercheurs d'IFPEN, en collaboration avec la société Protéus, ont pu significativement augmenter l'activité de cette enzyme grâce à des techniques combinatoires d'ingénierie moléculaire. Ainsi, certaines des souches de *T. reesei* exprimant cette enzyme améliorée présentent une activité

beta-glucosidase six fois supérieure à la souche mère, et une vitesse initiale d'hydrolyse de la paille de blé deux fois plus élevée. Il est désormais possible de diminuer la charge enzymatique d'un facteur quatre pour le même rendement d'hydrolyse.

Pour améliorer encore ce résultat, des travaux ont été menés pour rechercher de nouvelles enzymes, provenant d'autres champignons et complémentaires à celle de *T. reesei*. Ainsi, dans le cadre du projet ANR E-Tricel, la collection des souches de l'Unité INRA "Biotechnologie des champignons filamenteux" de Marseille a été criblée. Ceci a permis d'identifier une nouvelle enzyme, isolée du champignon *Aspergillus japonicus*, qui, ajoutée au cocktail enzymatique initial, augmente le rendement d'hydrolyse de 20 %. Des études sont en cours pour approfondir la compréhension du mode d'action de cette protéine.

L'ingénierie moléculaire d'enzymes ainsi que la complémentation du cocktail enzymatique de *T. reesei* par de nouvelles enzymes provenant d'autres souches, sont deux stratégies complémentaires



Vue microscopique du champignon *Aspergillus japonicus* © Bernard CAHAGNIER / Inra.

dont on peut encore attendre beaucoup. Elles ont d'ores et déjà démontré leur capacité à améliorer l'efficacité du cocktail enzymatique produit, contribuant ainsi à fortement abaisser le coût du procédé concerné.

C. Ayrinhac, A. Margeot, N. Lopes Ferreira, F. Ben Chaabane, F. Monot, G. Ravot, J.M. Sonet, L. Fourage. Improved Saccharification of Wheat Straw for Biofuel Production Using an Engineered Secretome of *Trichoderma reesei* Organic. Process Research & Development 15, 2011, 275-278. DOI : 10-1021/opus100218a

Contact scientifique :
senta.blanquet@ifpen.fr

Pas de régime sans sel pour les aciers réfractaires

Le procédé de fabrication des carburants BtL (*Biomass to Liquids*) par voie thermo-chimique repose sur deux étapes successives : la gazéification de la biomasse solide en gaz de synthèse, suivie d'un procédé de transformation de ce gaz en hydrocarbure (synthèse Fisher-Tropsch).

À l'issue de l'étape de gazéification, certains éléments contenus dans la biomasse, comme les sels alcalins, peuvent se retrouver sous forme de sels fondus et endommager les parois métalliques des réacteurs. Or, la résistance à la corrosion des aciers réfractaires par les sels fondus à 800/1000°C est peu connue dans des atmosphères faiblement oxydantes ($P_{O_2} \approx 10^{-18}$ bar), comme celle du gaz de synthèse ($CO-H_2-CO_2$), ce qui constitue un verrou pour le choix de matériau et pour assurer la fiabilité des procédés.

IFPEN, en collaboration avec l'Université de Grenoble (Laboratoire SIMaP), a élaboré une méthodologie expérimentale consistant à caractériser le comportement à la corrosion par analyse thermo-

gravimétrique (ATG), après dépôt de sel. Ceci a été réalisé sur différents alliages métalliques en présence de Na_2SO_4 à 900°C ou $NaCl$ à 815°C. Cette méthode a permis d'identifier comme résistant l'acier réfractaire HR120 (38Ni-34Fe-25Cr) grâce à son comportement auto-cicatrisant à 900°C en présence de Na_2SO_4 . En effet, le premier apport de Na_2SO_4 entraîne la formation d'une couche d'oxyde qui s'avère protectrice vis-à-vis des apports ultérieurs (voir figure). De plus, les travaux ont montré qu'un traitement de préoxydation, réalisé sur le même montage (à 900°C sous atmosphère faiblement oxydante), permettait d'améliorer la résistance de l'acier à ce type de corrosion. La méthodologie mise en œuvre a permis de comprendre les paramètres régissant la corrosion haute température des aciers réfractaires sous des atmosphères représentatives des conditions du traitement thermo-chimique de la biomasse. Il est ainsi possible d'optimiser le choix et le prétraitement des matériaux métalliques pour assurer la fiabilité des équipements.



Micrographies MEB de l'alliage HR120 en présence de Na_2SO_4 après 96 h à 900°C sous gaz de synthèse. a) vue inclinée à 80° ; b) coupe transversale.

L. Couture, F. Ropital, F. Grosjean, J. Kittel, V. Parry, Y. Wouters, Reversible catastrophic oxidation of a 38Fe-34Ni-25Cr alloy induced by sodium sulphate at low oxygen potential atmospheres, *Corrosion Science*, 55, 2012, pp 133-139. DOI : 10.1016/j.corsci.2011.10.010

L. Couture, F. Ropital, F. Grosjean, J. Kittel, V. Parry, Y. Wouters, Influence of the oxygen partial pressure on the high temperature corrosion of 38Ni-34Fe-25Cr alloy in presence of NaCl deposit, *Oxidation of metals*, 80, 2013, 5, pp 577-588. DOI : 10.1007/s11085-013-9397-8

Contacts scientifiques :
francois.ropital@ifpen.fr
francois.grosjean@ifpen.fr
jean.kittel@ifpen.fr

Mieux maîtriser le vieillissement des batteries

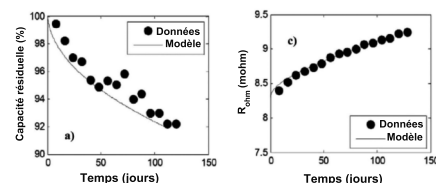
Les batteries assurent le stockage réversible de l'électricité sous forme chimique. Pour les véhicules électrifiés, les besoins en puissance et en énergie varient en fonction du degré d'électrification. Différentes technologies sont utilisées (batteries plomb-acide, nickel métal hydrure, lithium-ion, etc.) selon la fonction à remplir : tampon de puissance dans le cas d'un véhicule hybride, réserve d'énergie pour un véhicule hybride rechargeable ou électrique. L'énergie et la puissance des batteries sont impactées par des phénomènes de vieillissement qui entraînent une baisse de performance : perte de capacité de stockage d'une part et augmentation de la résistance interne d'autre part. Connaître l'évolution de ces propriétés en fonction de l'usage est donc primordial pour définir la stratégie de gestion de la batterie, voire garantir sa durée de vie, et anticiper l'évolution des performances du véhicule.

Les mécanismes de vieillissement sont multiples, complexes et souvent interdépendants. Ils existent que la batterie soit en fonctionnement (vieillessement

en cyclage) ou à l'arrêt (vieillessement calendaire). De nombreux travaux s'attachent à développer des modèles de vieillissement capables de prédire la durée de vie des batteries. Dans un premier temps, des approches empiriques ont été développées dans des projets collaboratifs auxquels IFPEN a contribué : SIMSTOCK, SIMCAL^[1] et SCOL'ELEC. Mais les modèles qui en découlent sont limités et leur extrapolation délicate. C'est pourquoi IFPEN étudie une approche complémentaire, fondée sur la physique : les mécanismes de vieillissement prépondérants sont identifiés et modélisés sur la base des réactions chimiques mises en jeu. Par exemple, la réduction de l'électrolyte sur une électrode engendre la croissance d'un dépôt qui affecte la résistance interne. De tels modèles ont l'avantage de faire le lien entre les propriétés microscopiques et macroscopiques.

IFPEN dispose déjà d'un modèle électrochimique de vieillissement de batterie Li-ion, utilisable pour optimiser la durée de vie des batteries suivant l'usage du véhicule^[2]. Cette démarche va

être étendue à une autre technologie de batterie Li-ion et à d'autres mécanismes de vieillissement, et permettra d'enrichir la bibliothèque de modèles de batteries AMESIm® LIBES utilisée par l'industrie automobile.



Évolution simulée et mesurée de la capacité et de la résistance d'une batterie Li-ion vieillissant sur un profil de type VHR. Modèle électrochimique [2].

[1] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, F. Duclaud, C. Delacourt, *Journal of Power Sources*, Volume 208, 15 June 2012, Pages 296-305. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.02.068

[2] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvart-Moynet, F. Huet ; *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160(4): A616-A628. DOI : 10.1149/2.053304jes

Contact scientifique :
julien.bernard@ifpen.fr

Microfluidique, macro avantages !

L'outil microfluidique, permettant le contrôle des écoulements à l'échelle de la centaine de microns, est à l'origine de nombreuses avancées scientifiques dans des domaines variés allant de la caractérisation à la synthèse, en passant par la sélection d'organismes ou le criblage haut débit. Apparue dans les années 80, les systèmes microfluidiques ont vu leur usage se populariser dans les années 2000 jusqu'à devenir un outil "du métier" dans beaucoup de laboratoires de physico-chimie. En effet, la technique présente des caractéristiques très avantageuses : des écoulements laminaires, une grande sensibilité aux phénomènes surfaciques, la possibilité de manipuler rapidement d'infimes volumes, ceci permettant, entre autres, la détermination précise de propriétés physico-chimiques, le contrôle fin de réactions chimiques ou encore des synthèses parfaitement contrôlées de dispersions (émulsions, mousses).

Par ailleurs, ces dispositifs ont des dimensions communes à nombre de systèmes biologiques (cellules, micro-organismes voire protéines), plaçant la

microfluidique au cœur de la révolution *lab on a chip* (laboratoire sur puce).

IFPEN a développé une activité microfluidique incluant à la fois un savoir-faire et des développements originaux. Ainsi, ses chercheurs disposent désormais d'un laboratoire permettant de créer des microsystèmes prototypes en moins de 24 h ! Outre son utilisation pour comprendre et caractériser divers phénomènes physico-chimiques, la microfluidique est actuellement employée dans différents projets visant à mettre en forme des solides ou à développer des expérimentations haut débit pour l'EOR (*Enhanced Oil Recovery*) chimique et pour le criblage de souches de champignons destinés aux procédés de production de biocarburants de 2^e génération.

Dans le contexte particulier de l'EOR, la microfluidique permet par exemple d'accéder expérimentalement à une échelle adéquate pour comprendre les écoulements complexes dans les roches, comme dans le cas d'injection de mousse. Un micro-système permet

alors de couvrir simultanément, dans des conditions physico-chimiques variables à volonté, les processus mis en jeu, à savoir la génération d'une mousse parfaitement contrôlée et l'obtention d'informations détaillées sur son évolution et son écoulement dans des situations de confinement modèles.

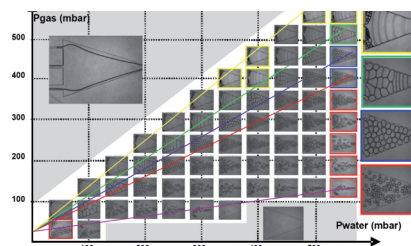


Diagramme de formation d'une mousse pour différentes conditions de pression d'eau additionnée de tensioactif et de pression de gaz.

N. Quennouz, M. Ryba, J.-F. Argillier, B. Herzhaft, Y. Peysson, N. Pannacci, *Microfluidic study of foams flow for Enhanced Oil Recovery [EOR]*, publication in the journal *OGST* in preparation.

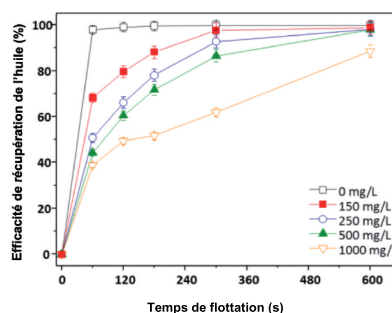
Contacts scientifiques :
nicolas.pannacci@ifpen.fr
benjamin.herzhaft@ifpen.fr

EOR et cycle de l'eau : vers des traitements mieux adaptés

La récupération assistée des hydrocarbures (EOR) joue un rôle déterminant pour augmenter la quantité d'huile extraite d'un gisement. Dans un contexte de hausse des prix du pétrole et de diminution des ressources fossiles, c'est un enjeu majeur pour satisfaire les besoins énergétiques à long terme.

Dans sa version chimique, l'EOR utilise des polymères viscosifiants et des tensioactifs qui sont injectés dans les réservoirs pour améliorer la récupération des hydrocarbures. Une problématique encore peu étudiée concerne l'impact de ces produits sur le cycle de l'eau. Cela requiert de vérifier la compatibilité des procédés EOR avec les technologies actuelles de traitement de l'eau de production pétrolière avant sa réinjection.

Dans ce but, IFPEN vient de conduire, en collaboration avec Petrobras et Statoil, une étude destinée à mesurer l'impact des additifs utilisés en EOR chimique sur les installations de séparation et de traitement des eaux en surface. Une méthodologie a été mise au point au laboratoire pour reproduire les phénomènes observés. Les résultats obtenus montrent un impact fort des polymères et des tensioactifs sur l'efficacité du traitement de l'eau par flottation ou filtration membranaire. En effet, les polymères modifient les propriétés rhéologiques de la phase



Effet du polymère (polyacrylamide hydrolysé, concentration de 0 à 1000 mg/l) sur l'efficacité de récupération de l'huile, pour différents temps de flottation.

aqueuse, tandis que les tensioactifs affectent les propriétés interfaciales dynamiques.

Dans le cas du procédé par flottation, qui met en jeu l'injection de gaz, les tensioactifs posent non seulement des problèmes de moussage, mais ils ont aussi pour effet de stabiliser les gouttes d'huile, entravant leur contact avec les bulles de gaz et freinant de ce fait leur remontées vers la surface.

De leur côté, les polymères engendrent un caractère rhéofluidifiant qui provoque l'alignement en chapelets des bulles injectées, ce qui diminue la probabilité de leur rencontre avec les gouttes d'huile.

L'amélioration des procédés actuels de traitement des eaux de production passe désormais par une compréhension de ces milieux complexes, des mécanismes physico-chimiques mis en jeu et de leur dynamique.

C'est pourquoi IFPEN a lancé le JIP Dolphin : un ambitieux projet expérimental, dans des conditions représentatives de champs pétroliers. D'une durée de trois ans, ce projet vise à étudier l'impact de l'EOR chimique sur l'ensemble du système de production, et plus précisément la compatibilité des additifs employés avec le traitement des eaux de production.

C. Dalmazzone, C. Noik, J-F. Argillier, Impact of Chemical Enhanced Oil Recovery on the Separation of Diluted Heavy Oil Emulsions, *Energy&Fuels*, 2012, 26, 3462-3469. DOI : 10.1021/ef300083z

J-F. Argillier, C. Dalmazzone, I. Henaut, M. Mouazen, C. Noik, M. Boufarguine, Methodological Approach for Analyzing the Impact of Chemical EOR on Surface Processes; *OCS Proceedings, The Woodlands, Texas, USA, 8-10 April 2013; SPE Paper 164098*.

Contact scientifique :
jean-francois.argillier@ifpen.fr

Visiteur scientifique

• **Ian Frigaard**, Professeur en mathématiques appliquées et mécanique des fluides à l'université de British Columbia (Vancouver, Canada), a été accueilli à l'IFPEN de septembre 2013 à février 2014.

Récompense

• **Fabien Chainet**, doctorant, a reçu le prix de thèse de la Division de chimie analytique de la Société chimique de France pour ses travaux sur la spéciation du silicium dans les charges d'hydrotraitement (janvier 2014).

HDR

• **Antoine Margeot**, HDR de l'université Paris 7 : "Génétique et génomique d'un champignon filamenteux industriel" (janvier 2014).

Prochains évènements scientifiques

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – *Advances in innovative experimental, methodology or simulation tools used to create, test, control and analyse systems, materials and molecules (NEXTLAB 2014)* – 2-4 avril 2014, IFPEN Rueil-Malmaison.

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – *Photocatalysis for Energy (PHOTO4E)* – 15-17 octobre 2014, IFPEN-Lyon.

Nomination

• **Dominique Herrier**, Directeur adjoint du centre de résultats Transports, a été nommé expert, représentant le ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche au sein du groupe projet du plan "La voiture pour tous consommant moins de 2 l aux 100 km", de la Nouvelle France industrielle (décembre 2013).

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 59 00 - Fax : +33 1 47 52 70 96 - 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 : K. Ragli - Tél. : 01 47 52 58 75