



Science@ifpen

N°17 - Juillet 2014

NUMÉRO SPÉCIAL
Caractérisation des
matériaux et des fluides
pour l'énergie
Publications à fort impact

Un modèle pour deux (enzymes)



Une démarche scientifique affirmée, inventive et productive reste le meilleur moyen de rationaliser le développement des nouvelles technologies

de l'énergie. Sur le schéma de développement idéal de ces technologies, neuf verrous scientifiques ont été identifiés par IFPEN : ils focalisent notre effort de recherche et guident nos partenariats académiques.

Le premier de ces verrous est la caractérisation (*operando*, aux échelles pertinentes, en ligne, etc.) des milieux, des produits et des matériaux pour l'énergie. Mieux visualiser, représenter et quantifier aussi bien les processus catalytiques, chimiques ou enzymatiques, que la combustion, la genèse des fluides dans les milieux naturels, ou encore la biomasse à différents stades de transformation, permet d'imaginer les moyens d'une mise en œuvre dans des procédés acceptables, maîtrisés et optimisés.

Des contributions d'IFPEN à l'avancée des connaissances sur ces sujets sont illustrées dans ce numéro, au travers d'exemples issus de publications abondamment citées par la communauté scientifique.

Nous vous en souhaitons bonne lecture.

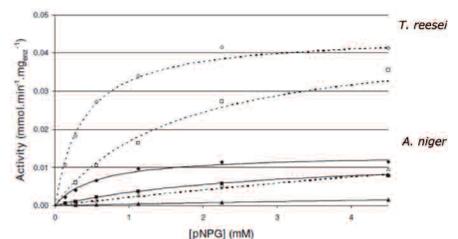
Jacques Jarrin
Directeur à la Direction scientifique

La production de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique nécessite une étape d'hydrolyse de la cellulose, principal polymère de glucose des végétaux. Cette transformation catalytique est obtenue via une cascade d'enzymes (cellulases), capable de dépolymériser la cellulose et de libérer les monomères de glucose, lesquels sont ensuite fermentés par les levures pour produire de l'éthanol.

Au sein du cocktail de cellulases produit par le champignon *Trichoderma reesei*, figure une enzyme clé : la β -glucosidase. Elle intervient en fin d'hydrolyse pour convertir le cellobiose, dimère de glucose et principal inhibiteur des cellulases. Cette enzyme est cependant produite en quantité limitée par *T. reesei* et il est souvent nécessaire de la compléter par des lots commerciaux de β -glucosidases, enzymes industrielles produites par un autre champignon, de type *Aspergillus niger*.

Pour évaluer l'impact de cette complémentation en β -glucosidase, une comparaison des deux enzymes fongiques était nécessaire. La difficulté majeure consistait à purifier la β -glucosidase de *T. reesei*, ne représentant que quelques pour-cent du cocktail de *T. reesei*. Les chercheurs d'IFPEN ont donc exploité la capacité des autres cellulases à se fixer sur la cellulose pour les éliminer.

Ceci a permis d'obtenir une β -glucosidase pure à 95 %, après une seule étape de séparation par chromatographie FPLC (*Fast Protein liquid chromatography*).



Comparaison de l'activité spécifique mesurée (points) et prédite (courbes) pour les β -glucosidases de *T. reesei* et d'*A. niger*.

La mise au point d'un outil de mesures d'activités en microplaques a ensuite servi pour comparer les propriétés physico-chimiques des deux enzymes en utilisant de très faibles quantités.

Les résultats ont montré une thermostabilité et une température optimale d'activité qui sont identiques pour les deux enzymes. En revanche, l'enzyme d'*A. niger* présente une plus faible activité spécifique et une plus grande sensibilité au glucose. L'ensemble de ces données a permis de valider un modèle cinétique commun, aujourd'hui intégré dans un modèle plus global d'hydrolyse enzymatique de la biomasse. ■

M. Chauve, H. Mathis, D. Huc, D. Casanave, F. Monot, N. Lopes Ferreira. Comparative kinetic analysis of two fungal beta-glucosidases. *Biotechnol Biofuels*, 2010, 3(1) : 3.

Contact scientifique :
nicolas.lopes-ferreira@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles est un acteur public de la recherche et de la formation. Son champ d'action est international et couvre les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement. De la recherche à l'industrie, l'innovation technologique est au cœur de son action.



Les MOFs piègent le CO₂ comme ils respirent

Les MOFs (*Metal Organic Frameworks*) sont de bons matériaux adsorbants dont certains ont la faculté de “respirer” : ils gonflent à partir d’une certaine pression de CO₂, ce qui leur permet d’en adsorber davantage. Cet effet est associé à un changement de structure cristalline, entre une forme ouverte et une forme fermée. Pour exploiter cette “respiration” dans un procédé industriel de séparation, il est nécessaire de déterminer le comportement de MOFs en présence de CO₂ mélangé à d’autres gaz, méthane notamment.

Contrairement à des adsorbants classiques, les MOFs voient leur structure modifiée par l’adsorption, changement qui modifie en retour leurs propriétés. Pour comprendre ce fonctionnement, IFPEN a développé une méthodologie pour caractériser à la fois le matériau adsorbant et la phase adsorbée.

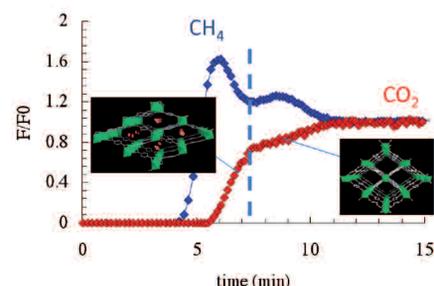
Afin d’explorer l’interaction entre des mélanges CO₂/CH₄ et le MOF respirant, une combinaison innovante de techniques, à plusieurs échelles, a été conçue et mise en œuvre avec différents partenaires universitaires, notamment l’Institut

Lavoisier, l’Institut Charles Gerhardt, le Laboratoire Chimie Provence et le Laboratoire Catalyse et Spectroscopie de Caen. Des méthodes spectroscopiques in situ (DRX et Raman) ont d’abord permis d’élucider l’évolution de la structure du MOF et de la composition de la phase adsorbée en fonction de la composition du mélange et de la pression. Ces observations ont été complétées d’une part par la modélisation numérique de l’adsorption à l’échelle moléculaire, et d’autre part, à l’échelle macroscopique, par des tests de séparation sur des mélanges CO₂/CH₄.

Il s’avère que la forme fermée du MOF est très sélective vis-à-vis du CO₂, mais que sa capacité d’adsorption est faible. On observe l’inverse pour la forme ouverte. Il se produit en outre un phénomène d’hystérésis qui limite l’efficacité de régénération du matériau.

L’ensemble de ces résultats a permis d’identifier les facteurs qui gouvernent les transitions entre la forme fermée et la forme ouverte du MOF étudié. La compréhension détaillée des mécanismes mis en jeu ouvre des perspectives pour

le design de nouveaux MOFs respirants, notamment en dressant le portrait robot du candidat idéal.



Séparation de CO₂ et CH₄ par une colonne de MOF [débit en sortie de colonne vs. temps d’adsorption]. Une transition forme fermée → forme ouverte a lieu.

L. Hamon, P. Llewellyn, T. Devic, G. Clet, V. Guillermin, G. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. Van Beek, E. Jolimaître, A. Vimont, M. Daturi, and G. Férey, Co-adsorption and separation of CO₂-CH₄ mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF type material. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 17490. DOI : 10.1021/ja907556q

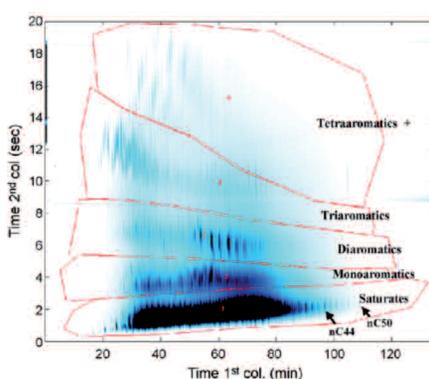
Contact scientifique : gerhard.pirngruber@ifpen.fr

Chaud, chaud, chromat

Depuis quelques années, on observe une proportion croissante de composés lourds dans les pétroles bruts. Pour obtenir de ces bruts davantage de carburants diesel conformes aux besoins, l’industrie du raffinage a développé des procédés tels que l’hydrotraitement et l’hydrocraquage des distillats sous vide (DSV, coupe soutirée dans la gamme 350-600 °C). Pour optimiser ces procédés et les catalyseurs associés, des méthodes de caractérisation performantes des charges et des effluents de ces procédés sont nécessaires.

Développée dans les années 90, la chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse (GC×GC) s’est révélée particulièrement performante pour la caractérisation des coupes gazoles (entre 150 et 350 °C), en permettant l’analyse détaillée de leurs constituants par familles chimiques et par nombre d’atomes de carbone.

À la suite de travaux de thèse menés à IFPEN, et en collaboration avec l’ESPCI,



Chromatogramme GCxGC-HT d’un DSV.

un choix judicieux de colonnes et de conditions de séparation a permis de proposer une méthode d’analyse GC×GC à plus haute température pour l’étude de coupes lourdes, de type DSV. Il a ainsi été montré que des composés contenant jusqu’à 60 atomes de carbone et ayant un point d’ébullition de 615 °C pouvaient être analysés par cette technique, tout en fournissant une

séparation des constituants présents dans les DSV en fonction de leur polarité et de leur volatilité.

Ces résultats ont ouvert la voie au domaine de la GC×GC haute température dont l’application, en combinaison avec des méthodes de pré-séparation et des détecteurs spécifiques, permet d’envisager une meilleure maîtrise des procédés de conversion des DSV, grâce à une meilleure connaissance de leur composition.

T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, F. Bertoincini, J. Vial, M.-C. Hennion, *J. Chrom. A*, 2009, 2905-2912. DOI : 10.1016/j.chroma.2008.11.065

Contact scientifique : vincent.souchon@ifpen.fr

L'union (des techniques d'investigation) fait la force

Les bruts pétroliers contiennent des composés asphalténiques qui leur confèrent des comportements particuliers. Ainsi, des caractéristiques déterminantes pour la facilité de production et de raffinage des bruts, comme la stabilité et la viscosité, dépendent de l'état d'organisation des asphaltènes (agrégation vs dispersion).

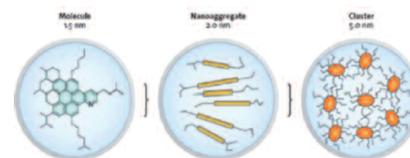
Ceci impacte notamment les propriétés de transport en milieu poreux (roches du sous-sol ou supports de catalyseur), les phénomènes d'adsorption et la mouillabilité, ainsi que la stabilisation d'émulsions ou de grains d'hydrates de gaz.

Le développement des procédés pétroliers nécessite de mieux connaître l'organisation de ces asphaltènes et leur mode d'agrégation en conditions opérationnelles. Cette connaissance était jusqu'à présent limitée, d'une part à cause de la diversité naturelle des bruts, et d'autre part en raison du caractère parcellaire des informations accessibles au travers de chacune des techniques d'investigation employées.

Pour bâtir un modèle robuste, unifié et partagé par la communauté pétrolière décrivant le comportement des asphaltènes, IFPEN s'est associé à des équipes de renommée internationale, dans une démarche^[1] qui intègre les observations de chacun des laboratoires impliqués, faites sur plusieurs produits, et la combinaison de techniques complémentaires d'analyse physico-chimique. IFPEN a plus particulièrement apporté son savoir-faire en matière de diffusion de rayonnement et a ainsi contribué à préciser les différentes étapes d'agrégation des asphaltènes^[2].

La modélisation descriptive qui résulte de ce travail collaboratif est schématisée sur la figure. À l'échelle moléculaire, les espèces dominantes comportent des cycles aromatiques polycondensés entourés de chaînes alkyles. Ces molécules s'associent pour former, à l'échelle de quelques nanomètres, des agrégats de 6 à 10 molécules. À plus grande échelle, ces nanoagrégats se structurent eux-mêmes en clusters lâches et polydispersés.

Cette description multi-échelle constitue un outil essentiel pour comprendre et décrire les propriétés des fluides qui contiennent des asphaltènes. ■



Représentation schématique de l'organisation hiérarchisée et multi-échelle des asphaltènes^[1].

[1] O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare, *Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model*, *Energy & Fuels*, 2012, 26 (7), 3986-4003.

[2] J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, L. Barré, *Insight into Asphaltene Nano-Aggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-Ray Scattering*, *J. Phys. Chem. B.*, 2011, 115, 6827-6837.

Contact scientifique :
loic.barre@ifpen.fr

Mieux faire cohabiter CO₂ et saumures

La tension interfaciale entre fluides (IFT), au même titre que la mouillabilité, est un facteur connu pour influencer la distribution et la circulation des fluides dans les milieux poreux. Ainsi, dans le cadre du stockage géologique du CO₂ en aquifère salin profond, l'IFT saumure/CO₂ est un paramètre prépondérant dont dépendent non seulement les quantités de CO₂ stockables, mais aussi les conditions de son injection dans le sous-sol.

Or, les données sur ce système de fluides, dans des conditions de pression et de température appropriées, sont rares, car les mesures requises sont longues et difficiles à effectuer de façon fiable et reproductible. C'est pourquoi IFPEN a adapté au cas du CO₂ un équipement de mesure préexistant, et développé un logiciel d'interprétation des données.

La mesure en question, dite de la goutte pendante (ou montante), repose sur la caractérisation de forme de cette goutte et permet de déterminer les tensions interfaciales jusqu'à 130 °C et 350 bar.

Des mesures ont notamment été effectuées entre le CO₂ et des saumures de NaCl à concentrations variables, sous différentes pressions et températures.

L'influence de la valence du sel a également été étudiée. Si l'IFT augmente linéairement avec la concentration molaire en sel, cette augmentation de l'IFT est, par ailleurs, liée à la nature de ce dernier : elle est deux fois plus importante avec CaCl₂ qu'avec NaCl.

De plus, on observe que l'augmentation totale de l'IFT en fonction de la composition de la saumure (NaCl + CaCl₂) est la somme des deux incréments individuels. L'effet des sels sur l'IFT est donc additif.

Ces résultats ont été modélisés avec succès, faisant de la tension interfaciale un paramètre prédictible. Ce travail permet pour la première fois la prévision exacte de l'IFT pour chaque aquifère considéré, en fonction de la pression, de la température et de la concentration en sels de différentes natures. ■



Bulle de CO₂ dans de la saumure.

C. Chalbaud, M. Robin, J.-M. Lombard, F. Martin, P. Egermann, H. Bertin, *Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage*. *Advances in Water Resources* 209, 32, 98-109.

C.A. Aggelopoulos, M. Robin, O. Vizika, *Interfacial tension between CO₂ and brine (NaCl + CaCl₂) at elevated pressures and temperatures: The additive effect of different salts*. *Advances in Water Resources*, 2011, 34, 505-511.

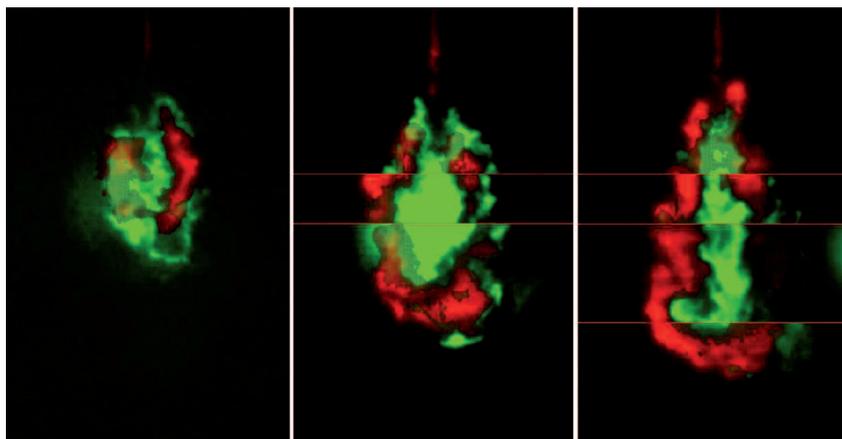
Contact scientifique :
michel.robin@ifpen.fr

La combustion en mode fluo

Pour développer des moteurs efficaces d'un point de vue énergétique et pour réduire leurs émissions de gaz à effet de serre, il est nécessaire de comprendre les phénomènes physiques qui se déroulent lorsque le carburant est introduit dans la chambre de combustion, mélangé avec l'air, puis brûlé. Pour cela, il faut disposer d'informations détaillées sur les paramètres qui contrôlent la combustion : la concentration du carburant, son taux de mélange avec l'air, ainsi que la concentration d'autres espèces intermédiaires intervenant dans la combustion.

Les techniques couramment utilisées pour obtenir ce type d'information sont basées sur la fluorescence des molécules excitées par plan laser. Elles ne modifient pas le milieu dans lequel les mesures sont effectuées et elles fournissent des informations en deux dimensions (notamment des champs de concentration), et permettent aussi d'obtenir des informations quantitatives.

IFPEN développe depuis de nombreuses années de telles techniques pour passer outre les difficultés liées à l'environnement de la chambre de combustion : accessibilité optique réduite, pressions, forts gradients de température, etc. Il dispose ainsi, aujourd'hui, d'équipements et d'un savoir-faire extrêmement peu répandus en la matière.



Évolution de la structure de la combustion d'un jet diesel par fluorescence induite par laser : en vert les zones basses températures (périphérie) et riches en carburant (centre), et en rouge les zones hautes températures.

Des progrès significatifs ont notamment été obtenus pour caractériser les différentes espèces intermédiaires formées lors de la combustion. Des résultats ont été produits pour la combustion diesel, complexe, permettant une meilleure compréhension des phénomènes physiques en jeu.

Des développements se poursuivent dans le but d'effectuer des mesures de plus en plus quantitatives et précises, ainsi que pour étendre leur champ à d'autres paramètres d'intérêt (autres espèces réactives, particules de suies, température du milieu réactif, etc.). ■

G. Bruneaux, *International Journal of Engine Research*, 2008, (9)3.

R. Devillers, G. Bruneaux, C. Schulz, *Appl. Phys.*, 2009, 96, 735-739.

Contact scientifique :
gilles.bruneaux@ifpen.fr

Visiteurs scientifiques

• **Le professeur Camilla Gambini Pereira** de l'université fédérale Rio Grande do Norte (Brésil) a été accueillie par IFPEN pendant un an. Son activité a été focalisée sur la modélisation des équilibres de phase de mélanges contenant des composés oxygénés, des hydrocarbures et des composés gazeux.

• **Gergina Pencheva**, attachée de recherche au CSM de l'université du Texas, est accueillie depuis mars 2014 au sein de la direction Technologie, Informatique et Mathématiques appliquées. Ses activités portent sur la modélisation numérique en géosciences et notamment sur les méthodes multi-échelles et les estimateurs d'erreurs a posteriori.

Prochains événements scientifiques

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – **Photocatalysis for Energy** – 15-17 octobre 2014, IFPEN-Lyon - www.rs-photo4e.com.

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – **LES for ICE** – 4-5 décembre 2014, IFPEN Rueil-Malmaison - www.rs-les4ice.com

Innovation

IFPEN se classe à la 13^e place des déposants dans le palmarès 2013 de l'INPI. Avec 188 demandes, IFPEN figure comme l'an passé parmi les trois

premiers organismes de recherche français avec le CEA et le CNRS, un résultat qui, rapporté à l'effectif de l'entreprise, positionnerait IFPEN au premier rang. Près de la moitié de ces brevets concernent les nouvelles technologies de l'énergie.

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Éric Heintzé
Comité éditorial : Xavier Longaygue, Laurent Forti, Françoise Brucy
Conception graphique : Esquif
N° ISSN : 1957-3537

Pour prendre contact avec IFP Energies nouvelles ou pour recevoir Science@ifpen :

Direction des Relations Institutionnelles et de la Communication

Tél. : +33 1 47 52 51 34 - Science@ifpen.fr

1 et 4, avenue de Bois-Préau - 92852 RUEIL-MALMAISON Cedex - France

Contact presse : A.-L. de Marignan - Tél. : 01 47 52 62 07 – Contact institutionnel : A. Sanière - Tél. : 01 47 52 69 19

Science@ifpen Numéro 17 • Juillet 2014

www.ifpenergiesnouvelles.fr

