

Science@ifpen

N° 24 - Mars 2016



Caractérisation moléculaire des systèmes liquides et des gaz, dosage des espèces à l'état d'ultra-traces, représentation à différentes échelles des fluides complexes nano-organisés, description de la texture des matériaux du nanomètre au millimètre, caractérisation des systèmes en conditions de fonctionnement représentatif : autant de problématiques que traite la direction Physique et Analyse, au service des projets d'innovation d'IFPEN.

Ses chercheurs développent des méthodes et techniques analytiques de pointe, notamment dans le cadre de collaborations académiques structurantes.

Leurs compétences, reconnues au niveau national et international, couvrent un spectre très large d'états de la matière, ce qui leur permet d'accéder à la description physico-chimique détaillée et aux propriétés d'usage de multiples systèmes d'intérêt.

Ils contribuent fortement au rayonnement scientifique d'IFPEN, avec plus de 20 publications annuelles dans des revues à fort impact. Quelques-unes d'entre elles vous sont présentées dans ce numéro.

Bonne lecture,

Cécile Barrère-Tricca,
Directrice Physique et Analyse

Forte baisse du mercure dans les raffineries

La réduction des émissions de mercure liées aux activités industrielles est un enjeu sociétal. Bien que les bruts pétroliers n'en présentent que des concentrations très faibles (du $\mu\text{g/l}$ à quelques dizaines de mg/l dans les liquides, et jusqu'à quelques $\mu\text{g/m}^3$ dans les gaz), l'industrie du raffinage est confrontée à cette problématique en raison des effets potentiels du mercure, à faible dose, sur la santé des opérateurs et sur les équipements industriels (corrosion).

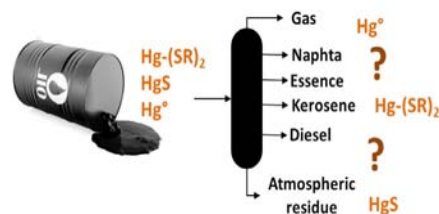
Il est possible d'éliminer le mercure des fluides pétroliers en le faisant réagir sur des solides dédiés qui l'absorbent de manière irréversible (masses de captation). Cependant, l'efficacité de ce traitement dépend des formes chimiques du mercure : leur identification (spéciation) est donc cruciale pour choisir la solution d'élimination la plus adaptée.

Un nouveau protocole de spéciation a été mis au point par IFPEN⁽¹⁾ et expérimenté lors d'une campagne d'analyses dans une raffinerie. Cette campagne a d'abord conduit à démontrer la rapidité de l'évolution des espèces au cours du temps ; elle a également permis de mieux caractériser la répartition du mercure au sein des diverses coupes de distillation (cf. figure).

Par ailleurs, les fortes interactions existant entre le mercure et le soufre (également présent dans les bruts) ont été mises en évidence sur des échantillons prélevés

sur site, grâce à l'utilisation de techniques séparatives utilisant l'ICP/MS^a comme système de détection élémentaire.

L'ensemble de ces résultats a permis de préciser les domaines de stabilité en température des différentes formes chimiques du mercure, et a ainsi conduit à la mise au point d'un nouveau traitement à base de thermolyse⁽²⁾.



Mercuré et raffinage : du baril à la colonne de distillation.

a - Spectrométrie de masse par torche à plasma

[1] F. Gaulier, A. Gibert, D. Walls, M. Langford, S. Baker, A. Baudot, F. Porcheron, C.-P. Lienemann, *Fuel Processing Technology*, 2015, 131, 254-61
DOI : 10.1016/j.fuproc.2014.10.024

[2] F. Guillou, A. Baudot, C.-P. Lienemann, A. Hugon, K. Barthelet, F. Porcheron, Procédé d'élimination de mercure d'une charge en aval d'une unité de fractionnement, brevet déposé sous le n°7123/00/FR-NP

Contact scientifique :
charles.lienemann@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.



Huiles de pyrolyse biosourcées : fractionner pour mieux décrypter

La transformation thermochimique de la biomasse lignocellulosique pour la production de biocarburants ou de bioproduits passe par le développement de procédés et catalyseurs performants. Or, leur mise au point suppose de pouvoir caractériser finement la composition des produits de la transformation.

C'est le cas, par exemple, des huiles issues de la pyrolyse rapide (procédé de liquéfaction de la biomasse) qui présentent des propriétés physico-chimiques très différentes des produits issus d'hydrocarbures fossiles : la très large diversité des structures chimiques présentes (sucres, carbonyles, carboxyles, phénols, etc.), associée à des masses moléculaires souvent très dispersées, fait de leur description analytique un verrou scientifique et technique.

Pour accéder à la composition chimique la plus complète possible de ces huiles, une approche analytique multitechnique a été développée par IFPEN.

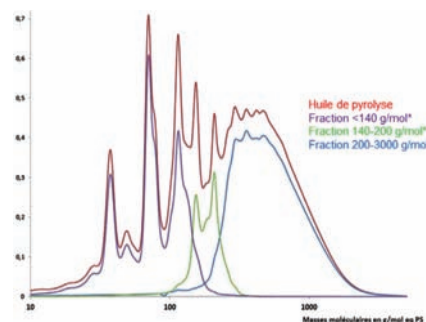
Le cœur de l'analyse repose sur des techniques classiques de chromatographie, particulièrement bien adaptées aux constituants présents⁽¹⁾, qui sont thermosensibles, de forte polarité et/ou de haute masse moléculaire.

La mise au point d'une étape préalable de fractionnement de l'huile de pyrolyse a permis l'identification et la quantification fine d'espèces plus nombreuses. Ce prétraitement permet la récupération physique de différentes fractions :

- soit en fonction de la masse moléculaire de ses constituants, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)⁽²⁾,
- soit en fonction de leur polarité, par chromatographie sur couche mince à haute performance (HPTLC).

L'étape suivante consisterait à concevoir et mettre en œuvre un post-traitement expert des données issues des différents dispositifs de détection^a.

a - Par exemple : spectroscopie UV et spectrométrie de masse



Distribution de masses moléculaires de trois fractions collectées à partir d'un fractionnement par SEC d'une huile de pyrolyse rapide.

(1) A. Le Masle, D. Angot, C. Gouin, A. D'Attoma, J. Ponthus, A. Quignard, S. Heinisch, *Journal of Chromatography A*, 2014, 1340, 90-98

(2) A. Le Masle, S. Sivault, N. Charon, L. Chahen, publication submitted in *Fuel*, under reviewing

Contact scientifique :
nadege.charon@ifpen.fr

Imagerie RMN : pour bien s'imprégner dans les conditions du direct

Les procédés d'hydrotraitement, qui permettent d'obtenir des carburants à faible teneur en soufre, mettent en œuvre des catalyseurs hétérogènes, constitués d'une phase active – des sulfures métalliques – déposée sur des supports minéraux mésoporeux. La qualité du dépôt de la phase active, couramment obtenu par imprégnation de sels métalliques sur ces supports, conditionne très fortement les performances du catalyseur.

L'étape d'imprégnation met en jeu une combinaison complexe et dynamique de phénomènes, couplant un processus de diffusion en milieu poreux et l'interaction des ions métalliques avec la surface du support (adsorption). La description fine de ces mécanismes nécessite un suivi *in situ*, à la fois dans le temps et dans l'espace, des espèces métalliques à l'intérieur du volume poreux.

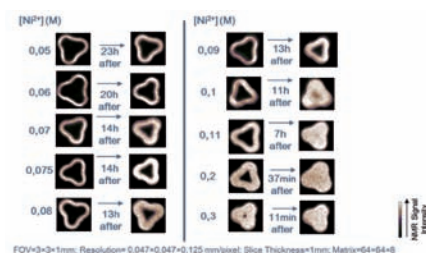
La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil largement utilisé dans les

domaines de la chimie et de la médecine. Par analogie avec l'imagerie médicale, IFPEN, en collaboration avec le LCMCP^a, a développé une méthodologie IRM^b utilisant les ions métalliques comme agents de contraste.

Ainsi, une méthode d'acquisition d'images par IRM a été élaborée pour suivre cette étape d'imprégnation des supports de catalyseurs. Enfin, des outils innovants, développés en interne pour le traitement de ces images, ont été déployés.

Grâce à ces travaux, IFPEN dispose désormais d'un outil performant permettant une visualisation 3D, résolue dans le temps, de la diffusion ainsi que de la nature chimique des espèces métalliques au sein des matériaux catalytiques en cours d'élaboration.

Ce développement méthodologique va fortement contribuer à l'optimisation de la préparation des futurs catalyseurs hétérogènes métal/support. ■



Évolution de la répartition des ions Ni^{2+} au cœur d'un support d'alumine extrudé, en fonction du temps et de la concentration.

a - Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris
b - Imagerie par résonance magnétique

A. Nowacka, J. Moughames, Z. Adem, A.-A. Quoineaud, M. Rolland, F. Guenneau, A. Gédéon, *Applied Catalysis A: General* 2015, 503, 111-116

Contacts scientifiques :
anne-agathe.quoiseaud@ifpen.fr
olivier.delpoux@ifpen.fr

La chromatographie en phase liquide prend une nouvelle dimension

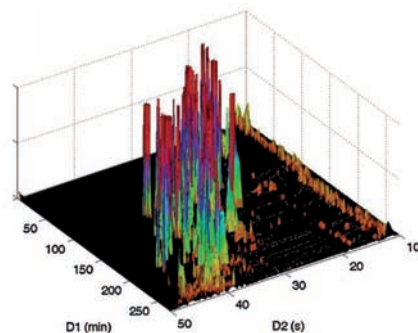
L'amélioration des procédés de conversion thermochimique ou biologique de la biomasse, qui interviennent dans la production des biocarburants de 2^e génération, nécessite une caractérisation fine des produits générés aux différentes étapes. Or, ces derniers, présents dans une matrice aqueuse, contiennent une grande diversité d'espèces chimiques, majoritairement oxygénées.

Face à la complexité de ces mélanges, des outils analytiques à base de techniques séparatives ont été mis en œuvre, comme la chromatographie en phase liquide, bien adaptée à l'analyse de composés polaires, thermosensibles et de hautes masses moléculaires.

Cependant une dimension unique de séparation s'est avérée insuffisante pour atteindre le pouvoir séparatif nécessaire à la caractérisation de ce type d'échantillon. Ce constat a conduit IFPEN à développer une version bidimensionnelle en ligne de cette technique, selon le principe

suivant : en sortie de la première étape de séparation, l'ensemble des produits séparés selon une première dimension est dirigé vers une seconde étape de séparation^[1].

Le travail a porté sur un équipement de chromatographie liquide bidimensionnel avec détection UV (LCxLC-UV). Il a consisté au choix et au dimensionnement des systèmes de séparation (colonnes) ainsi



Analyse LCxLC-UV d'un échantillon aqueux de biomasse : représentation 3D.

qu'à la définition des conditions optimales d'analyse (température, fréquence d'échantillonnage, pente de gradient d'éluion). Il a abouti à une méthodologie opératoire permettant de maximiser la capacité totale des pics de détection pour l'analyse d'échantillons réels.

Pour renforcer la qualité de l'analyse, basée sur la comparaison avec la signature UV de molécules modèles, une détection par spectrométrie de masse sera prochainement mise en place, permettant une identification et une quantification directe des composés détectés. ■

[1] A. Le Masle, D. Angot, C. Gouin, A. D'Attoma, J. Ponthus, A. Quignard, S. Heinisch, *J. of Chromatography A*, 2014, 1340, 90-98, DOI : 10.1016/j.chroma.2014.03.020

Contact scientifique :
agnes.le-masle@ifpen.fr

Promenade dans un réseau poreux nanométrique

Les enjeux liés à la qualité de l'air imposent de réduire la teneur en soufre des carburants, ce qui est obtenu par le procédé d'hydrotraitement des bruts pétroliers. Une voie d'amélioration de ce procédé catalytique passe par un meilleur transport de la charge pétrolière au travers des grains du catalyseur.

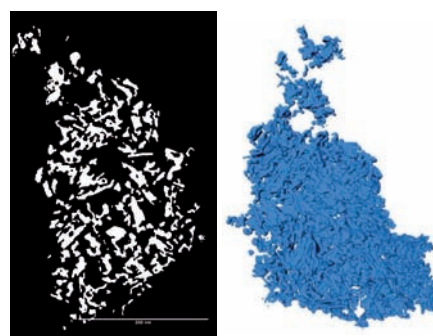
Comprendre et modéliser les phénomènes qui régissent ce transport constitue donc un enjeu important pour concevoir des catalyseurs à l'efficacité renforcée. Il est pour cela important de disposer de descripteurs pertinents de la texture poreuse de leurs supports, depuis l'échelle du nanomètre jusqu'à l'échelle du grain.

La tomographie électronique est une technique permettant une reconstruction, à l'échelle nanométrique, du volume d'un échantillon à partir d'une série d'images 2D^[1]. Elle est particulièrement adaptée pour la visualisation 3D d'un réseau nanoporeux.

Des développements récents réalisés par IFPEN ont abouti à une méthode de traitement des données qui permet une analyse texturale quantitative à une échelle très locale. Afin d'en éprouver la performance, cette technique enrichie a été appliquée à une série de quatre alumines mésoporeuses (supports de catalyseurs), de textures différentes.

En plus de la visualisation de l'agencement des plaquettes d'alumine formant le réseau mésoporeux (cf. figure), elle a fourni, après traitement d'image, une mesure de la tortuosité et de la taille des pores à une échelle nanométrique.

En complétant les méthodes macroscopiques de caractérisation texturale, ce nouvel outil ouvre la voie à une description multi-échelle des propriétés de transport. Mis en œuvre sur ces mêmes supports, mais après ajout de la phase active, il va permettre d'étudier la porosité finale des grains de catalyseurs. ■



Visualisation de l'agencement des plaquettes d'alumine dans un support mésoporeux, à l'échelle nanométrique.

[1] L. Neveux, D. Chiche, J. Perez-Pellitero, L. Favregeon, A.-S. Gay, M. Pijolat, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 1532

Contact scientifique :
anne-sophie.gay@ifpen.fr

Les réservoirs fracturés se font mousser au scanner

Environ 60 % des réserves mondiales de pétrole sont contenues dans des gisements dont une forte proportion des réservoirs est fracturée. Ces propriétés défavorables conduisent à de faibles taux de récupération des hydrocarbures. En effet, même l'injection d'eau se révèle souvent inefficace face aux forces capillaires qui retiennent l'huile dans la matrice poreuse. De plus, elle ne provoque pas une perte de charge suffisante dans la fracture pour forcer l'imbibition dans cette matrice.

D'autres procédés de récupération doivent donc être envisagés, notamment l'EOR^a chimique. Des expériences de laboratoire sont nécessaires pour évaluer leur impact sur le taux de récupération et comprendre les mécanismes physiques associés. Elles sont conduites sur des échantillons cylindriques de roches (carottes) de 4 cm de diamètre et 6 cm de long, fracturés artificiellement.



La tomographie X (scanner) qui offre la possibilité de suivre, en 3D et en temps réel, des écoulements multiphasiques à l'échelle de la carotte, a donné lieu à un déploiement spécifique sur ce sujet par IFPEN.

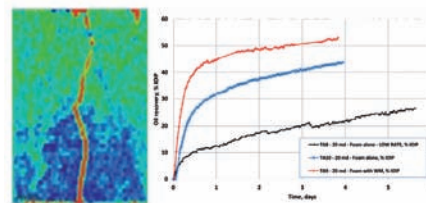
Parmi les apports essentiels de la méthode : la capacité à bien différencier les contributions de la fracture et des blocs matriciels ou encore de mettre en évidence des effets gravitaires ; la vitesse d'acquisition (jusqu'à 6 cm/s linéaire) qui autorise son utilisation en mode « double énergie^b » pour quantifier simultanément les trois phases fluides : eau, huile et gaz.

Ont ainsi été étudiés⁽¹⁾ :

- l'injection de mousse dans la fracture dans le but de créer un gradient de pression permettant de sortir l'huile hors des blocs de matrice,
- l'ajout de tensio-actif dans la mousse afin de restaurer les forces capillaires motrices, par inversion de la mouillabilité de la roche.

Au-delà de la visualisation des phénomènes, la tomographie X donne

accès à des données importantes pour la simulation numérique des procédés de récupération assistée. ■



Visualisation d'écoulement lors d'un essai visant à caractériser le rôle des tensio-actifs.

a - Enhanced Oil Recovery

b - Utilisant le fait que les atténuations des RX à deux énergies dépendent différemment de la densité et du numéro atomique

(1) E. Rosenberg, M. Robin, B. Bourbiaux, S. Gautier, M. Chabert, E. Chevallier, SPE-179811-MS Oman 2016 Conference CT-scan monitoring of combined chemical EOR processes in fractured carbonate cores.

Contact scientifique :
elisabeth.rosenberg@ifpen.fr

Actualités

• La 2^e session du MOOC d'IFP School « Sustainable mobility: technical and environmental challenges for automotive sector », mise en ligne du 2 novembre au 7 décembre 2015, a rencontré un franc succès : plus de 5200 inscrits, dont 32% qui l'ont suivi en totalité et 92% qui le recommandent !

• Une 2^e session du MOOC « Oil and Gas: From exploration to distribution » est lancée depuis le 14 mars pour 4 semaines.

Récompense

• Fadi Henri Nader a reçu le « Distinguished Service Award » de la section du Moyen-Orient de l'American Association of Petroleum Geologists (AAPG) pour son engagement et ses efforts en faveur de la promotion des géosciences au Moyen-Orient (6 mars 2016).

Prochains événements scientifiques

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles
DEFI : la dynamique des écoulements à interfaces fluides
- Collecte des propriétés physico-chimiques et rhéologiques -
12-13 octobre 2016, IFPEN-Lyon -
www.rs-defi2016.com



• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles
LES4ICE 2016 : la simulation aux grandes échelles pour les moteurs à combustion interne -
30 novembre et 1^{er} décembre 2016, IFPEN Rueil-Malmaison
www.rs-les4ice.com



Publication

• OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles - Numéro 1, volume 71 (2016). Numéro dédié à la Rencontre scientifique LES4ICE 2014.

• OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles - Numéro 2, volume 71 (2016). Hommage à Yves Chauvin. À paraître.

<http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr>

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 24 • Mars 2016

www.ifpenergiesnouvelles.fr

