



# Science@ifpen

N°13 - Juillet 2013



IFPEN développe et entretient ses compétences scientifiques dans différents cadres :

en étant agile dans le Système français de recherche et d'innovation, en contribuant à construire l'Europe de la recherche, en assurant une mission d'expertise auprès des pouvoirs publics, des industriels et des collectivités locales, en conduisant une réflexion sur la prospective énergétique, et enfin en formant des jeunes chercheurs au meilleur niveau des disciplines concernées.

Afin de mener à bien cette dynamique, IFPEN s'appuie fortement sur sa filière "Experts", dont le contingent a été étoffé en ce début d'année 2013 par la nomination de nouveaux directeurs experts et experts. Ce treizième numéro de Science@ifpen a l'ambition de partager avec vous l'apport scientifique de ces nouveaux experts en illustrant la diversité et la complémentarité de leurs compétences, depuis les géosciences jusqu'à l'économie, en passant par la chimie douce, la physico-chimie ou la mécanique des fluides. Ainsi, un échantillon de leurs travaux vous est proposé au travers de réalisations qui contribuent aux succès et à la notoriété d'IFPEN.

Bonne lecture,

Xavier Montagne,  
Directeur adjoint de la direction scientifique

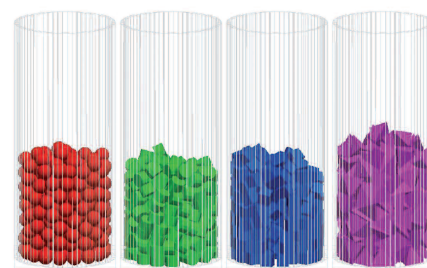
## Microstructure des milieux granulaires : du tas de sable au lit de catalyseurs

Les réacteurs catalytiques à lit fixe sont de grandes cuves dans lesquelles un fluide (liquide, gaz ou mélange) s'écoule à travers un lit de particules immobiles pour engendrer une réaction chimique à l'interface fluide/particule. Divers phénomènes couplés entrent en jeu : de la cinétique chimique à l'échelle nanométrique jusqu'à la dynamique du procédé à l'échelle métrique. De plus, à une échelle intermédiaire, celle de la particule, la dynamique de l'écoulement dépend fortement de la microstructure du lit de particules ; cette microstructure dépend elle-même de la dynamique de remplissage du réacteur.

Pour comprendre le lien microstructure-écoulement-efficacité réactionnelle, IFPEN développe depuis plusieurs années ses propres outils de dynamique granulaire basés sur un code de calcul, Grains3D, qui permet de simuler l'ensemble des contacts inter-particules par une méthode d'éléments discrets. Ce code, totalement parallèle, permet de traiter des systèmes proches de l'échelle industrielle comportant plusieurs dizaines de millions de particules. La spécificité de Grains3D est de traiter des particules non-sphériques et angulaires. Il permet donc d'accéder à de nombreuses données locales au cœur du lit telles que la porosité,

l'orientation des particules non-sphériques, ou encore la tortuosité, et de qualifier la microstructure en termes statistiques (valeur moyenne, écart type, etc.).

GRAINS3D est un outil générique de dynamique des milieux granulaires, dont les applications sont multiples dans le domaine de l'énergie et au-delà (tambour tournant, effondrement de tas, avalanche, etc.). ■



Empilement de particules de formes convexes diverses dans une cuve.

A. Wachs, L. Girolami, G. Vinay, G. Ferrer, Grains3D, a flexible DEM approach for particles of arbitrary convex shape - Part I: numerical model and validations, *Powder Technology*, 2012, 224, 370-389.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.03.023>  
<http://www.peligriff.com>

Contact scientifique :  
anthony.wachs@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.



# Vers une meilleure modélisation des phénomènes spéculatifs sur les marchés pétroliers

L'étude des marchés pétroliers nécessite d'analyser la dynamique des prix du pétrole brut, lesquels peuvent connaître de fortes fluctuations, comme celles observées au cours de l'été 2008. L'analyse des déterminants de ces fluctuations amène alors à étudier l'existence de phénomènes spéculatifs.

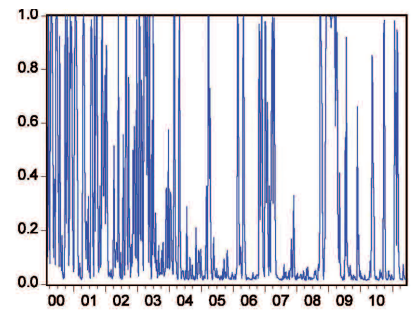
Les relations de court et long termes entre les prix spot et les prix futurs sur les marchés pétroliers sont estimées par des modélisations économétriques. Toutefois, les dynamiques de court terme, très instables et caractérisées par des périodes de forte volatilité, sont mal prises en compte par ces modèles.

Pour pallier ces difficultés, une simulation reposant sur un modèle de chaîne de Markov à changement de régime a donc été déployée. Il s'agit de considérer deux états pour la dynamique de court terme : un régime stable, qui correspond à la

plupart des observations, et un régime de tension correspondant à des périodes de crise. Ensuite, la probabilité non conditionnelle d'être dans le régime de tension (cf. figure) est expliquée dans un modèle économétrique probit par les volumes de transactions retardées sur les marchés financiers du pétrole.

Ces simulations ne permettent pas de rejeter l'hypothèse d'un équilibre de long terme entre les prix spot et futurs sur les marchés pétroliers. Toutefois, des phénomènes de forte volatilité à court terme apparaissent, qui peuvent être associés aux volumes de transactions sur les marchés financiers.

L'estimation de phénomènes spéculatifs nécessite désormais de s'interroger sur les interactions et sur les phénomènes de contagion :  
- d'une part entre les prix des différents marchés de commodités ;



Probabilité non conditionnelle d'être dans le régime de tension.

- d'autre part sur la transmission des prix du pétrole brut aux prix des produits pétroliers, jusqu'au consommateur final. ■

*E. Hache, F. Lantz, Speculative trading and oil price dynamic: A study of the "WTI market", Energy Economics, 2013, 36, 334-340. DOI : 10.1016/j.eneco.2012.09.002*

**Contact scientifique :**  
frederic.lantz@ifpen.fr

## Une carotte pour faire avancer les modèles de bassin

La dernière décennie a vu l'exploration pétrolière recourir de plus en plus à des logiciels de modélisation de bassin. IFPEN, avec le logiciel *TemisFlow™*, est un acteur important de la recherche et du développement sur ces outils. Au-delà des calculs thermiques et hydrauliques, simuler l'évolution mécanique des bassins au cours des temps géologiques est un axe de progrès important dans lequel IFPEN est engagé pour mieux prédire les hauteurs d'hydrocarbures piégés.

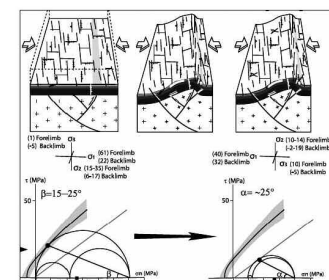
Pour y parvenir, il est nécessaire de connaître l'évolution des contraintes au cours de l'histoire géologique. Toutefois, les méthodes disponibles à partir de données d'affleurement ne fournissent qu'une partie des composantes du tenseur des contraintes. Notre connaissance des paleo-contraintes est donc limitée, sauf à mieux exploiter les données accessibles par forage. En

suivant cette approche, et en partenariat avec l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTEP), une méthode a été développée permettant d'accéder au tenseur complet, en utilisant des carottes de forage.

Cette méthode repose sur l'observation des macles qui apparaissent dans les cristaux de calcite ayant subi des efforts tectoniques. Ces observations réalisées sur plusieurs générations de cristaux et combinées avec des données de paléo-enfouissement ont permis de suivre l'évolution des paléo-contraintes complètes et d'estimer des paléo-surpressions sur des cas réels.

Un outil puissant est désormais disponible pour étudier les phénomènes qui produisent les contraintes naturelles et donc les séismes, ainsi que l'endommagement des couvertures des réservoirs. Pour être pleinement

opérationnel, il reste à automatiser l'observation des macles. Des tests préliminaires prometteurs ont été réalisés avec l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO). ■



Évolution des contraintes (espace de Mohr, bas) au cours de la formation d'un pli dans le Wyoming (haut).

*K. Amrouch, N. Beaudoin, O. Lacombe, N. Bellahsen, J.-M. Daniel, Paleostress magnitudes in folded sedimentary rocks, Geophys. 2011, Res. Lett., 38. DOI : 10.1029/2011GL048649*

**Contact scientifique :**  
jean-marc.daniel@ifpen.fr

## Des images qui valent de l'or noir

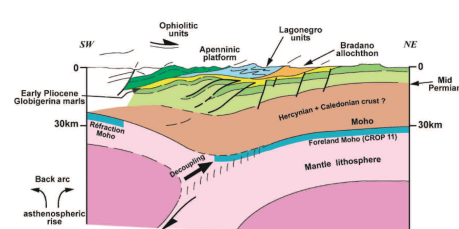
La nature du fond de la Méditerranée orientale (amincie et encore continentale, ou au contraire océanique) demeure très discutée, car elle impacte les chances d'y trouver du pétrole. IFPEN a donc conduit des travaux de caractérisation de ce sous-sol en vue de comprendre son mode de formation.

L'imagerie de la croûte et les tomographies du manteau supérieur permettent désormais d'ausculter la terre profonde depuis la surface jusqu'à quelques centaines de km. Ainsi, ces techniques ont contribué récemment à améliorer nos connaissances sur l'architecture des chaînes alpines de la Méditerranée, et à remettre en question à la fois la nature supposée océanique du panneau lithosphérique plongeant aujourd'hui sous la Calabre, et les reconstructions paléogéographiques de la Méditerranée centrale.

Par ailleurs, il existe de grandes similitudes de géométrie et de déformation

entre les séries sédimentaires du bassin ionien profond (entre la Calabre et la Libye), celles du canal de Sicile (entre la Sicile et la Tunisie) et celles de l'Atlas Tellien (en Algérie septentrionale). Ceci permet de les attribuer toutes à la partie distale, très amincie, de l'ancienne marge continentale passive de l'Afrique, et non pas aux restes d'un océan mésogéen qui aurait séparé l'Afrique du nord de l'Apulie.

La croûte continentale du domaine adriatique est aussi découplée de son manteau lithosphérique sous la chaîne apenninique, la base de la croûte étant progressivement soulevée sous la chaîne (Moho thyrrhénien), mais toujours en continuité avec son équivalent latéral de l'avant-fosse flexurale (Moho adriatique) (cf. figure). Cette délamination de la croûte démontre la subduction du manteau lithosphérique infracontinental de l'Afrique sous l'Apennin et l'Arc calabrais. Les implications pétrolières de ces nouveaux concepts sont nombreuses,



car il est permis d'espérer découvrir des champs importants d'hydrocarbures en Méditerranée. Le fait que l'ancienne marge continentale de l'Afrique se prolonge dans l'offshore profond de la Méditerranée centrale (bassin ionien et mer de Libye) devrait notamment inciter les explorateurs à s'intéresser aussi à cette partie de l'offshore méditerranéen. ■

*F. Roure, P. Casero, B. Addoum, Alpine inversion of the North African Margin, and delamination of its continental crust, Tectonics, 2012, 31, TC3006. Doi : 10.29/2011TC002989*

**Contact scientifique :**  
francois.roure@ifpen.fr

## Des additifs pour mieux récupérer dans un monde de brut

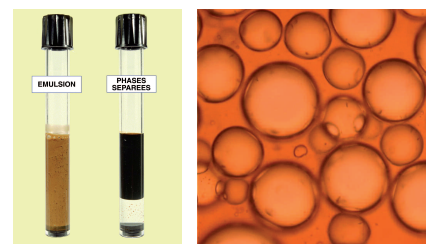
En pratique, la production de pétrole est indissociable de la production d'eau. Il se forme alors des émulsions "eau dans pétrole" très stables qu'il faut ensuite séparer par des moyens physiques (séparateurs gravitaires, électro-coalesceurs, etc.) mais surtout chimiques (additifs casseurs d'émulsions).

Cependant, il n'y a pas de formulation chimique universelle pour traiter ces émulsions. L'efficacité des produits est en effet fortement dépendante de la composition du pétrole brut, produit extrêmement complexe. Celui-ci contient des molécules présentant des propriétés émulsifiantes (comme les acides naphthéniques, les résines ou les asphaltènes) et favorisant la formation d'émulsions stables. De plus, les mécanismes d'action des additifs à l'interface eau/pétrole sont mal connus, ce qui rend difficile l'optimisation de l'opération de séparation.

De nombreuses études ont été menées à IFPEN :

- pour développer des techniques de caractérisation de la morphologie et de la stabilité des émulsions de pétrole brut ;
- pour comprendre les mécanismes d'action d'additifs casseurs d'émulsions, en étudiant plus particulièrement leur structure et leur impact sur les propriétés interfaciales eau/pétrole.

Tous ces travaux ont permis de développer des méthodologies d'étude directement applicables à des émulsions extrêmement complexes, opaques et concentrées. Ces méthodologies vont s'avérer d'un intérêt majeur, notamment dans le contexte de la récupération assistée du pétrole pour prévoir l'impact des additifs chimiques utilisés sur la séparation des émulsions. ■



*Émulsion de pétrole avant et après séparation (à gauche) et vue en microscopie optique d'une émulsion (à droite).*

*A. Forny-Le Follotec, O. Glatter, L. Barré, I. Pezron, C. Noik, C. Dalmazzone, L. Metlas-Komunjer, Characterization of Micelles of Small triblock Copolymers by Small Angle Scattering, Macromolecules, 2012, 45, 2874-2881. DOI : 10.1021/ma202610n*

*C. Dalmazzone, C. Noik, J.F. Argillier, Impact of Chemical EOR on the Separation of Diluted Heavy oil Emulsions, Energy & Fuels, 2012, 26 (6), 3462-3469. DOI : 10.1021/ef300083z*

**Contact scientifique :**  
christine.dalmazzone@ifpen.fr



# La chimie douce dans le monde du brut

Aujourd'hui, la plupart des méthodes industrielles de préparation de catalyseurs hétérogènes sont basées sur la réactivité d'une surface d'oxyde avec un précurseur minéral (hydrosoluble), ou plus rarement organique. Ces méthodes ne permettent cependant pas d'accéder à un certain nombre de combinaisons de propriétés physico-chimiques. Ces combinaisons originales (par exemple, une grande quantité de petites particules de phase active dispersées sur un support de faible surface spécifique) pourraient cependant permettre des progrès importants, notamment en termes de sélectivité, ou rendre possible les réactions encore inaccessibles (exemple, valorisation directe du  $\text{CH}_4$  en alcool ou hydrocarbures supérieurs). Parmi les voies de synthèse susceptibles d'apporter des innovations en rupture, IFPEN étudie actuellement une voie de type "chimie douce": les nanoparticules encapsulées ou "cœur-couche". Vaste réservoir de pistes de recherches à explorer, cette approche qui ouvre l'accès à des nanoparticules aux propriétés en rupture (morphologie, structure complexe) est en évolution constante, grâce par exemple à la combinaison de nouveaux réactifs

(liquides ioniques, copolymères block, dendrimères) ou à leur mise en œuvre originale (microémulsion, conditions supercritiques, *autoassemblé* assisté par des tensioactifs).

On peut obtenir par exemple des particules quasi sphériques de  $\text{MoS}_2$  enrobant un cœur de ZnS (figure 1)<sup>[1]</sup>. Ces particules qui se caractérisent par leur morphologie en "oignon" ("fullerene like"), avec en surface des feuillettes de  $\text{MoS}_2$  courbes et continus, ont montré des propriétés remarquables en catalyse d'hydrotraitement ainsi qu'en photocatalyse.

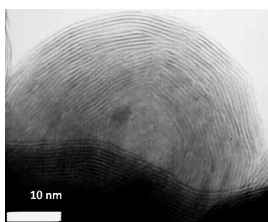


Fig 1. Nanoparticule de  $\text{MoS}_2$ @ZnS obtenue par synthèse glycothermale à partir d'heptamolybdate d'ammonium.

Un autre exemple de solide obtenu par l'approche "chimie douce" consiste en des nanocubes de Pd exposant

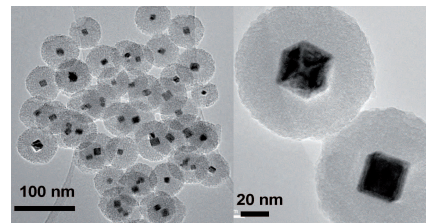


Fig 2. Nanoparticules de Pd enrobées dans de la silice mésoporeuse (coll. C. Boissière, C. Sanchez, LCMC Paris, A. Chaumonnot, IFPEN).

préférentiellement le plan cristallographique [100], et qui sont enrobées par de la silice mésoporeuse (figure 2)<sup>[2]</sup>.

Le domaine des matériaux connaît à l'heure actuelle des avancées spectaculaires et constitue un axe d'innovation majeur pour l'amélioration et la mise au point de nouveaux procédés répondant aux défis énergétiques et environnementaux actuels. ■

[1] A. Nogueira, R. Znaiguia, D. Uzio, P. Afanasiev, G. Berhault, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 429-430, 92-105.

[2] N. Batail, I. Cléménçon, Ch. Legens, A. Chaumonnot, D. Uzio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 1258-1264.

Contact scientifique :  
denis.uzio@ifpen.fr

## Accord cadre IFPEN/Inra sur la bioéconomie

IFPEN vient de signer avec l'Inra un accord cadre de collaboration scientifique et technologique dans le domaine de la bioéconomie, pour une durée de cinq ans. L'objectif est de conduire une réflexion sur les enjeux liés à l'incorporation de carbone renouvelable dans le domaine de l'énergie, et d'élaborer une stratégie commune de recherche et d'innovation.

## Distinctions

- **Thomas Dutriez**, ancien doctorant à IFPEN, a reçu le prix Phillips lors du 10<sup>e</sup> symposium consacré à la chromatographie en phase gazeuse multidimensionnelle (GC-2D) pour ses travaux menés à IFPEN sur le sujet (12 au 16 mai 2013).
- **Jean-Baptiste May-Carle**, ancien doctorant à IFPEN, a reçu le 3<sup>e</sup> prix du meilleur poster "jeune chercheur" lors de la 10<sup>e</sup> conférence du Concawe pour ses travaux menés à IFPEN sur l'utilisation de l'éthanol dans les moteurs diesel (25 et 26 février 2013).

## HDR

- **André Nicolle**, HDR de l'université d'Orléans : "Modélisation cinétique des oxydes d'azote dans les procédés industriels" (5 juillet).

## Prochains évènements scientifiques

- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles - **Viscoplastic Fluids: From Theory to Application** - 18-21 novembre 2013, IFPEN Rueil-Malmaison.
- **14<sup>e</sup> congrès SFGP 2013** - 8-10 octobre 2013, Cité - Centre de congrès de Lyon.
- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles - **Creating the next generation laboratory to develop innovative materials and additives for energy (NEXTLAB 2014)** - 2-4 avril 2014, IFPEN Rueil-Malmaison.

## Ouvrages

- Fabrice Bertoncini, Marion Courtiade-Tholance, Didier Thiébaud - **"Gas Chromatography and 2D-Gas Chromatography for Petroleum Industry - The Race for Selectivity"** - Éditions Technip. ISBN : 9782710809920
- Hervé Toulhoat, Pascal Raybaud - **"Catalysis by Transition Metal Sulfides - From Molecular Theory to Industrial Application"** - Éditions Technip. ISBN : 9782710809913
- François Badin - **"Véhicules hybrides - Des composants au système"** - Éditions Technip. ISBN : 9782710809869

**Directeur de la publication** : Marco De Michelis  
**Rédacteur en chef** : Sophie Jullian  
**Comité éditorial** : Xavier Montagne, Xavier Longaygue, Laurent Forti  
**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