

Science@ifpen

N° 37 - Juin 2019



NUMÉRO SPÉCIAL
Comportement des fluides
et milieux confinés



Les milieux poreux ont en commun de développer une grande interface qui partitionne l'espace de façon plus ou moins complexe, avec une possible structuration

hiérarchique. De tels milieux sont au cœur des recherches d'IFPEN sur les formations géologiques et sur certains matériaux industriels. Les propriétés thermodynamiques, dynamiques et rhéologiques des fluides présents dans le réseau poreux sont fortement influencées par la nature des interactions interfaciales (mouillabilité et adsorption) et par le degré de confinement de l'espace poral. Cette double dépendance permet de balayer une riche phénoménologie de comportements associée à l'adsorption moléculaire, aux diagrammes de phase thermodynamiques, à la micro voire nanorhéologie de fluides confinés, plus ou moins complexes (mousses, émulsions, etc.), ainsi qu'à leur transport et à leur réactivité. Pour ce dernier domaine, la recherche des conditions d'optimisation réactionnelle reste, en particulier, un véritable défi.

Ce numéro présente des recherches récentes dans ce domaine riche et dynamique. La double approche top-down et bottom-up est très prometteuse pour traverser les échelles de temps et d'espace, du macroscopique jusqu'au nanoconfinement, sujet de recherche encore plein de surprises.

Pierre Levitz,
CNRS- Sorbonne université
Expert auprès du Conseil scientifique
d'IFPEN

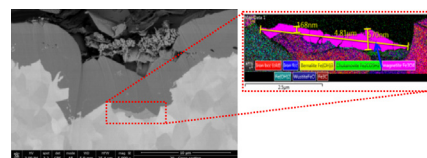
L'acier au carbone en mode autodéfense contre la corrosion

La corrosion des aciers au carbone ou très faiblement alliés, par les milieux aqueux contenant du CO_2 , pénalise le développement de nombreuses technologies^a pour la transition écologique. Parmi les processus électrochimiques en jeu, la réaction entre cations métalliques et anions présents dans l'électrolyte produit la précipitation de composés, qui se déposent à la surface de l'acier et modifient la cinétique de corrosion selon des processus non totalement élucidés.

Un travail collaboratif avec l'Andra a permis d'observer expérimentalement, à 80 °C sous 0,54 bar de CO_2 , qu'une augmentation du pH au-delà de 6,6 réduisait la cinétique de corrosion, du fait de la formation d'un film qualifié de « pseudo-passif » (vitesse de corrosion finale inférieure à 0,05 mm/an)⁽¹⁾.

Une étude combinant différentes techniques^b a permis de montrer que l'effet de ce film protecteur poreux sur la vitesse de corrosion était principalement dû à son action de recouvrement de la surface du métal, limitant de fait les zones de dissolution actives. L'analyse au MEB-EBSD^c (figure) a révélé que ce film est composé de couches de compositions variées. Sous la partie externe composée de sidérite (FeCO_3), une couche de magnétite (Fe_3O_4) s'est développée dans certaines zones, contribuant ainsi à la protectivité du dépôt de corrosion⁽²⁾.

Cette meilleure compréhension des mécanismes de pseudo-passivation,



Coupe transversale de l'interface acier-dépôt de corrosion formé à 80 °C, sous 0,54 bar de CO_2 , à pH=6,6 au bout de 12 jours. Les différentes phases ont été détectées par analyse MEB-EBSD.

à l'interface confinée entre la surface d'un acier au carbone et un dépôt de corrosion, sert de base à une étude en cours de l'influence de certains composés contaminants dissous dans la phase aqueuse, tel que l'oxygène. ■

- a - Par exemple : capture, transport et valorisation du CO_2 , stockage souterrain de gaz, transformation de la biomasse en carburants et produits chimiques.
- b - Mesure de l'impédance électrochimique, analyse chimique des surfaces et mesures locales du pH.
- c - Analyse en microscopie électronique à balayage par diffraction d'électrons rétrodiffusés.

(1) R. De Motte, R. Mingant, J. Kittel, F. Ropital, P. Combrade, S. Necib, V. Deydier, D. Crusset, Near, *Electrochimica Acta*, 290 (2018) 605-615. doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.117

(2) R. De Motte, R. Mingant, J. Kittel, F. Ropital, P. Combrade, S. Necib, V. Deydier, D. Crusset, *The Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Analysis to Study the Formation of a Protective Film*, soumis à *Corrosion Science*.

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

IFP Energies nouvelles (IFPEN) est un acteur majeur de la recherche et de la formation dans 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.



Rhéologie de la mousse en milieu poreux

Pour les procédés impliquant l'injection de gaz, tels que la récupération assistée des hydrocarbures (EOR³) ou bien les opérations de stockage de CO₂, l'utilisation de mousse permet de mieux contrôler la mobilité du gaz. L'amélioration de ces procédés demande une bonne connaissance des propriétés d'écoulement de la mousse en milieu poreux.

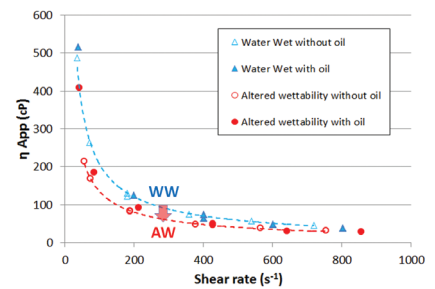
Or, la structure du milieu confinant, l'état de surface des pores (mouillabilité), la présence d'huile et la composition du gaz injecté sont autant de paramètres pouvant influencer la stabilité de la mousse et ses propriétés d'écoulement. Des travaux expérimentaux sont donc nécessaires pour étudier ces phénomènes en pression et en température.

Les essais réalisés à ce jour ont consisté en des co-injections de saumures (contenant des tensioactifs) et de gaz de compositions variables (CO₂ ou CO₂ + CH₄, N₂). Ceci a été fait en présence ou en l'absence d'huile, et dans des milieux poreux mouillables à l'eau ou partiellement mouillables à l'huile.

La détermination du rôle de ces paramètres et de leurs influences croisées a été facilitée par l'usage d'un montage expérimental réduisant de 30 % le temps d'expérimentation.

Les résultats obtenus^[1, 2] montrent notamment une diminution de viscosité significative de la mousse dans des milieux poreux à mouillabilité altérée (courbe AW sur la figure).

Les futures expérimentations en micromodèles poreux transparents, couplées à une technique d'observation *in situ* de la mousse, apporteront des informations précieuses pour comprendre les couplages complexes entre milieu poreux, propriétés des fluides injectés et écoulement des mousses formées. ■



Rhéologie de la mousse dans un grès, pour différentes conditions expérimentales.

a - Enhanced Oil Recovery.

[1] N. Gland, E. Chevallier, A. Cuenca, G. Batôt, SPE Adipec 2018
DOI : 10.2118/193201-MS

[2] V. Beunat, N. Pannacci, G. Batôt, N. Gland, E. Chevallier, A. Cuenca, SPE MEOS 2019
DOI : 10.2118/194963-MS

Contact scientifique :
nicolas.pannacci@ifpen.fr

Équilibres de phases en milieu confiné

Dans de nombreux réservoirs géologiques, la distribution de la taille des pores est très hétérogène (de 2 à 50 nm). Si la taille moléculaire des fluides confinés se situe entre 0,5 et 10 nm, leurs forces d'interaction avec la paroi des micropores (~2 nm) sont du même ordre de grandeur que leurs interactions intermoléculaires, ce qui peut modifier radicalement leur comportement thermodynamique. Comprendre ce phénomène présente un grand intérêt pour diverses industries : pétrolière, chimique, alimentaire, pharmaceutique, etc.

Cependant, obtenir expérimentalement les propriétés thermodynamiques requises³ reste techniquement difficile. La simulation moléculaire a été récemment employée à IFPEN pour modéliser des équilibres de phase dans des fluides confinés. Cette alternative permet de produire des données de référence pour les équations d'état utilisées dans la simulation des réservoirs.

Une nouvelle méthodologie de calcul Monte Carlo^b, avec une version modifiée de l'ensemble de Gibbs, a permis d'obtenir

les propriétés thermodynamiques à l'équilibre des mélanges confinés et leurs pressions de liquide et de vapeur^[1].

La méthode a été testée pour des hydrocarbures purs (C₂, C₅ et C₁₀) et en mélange (C₁/C₂, C₂/C₅). Les pores ont été modélisés par des fentes avec des parois en graphite de différentes tailles. Les hydrocarbures l'ont été avec un potentiel d'atomes unifiés anisotropes, pour différentes proportions de mélange C₂/C₅ (figure). On observe que l'enveloppe de phase du fluide confiné est décalée et que sa taille se réduit. Les simulations confirment que la température et la pression critiques sont décalées vers le bas et que la pression au point de bulle diminue, alors que la pression au point de rosée augmente.

Ces informations vont permettre d'améliorer la description des fluides confinés par calibration des équations d'état. ■

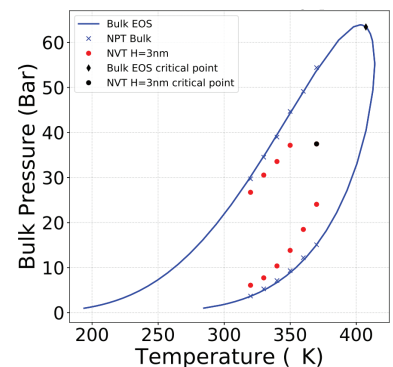


Diagramme P-T d'un mélange C₂/C₅ (59,7%/40,3%) dans un nanopore de 3 nm^c.

- a - Température critique, pression critique et masse volumique des phases.
- b - Adaptation de la méthode en fixant la pression au point de bulle afin d'initialiser un calcul à température constante.
- c - Les symboles représentent les résultats de simulation tandis que les lignes continues les résultats obtenus à partir d'une équation d'état cubique pour les fluides non confinés.

[1] N. Sobecki, C. Nieto-Draghi, A. Di Lella, D. Yu Ding. Phase behavior of hydrocarbons in nano-pores. *Submitted to Fluid Phase Equilibria.*

Contacts scientifiques :
carlos.nieto@ifpen.fr
didier-yu.ding@ifpen.fr

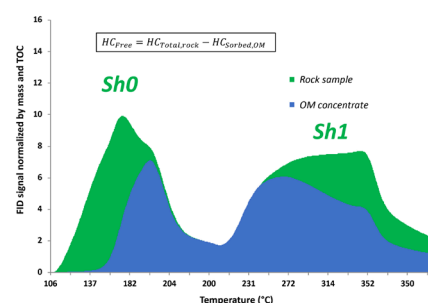
Quel pourcentage de composés libres dans les milieux poreux ?

Le mix énergétique permettant de satisfaire les besoins mondiaux inclura encore longtemps des hydrocarbures fossiles. L'estimation de leurs réserves, c'est-à-dire la quantité de composés organiques liquides présents dans les milieux poreux naturels, reste donc un enjeu important. Ces composés libres représentent en effet la fraction d'huile potentiellement récupérable et la plus facile à extraire. Les phénomènes d'adsorption au sein de la matière organique (MO) sédimentaire affectent significativement, d'une part, cette proportion et, d'autre part, la composition et le mécanisme de rétention des huiles dans les roches-mères.

Afin de mieux caractériser ce phénomène, une méthodologie analytique a été développée pour prédire la proportion de composés libres vs adsorbés. Elle repose sur une des méthodes du dispositif Rock-Eval^{®a}, conçu pour estimer par pyrolyse le type et la maturité de la MO⁽¹⁾. Il s'agit d'enregistrer les paramètres Sh0 et Sh1, aires des pics mesurés pendant la vaporisation entre 100 et 350 °C, à l'aide

d'un détecteur FID^b. Cette mesure est d'abord réalisée sur un échantillon de roche complet, pour connaître la somme des liquides libres et adsorbés, puis sur la MO isolée de la matrice minérale^c, qui correspond uniquement aux huiles adsorbées. La fraction d'hydrocarbures liquides libres est ensuite déterminée par différence entre ces deux valeurs (figure).

En exploration pétrolière, cette nouvelle méthodologie permettra d'identifier les zones réservoir les plus propices à une exploitation. Moyennant des adaptations des conditions opératoires du Rock-Eval^{®d} et un changement éventuel de détecteur, elle aura de nouvelles applications, notamment en recherche, pour la caractérisation de la MO issue de sols, de roches organiques et de sédiments récents, ou bien encore pour celle des huiles et des lubrifiants. ■



Principe de la nouvelle méthodologie de quantification des hydrocarbures liquides libres.

- Dispositif physico-chimique permettant de caractériser le contenu organique des roches.
- Flame Ionization Detector.
- Grâce à des traitements acides non oxydants.
- Températures et conditions d'analyse pendant les phases de pyrolyse et d'oxydation.

[1] M.-F. Romero-Sarmiento, 2019, AAPG Bulletin DOI : 10.1306/02151918152

Contact scientifique :
maria-fernanda.romero-sarmiento@ifpen.fr

L'adsorption, un facteur clé pour le stockage géologique

Les couches géologiques faiblement perméables, déjà connues dans le cadre de l'exploitation pétrolière, connaissent actuellement un regain d'intérêt pour le stockage d'énergie (par air comprimé), de gaz (CO₂, H₂, CH₄) ou encore de déchets. Leur étanchéité est en particulier fondamentale dans leur fonction de couverture, mais aussi de roche-hôte. Tous les mécanismes de rétention, piégeage et transport au sein de ces roches se traduisent par deux caractéristiques pétrophysiques essentielles à déterminer : la perméabilité et la porosité⁽¹⁾.

Plusieurs méthodes existent pour déterminer la perméabilité, par définition très faible, de ces milieux et, pour ce faire, IFPEN est doté de montages expérimentaux performants. Cependant, l'impact de l'adsorption sur les mécanismes de transport en leur sein reste encore mal compris et difficilement mesurable bien qu'il soit important. En effet, si une espèce chimique s'adsorbe dans le réseau poreux d'une roche, cela restreint le réseau disponible à l'écoulement.

On parle alors de porosité efficace à l'écoulement et/ou de porosité cinématique.

Une nouvelle méthodologie expérimentale G-KwAD, couplant une mesure de perméabilité à une expérience de traçage, a été récemment développée⁽²⁾ et permet, à travers une expérience de mesure de porosité cinématique réalisée au gaz, de déterminer sur un même échantillon très peu perméable :

- non seulement sa perméabilité k et sa porosité cinématique ω_c^a ,
- mais aussi sa capacité d'adsorption (en g/kg de roche), fonction des conditions de pression et de concentration de l'espèce injectée.

Pour plusieurs des applications citées plus haut, la méthode G-KwAD marque un progrès considérable : elle permet en effet d'accéder facilement aux valeurs des propriétés clés pour la modélisation numérique de la longévité et la sûreté des stockages géologiques. ■

a - Laquelle tient compte de l'adsorption.



Dispositif expérimental pour la méthode G-KwAD.

[1] P.-F. Boulin, P. Bretonnier, N. Gland, J.-M. Lombard. OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles, 3, n° 67 (2012), 387-401

[2] G. Berthe, F. Martin, F. Al Sahyouni. Brevet déposé, 2018

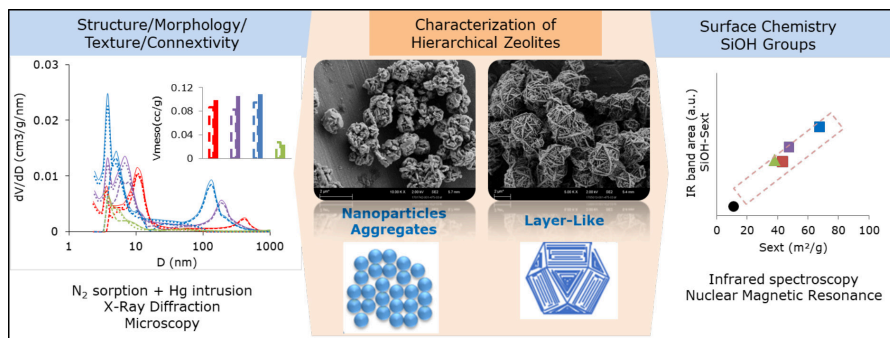
Contact scientifique :
guillaume.berthe@ifpen.fr

Pour la séparation des xylènes, la hiérarchie a du bon

Les trois isomères du xylène^a sont chacun employés dans de nombreuses applications dont les marchés sont en croissance (polymères, plastifiants et résines). Il est donc essentiel d'améliorer l'efficacité des procédés de séparation de ces isomères, dont le plus couramment utilisé est l'adsorption en phase liquide sur des matériaux zéolithiques.

Pour la compétitivité du procédé, l'optimisation de ces matériaux doit se conduire en conservant un équilibre subtil entre leur capacité d'adsorption, leur sélectivité vis-à-vis des différents isomères et l'accessibilité de ces derniers aux régions sélectives. Ces propriétés sont directement liées à la texture et à la topologie du support zéolithique, constitué de cristallites agglomérés.

Le recours à des zéolithes disposant d'un réseau de pores auxiliaire permet d'améliorer l'accessibilité de la phase liquide aux régions sélectives situées dans la microporosité. Cependant, lors de la synthèse de ces supports, l'introduction du réseau poreux secondaire doit être réalisée en minimisant son impact sur les régions sélectives du fait d'une modification de la surface d'accès à la microporosité.



Caractérisation morphologique, texturale et de surface de différentes zéolithes à porosité hiérarchisée utilisées pour la séparation des xylènes.

Pour ce faire, un panel de méthodes de caractérisation^b a été utilisé pour relier le comportement adsorptif des différents isomères aux propriétés texturales et de surface (figure) des zéolithes⁽¹⁾. Cette caractérisation exhaustive permet de rationaliser l'impact du réseau de pores secondaire et ouvre la porte à une optimisation du procédé de synthèse des zéolithes dites « hiérarchisées » pour la séparation des xylènes.

Le couplage de ces résultats expérimentaux avec des modèles atomistiques permettra de comprendre l'impact de la chimie de surface sur la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des différents isomères. ■

- a - Ortho, méta et paraxylène.
- b - Comprenant DRX, microscopie, physisorption d'azote, intrusion mercure, IR, RMN, adsorption de xylènes par thermogravimétrie en phase gaz et par expérience batch en phase liquide.

[1] I. Medeiros-Costa, C. Laroche, J. Pérez-Pellitero, B. Coasne. Soumis à *Microporous & Mesoporous Materials*.

Contacts scientifiques :
javier.perez-pellitero@ifpen.fr
catherine.laroche@ifpen.fr

Actualités

- **François de Rugy**, Ministre d'État, Ministre de la Transition écologique et solidaire a été reçu sur notre site de Lyon. Lui ont été présentés les travaux d'IFPEN sur les motorisations électriques et hybrides, la mobilité connectée, le stockage de l'électricité et le management de l'énergie, la gamme ORC (Organic Rankine Cycle), la chimie de la biomasse et les biocarburants, la purification du biogaz, et le recyclage des plastiques.
- **Le laboratoire d'excellence iMust** « Institut des sciences et technologies multi-échelles », dont IFPEN est membre, vient d'être prolongé pour cinq ans au regard de l'excellence des résultats scientifiques et technologiques produits.
- Avec ses 182 demandes de brevets publiées en 2018 auprès de l'Inpi, **le groupe IFPEN a gagné une place au classement Inpi** et se classe désormais 12e.

Prochains événements scientifiques

- **Workshop e³CAV – Connected and Automated Vehicles for Energy Efficiency and Environmental Impact** – 30 septembre et 1^{er} octobre 2019 – IFPEN, Rueil-Malmaison - www.WS-E3CAV.com
- **Les Rencontres scientifiques d'IFPEN – Microfluidics 2019: from laboratory tools to process development** – 13-15 novembre 2019 – IFPEN, Rueil-Malmaison - www.rs-microfluidics.com
- **Les Rencontres scientifiques d'IFPEN – SimRace 2019: Numerical methods and HPC for industrial applications** – 4-6 décembre 2019 – IFPEN, Rueil-Malmaison - www.rs-simrace.com

Récompense

- **Céline Pagis**, chercheuse IFPEN en catalyse, a été récompensée du prix Denise Barthelemy 2019 attribué par le Groupe français des zéolithes. Rappelons que Céline Pagis a également reçu la bourse L'Oréal-Unesco 2018 « Pour les Femmes et la Science » en octobre 2018.

Directeur de la publication :
Jean-Christophe Flèche
Rédacteur en chef : Éric Heintzé
Comité éditorial : Xavier Longaygue,
Laurent Forti, Catherine Ponsot-Jacquin
Conception graphique : Esquif
N° ISSN : 1957-3537

Contacts :

Direction scientifique : Tél. : +33 1 47 52 51 37 - Science@ifpen.fr
Presse : A.-L. de Marignan - Tél. : +33 1 47 52 62 07

1 et 4, avenue de Bois-Préau - 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France