Rédigé le 28 octobre 2020

15 minutes de lecture

Actualités

Recherche fondamentale

Sciences physiques | Physique du transfert et du transport | Rhéologie et comportement des matériaux | moléculaire

Dans un contexte d'exigences sociétales fortes quant à l'innocuité des nouveaux produits et au maintien de la qualité de l'environnement, la chimie analytique est une discipline scientifique majeure qui garantit l'acceptabilité des recherches et de leurs applications, en participant à la **compréhension des phénomènes via la caractérisation des matériaux et des produits dans des matrices complexes**. Aucun domaine scientifique ne peut s'affranchir des apports de la caractérisation des objets/réactions d'intérêt. Ainsi, la direction Physique et Analyse a pour ambition scientifique de « *voir l'invisible pour donner une longueur d'avance aux projets d'IFPEN* », tant dans les domaines matures que dans les NTE, et joue un rôle essentiel au profit des

innovations technologiques.

Pour cela, nos chercheurs exploitent les techniques et méthodologies analytiques à leur maximum en associant différents couplages, en extirpant mathématiquement l'information d'intérêt à partir de milliers de signaux, en utilisant aussi bien des instrumentations prototypes que des grands instruments nationaux. Tous les progrès significatifs accomplis sont aussi le résultat d'échanges avec les chercheurs d'IFPEN et avec des équipes académiques pluridisciplinaires.

Ce numéro en illustre quelques exemples.

Bonne lecture,

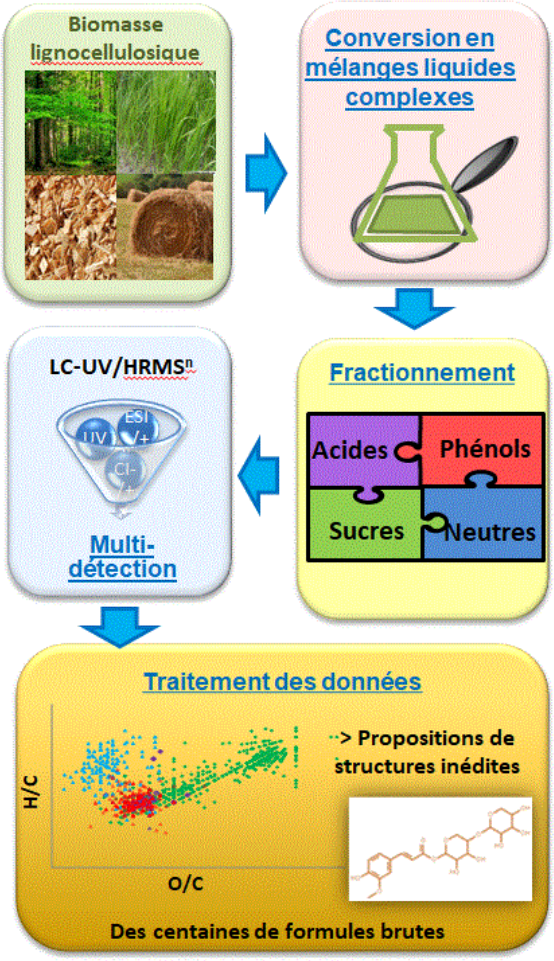
Nathalie Schildknecht,
Directrice de la direction Physique et Analyse

Voir le PDF de la lettre

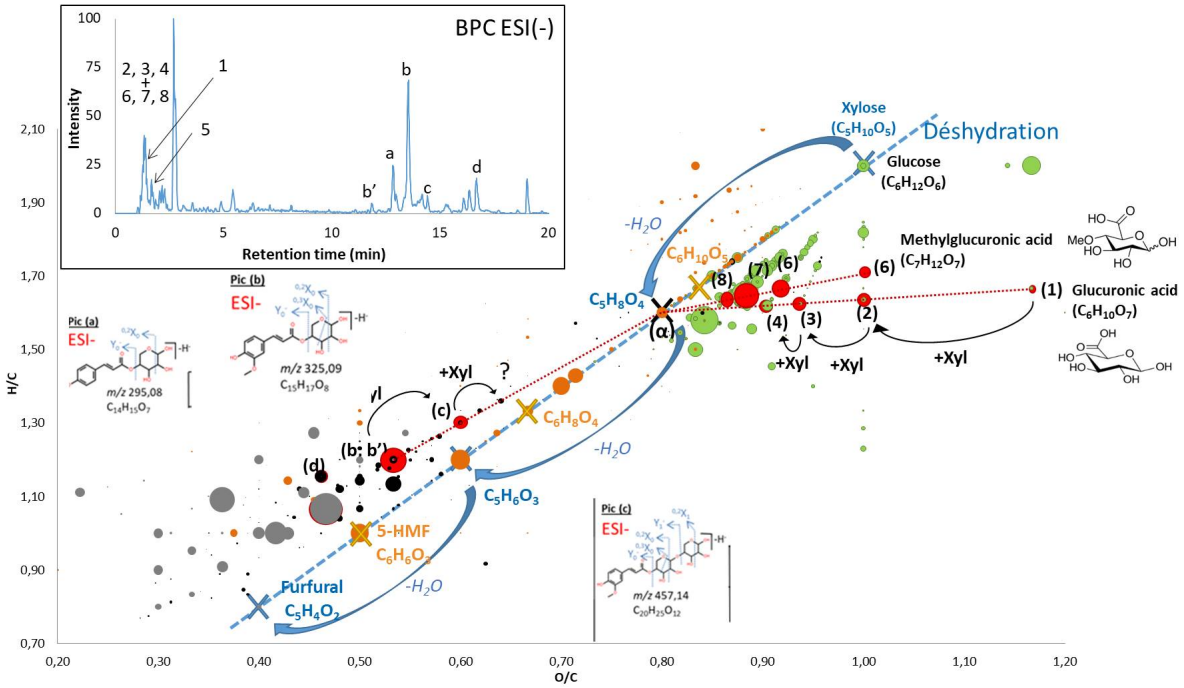
LES BRÈVES

IFPEN s’est engagé dans la mise au point de procédés innovants pour la transformation de la biomasse lignocellulosique en carburants et molécules biosourcés. Cependant, les produits générés présentent une grande complexité chimique et il est nécessaire de connaître leur composition détaillée pour la relier à la réactivité observée au cours du procédé de conversion.

Une approche analytique multidimensionnelle a été développée pour réaliser une caractérisation avancée des échantillons issus de la conversion de la biomasse. Elle combine extractions liquide-liquide (figure) successives (LLE), chromatographie en phase liquide couplée à une détection ultraviolette (LC-UV) et spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) dans différents modes d’ionisation, associée à des expériences de fragmentations multi-étapes (MSn). Les LLE permettent d’organiser l'échantillon en quatre fractions selon la famille chimique des composés. Chaque fraction est ensuite analysée par LC-UV/HRMSn[a].



Des structures inédites de molécules ont pu être proposées, et ce uniquement grâce à l’exploitation simultanée des informations obtenues de la sorte : la nature de la famille chimique de la fraction LLE considérée, le temps de rétention en LC, le spectre UV, la formule brute obtenue par HRMS, de même que des informations structurales fournies par les expériences de fragmentation. Ainsi, des structures impliquant des sucres avec des fonctions acides carboxyliques ou encore des complexes lignine carbohydrate ont été identifiées.



Approche d’interprétation du diagramme de van Krevelen par tracé des lignes de convergence et corrélation avec la LC (chromatogramme BPC-ESI (b).

Les informations obtenues ont été en partie concaténées au moyen de diagrammes dits de van Krevelen sur lesquels une approche innovante, basée sur le tracé de lignes de convergence, permet l’identification de structures de molécules inconnues détectées sur le chromatogramme(1).

a - Combinaison des différentes techniques, incluant des expériences de fragmentation tout au long de l’analyse

b - *Base Peak Chromatogram - Electrosprayionization*

---

(1) C.Reymond, A. Dubuis, A. Le Masle, C. Colas, L. Chahen, E. Destandau, N. Charon, Journal of Chromatography A, Vol. 1610, (2020).
DOI 10.1016/j.chroma.2019. 460569

Contacts scientifiques : agnes.le-masle@ifpen.fr ; nadege.charon@ifpen.fr

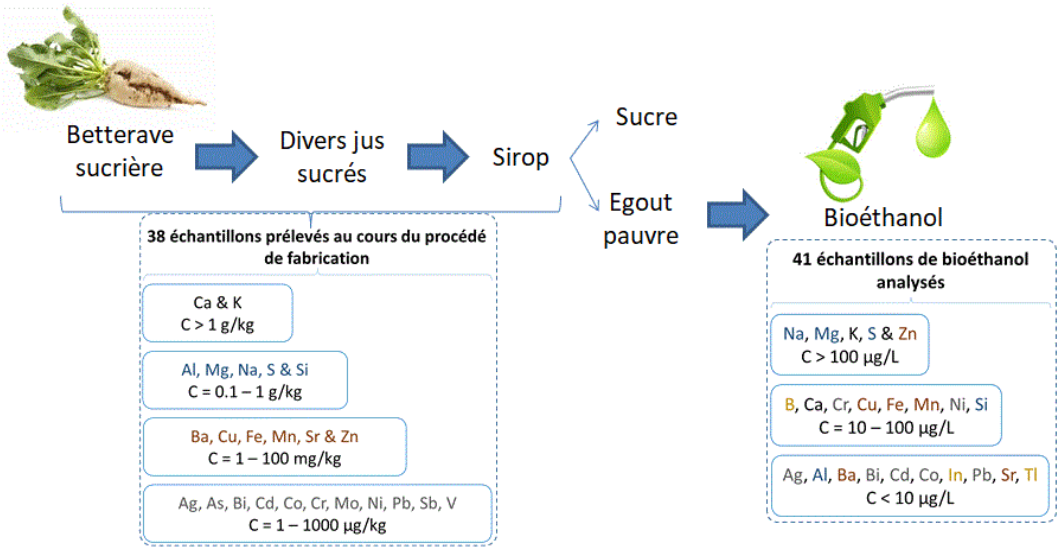
>> NUMÉRO 42 DE SCIENCE@IFPEN

Multiplier les dimensions analytiques pour identifier les molécules biosourcées

L’utilisation de biocarburants à base de carbone renouvelable est une solution permettant de réduire l’impact climatique des véhicules thermiques. Toutefois, la diversité des sources potentielles de biomasse requiert une caractérisation des polluants éventuels qu’elles contiennent et qui pourraient s’avérer nuisibles sur
le plan environnemental ou technique.

Dans cette optique, une investigation des teneurs en contaminants inorganiques dans différentes sources de bioéthanol a été menée, en collaboration avec l’université d’Alicante(1), en recourant à des techniques de spectrométrie atomique (ICP/OES[a] et ICP/MS[b]). Elle a couvert un panel important de bioéthanols utilisés comme base de carburant, mais aussi pour la pétrochimie. Sur la totalité des échantillons analysés, les teneurs mesurées ont été systématiquement comparables voire inférieures à celles
d’une essence commerciale (< mg/kg).

Les analyses ont été réalisées tout au long du schéma de fabrication pour rechercher l’origine de ces traces de contaminants dans du bioéthanol issu de betteraves(2).



Il s’avère ainsi que la plupart des métaux présents dans le produit final l’étaient déjà dans la biomasse de départ (figure) et ne résultent pas d’une contamination par les procédés. On observe surtout une amélioration au niveau de l’étape de distillation, laquelle est particulièrement efficace pour éliminer ces contaminants, avec des concentrations divisées par 10 000 dans le bioéthanol !

Enfin, des travaux complémentaires utilisant l’isotopie d’ultra-traces de Pb(3) ont montré qu’il était possible d’identifier la ressource employée pour produire le bioéthanol : blé, vin, betterave, canne ou résidus non alimentaires (biocarburants de 2e génération).

a - Spectrométrie à émission optique couplée à l’ICP (*Inductively Coupled Plasma*)
b - Spectrométrie de masse couplée à l’ICP (*Inductively Coupled Plasma*)

(1) C. Sánchez, C.-P. Lienemann, J.-L. Todolí, Spectro Chimica Acta Part B, 124, (2016), 99-108.
DOI : 10.1016/j.sab.2016.08.018.

(2) C. Sánchez, C.-P. Lienemann, J.-L. Todolí, Fuel Processing Technology, 173, (2018), 1-10.
DOI : 10.1016/j.fuproc.2018.01.001

(3) C. Sánchez, E. Bolea-Fernández, M. Costas- Rodríguez, C.-P. Lienemann, J.-L. Todolí, F. Vanhaecke, J. Anal At. Spectrom, 33, (2018), 481-9.
DOI : 10.1039/c8ja00020d

Contact scientifique : Charles-Philippe Lienemann

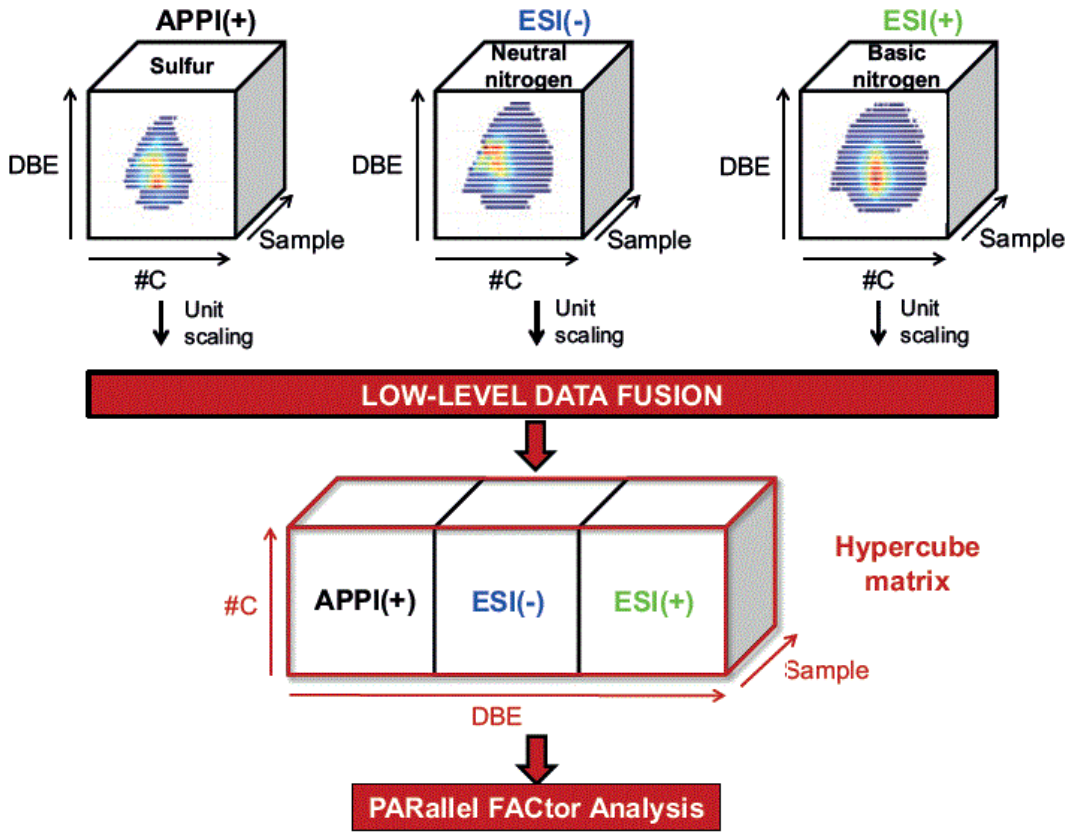
>> NUMÉRO 42 DE SCIENCE@IFPEN

Analyse des contaminants inorganiques dans le bioéthanol, de la source au produit final

La baisse de la qualité des pétroles bruts combinée au durcissement des normes environnementales conduit les raffineurs à modifier leurs procédés pour répondre à la demande croissante en coupes légères et distillats moyens. Ils se doivent aussi de respecter des critères d'éco-efficience et tout ceci nécessite une caractérisation chimique détaillée de ces différentes coupes.

Les produits pétroliers contiennent des centaines de milliers de composés, dont des hétéroatomes de type azote, oxygène ou soufre. Leur caractérisation nécessite des méthodes analytiques de pointe, sensibles et robustes, sur lesquelles la recherche à IFPEN s'est intensifiée, sur la base de la spectrométrie de masse très haute-résolution (FT-ICR/MS [a]).

Cette technique d'analyse a été déployée, via trois modes d'ionisation différents, sur plusieurs gazoles et distillats sous vide (VGO) issus de différents procédés de raffinage(1). Elle a permis de mettre en évidence des différences de composition entre les échantillons issus de ces diverses origines et de suivre l'évolution des espèces azotées(2) et soufrées(3) au cours des étapes d'hydrotraitement. Les analyses FT-ICR/MS générant des masses de données importantes et complexes, leur exploration a été conduite par des approches chimiométriques, ce qui a rendu possible le classement des échantillons à partir de l'identification des différences des espèces chimiques.



Méthodologie analytique pour la caractérisation des composés soufrés dans les gazoles et distillats sous vide.

Une fusion des données a également été réalisée par le biais de l'analyse PARAFAC[b], permettant d'évaluer l'impact combiné des composés azotés et soufrés sur différents procédés de raffinage(1).

Cette approche originale (figure) permet ainsi d'accéder à des descripteurs moléculaires indispensables à la modélisation et à l'optimisation des procédés de conversion.

a - Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique et transformée de Fourier
b - Analyse parallèle des facteurs

---

(1) L. Pereira de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, J.-F. Joly, L. Duponchel. Analytical Chemistry, vol. 92, n° 3, (2020).
DOI : 10.1021/acs.analchem.9b05263

(2) J. Guillemant, F. Albrieux, L. Pereira de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, L. Duponchel, J.-F. Joly. Analytical Chemistry, vol. 91, n° 20, (2019).
DOI : 10.1021/acs.analchem.9b01702

(3) J. Guillemant, F. Albrieux, M. Lacoue-Nègre, L. Pereira de Oliveira, J.-F. Joly, L. Duponchel. Analytical Chemistry, vol. 91, n° 18, (2019).
DOI : 10.1021/acs.analchem.9b02409

Contact scientifique : alexandra.berlioz-barbier@ifpen.fr

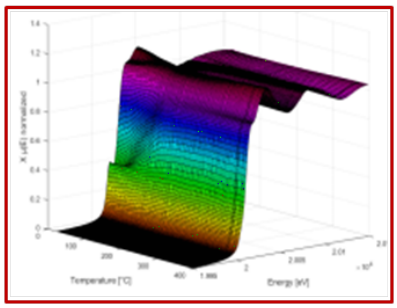
>> NUMÉRO 42 DE SCIENCE@IFPEN

Spectrométrie et chimiométrie au service des procédés

La réponse aux normes environnementales sur la teneur en soufre des carburants pétroliers passe par l'optimisation des procédés d'hydrotraitement (HDT),avec notamment la mise au point de catalyseurs plus performants. L'efficacitéde ces derniers dépend de l'activation des sites catalytiques, étape produite par un traitement de sulfuration, avant utilisation, au sein d'un réacteur industriel.

La caractérisation de ce phénomène en laboratoire se fait en général au moyen d'un traitement en phase gaz[a]. Non représentatif du traitement industriel réalisé en phase liquide[b], il ne permet pas toujours de corréler les caractéristiques physico-chimiques de la phase sulfure ainsi formée avec les performances catalytiques en fonctionnement réel.

Afin d'étudier le mécanisme de sulfuration *in situ* des catalyseurs d'HDT, en conditions industrielles, une cellule d'analyse Quick-XAS[c] permettant de reproduire un tel environnement opératoire a été développée à IFPEN (figure), puis installée sur la ligne Rock du synchrotron Soleil[d] pour caractériser la structure des phases actives formées pendant l'activation en phase liquide a permis d'expliquer les modifications apportées à la phase active et leur effet sur les performances catalytiques.



Cellule d'analyse in situ pour le suivi par Quick-XAS de l'activation des catalyseurs en conditions industrielles.

Les conditions d'activation industrielles conduisent à la formation initiale d'espèces oxydes bien dispersées et dépolymérisées[e] sur la surface de l'alumine. En effet, avec

la libération massive d'H2S à 225 °C, la nucléation de l'oxysulfure se produit de manière quasi instantanée, avant celle des espèces MoSx.

Ce mécanisme pourrait être à l'origine des légères différences de morphologie observées par microscopie sur la phase finale MoS_2, à savoir des feuillets de petites tailles et mieux dispersés qui conduisent à la meilleure activité des catalyseurs.

a - (H_2S/H_2, 1 bar)
b - (Gazole/H_2/agent sulfurant), sous pression (30 bar) et à 350 °C
c - XAS = *X-ray Absorption Spectroscopy*
d - Centre français de rayonnement synchrotron, à la fois grand instrument pluridisciplinaire et laboratoire de recherche
e - Ainsi transformées en espèces plus simples

---

(1) C. Lesage, E. Devers, C. Legens, G. Fernandes, O. Roudenko, V. Briois. Catalysis Today, Elsevier, 2019, 336, pp.63-73.
https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.081

Contact scientifique : christele.legens@ifpen.fr

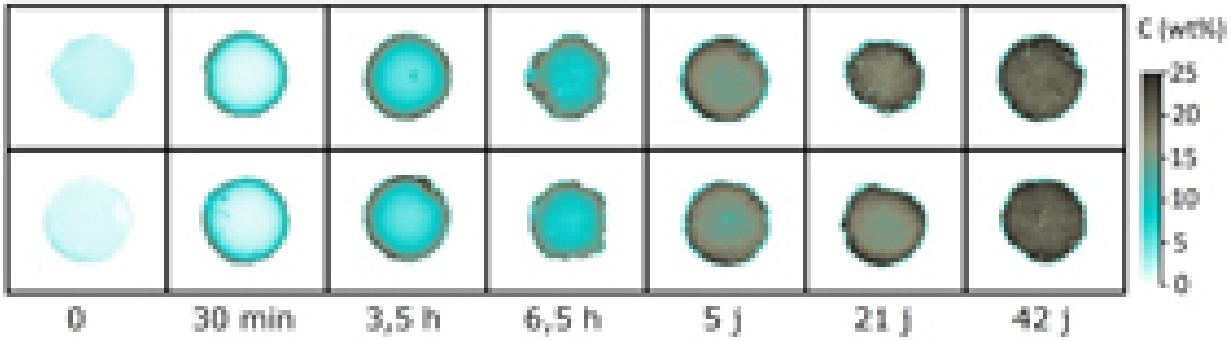
>> NUMÉRO 42 DE SCIENCE@IFPEN

Caractérisation in situ de la genèse des sites actifs des catalyseurs d'hydrotraitement

Détecter efficacement la présence d'éléments en très faibles quantités dans des matériaux industriels représente un enjeu important. C'est le cas en catalyse hétérogène où la contamination et l'empoisonnement des catalyseurs par certains éléments en très faibles teneurs dégradent leurs propriétés et la performance du procédé.

Pour caractériser ces phénomènes, IFPEN a développé l'usage de la LIBS[a], en collaboration avec l'Institut Lumière Matière de Lyon. Le principe est de focaliser un faisceau laser sur le matériau à analyser afin d'y appliquer une énergie suffisante pour arracher de la matière et la transformer en un plasma. La lumière émise par ce dernier, à des longueurs d'onde caractéristiques des atomes arrachés, permet de mesurer la composition locale du matériau et ainsi de reconstruire une cartographie des éléments à l'échelle de l'échantillon, avec une cadence de mesure et de visualisation très rapides(1).

La LIBS a permis de localiser des métaux comme le vanadium ou le nickel, présents dans les charges pétrolières et connus pour empoisonner les catalyseurs à de très faibles teneurs (0,01 % poids). D'ordinaire difficiles à détecter et à visualiser, leur répartition dans des grains de catalyseurs a été obtenue en quelques minutes, grâce à la sensibilité de la technique(2).



Cartographie du carbone sur deux sections de grains de catalyseur en fonction du temps de contact avec la charge pétrolière.

Autre exemple : la capacité de la LIBS à produire une image quantitative du carbone. Dans certains procédés de raffinage (figure), un résidu carboné appelé coke peut se former à la surface des catalyseurs et en réduire l'efficacité.

L'utilisation de la LIBS, conjointement avec une méthode de préparation peu contaminante[b], a permis de surmonter la limitation des techniques d'analyse conventionnelles et de suivre l'évolution de la localisation du carbone dans les grains après différents temps de fonctionnement du catalyseur(3).

a - *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*
b - Empaquetage des grains dans un film de cuivre, puis enrobage dans une résine et polissage mécanique

(1) L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, Spectrochim. Acta Part B 151 41–53 (2019).
https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.008.

(2) F. Trichard, F. Gaulier, J. Barbier, D. Espinat, B. Guichard, C.-P. Lienemann, L. Sorbier, P. Levitz, V. Motto-Ros, J. Catal. 363 183–190 (2018).
https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.04.013

(3) L. Jolivet, V. Motto-Ros, L. Sorbier, T. Sozinho, C.-P. Lienemann, J. Anal. At. Spectrom. 35 896–903 (2020).
https://doi.org/10.1039/c9ja00434c

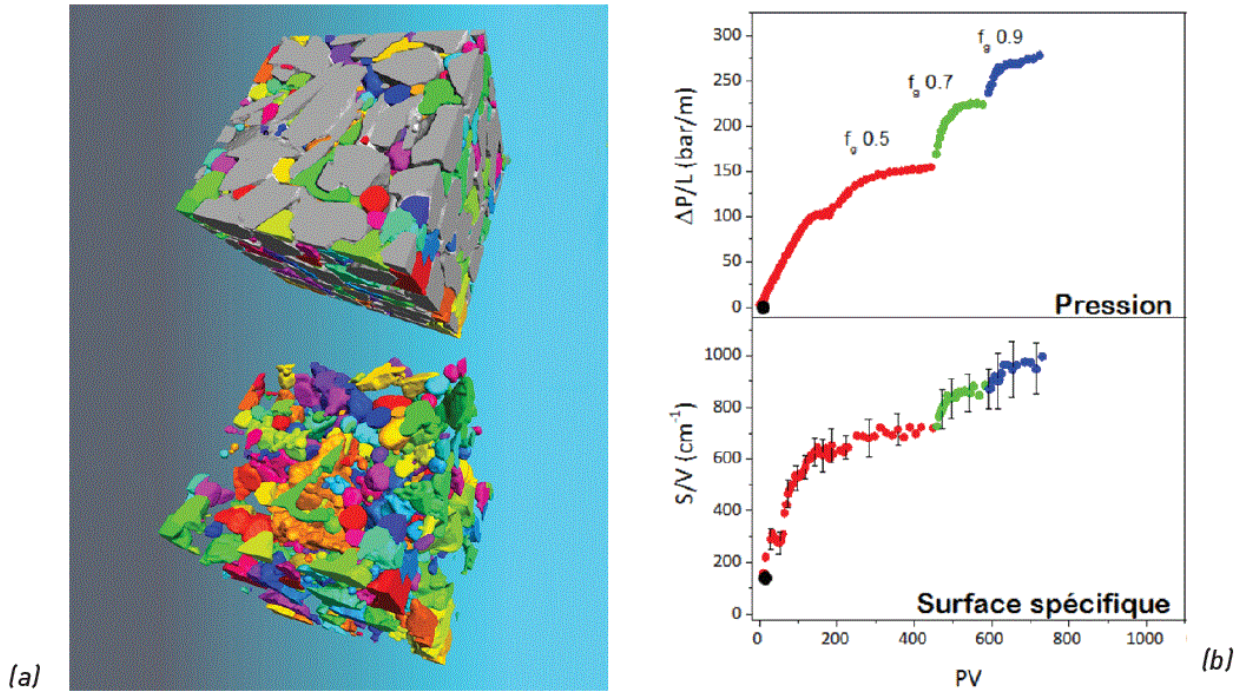
Contact scientifique : loic.sorbier@ifpen.fr

>> NUMÉRO 42 DE SCIENCE@IFPEN

Cartographie élémentaire rapide des matériaux par LIBS

L'injection de mousse en production pétrolière ou en dépollution des sols vise à remédier aux problèmes de ségrégation gravitaire et de digitation visqueuse[a] posés par l'injection de fluides. L'amélioration de cette pratique requiert de connaître la structure fine d'une mousse s'écoulant dans un milieu poreux réel. Une approche multi-échelle utilisant des techniques de caractérisation complémentaires, en termes de résolution (espace et temps) et de champ de vue[b], a permis d'accéder à ces informations in situ, grâce au couplage d'un équipement de mesures pétrophysiques classique avec différentes cellules d'observation.

À l'échelle de la carotte, le scanner X permet de suivre quantitativement les saturations locales en fluide (gaz ou liquide) avec une résolution temporelle de quelques secondes(1). À plus petite échelle, la combinaison des résolutions spatiales (1 ?m) et temporelle (1 s) de la microtomographie X synchrotron a permis d'accéder pour la première fois à des images 3D *in situ* de la structure d'une mousse piégée dans un milieu poreux (figure a). L'analyse des volumes en fonction du temps a mis en évidence l'intermittence du piégeage(2).



(a) Images 3D obtenues par microtomographie X synchrotron de la mousse dans le milieu poreux (d) (volume 400 x 400 x 400 ?m3) (2).
(b) Corrélation micro-macro SANS pour différentes qualités de mousses (fg) (e).

Des mesures à l'échelle des bulles et des lamelles de mousse ont été effectuées par SANS[c] en utilisant différents contrastes. Elles ont donné accès à la saturation du milieu par les fluides en place et à S/V, la quantité d'interfaces Grâce à cette information sur les objets diffusants, établie sur plusieurs ordres de grandeur, on a pu décrire les mécanismes de transport ainsi que la taille des microgouttelettes d'huile(3).

Ces mesures permettent aussi d’estimer la taille moyenne des bulles pour différentes qualités de mousse et différents milieux poreux.

a - Dus aux faibles densité et viscosité du gaz par rapport au liquide
b - Angle solide vu par le capteur
c - Diffusion des neutrons aux petits angles
d - Chaque couleur correspond à une bulle, séparée par analyse d’image
e - Qualité de la mousse, définie comme le rapport du débit volumique de gaz au débit volumique total (liquide + gaz)

---

(1) C. Ouali, E. Rosenberg, L. Barré, B. Bourbiaux, Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles, 74 (2019) 33.
https://doi.org/10.2516/ogst/2019005

(2) R. Poryles, N. Gland, A. King, E. Rosenberg, L. Barré, T. Chevalier, Soft Matter, 2020,16, 6354-6361.
https://doi.org/10.1039/D0SM00392A

(3) R. Poryles, T. Chevalier, N. Gland, E. Rosenberg, L. Barré, Soft Matter, 2020, 16, 1771-1778.
https://doi.org/10.1039/C9SM01936G

Contact scientifique : Thibaud Chevalier

>> NUMÉRO 42 DE SCIENCE@IFPEN

Étude in situ de la structure fine d’une mousse en écoulement dans un milieu poreux réel

VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR

LCR CARMEN : une belle année de démarrage
Numéro 42 de Science@ifpen - Physique et analyse
28 octobre 2020

Lien vers la page web :