

Éditorial

En août 1999, la revue *Oil & Gas Science and Technology* avait consacré un numéro spécial aux développements de techniques de caractérisation des produits et des matériaux pétroliers réalisés au sein de la Direction de Physique et Analyse de l'IFP. Des progrès importants ayant été réalisés dans ce domaine d'activité, le besoin se fait à nouveau sentir d'illustrer les nouvelles avancées dans le domaine de l'analyse physico-chimique des systèmes qui intéressent l'industrie pétrolière et plus spécifiquement les catalyseurs et les produits pétroliers.

Rappelons que la mesure des propriétés des matériaux et des produits mis en jeu est fondamentale pour la mise au point de nouveaux procédés performants. Qu'il s'agisse de solides catalytiques ou de produits pétroliers, il faut distinguer les mesures effectuées pour le pilotage et le contrôle des unités industrielles, pour le contrôle de la qualité des produits issus du raffinage ou de la pétrochimie et celles utilisées en recherche et développement pour la découverte et la mise au point de nouvelles formulations catalytiques ou de nouveaux procédés. Les développements de la spectroscopie proche infrarouge répondent au premier objectif et permettent d'obtenir en un temps rapide de nombreuses données sur les produits analysés.

Une description de plus en plus précise des solides catalytiques et des adsorbants est nécessaire, et les recherches actuelles suivent plusieurs objectifs :

- améliorer la description du site actif à l'échelle de l'angström,
- améliorer les mesures de diffusion des molécules dans les solides catalytiques,
- améliorer encore les techniques d'analyses *in situ* pour aller vers du *in vivo* ; en d'autres termes, caractériser le catalyseur pendant sa marche industrielle.

La spectroscopie Raman peut apporter des informations intéressantes sur l'état des catalyseurs, en particulier les catalyseurs d'hydrotraitements, leur évolution au cours des différents traitements de préparation, et sur l'analyse *in situ*. La microscopie électronique à haute résolution couplée à la diffraction des rayons X permet désormais une description morphologique et à l'échelle atomique des nanoparticules métalliques déposées sur support de catalyseur. Les progrès dans le traitement des spectres de photoélectrons X permettent de dégager une description très précise des entités présentes à la surface des catalyseurs d'hydrotraitement (CoMoP) en distinguant celles qui sont actives. Pour ces études, la confrontation des résultats d'analyse à l'activité catalytique est indispensable et très riche d'enseignements.

Concernant les produits pétroliers, les développements récents ont cherché à obtenir une description moléculaire plus complète. Si pour les produits les plus légers, telles les essences, la chromatographie en phase gazeuse fournit une identification des différentes molécules présentes, il n'en est pas de même pour les coupes plus lourdes comme les gazoles. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle intégrale a réellement constitué, ces dernières années, une percée analytique majeure. Le couplage de deux colonnes aux propriétés différentes permet d'obtenir une cartographie bidimensionnelle des composés présents permettant en particulier d'identifier très clairement de nouvelles espèces jusqu'alors co-élues lors d'une analyse chromatographique classique. Les progrès ont été particulièrement notoires en ce qui concerne l'identification des composés soufrés et azotés dans les matrices gazoles. Toutes ces nouvelles données vont enrichir les modèles cinétiques des procédés.

La description des fractions lourdes pétrolières est plus que jamais à l'ordre du jour pour améliorer la conversion profonde de ces espèces. De nombreux travaux ont été menés dans ce domaine depuis de quelques décennies aussi, nous a-t-il semblé nécessaire de faire le point sur nos connaissances actuelles. Deux voies ont été suivies pour l'étude des entités les plus lourdes, les asphaltènes ; d'une part, les travaux portant sur la caractérisation chimique des molécules, d'autre part les études traitant de la caractérisation colloïdale des asphaltènes, traduisant une très forte polydispersité. La courbe de distillation reste une donnée fondamentale pour le calcul de la conversion des fractions lourdes, mais pour les résidus très lourds, les techniques classiques, telle la chromatographie en phase gazeuse, ne sont plus adaptées pour des points d'ébullition si élevés. La chromatographie en phase supercritique a montré tout son intérêt en étendant largement la gamme de points d'ébullition accessibles. Les coupes pétrolières, en particulier les fractions lourdes, contiennent des métaux en quantité très variable qui peuvent être des poisons de catalyseurs et qu'il va donc falloir éliminer. De plus, ces métaux s'avèrent être d'intéressants marqueurs géochimiques qui permettent d'accroître nos connaissances sur la formation et la migration des huiles. Il est nécessaire pour ces applications de pouvoir doser des concentrations métalliques très faibles et par suite d'abaisser fortement les limites de quantification des techniques classiquement utilisées. La technique d'émission atomique induite par torche plasma et le couplage à un spectromètre de masse permettent d'atteindre ces limites.

Les différents articles publiés dans ce volume montrent les avancées techniques mais ils traduisent également la nécessité de mise en œuvre de plusieurs méthodes d'analyse pour dégager une information complète sur les systèmes que l'on est amené à étudier. La confrontation de ces données analytiques aux résultats catalytiques et aux mécanismes cinétiques de la conversion est également indispensable. Ainsi, les progrès dans la connaissance des catalyseurs, des fractions pétrolières, et bientôt des produits issus de la conversion de la biomasse seront le fruit de collaborations étroites entre, d'une part, les chercheurs qui travaillent sur l'amélioration des techniques existantes et la recherche de nouvelles méthodes et, d'autre part, les collègues qui œuvrent à la mise au point de nouveaux catalyseurs et aux développements de procédés.

Didier Espinat

*Chef du Département Caractérisation des Produits
Direction Physique et Analyse - IFP*

Editorial

In August 1999, the journal *Oil & Gas Science and Technology* devoted a special issue to the developments in characterization techniques for petroleum products and materials carried out within the Physics and Analysis Division of the *IFP*. Important progress having been made in this area of activity, there is again a need to illustrate the new advances in the area of physico-chemical analysis of systems of interest to the petroleum industry, and more specifically of catalysts and petroleum products.

We recall that the measurement of the properties of the materials and products concerned is fundamental for the development of new and efficient processes. Whether it is a question of catalytic solids or petroleum products, it is necessary to distinguish measurements carried out for management and control of industrial units, for the quality control of products resulting from reforming or petrochemistry, and those used in research and development for the discovery and development of new catalytic formulations or new processes. The developments in near infrared spectroscopy meet the first objective and permit a large amount of information to be obtained in a short time on the products analyzed.

A more and more precise description of catalytic solids and adsorbates is necessary, and current research deals with the following challenges:

- improving the description of the active site on the Angstrom scale,
- improving measurements of molecular diffusion in catalytic solids,
- continuing to improve *in situ* analysis techniques to move toward the *in vivo*, in other words, to characterize the catalyst during its industrial course.

Raman spectroscopy can provide interesting information on the state of catalysts, especially hydrotreatment catalysts, their evolution during different preparative processes, and their *in situ* analysis. High-resolution electron microscopy coupled with X-ray diffraction will allow a morphological and atomic-scale description of metallic nanoparticles deposited on a catalytic support. Progress in the processing of X-ray photoelectron spectra allows a very precise description of the entities present at the surface of hydrotreatment catalysts (CoMoP) to be revealed, while distinguishing those which are active. For these studies, the comparison of analysis results with catalytic activity is indispensable and provides a wealth of insights.

In the matter of petroleum products, recent developments have attempted to obtain a more complete molecular description. If for the lightest products, such as gasolines, gas phase chromatography provides identification of the different molecules present, the situation is different for the heavier cuts such as gasoils. Two-dimensional integrated gas chromatography has really constituted, in recent years, a major analytic breakthrough. Coupling two columns with different properties provides a two-dimensional cartography of the compounds present, allowing the very clear identification of new species until then coeluted in a classic chromatographic analysis. Progress has been particularly marked as concerns the identification of sulfur and nitrogen compounds in gasoil matrices. All this new information will improve the kinetic models of the processes.

The description of heavy petroleum fractions is more important than ever in improving the deep conversion of these species. A large number of studies have also been conducted in this field over several decades. We feel it is necessary to summarize our current understanding. Two paths have been followed in studying the heaviest entities, the asphaltenes. On one hand, work on the chemical characterization of the molecules; on the other hand, studies dealing with the colloidal characterization of the asphaltenes, showing a very strong polydispersity. The distillation curve remains a fundamental piece of information in the calculation of the conversion of the heavy fractions, but for the very heavy residues, the classic techniques, such as gas phase chromatography, are no longer applicable to such elevated boiling points. Supercritical phase chromatography has demonstrated its value in greatly extending the range of accessible boiling points. The petroleum cuts, especially the heavy fractions, contain metals in highly variable quantities, which can be catalytic poisons, and which it is therefore necessary to eliminate. Moreover, these metals turn out to be interesting geochemical markers which allow us to increase our understanding of the formation and migration of oil. It is necessary for these applications to be able to determine very low metallic concentrations, and consequently to greatly decrease the quantification limits of the techniques normally used. The technique of plasma torch induced atomic emission coupled to a mass spectrometer allow us to reach these limits.

The different articles published in this volume show the technical advances that have been made, but they also convey the necessity of implementing several analytic methods to reveal a complete picture of the systems one is studying. The comparison of these analytic data to the catalytic results and to the kinetic mechanisms of the conversion is also indispensable. Thus, progress in the understanding of catalysts, of petroleum fractions, and soon of the products resulting from biomass conversion, will be the fruit of close collaborations between, on one hand, researchers who work to improve existing techniques and search for new methods and, on the other hand, colleagues who work to devise new catalysts and process developments.

Didier Espinat

*Head of the Products Characterization Department
Physics and Analysis Division - IFP*