

# Science@ifpen

N° 27 - Décembre 2016

**NUMÉRO SPÉCIAL**  
Publications de  
jeunes chercheurs



Ce numéro revient sur les résultats marquants de jeunes chercheurs, doctorants et post-doctorants, contribuant à la recherche fondamentale

d'IFP Energies nouvelles. Au terme d'une carrière scientifique bien remplie, c'est pour moi une réelle satisfaction que de constater le maintien d'une grande vitalité de ce socle de notre ressourcement, au service de l'innovation, reflétant aussi le dynamisme scientifique de nos chercheurs : promoteurs des sujets et encadrants très engagés, responsables de la capitalisation des acquis et du maintien de relations fructueuses avec nos partenaires académiques.

C'est, en outre, un plaisir tout particulier pour moi que d'applaudir Kim Larmier, lauréat du prix Yves Chauvin 2016, pour une démonstration exemplaire de la puissance prédictive du calcul *ab initio* associé à la modélisation microcinétique, dans une démarche multi-échelle tout à fait pionnière reliant description locale détaillée des sites catalytiques actifs et performances d'un procédé de pétrochimie, qui plus est potentiellement biosourcé ! Ainsi la quête d'un Graal si cher à mon cœur est non seulement relayée, mais commence à donner de beaux fruits. Nos lecteurs apprécieront également la richesse des autres résultats présentés dans ce numéro, qui relèvent des défis d'un IFPEN plus que jamais occupé à forger notre avenir énergétique.

Hervé Toulhoat,  
Directeur adjoint, Direction scientifique

## Prix de thèse Yves Chauvin 2016



Le prix Yves Chauvin 2016 a été attribué à Kim Larmier, pour sa thèse de doctorat\*, soutenue en 2015 à l'université Pierre et Marie Curie. Ce travail a permis la compréhension et la prédiction des propriétés de catalyseurs à base d'alumine pour la déshydratation d'un alcool biosourcé, l'isopropanol. La démarche a associé calculs *ab initio*, modélisation cinétique et mesures expérimentales, pour appréhender cette question depuis l'échelle des molécules réactives jusqu'à celle du réacteur catalytique.

Dans le cas de l'alumine-gamma, cette approche a permis, d'une part, d'identifier la nature du site actif (atomes d'aluminium dotés d'acidité de Lewis) et, d'autre part, d'accéder au mécanisme réactionnel détaillé, permettant ainsi la construction d'un modèle cinétique prédictif.

Ces résultats ont été détaillés dans la lettre d'information *Science@ifpen* n° 25 de juillet 2016, contact scientifique : Céline Chizallet.

Cette démarche a également été appliquée au cas de la déshydratation de l'isopropanol sur alumine silicée. Elle a permis de conclure à la nature très originale du site actif, qui offre la particularité de combiner des acidités de Brønsted et de Lewis pour accélérer la réaction. Ces résultats paraîtront prochainement dans la prestigieuse revue *Angewandte Chemie, International Edition*. ■

\*Thèse intitulée « Transformations de l'isopropanol sur solides aluminiques : une approche mixte expérimentale/modélisation multi-échelle »

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.



# Des réactions complexes ? Supercritique et microfluidique à la rescousse !

Thèse de Bruno Pinho Da Silva\*

Le propylène est un intermédiaire chimique de premier plan dont la production s'effectue par un procédé catalytique d'hydrogénation sélective d'hydrocarbures (coupe C3<sup>a</sup>). La réaction impliquée est complexe à étudier car extrêmement rapide et se produit en milieu triphasique : gaz-liquide-solide. Pour mieux la comprendre, les études d'amélioration des catalyseurs sont réalisées dans un réacteur filaire, en phase supercritique<sup>b</sup>.

Ceci implique de connaître précisément les conditions thermodynamiques (P,T) pour lesquelles les mélanges réels hydrocarbures/hydrogène à étudier atteignent cet état supercritique. On peut ensuite fixer les conditions opératoires adéquates pour garantir l'état souhaité du milieu réactionnel dans le réacteur filaire.

Une méthodologie inédite de détermination du « point supercritique » a été développée avec succès<sup>(1)</sup> au sein de cette thèse. Elle repose sur l'utilisation d'un dispositif microfluidique — HP-HT — sur puce silice/alumine, permettant l'acquisition

rapide de données thermodynamiques pour un mélange réactionnel donné. Après injection du mélange à tester dans la puce, on augmente, à pression constante, la température jusqu'à observer les points de bulles et de rosée. La procédure est répétée à différentes pressions afin d'obtenir l'enveloppe de phase du mélange sur laquelle apparaît le point supercritique.

Dans ces conditions opératoires, les études en réacteur filaire ont permis d'accéder aux performances intrinsèques du catalyseur et à une meilleure compréhension du système réactionnel. Ainsi, la gestion des transferts de matière [gaz/liquide] s'avère un point clé pour la productivité du procédé.

Outre le fait que cette méthodologie soit exploitable pour d'autres procédés industriels, l'utilisation d'une puce microfluidique est un moyen rapide, précis et bon marché qui peut s'appliquer à la détermination d'autres types de propriétés physico-chimiques<sup>(2)</sup>. ■



Puce microfluidique pour la détermination des conditions (P, T) de supercriticité.

a - Mélange d'hydrocarbures composé de molécules contenant trois atomes de carbones  
b - État monophasique intermédiaire entre le gaz et le liquide

\*Thèse intitulée "Specific properties of supercritical fluids for fast and exothermic reactive systems"

(1) B. Pinho, S. Girardon, F. Bazer-Bachi, G. Bergeot, S. Marre, C. Aymonier, *Lab on a chip* 2014, 14 (19), 3843-3849.  
DOI : 10.1039/c4lc00505h

(2) B. Pinho, S. Girardon, F. Bazer-Bachi, G. Bergeot, S. Marre, C. Aymonier, *The Journal of Supercritical Fluids* 2015.  
DOI : 10.1016/j.supflu.2015.04.016

Contact scientifique :  
ghislain.bergeot@ifpen.fr

## Perçons le mystère des « boîtes noires » sédimentaires ?

Thèse de Vincent Crombez\*

Les roches-mères, roches sédimentaires riches en matière organique, sont à l'origine des hydrocarbures exploités par l'industrie pétrolière. Contrairement à la vision classique, il a été récemment montré que ces roches-mères étaient extrêmement hétérogènes. Aussi, pour les besoins de la production pétrolière, la mise en place de nouvelles approches intégrées est nécessaire. Elles visent à coupler la caractérisation et la modélisation de ces hétérogénéités (cf. figure), afin de mieux identifier les ressources exploitables.

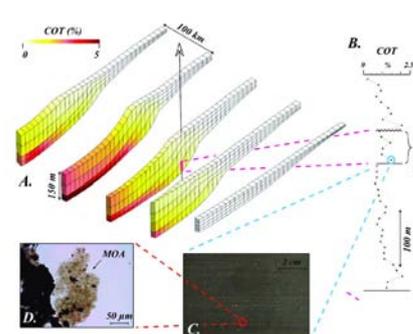
Centré sur les bassins sédimentaires marins, ce travail de thèse visait à définir et mettre en place une méthodologie pluridisciplinaire, allant de l'échelle du pore jusqu'à celle du bassin, en vue de caractériser, conceptualiser et modéliser ces roches-mères. Il a été rendu possible par l'utilisation de milliers de données, à la fois continues et représentatives sur les roches-mères<sup>(1)</sup>. Outre un important travail d'acquisition et de traitement de données, ce développement a mobilisé des compétences en géochimie, en

sédimentologie et en stratigraphie, ainsi qu'en modélisation de bassin.

Cette méthodologie, élaborée et testée sur le bassin de l'Ouest canadien (Trias, formations Montney et Doig), a déjà permis de proposer un modèle robuste, restituant l'architecture et les hétérogénéités de cette roche-mère<sup>(1, 2)</sup>. Ces résultats contribuent à améliorer les outils de modélisation de bassin d'IFPEN.

De nouvelles voies de recherche incluent l'étude fine des mécanismes de génération et d'expulsion des hydrocarbures depuis les roches-mères. La description plus détaillée de ces dernières permet aussi d'envisager une meilleure connaissance de l'évolution du climat et de la dynamique océanique à l'échelle des temps géologiques<sup>(2)</sup>. ■

\*Thèse intitulée « Petrofaciès, sédimentologie et architecture stratigraphique des roches riches en matière organique »



Différents aspects de modélisation et de caractérisation mis en œuvre dans ce travail.  
A. Modélisation stratigraphique de la distribution de la matière organique.  
B. Analyses Rock Eval VI pour caler le modèle.  
C. Faciès riche en matière organique.  
D. Particules organiques.

(1) V. Crombez, S. Rohais, F. Baudin, T. Euzen, accepted for *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*.

(2) V. Crombez, F. Baudin, S. Rohais, L. Riquier, T. Euzen, S. Pauthier, B. Caron, N. Vaisblat, accepted for *Marine and Petroleum Geology*.

Contact scientifique :  
sebastien.rohais@ifpen.fr

# Trafic urbain : tous les feux sont au vert pour l'écomobilité

Thèse de Giovanni De Nunzio\*

Une adaptation optimale de la conduite aux conditions de circulation urbaine permettrait de réduire la consommation d'énergie, les émissions polluantes, ainsi que les embouteillages. Plusieurs situations pourraient être ainsi améliorées, telles que le passage au vert d'une succession de feux tricolores, dès lors que le véhicule échange des informations avec l'infrastructure régulatrice pour connaître à l'avance les séquences de cette signalisation.

Être capable de déterminer en temps réel la consigne à fournir au conducteur permettra d'obtenir le profil de vitesse évitant l'arrêt aux feux, tout en limitant la consommation énergétique et le temps de parcours.

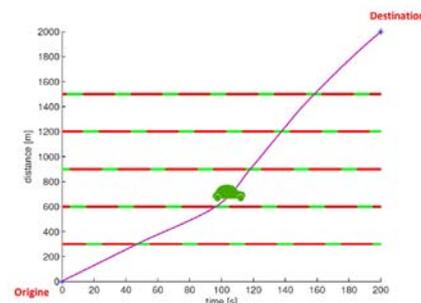
Il s'agit d'un problème d'optimisation non linéaire et non convexe, très coûteux en temps de calcul, et difficile à résoudre.

Une méthode de résolution alternative, en trois étapes successives, a été développée dans le cadre de ce travail de thèse<sup>(1-2)</sup>. Dans un premier temps,

l'espace des solutions possibles est réduit en considérant les vitesses minimales et maximales entre deux feux successifs. Les profils réalisables sont ensuite approximés par l'utilisation d'outils issus de la théorie des graphes. Résoudre ce problème d'optimisation convexe doit permettre de trouver le profil de vitesse le mieux adapté.

Cette méthode, légèrement sous-optimale, fournit une réponse en une seconde environ, alors qu'il faut plusieurs heures pour calculer l'optimum avec une approche classique. Les simulations réalisées démontrent, en outre, un gain en consommation de l'ordre de 30 %, ainsi qu'une réduction moyenne du temps de parcours d'environ 4 %.

Cette stratégie de calcul pourra être mise à profit pour d'autres questions relatives à la mobilité durable, comme améliorer l'efficacité énergétique des véhicules à délégation de conduite, puis, à terme, celle des véhicules autonomes. ■



Exemple de déplacement calculé permettant d'éviter l'arrêt à cinq feux successifs.

\*Thèse intitulée "Traffic Eco-Management in Urban Traffic Networks."

[1] G. De Nunzio, C. Canudas de Wit, P. Moulin, D. Di Domenico, *International Journal of Robust and Nonlinear Control*, 2015, 26, (6), 1307-1324. DOI : 10.1002/rnc.3469

[2] G. De Nunzio, G. Gomes, C. Canudas de Wit, R. Horowitz, P. Moulin, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2016. DOI : 10.1109/TCST.2016.2577002

Contact scientifique : philippe.moulin@ifpen.fr

## La microfluidique au service de la caractérisation des mousses

Travail postdoctoral de Cyril Micheau\*

Les problématiques de formation, d'écoulement et de stabilité des mousses sont importantes dans de nombreux procédés, comme la récupération assistée des hydrocarbures (EOR<sup>a</sup>), où la mousse est utilisée pour contrôler les écoulements des fluides injectés dans des milieux poreux de différentes perméabilités.

La compréhension et la maîtrise du comportement des mousses en milieu confiné sont indispensables pour optimiser ces procédés. Cela passe par le développement de techniques d'observation et d'analyse pour une identification et une description quantitative des phénomènes en jeu. Dans ce cadre, la microfluidique permet à la fois de générer une mousse très contrôlée, puis de la confiner à une échelle pertinente (10  $\mu\text{m}$  à 1 mm), tout en visualisant et en quantifiant les écoulements et les évolutions de morphologie.

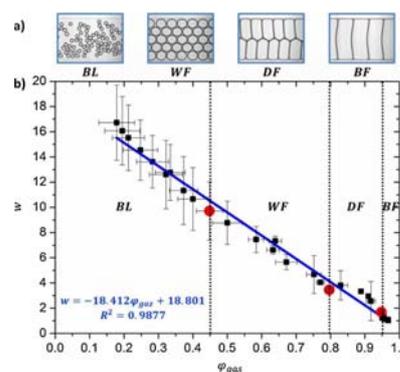
Le travail expérimental a porté sur des mousses modèles à stabilité ajustable par le pH et la viscosité de surface.

En utilisant des microsystèmes de géométrie appropriée, il a permis de relier la structure de la mousse au degré de confinement des bulles qui la constituent (cf. figure) et de mettre en évidence l'impact de la physico-chimie sur leur écoulement<sup>(1)</sup>.

Ces travaux ont aussi confirmé le potentiel de la microfluidique pour l'acquisition de données quantitatives, en vue d'alimenter les simulateurs d'écoulement ou pour l'aide à la sélection de formulations.

La méthodologie développée, complétée, par des techniques d'analyse<sup>b</sup>, pourra servir à étudier d'autres facteurs propres aux milieux réels, comme la salinité ou la présence d'huile, ou bien s'appliquer à d'autres systèmes complexes<sup>c</sup>. ■

a - Enhanced Oil Recovery  
b - Résonance magnétique nucléaire  
c - Émulsions, suspensions, polymères en solution, etc.



a) Type de structure  
b) Diagramme de phase d'une mousse  
w : paramètre de confinement,  
 $\phi_{\text{gas}}$  : fraction surfacique de gaz

[1] C. Micheau, E. Rosenberg, L. Barré, N. Pannacci, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 501, 122-131. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2016.04.061

\*Travail postdoctoral « Caractérisation de mousses en contexte EOR »

Contact scientifique : nicolas.pannacci@ifpen.fr

# Une meilleure séparation grâce au couplage des modèles

Thèse de Leonel Fanguero Gomes\*

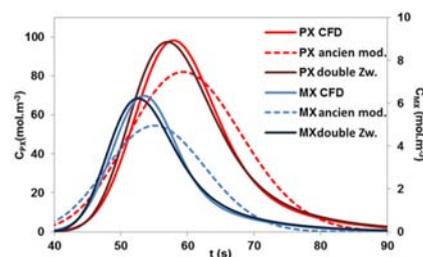
Les procédés de séparation par chromatographie en lit mobile simulé (LMS), utilisés dans l'industrie chimique et agro-alimentaire, reposent sur une technologie d'adsorption cyclique multi-lit, mettant en œuvre un contre-courant entre les phases liquide et solide. Or, l'hydrodynamique au sein des adsorbants, eux-mêmes constitués de plusieurs lits et distributeurs, a un impact important sur l'efficacité globale de la séparation.

Pour évaluer précisément cet impact et développer des technologies adaptées à de nouveaux adsorbants, l'apport de la modélisation est crucial. Toutefois, les outils de CFD<sup>a</sup> sont inadaptés à la simulation de procédés tels que les LMS, en raison de la complexité de l'hydrodynamique. Une nouvelle méthodologie a donc été élaborée dans le cadre de cette thèse pour traiter cette complexité tout en conservant des temps de simulation raisonnables.

À partir de simulations CFD stationnaires des adsorbants industriels, la théorie du transport des âges internes<sup>b</sup> a été utilisée pour développer et valider un modèle 1D multi-entrée et multisortie,

appelé modèle *Double Zwietering*<sup>c</sup>. Ce modèle hydrodynamique est couplé au modèle de transfert de matière et prend en compte les isothermes d'adsorption, sans que cela n'impacte trop les temps de calcul<sup>(1)</sup>. Il permet ainsi une simulation plus précise des résultats expérimentaux (cf. figure) pour les procédés à base de LMS<sup>(2)</sup>, ouvrant au développement de nouvelles géométries de lits et de distributeurs.

Cette méthodologie est d'ores et déjà utilisée à IFPEN pour d'autres applications, tels que les réacteurs en lits mobiles. ■



Résultats de simulation d'un perçage<sup>d</sup> avec modèle de référence (CFD), ancien modèle et nouveau modèle : profils de p-xylène (PX) et m-xylène (MX).

a - Computational Fluid Dynamics

b - Théorie permettant de déterminer, en chaque point d'observation du système, la distribution des temps mis pour y parvenir par les molécules qui y sont situées

c - Appelé ainsi car basé sur les concepts théoriques de degré de mélange développés par Danckwerts et Zwietering dans les années 60

d - Expérience consistant à suivre la composition de sortie d'un lit d'adsorbant à l'entrée duquel on applique une variation de composition d'alimentation

(1) L. Gomes, F. Augier, D. Leinekugel-Le-Cocq, I. Vinkovic, S. Simoëns, *Chemical Engineering Science*, 2015, 132, 46-58.  
DOI : 10.1016/j.ces.2015.04.019

(2) L. Gomes, F. Augier, D. Leinekugel-Le-Cocq, I. Vinkovic, S. Simoëns, *Chemical Engineering Science*, 2016, 153, 188-198.  
DOI : 10.1016/j.ces.2016.07.027

\*Thèse intitulée « Étude du couplage hydrodynamique/adsorption - Application au lit mobile simulé »

Contacts scientifiques :  
frederic.augier@ifpen.fr  
damien.leinekugel@ifpen.fr

## Actualités

• L'Alliance Ancre, présidée par Didier Houssin, a organisé un colloque « Un an après la COP21, 19 organismes de R&I et universitaires mobilisés sur la transition énergétique », qui a rassemblé 150 participants, le 25 novembre 2016.  
[www.allianceenergie.fr](http://www.allianceenergie.fr)

• Avec 11 partenaires, IFPEN a lancé le consortium de création de la chaire en mathématiques appliquées « Optimisation et QUAntification d'Incertitudes pour les Données Onéreuses » (OQuaido) dans le but de résoudre des questions de propagation d'incertitudes, d'analyses de sensibilité, d'optimisation, d'inversion et de calibration.

## Récompenses

• Céline Chizzallet est corécipiendaire du prix Jeune chercheur 2016 de la division Chimie Physique (DCP), commune à la Société chimique de France (SCF) et à la Société française de physique (SFP).

• Giovanni De Nunzio, a reçu le Prix de thèse 2016 de la Communauté université Grenoble Alpes (Comue) pour l'excellence scientifique des travaux qu'il a menés lors de sa thèse intitulée « Écomanagement du trafic dans les réseaux urbains ».

## Habilitation à diriger des recherches

• Loïc Barré, HDR de l'université Pierre et Marie Curie pour ses travaux « De la structure mésoscopique aux propriétés macroscopiques : application à quelques systèmes d'intérêt pour l'industrie pétrolière ».

## Prochains événements scientifiques

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – La chimie computationnelle pour réduire la pollution atmosphérique – 13 et 14 mars 2017, IFPEN Rueil-Malmaison – [www.rs-compchemistry.com](http://www.rs-compchemistry.com)

• DEPOS27 : déformation des polymères solides – 22 au 24 mars 2017, Dourdan – [www.depos27.fr](http://www.depos27.fr)

Directeur de la publication : Marco De Michelis  
Rédacteur en chef : Éric Heintzé  
Comité éditorial : Xavier Longaygue, Laurent Forti, Benjamin Herzhaft  
Conception graphique : Esquif  
N° ISSN : 1957-3537

Pour prendre contact avec IFP Energies nouvelles ou pour recevoir [Science@ifpen](mailto:Science@ifpen) :

Direction des Relations Institutionnelles et de la Communication  
Tél. : +33 1 47 52 51 34 - [Science@ifpen.fr](mailto: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

Science@ifpen Numéro 27 • Décembre 2016

[www.ifpenergiesnouvelles.fr](http://www.ifpenergiesnouvelles.fr) @IFPENinnovation

