



Science@ifpen

N° 23 - Décembre 2015

NUMÉRO SPÉCIAL
Publications de
jeunes chercheurs

Un modèle cinétique pour les systèmes complexes : pour quoi faire ?*

Travail postdoctoral de Julian Becker



Recherche et formation sont les piliers de l'activité d'IFPEN. Aussi l'accueil de doctorants est-il ancré dans sa stratégie, avec des moyens

conséquents mis à disposition par sa direction scientifique, en charge du périmètre « Formation par la recherche ». L'apport de ces jeunes chercheurs, encore en formation, est essentiel pour faire progresser la connaissance nécessaire au développement de nos innovations de demain, aussi bien par leur contribution directe à travers leur sujet de thèse que par les liens développés avec le monde académique.

Les doctorants d'IFPEN bénéficient en retour d'un environnement scientifique et technologique privilégié, dans un continuum entre recherche fondamentale et innovation dont Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005 et disparu cette année, est la parfaite illustration. Leur travail contribue à la levée de verrous scientifiques dans les domaines de l'énergie, du transport et du climat, et alimente la mise au point de solutions nouvelles.

Ce nouveau numéro de notre lettre scientifique présente des travaux de jeunes chercheurs, doctorants et postdoctorants, qui illustrent la diversité et la qualité de leurs apports à la recherche d'IFPEN.

Didier Houssin,
Président d'IFPEN

Dans le domaine des procédés chimiques, les modèles cinétiques sont utilisés dans deux contextes différents :

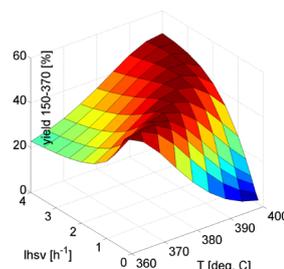
- pour optimiser à l'échelle industrielle la quantité de produits cibles ;
- pour mieux comprendre certaines réactions, par la décorrélation des multiples effets en jeu.

La complexité des phénomènes actifs rend toutefois difficile la mise au point de modèles exhaustifs. Le procédé d'hydrocraquage est particulièrement concerné. Il sert à convertir des bruts pétroliers, composés de plusieurs milliers de molécules, en essence, kérosène et/ou gazole. Pour l'étudier, on s'appuie soit sur des approches statistiques, soit sur des regroupements de molécules.

Les chercheurs d'IFPEN ont comparé deux approches de modélisation : d'abord une approche dite *Continuous Lumping* (CL)^[1], considérant non pas des molécules isolées mais des distributions modèles de molécules, avec des réactivités associées, ce qui nécessite un nombre d'analyses relativement restreint. Ensuite une approche dite *Single Events* (SE), reposant sur une description très fine de mécanismes cinétiques mais nécessitant des caractérisations très détaillées, rarement disponibles en pratique. Les deux types de modèles se révèlent complémentaires^[2]. Le modèle par CL permet des simulations précises et rapides, ce qui est un atout important pour les logiciels qui l'intègrent, mais il n'autorise pas une analyse fine des mécanismes impliqués. Le modèle par SE, plus complexe à mettre en place, permet de mieux décrypter les processus réactionnels et d'apporter

des informations sur les distributions de réactivité utilisées dans le modèle par CL. Ces informations sont un atout pour proposer des solutions innovantes sur les catalyseurs et les procédés. Le travail de compréhension via le modèle SE se poursuit sur des mécanismes particuliers, tels que ceux liés à la réactivité des aromatiques et des cyclo-alcanes, ainsi que sur la prévision des qualités de produits raffinés. ■

*Travail postdoctoral intitulé « Modélisation de systèmes réactionnels complexes : de la reconstruction de charges à la modélisation par événements consécutifs ».



Détermination du maximum en kérosène et gazole en fonction des conditions opératoires du procédé d'hydrocraquage (obtenu par CL).

[1] J. Becker, B. Celse, D. Guillaume, V. Costa, L. Bertier, G. Pirngruber, E. Guillon, *Fuel* 164, 2016, 73-82. DOI : 10.1016/j.fuel.2015.09.057

[2] J. Becker, N. Serrand, B. Celse, D. Guillaume, H. Dulot, *Fuel* 165, 2016, 306-315. DOI : 10.1016/j.fuel.2015.09.091

Contact scientifique :
benoit.celse@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles est un acteur public de la recherche et de la formation. Son champ d'action est international et couvre 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.

Coincer la bulle...*

Thèse d'Élise Alméras

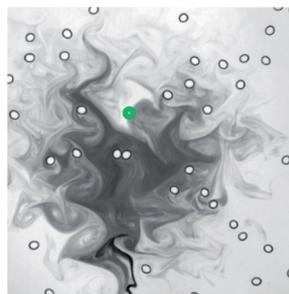
Les écoulements à bulles interviennent dans de nombreux procédés industriels, notamment ceux du raffinage et de la pétrochimie, et dans des configurations variées de réacteurs (colonnes à bulles, cuves agitées, etc.). Leur dynamique complexe est encore mal connue, alors que la maîtrise du mélange est un enjeu essentiel pour l'optimisation de ces procédés.

Jusqu'à présent, aucun modèle n'était capable de prédire la dispersion d'un soluté au sein de ce type d'écoulements, et les ingénieurs n'avaient pour cela d'autre choix que de développer des corrélations empiriques coûteuses en expérimentation, dont l'exploitation présentait des risques d'erreurs pour la conception d'unités de grande taille.

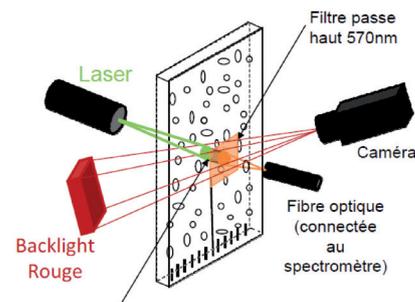
Afin de distinguer et séparer les différents mécanismes responsables du mélange, la dispersion d'un traceur passif dans différentes configurations élémentaires expérimentales a été étudiée par les chercheurs d'IFPEN. À partir de ces résultats, un nouveau modèle physique prédictif de transport des espèces chimiques a été proposé⁽¹⁾. Basé sur les propriétés physiques des phases en présence, il fournit une évolution des coefficients de diffusion prenant en compte la turbulence induite par les bulles.

Ce modèle a ensuite été directement intégré dans un outil de simulation numérique CFD^a utilisé à IFPEN. Les résultats obtenus par simulation⁽²⁾ sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement dans des écoulements complexes mis en œuvre dans une maquette de plusieurs litres. Ce travail ouvre des perspectives nouvelles quant à l'utilisation quantitative des outils numériques pour l'extrapolation de ces écoulements complexes lors du design des procédés concernés. ■

*Thèse intitulée « Étude des propriétés de transport et de mélange dans les écoulements à bulles ».



Visualisation du mélange en cellule de Hele-Shaw^b.



Montage expérimental utilisant une cellule de Hele-Shaw^b.

[1] E. Alméras, F. Risso, V. Roig, S. Cazin, C. Plais, F. Augier, *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 776, 458-474.
DOI : 10.1017/jfm.2015.338

[2] E. Alméras, C. Plais, F. Euzenat, F. Risso, V. Roig, F. Augier, *Chemical Engineering Science*, 2016, 140, 114-122.
DOI : 10.1016/j.ces.2015.10.010

a - Computational Fluid Dynamics

b - Configuration quasi-2D, d'épaisseur de l'ordre du millimètre

Contact scientifique :
cecile.plais@ifpen.fr

Alumines poreuses, où est le maillon faible ?*

Thèse de Déborah Staub

Le procédé d'hydrotraitement, qui permet de produire des carburants répondant aux spécifications environnementales, utilise des catalyseurs granulaires à base d'alumine dont on cherche sans cesse à améliorer les performances. Un moyen d'y parvenir est l'accroissement de leur volume poreux interne et de leur surface spécifique, mais avec un risque : celui de les fragiliser mécaniquement.

Or l'intégrité physique de ces grains est essentielle. En effet, leur empilement dans le réacteur peut les dégrader et conduire à la formation de « fines » néfastes au fonctionnement du procédé. Les paramètres clés qui pilotent la résistance à la rupture des alumines de forte porosité, dans cette configuration, doivent donc être identifiés, ce qui pose un réel défi avec des échantillons d'aussi petite taille⁽¹⁾. La démarche proposée par IFPEN, en collaboration avec l'Insa de Lyon^a, repose sur des essais de micromécanique associés à des observations à petite échelle et à une démarche de modélisation.

Dans le cas des grains de catalyseurs, une caractérisation nouvelle par indentation

s'est révélée pertinente. L'endommagement local produit par l'indenteur^b a été étudié par microscopie électronique à balayage (cf. figure).

Cet examen de la microstructure a permis d'en mettre en évidence les points faibles et d'identifier, à cette échelle, le mécanisme responsable de la dégradation macroscopique. En l'occurrence, la densification observée résulte d'un effondrement des pores les plus larges (> 1 µm). De plus, pour cette alumine poreuse, un critère de rupture inspiré de la mécanique des roches a été identifié par démarche inverse, à partir d'une simulation numérique de l'essai⁽²⁾.

Ce travail contribuera à la conception de catalyseurs optimisés à la fois au plan mécanique et du point de vue de leur efficacité catalytique. ■

a - Laboratoire MATEIS (MATÉriaux : Ingénierie et Science)
b - Pointe d'extrémité sphérique, de faible diamètre

Contact scientifique :
vincent.le-corre@ifpen.fr

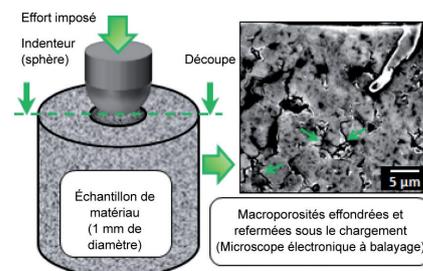


Schéma de principe de l'indentation et visualisation de l'endommagement.

[1] D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, J. Chevalier, L. Rouleau, *OGST* 2015, 70, 475-486.
DOI : 10.2516/ogst/2013214

[2] D. Staub, S. Meille, V. Le Corre, L. Rouleau, J. Chevalier, Identification of a damage criterion of a highly porous alumina ceramic. Soumis à *Acta Materialia*.

*Thèse intitulée « Étude du comportement mécanique à rupture des alumines de forte porosité : application aux supports de catalyseurs d'hydrotraitement des résidus ».

Stratégie supramoléculaire, la clé de la sélectivité !*

Thèse de Pierre Boulens

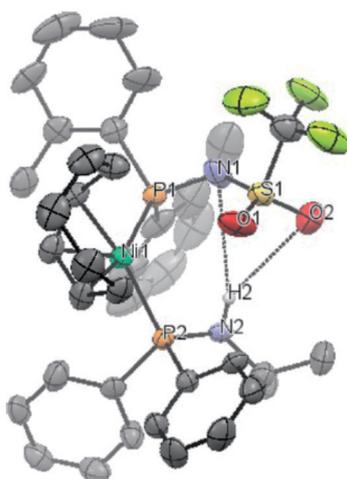
Les oléfines- α à chaîne courte, telles que le butène-1 (C_4), l'hexène-1 (C_6) ou l'octène-1 (C_8), sont d'importants intermédiaires chimiques. Comonomères clés dans la production du polyéthylène, ils sont principalement obtenus à partir de l'éthylène, au travers de réactions catalysées d'oligomérisation.

Or, les principaux procédés industriels d'oligomérisation existants conduisent à des distributions larges d'oléfines α linéaires (C_4 - C_{20}) qui ne correspondent pas à la demande du marché, plutôt orientée vers les oléfines légères (C_4 - C_8).

Pour disposer de procédés plus sélectifs, une approche en rupture pour la génération de nouveaux catalyseurs à base de nickel a été développée, combinant l'expertise en chimie supramoléculaire de l'université d'Amsterdam et celle d'IFPEN en catalyse homogène. Une première phase a consisté à se tourner vers des ligands phosphorés, capables de former des assemblages supramoléculaires par des liaisons hydrogène. Il a ainsi été possible de stabiliser, isoler et complètement caractériser une nouvelle famille très originale de complexes zwitterioniques^a organométalliques du nickel, combinant des ligands sulfonamido-phosphine et amino-phosphine reliés entre eux par des liaisons hydrogène⁽¹⁾. Ces complexes se révèlent

très actifs (10 fois plus que les catalyseurs de référence) et robustes pour la réaction d'oligomérisation d'éthylène.

De plus, en modulant la nature des groupements portés par les atomes de phosphore, il est possible de contrôler la sélectivité de la réaction d'oligomérisation, en vue de produire préférentiellement le butène-1 recherché.



Catalyseur supramoléculaire au nickel caractérisé par DRX.

La stratégie originale adoptée dans ce travail a fait émerger une famille inédite de catalyseurs au nickel pour l'oligomérisation de l'éthylène, ce qui renouvelle l'intérêt du nickel pour cette transformation et trace la voie vers d'autres catalyseurs innovants. La possibilité d'ajuster la sélectivité de la réaction par la modulation des ligands offre en outre un avantage certain pour adapter les procédés aux besoins du marché. ■

a - Molécules globalement neutres mais portant localement des charges positives et négatives

(1) P. Boulens, E. Pellier, E. Jeanneau, J.N.H. Reek, H. Olivier-Bourbigou, P.-A. R. Breuil, *Organometallics*, 2015, 34 (7), 1139-1142.
DOI : 10.1021/acs.organomet.5b00

*Thèse intitulée "Sulphonamido-Phosphorus Nickel Complexes for the Selective Oligomerization of Olefins".

Contact scientifique : pierre-alain.breuil@ifpen.fr

La chémoinformatique au service de l'EOR chimique* Travail postdoctoral de Christophe Muller

Une des méthodes de récupération assistée des hydrocarbures (EOR^a) par voie chimique consiste à injecter dans le réservoir des formulations complexes contenant des tensioactifs, afin de faciliter le dépiégeage des ganglions d'huile retenus par des effets de capillarité. Pour un réservoir pétrolier donné, le choix d'une formulation adaptée requiert de nombreuses expérimentations en laboratoire.

L'une des clés pour la mise au point de la formulation injectée est la maîtrise de la salinité optimale, qui permettra de maximiser la récupération de l'huile. Un modèle prédictif pour cette salinité optimale permettrait d'accélérer le processus de sélection des formulations de tensioactifs.

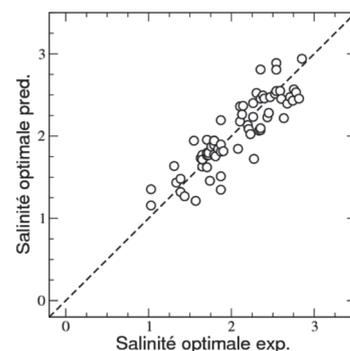
La chémoinformatique, domaine scientifique récent, fournit des outils et des méthodes pour l'analyse et le traitement des données issues de la chimie. Moyennant l'existence de données en quantité suffisante, cette approche permet d'identifier des descripteurs pertinents et des modèles prédictifs de propriétés. Un travail commun avec Solvay, dans le cadre de

l'Alliance EOR, a permis la mise en place d'une telle base qui regroupe, pour une température, une saumure et une huile modèle, les valeurs expérimentales de salinités optimales pour diverses familles de tensioactifs.

En appliquant des outils de chémoinformatique à cette base de données⁽¹⁾, les chercheurs d'IFPEN ont montré qu'il est possible de relier directement la structure chimique des tensioactifs et la salinité optimale des formulations. L'utilisation combinée des machines à vecteurs de support^b et de dénombrements de fonctions chimiques a permis d'obtenir des modèles prédictifs robustes pour ces conditions.

L'objectif désormais est de développer un modèle intégrant davantage de complexité, puis de l'intégrer au processus de sélection à haut débit de nouvelles formulations de tensioactifs. ■

*Travail postdoctoral intitulé « Développement d'une approche QSPR-inverse appliquée à l'EOR ».



Comparaison entre les valeurs de salinité optimale, expérimentale et prédite.

a - EOR : Enhanced Oil Recovery
b - Méthodes d'apprentissage supervisé destinées à résoudre des problèmes de classification et de régression

(1) C. Muller, A.G. Maldonado, A. Varnek, B. Creton, *Energy Fuels*, 2015, 29, 4281.
DOI : 10.1021/acs.energyfuels.5b00825

Contact scientifique : benoit.creton@ifpen.fr

Mesurer les suies dans les moteurs : un problème de taille*

Thèse d'Emre Cenker

Face aux enjeux de la qualité de l'air, la maîtrise de la production des suies dans les moteurs à combustion est devenue un enjeu important pour le secteur automobile. La capacité à caractériser ces suies dès leur apparition, directement dans la chambre de combustion des moteurs, représente l'un des principaux défis actuels pour progresser sur le contrôle de ces polluants.

La technique de mesure de taille de particules par LII (*Laser Induced Incandescence*), qui repose sur leur excitation par un plan laser, est apparue ces dernières années comme ayant le meilleur potentiel en la matière. Cependant, aucune preuve de sa validité pour mesurer des tailles de suies dans les conditions particulières des moteurs n'avait été apportée jusqu'à présent.

Pour répondre à une telle ambition, un travail de thèse mené à IFPEN a cherché à comprendre en détail les processus physiques actifs lors de l'échauffement des suies par le laser et

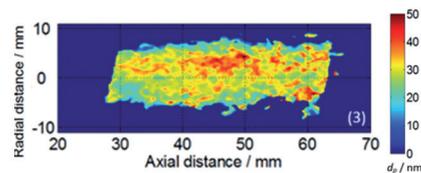
l'influence des facteurs environnants, en particulier les conditions de fortes pressions propres aux chambres de combustion.

Une approche théorique a été couplée à des études expérimentales sur différents montages, allant de simples flammes de laboratoire jusqu'à des jets Diesel en combustion, permettant de comprendre les phénomènes physiques en jeu⁽¹⁾.

Ce travail a conduit à définir les stratégies de mesure optimales pour des conditions représentatives des moteurs, puis à réaliser les premières mesures dans un jet Diesel tout en pointant clairement les limites de la technique⁽²⁾.

Ce travail original sur l'usage de la LII ouvre la voie à l'obtention à terme de mesures fiables en environnement moteur.

Contact scientifique :
gilles.bruneaux@ifpen.fr



Tailles de particules de suies en nm (échelle de couleur à droite) dans un jet Diesel en cours d'injection obtenue par technique de LII.

[1] E. Cenker, G. Bruneaux, T. Dreier, C. Schulz, *Appl. Phys. B*, 2015, 119, 745-763.
DOI : 10.1007/s00340-015-6009-0

[2] E. Cenker, K. Kondo, G. Bruneaux, T. Dreier, T. Aizawa, C. Schulz, *Appl. Phys. B*, 2015, 119, 765-776.
DOI : 10.1007/s00340-015-6106-0

*Thèse intitulée "Imaging measurements of soot particle size and soot volume fraction with laser-induced incandescence at Diesel engine conditions".

Nomination

Didier Houssin a été désigné Président de l'Ancre (Alliance nationale de coordination de la recherche pour l'énergie) en septembre 2015. C'est la deuxième fois qu'IFPEN assure ce rôle ; la présidence de l'Ancre étant tournante parmi les quatre membres fondateurs (CEA, CNRS, CPU et IFPEN). Par son approche globale, l'Ancre contribue à la définition des priorités des acteurs publics français dans le domaine de la recherche pour l'énergie.

Récompenses

• Luis Pereira de Oliveira a reçu l'Excellence Award in Chemical Reaction Engineering de l'European Federation of Chemical Engineering (EFCE) pour sa thèse qui portait sur le développement d'une méthodologie de modélisation compositionnelle et cinétique de procédés de raffinage, appliquée avec succès aux procédés d'hydrotraitement de coupes gazoles et d'hydroconversion de résidus sous vide pétroliers. Ses travaux ont donné lieu à six publications dans des revues à comité de lecture et à dix communications à congrès.

• IFPEN figure pour la 5^e année consécutive parmi les 100 organisations mondiales les plus innovantes selon le classement Top 100 Global Innovators 2015 de Thomson Reuters. La valeur d'innovation des entreprises est évaluée à travers quatre paramètres : le nombre de brevets, le taux de succès du dépôt des brevets, leur portée internationale et enfin leur nombre de citations par d'autres brevets.

Prix de thèse IFPEN

Le prix de thèse Yves Chauvin 2015 a été décerné à Anthony Robert pour son travail intitulé « Simulation aux grandes échelles (LES) des combustions anormales dans les moteurs downsizés à allumage commandé ». Dans cette thèse originale, la LES a été utilisée pour la première fois pour comprendre les combustions anormales dans les moteurs à allumage commandé fortement downsizés, soumis à l'apparition plus fréquente de ces phénomènes dommageables.

HDR

• Stéphane Jay, HDR de l'Institut national polytechnique de Toulouse, pour ses travaux intitulés « Simulation numérique des écoulements diphasiques et réactifs : développements et utilisations ».

Prochains événements scientifiques

- Colloque Panorama 2016 « Innovation et changement climatique : rôle et place de l'industrie du raffinage », 11 février 2016, Paris.
- Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – SMILE 2016 – 6-8 avril 2016, IFPEN Rueil-Malmaison - www.rs-smile2016.com

Publication

- OGST – Revue d'IFP Energies nouvelles – Numéro 5, volume 70 (2015). Numéro dédié à la Rencontre scientifique Photo4E consacrée à la photocatalyse pour l'énergie. (<http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr>).

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Éric Heintzé
Comité éditorial : Xavier Longaygue, Laurent Forti, Françoise Brucy, Benjamin Herzhaft
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 51 34 - 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 : A. Sanière - Tél. : 01 47 52 69 19

Science@ifpen

Numéro 23 • Décembre 2015

www.ifpenergiesnouvelles.fr

