

Science@ifpen

N° 39 - Décembre 2019

NUMÉRO SPÉCIAL
Publications de
jeunes docteurs



Le Prix Yves Chauvin 2019 a été attribué à Céline Pagis pour sa thèse effectuée sous l'égide de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation et dirigée par IRCELYON^a.

Elle a permis la mise au point de matériaux aux applications variées dans les domaines de l'énergie et de l'agro-alimentaire.

Cette thèse est emblématique d'une compétence historique d'IFPEN (la catalyse pour le raffinage du pétrole) qui, par adjacence, permet d'aborder les sujets tels que la transformation de la biomasse ou la photocatalyse pour l'utilisation du CO₂.

Comme pour les autres candidats au prix, ce travail est aussi le résultat d'une politique d'ouverture et d'excellence scientifique, initiée il y a plusieurs années et fortement soutenue par le Conseil scientifique, permettant de préparer les innovations technologiques pour la transition énergétique : ouverture vers des partenaires académiques et industriels, excellence des chercheurs d'IFPEN distingués par de nombreux prix.

J'ai eu le grand plaisir de participer à ce mouvement structurant pour qu'IFPEN continue à jouer un rôle éminent au sein de la communauté de la recherche et de l'innovation.

Bonne lecture,

Pierre-Henri Bigeard,
Ancien Directeur général adjoint IFPEN

a - Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon.

Zéolithe faujasite : place à la nouvelle génération

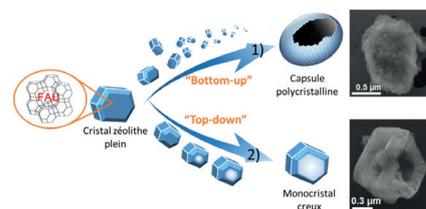
Thèse de Céline Pagis*, prix Yves Chauvin 2019

Les zéolithes, matériaux inorganiques cristallisés et nanoporeux capables de piéger diverses substances chimiques ou de catalyser de nombreuses réactions, sont des matériaux de choix pour beaucoup de procédés industriels. Cependant, lors de réactions catalytiques, la taille nanométrique des canaux (< 2 nm) limite la diffusion des molécules, affectant les vitesses de réaction et réduisant la fraction utile de chaque cristal. Pour contrer cet effet, la génération d'une porosité supplémentaire vise à créer des sortes d'« autoroutes » où les molécules circulent mieux.

Cette thèse, conduite à partir de la faujasite (FAU), a exploré des voies de synthèse menant à une nouvelle architecture : une zéolithe dont les cristaux, baptisés « nanoboîtes », possèdent une unique cavité interne⁽¹⁾, avec à la clé des avantages majeurs :

- taille et structure des cristaux conservées,
- dimensions nanométriques de la paroi permettant d'améliorer la diffusion des molécules au sein du cristal,
- création d'une zone privilégiée de stockage de molécules.

Des deux méthodes développées (figure), la 1^{re} consiste à agglomérer des nanocristaux de zéolithe pour former des capsules creuses, et la 2^{de} à dissoudre préférentiellement le centre de chaque cristal, générant



Les deux voies de synthèse développées permettant d'obtenir des cristaux creux de zéolithe FAU.

ainsi la cavité interne. L'abaissement de la longueur caractéristique de diffusion de ces nouveaux matériaux a engendré une activité et une efficacité catalytiques accrues⁽²⁾.

Cette nouvelle approche ouvre de grandes perspectives pour améliorer, via la structure, le transport moléculaire dans les zéolithes et, par conséquent, leur mise en œuvre industrielle. ■

*Thèse intitulée « Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y »

[1] C. Pagis, A. R. Prates, D. Farrusseng, N. Bats, A. Tuel, Chem. Mater. 28 (2016) 5205-5223
DOI : 10.1021/acs.chemmater.6b02172

[2] C. Pagis, F. Meunier, Y. Schuurman, A. Tuel, M. Dodin, R. Martinez Franco, D. Farrusseng, ChemCatChem 10 (2018) 4525-4529
DOI : 10.1002/cctc.201801225

Contacts scientifiques :
celine.pagis@ifpen.fr
mathias.dodin@ifpen.fr
raquel.martinez-franco@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.



Réacteurs à lits bouillonnants : les trajectoires et les sillages font la une !

Thèse de Clément Toupoint*

Les réacteurs chimiques à lits bouillonnants sont très utilisés en génie chimique et en pétrochimie. Les lits bouillonnants réactifs de particules catalytiques pâtissent cependant d'une hydrodynamique mal connue, ce qui conduit souvent à un surdimensionnement de ce type d'unités.

La complexité des phénomènes physiques en jeu conduit naturellement à subdiviser les problématiques en sujets plus ciblés. C'est ce qui a été fait pour cette thèse consacrée aux mécanismes locaux de l'hydrodynamique de particules cylindriques isolées, première étape indispensable avant d'envisager l'étude des nombreuses interactions entre particules dans un lit bouillonnant industriel.

Les premiers travaux ont été consacrés aux effets de l'anisotropie d'un grain de catalyseur isolé, de forme cylindrique, sur sa chute libre dans un liquide (figure). Une classification des régimes observés a été réalisée, en fonction de paramètres adimensionnels tels que les rapports de densité, d'élongation et le nombre d'Archimède^a. Trois modes de

trajectoires de chute libre ont ainsi été mis en évidence.

Ensuite, dans une première approximation des effets de confinement^b, la chute libre de particules cylindriques en milieu confiné 2D (cellule de Hele-Shaw^c) a été étudiée en présence ou non d'un nuage de bulles ascendantes. Grâce à des prises de vues rapides et des techniques de traitement avancées, la corrélation entre les changements de trajectoires des particules en chute libre et leurs interactions avec les bulles ascendantes a pu être établie et analysée en détail⁽¹⁾.

L'extension des modèles de cinématique issus de ce travail à un plus grand nombre de particules débouchera sur des modèles prédictifs de type Euler-Euler qui seront utilisés pour la conception des futures installations industrielles. Ces travaux se poursuivent dans un cadre collaboratif^d. ■

(1) C. Toupoint, P. Ern, V. Roig, *Journal of Fluid Mechanics*, 2019, Vol. 866, pp. 82-111, <https://doi.org/10.1017/jfm.2019.77>



- a - Rapport entre la flottabilité et les effets visqueux.
- b - Dus au grand nombre de particules d'un lit bouillonnant réel.
- c - Dispositif expérimental constitué par deux plaques de verre très rapprochées.
- d - Projet ANR MUSCATS, avec l'Institut de mécanique des fluides de Toulouse et le Laboratoire de génie chimique de Toulouse.

*Thèse intitulée "Path and wake of cylinders falling in a liquid at rest or in a bubble swarm - towards the hydrodynamical modeling of ebullated bed reactors"

Contacts scientifiques :
lionel.gamet@ifpen.fr
rim.brahem@ifpen.fr

Finesse des bulles : le secret des réactions réussies

Thèse de Luca Gemello*

Les écoulements à bulles sont légion dans les secteurs de la chimie et des biotechnologies car ils permettent d'approvisionner facilement un milieu liquide en réactif gazeux. Dans tous ces cas industriels, connaître la taille des bulles est essentiel au dimensionnement des réacteurs car elle gouverne l'hydrodynamique et le transfert des réactifs.

Or, la prédiction des tailles de bulles et de leur distribution dans les réacteurs et les fermenteurs se base classiquement sur des corrélations empiriques qui, par nature, ne sont pas transposables d'une géométrie ou d'un système à l'autre.

Pour y remédier, une approche de modélisation multiphysique et multi-échelle a été suivie, en intégrant à un bilan de population des modèles physiques de brisure et de coalescence de bulles. Le couplage avec le calcul de CFD^{a(1)} fait appel à une méthode QMOM^b, permettant un gain en temps de calcul, ce qui représente un enjeu important en contexte industriel.

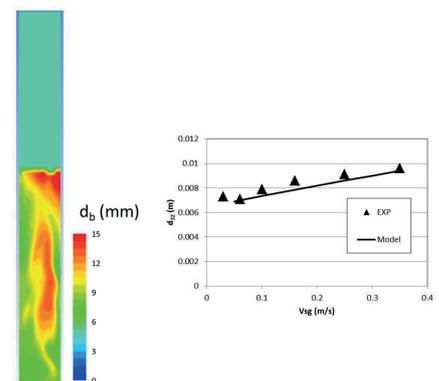
Le modèle complet a été validé sur des géométries d'écoulements et des conditions opératoires variées⁽²⁾. Il constitue une avancée majeure pour la prédiction des tailles de bulles dans les réacteurs et fermenteurs industriels de grande taille.

Son extension à des systèmes de rhéologie non newtonienne, comme les moûts fermentaires, intervenant dans la production de biocarburants, est en cours. ■

a - Computational Fluid Dynamics.
b - Quadrature Method Of Moments.

(1) L. Gemello, V. Cappello, F. Augier, D. Marchisio, C. Plais, *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 136, 846-858. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.06.026>

(2) L. Gemello, C. Plais, F. Augier, D. Marchisio, *Chemical Engineering Journal*, 372, 2019, 590-604. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.109>



Prévision par calcul de diamètres de bulles et comparaison avec les données expérimentales (colonnes à bulles Ø 400 mm, système eau-air).

*Thèse intitulée « Modélisation de l'hydrodynamique des colonnes à bulles selon une approche couplant modèle à deux fluides et bilan de population »

Contacts scientifiques :
cecile.plais@ifpen.fr
frederic.augier@ifpen.fr

Un cocktail détonnant pour la fissuration les aciers ?

Thèse de Martien Duvall Deffo Ayagou*

L'hydrogène sulfuré (H_2S) est un gaz toxique que l'on trouve aussi bien dans la nature (fermentation des algues vertes) qu'en environnement industriel^a. Au contact de l'eau, il forme une solution acide susceptible de corroder l'acier par oxydation du fer, avec formation d'un dépôt plus ou moins protecteur et génération d'hydrogène gazeux à la surface du métal. L' H_2S facilite alors la pénétration massive de l'hydrogène dans l'acier, occasionnant un endommagement interne qui dégénère en fissuration voire en rupture.

Très documenté dans le secteur pétrolier, où les milieux sont exempts d'oxygène, ce problème n'a pas été étudié dans le domaine de l'exploitation de la biomasse ou de la géothermie, avec des environnements pouvant contenir à la fois de l' H_2S et de l'air. Il était donc important de vérifier dans quelle mesure les réactions entre l' H_2S et le O_2 affectent les réactions de corrosion et de fragilisation par l'hydrogène des aciers.

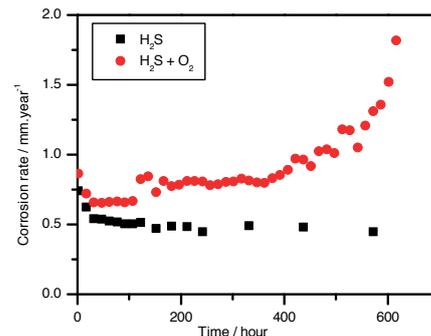
Les travaux effectués ont mis en lumière les principaux produits de la réaction entre l' H_2S et le O_2 dissous en milieu aqueux, sulfates et sulfites, avec à la clé une acidification de ce milieu^{b(1)}. En outre, le dépôt de sulfure de fer qui

se forme en surface de l'acier est moins dense et moins protecteur en présence de O_2 . Ces modifications conduisent à une augmentation sensible de la vitesse de corrosion (figure). De plus, le chargement en hydrogène dans l'acier se trouve largement amplifié en milieu aéré^[2,3].

Ces résultats indiquent que des problèmes de corrosion sérieux et des risques accrus de fragilisation par l'hydrogène sont à craindre avec la présence simultanée d' H_2S et d' O_2 . Pour les nouvelles énergies dont l'exploitation peut donner lieu à une telle concomitance, ces risques devront être pris en compte dans le choix des matériaux métalliques. ■

a - Dans le gaz naturel ou le biogaz par exemple.
b - Baisse de près d'une unité pH par mois en présence d' O_2 .

*Thèse intitulée « Impact de l'oxygène et de l' H_2S sur la corrosion du fer pur et sur le chargement en hydrogène »



Évolution de la vitesse de corrosion d'un acier en milieu aqueux contenant de l' H_2S dissous, en absence ou présence d'oxygène.

[1] M. D. Deffo Ayagou, G. R. Joshi, T. T. Mai Tran, E. Sutter, B. Tribollet, C. Mendibide, C. Duret-Thual, N. Ferrando, J. Kittel, *Corrosion* 75, 4 (2019), p. 389–397. DOI : 10.5006/3092

[2] M. D. Deffo Ayagou, T. T. Mai Tran, B. Tribollet, J. Kittel, E. Sutter, N. Ferrando, C. Mendibide, C. Duret-Thual, *Electrochimica Acta* 282 (2018), p. 775–783. DOI : 10.1016/j.electacta.2018.06.052

[3] M. D. Deffo Ayagou, J. Kittel, C. Mendibide, C. Duret-Thual, K. Belkhadiri, T. T. Mai Tran, E. Sutter, B. Tribollet, N. Ferrando, *Corrosion* 74, 11 (2018), p. 1192–1202. DOI : 10.5006/2893

Contact scientifique :
jean.kittel@ifpen.fr

Des lasers et des algorithmes pour limiter les suies

Thèse de Fabien Tagliante*

La distance entre l'injecteur de carburant et le lieu où la flamme finit par se stabiliser^a est un facteur majeur impactant la production de suies dans les cylindres de moteurs à allumage par compression. Cette production s'amenuise, voire s'annule, lorsque la distance en question est grande. Or, celle-ci est conditionnée par les interactions entre l'écoulement turbulent, généré par le jet très haute pression de carburant liquide, et les réactions résultant des cinétiques chimiques induites. Pour être comprises, ces interactions complexes doivent être étudiées à de très petites échelles et sous des conditions thermodynamiques sévères.

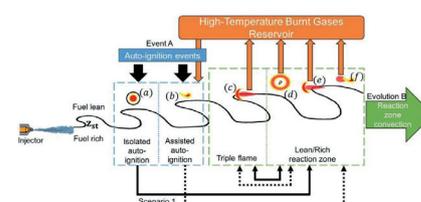
Ceci a été réalisé par l'utilisation combinée de diagnostics optiques et de simulations numériques. Pour les travaux expérimentaux, on a eu recours à une enceinte haute pression, munie d'accès optiques permettant de visualiser l'évolution temporelle du jet et de sa combustion au moyen de différentes techniques laser simultanées⁽¹⁾.

Des simulations 3D de jets gazeux similaires aux jets réels diphasiques liquide/gaz ont été réalisées, fournissant une reproduction très détaillée des interactions locales^[2].

Le modèle conceptuel résultant (figure) propose une compréhension plus précise des interactions entre des phénomènes identifiés lors de travaux antérieurs — propagation à contre-courant de flammes prémélangées et auto-inflammations (spontanées ou sous l'effet de gaz chauds) — et, pour la première fois, une compréhension détaillée de leur impact sur la stabilisation d'une flamme Diesel.

Des modélisations simplifiées utilisant ces connaissances nouvelles pourront permettre le développement de solutions techniques afin de réduire significativement les suies produites dans les moteurs à allumage par compression. ■

*Thèse intitulée "Combined study by direct numerical simulation and optical diagnostics of the flame stabilization in a Diesel spray"



Modèle conceptuel pour la stabilisation d'une flamme Diesel.

[1] F. Tagliante, L. M. Malbec, G. Bruneaux, L. M. Pickett, C. Angelberger. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.07.024>

[2] F. Tagliante, T. Poinso, L. M. Pickett, P. Pepiot, L. M. Malbec, G. Bruneaux, C. Angelberger. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.12.007>

a - Distance dite de lift-off.

Contacts scientifiques :
christian.angelberger@ifpen.fr
gilles.bruneaux@ifpen.fr

Interactions entre les minéraux argileux et les tensioactifs anioniques

Thèse de Ariane Suzzoni*

L'interaction des tensioactifs avec les minéraux argileux est une source de difficulté bien connue dans le domaine de la récupération assistée des hydrocarbures^a où elle est source de modification des formulations injectées et de baisse de productivité par colmatage des pores. Ce phénomène concerne aussi le secteur de la dépollution des sols ou des milieux aquatiques. Ce travail de thèse a visé une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre.

Dans un premier temps, les mécanismes d'interaction ont été étudiés par des essais d'adsorption en phase aqueuse de tensioactifs anioniques à la surface de minéraux argileux (kaolinite et illite) à la fois représentatifs et très différents^{b(1)}. L'influence de la concentration en tensioactifs sur la stabilité de suspensions aqueuses a ensuite été étudiée en combinant un suivi temporel de la sédimentation, des mesures rhéologiques et des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)^c.

Dans le cas de la kaolinite, ces mesures ont révélé une désagrégation des

particules en présence de tensioactifs. L'analyse de la structure microscopique des suspensions par SAXS montre un lien fort entre la concentration en tensioactifs et l'orientation des particules individuelles au sein des sédiments (figure), avec des retombées sur les propriétés pétrophysiques et de confinement.

Un tel comportement n'a pas été observé avec les suspensions d'illite dont les particules sont restées peu orientées au sein des sédiments. Au-delà de ces observations, la combinaison des données acquises sur ces dispersions colloïdales a permis, pour la première fois, de relier leur comportement macroscopique avec des propriétés d'adsorption, de mouillabilité et d'orientation des particules.

Ce travail expérimental est ainsi une première étape riche en informations utiles pour le traitement des effluents, la séparation par flottation, ou tout autre procédé mettant en jeu des écoulements dans les milieux poreux. ■



Effet de tensioactifs anioniques sur des particules argileuses.

a - Ou Enhanced Oil Recovery (EOR).

b - Les particules de ces argiles se distinguent à la fois par leur taille, leur facteur de forme et les charges qu'elles portent.

c - Notamment au Synchrotron SOLEIL.

[1] A. Suzzoni, L. Barre, E. Kohler, P. Levitz, L. J. Michot, J. M'Hamdi, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, volume 556, nov. 2018.
DOI : 10.1016/j.colsurfa.2018.07.049.

*Thèse intitulée « Évolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des tensioactifs anioniques »

Contact scientifique :
eric.kohler@ifpen.fr

La spectroscopie *operando* en toute transparence

Thèse de Marisa de Sousa Duarte*

Article paru dans le numéro 36 de Science@ifpen, mars 2019

*Thèse intitulée « Mesure au cœur d'un réacteur de profils spatiaux et temporels sur les phases liquide et solide par analyses spectroscopiques »

Actualités

• **Lancement du laboratoire commun de recherche Carmen** sur la caractérisation des matériaux pour les énergies nouvelles entre IFPEN, le CNRS, Sorbonne Université, l'université de Strasbourg, l'ENS de Lyon, et l'université Claude Bernard Lyon 1.

Visiteur scientifique

• **Vania Santos-Moreau**, de la direction Conception Modélisation Procédés, visiting professor à l'University College London pour trois ans.

Récompense

• **Benoît Noetinger**, de la direction Géosciences, a reçu le Prix Adrien Constantin de Magny de la Fondation Rheims lors de la cérémonie annuelle de remise de prix de l'Académie des Sciences.

Prochain événement scientifique

• **Symposium européen sur la thermodynamique appliquée ESAT 2020** – 28 juin au 1^{er} juillet 2020, Paris – www.esat.com

Nominations

• **Éric Heintzé**, directeur scientifique d'IFPEN, a été nommé membre du Conseil scientifique de l'ENS Lyon pour un second mandat de cinq ans.

• **Fadi Henri Nader**, du Centre de résultats Ressources énergétiques, a été nommé titulaire de la chaire « Multiscale fluid-rock interactions », à l'université d'Utrecht, pour cinq ans.

Contacts :

Direction scientifique : Tél. : +33 1 47 52 51 37 - Science@ifpen.fr
Presse : A.-L. de Marignan - Tél. : 01 47 52 62 07

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

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

