

# Science@ifpen

N° 36 - Mars 2019



*L'expérimentation à l'échelle pilote permet d'acquérir, sur les procédés, les données de performances nécessaires à leur extrapolation industrielle.*

*Elle nécessite des dispositifs où les transferts thermiques et de matière sont parfaitement maîtrisés, compte tenu des facteurs d'extrapolation de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  entre le réacteur d'un pilote et celui d'une unité industrielle. En outre, la demande accrue en procédés plus éco-efficaces requiert le déploiement d'installations pilotes intensifiées, instrumentées et digitalisées. Dans ce contexte, la direction Expérimentation Procédés a conçu et opère un parc de près de 80 installations couvrant l'ensemble des procédés d'IFPEN.*

*Pour développer ses compétences au service des projets, la direction s'appuie sur une recherche fondamentale axée sur la caractérisation des matériaux et des fluides et sur la modélisation des phénomènes fortement couplés, dans une perspective de changement d'échelle. Ce numéro présente quelques réalisations clés issues de ces travaux.*

*Un enjeu de recherche émergent réside dans l'utilisation des data sciences. Il nous permettra de repenser la conduite et l'exploitation des essais pilotes dans une perspective d'efficacité accrue pour la R&I d'IFPEN.*

*Denis Guillaume,  
Directeur de la direction Expérimentation Procédés*

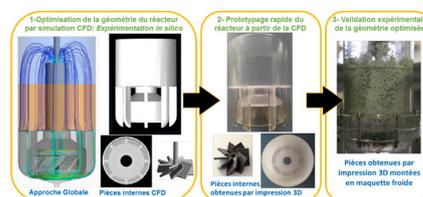
## CFD et 3D agitent le monde des réacteurs

Afin de développer et de tester de nouveaux procédés pour la production de carburants responsables ou d'intermédiaires chimiques biosourcés, des réacteurs complexes et miniatures pour les unités pilotes d'IFPEN ont été conçus et réalisés à l'aide d'une méthode innovante, là où les méthodes traditionnelles de conception et de fabrication ne sont pas adaptées pour obtenir des géométries appropriées.

La nouvelle méthodologie repose sur des simulations numériques d'écoulements (CFD – *Computational Fluid Dynamics*) pour concevoir et optimiser la géométrie<sup>(1)</sup>, puis sur des techniques d'impression 3D pour la fabrication du réacteur. Elle a été appliquée pour concevoir un réacteur agité, utilisable pour des réactions chimiques en gaz/liquide, en présence de particules catalytiques solides. Celles-ci, contenues dans un panier fermé par des grilles, sont mises en suspension par l'écoulement, formant ainsi un lit bouillonnant catalytique.

L'optimisation de la géométrie du panier est obtenue par la combinaison interactive de la simulation, de la production d'un prototype par impression 3D et des validations expérimentales sur maquettes. Finalement, le réacteur optimisé est fabriqué par impression 3D métallique (figure).

Cette approche à la fois économique et très réactive permet de concevoir et réaliser rapidement des réacteurs innovants. Elle ouvre ainsi des perspectives



Réacteur agité triphasique : de la CFD (gauche) à la réalité technologique (droite).

nouvelles pour la conception de réacteurs chimiques. Aujourd'hui appliquée à des installations expérimentales, elle pourrait dans le futur être étendue à une échelle industrielle, dès lors que la fabrication additive aura atteint les niveaux requis de certification des composants. ■

i - La zone orange matérialise la zone du lit bouillonnant catalytique

[1] V. Santos-Moreau, L. Brunet-Errard, M. Rolland, Numerical CFD simulation of a batch stirred tank reactor with stationary catalytic basket, *Chem. Eng. J.*, Vol. 207-208, 2012, pages 596-606, ISSN 1385-8947. DOI : 10.1016/j.cej.2012.07.020

**Contacts scientifiques :**  
lionel.gamet@ifpen.fr  
vania.santos-moreau@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.



# Raman : le secret d'une séparation réussie

Le développement et l'optimisation des procédés chimiques font de plus en plus appel à l'instrumentation des unités pilotes et industrielles, avec des technologies d'analyse en ligne des effluents capables de fournir une information pertinente, rapide et fiable. De plus, la miniaturisation des outils pilotes a conduit à étudier l'apport de solutions d'analyse spectrale qui ne nécessitent pas de prélèvement, tout en assurant la mise à disposition rapide des données, sur des schémas multiflux et sans perturber les milieux.

Aussi, la spectrométrie Raman<sup>a</sup> s'avère être une méthode pertinente, capable de fournir des spectres riches en informations chimiques<sup>(1)</sup>. L'utilisation de fibres optiques permet, en outre, de déporter l'analyseur. Associée à cette technique, la chimométrie permet alors, à partir du spectre obtenu, de prédire la quantité de chaque constituant du mélange analysé.

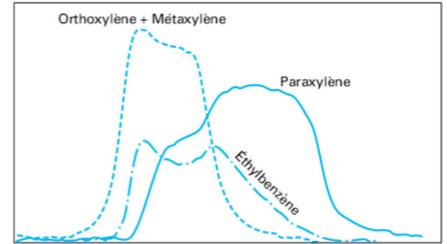
Lors de la construction d'une installation pilote pour un nouveau procédé éco-efficace de séparation des xylènes, la technologie Raman a été retenue<sup>(2)</sup>

dans le but de mesurer à distance les concentrations des différents composés aromatiques, dont le paraxylène<sup>b</sup>.

L'appareillage est composé d'un laser, de fibres optiques, de sondes multiplexées, d'un spectromètre et d'un ordinateur disposant du logiciel d'analyse et des modèles de prédiction. Des sondes intégrées sont utilisées pour effectuer la mesure directement dans l'écoulement du fluide, sur de très faibles quantités de produit et sans prélèvement.

Choix gagnant pour la mise à disposition en temps réel des concentrations des constituants mis en œuvre dans le procédé (figure), sur trois flux simultanément, et sans déstabiliser les écoulements.

Grâce à cette solution, on obtient en temps réel des profils de concentration des différents hydrocarbures, ce qui permet de contrôler et d'optimiser le processus de séparation, d'où un gain de temps précieux sur le fonctionnement global du procédé. ■



Profils de concentration au cours de la séparation des xylènes<sup>c</sup>.

- a - Méthode optique non destructive d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau
- b - Intermédiaire clé dans la fabrication du PET (bouteilles plastiques, textiles, etc.)
- c - Un relevé complet toutes les 15 minutes

(1) P. Marteau, N. Zanier-Szydłowski, A. Aoufi, G. Hotier, F. Cansell, *Remote Vibrational Spectroscopy* 1995.

DOI : 10.1016/0924-2031(94)00050-Q

(2) D. Gonçalves, M. Lacoue-Nègre, M. Josserand, O. Delpoux, C. Laroche, J. Pérez Pellitero, *Chimométrie* 2018 ; CNAM, Paris, 30-31/01/2018

Contact scientifique :  
arnaud.cordier@ifpen.fr

## Les procédés se convertissent à la microfluidique

La diversification des ressources (charges pétrolières atypiques ou charges biosourcées) conduit à développer de nouveaux procédés de conversion<sup>a</sup> ou à rendre plus flexible l'existant. De tels développements exigent une connaissance précise des propriétés de ces charges et de leur état physico-chimique dans les conditions opératoires. Leur nature et leur composition, le plus souvent complexes, rendent toutefois ces déterminations longues et difficiles. Par ailleurs, dans les phases exploratoires des projets de R&I, ces charges ne sont pas nécessairement disponibles en quantités suffisantes pour être caractérisées au moyen des outils conventionnels.

Une solution : la microfluidique<sup>b</sup>. Ainsi, en miniaturisant les outils de détermination des propriétés thermodynamiques (diagramme de phase, densité, viscosité), la quantité de produit utilisée est très limitée et l'obtention de résultats plus rapide<sup>(1)</sup>.

Le système privilégié par IFPEN est la micropuce silicium/pyrex<sup>c</sup> (figure).

Elle accepte une large palette de produits chimiques à des conditions P-T (200 bar/400 °C) typiques des procédés de conversion. Comparé aux dispositifs conventionnels, ce système a permis de déterminer les points supercritiques de mélanges « charge réelle/hydrogène/solvant » avec des temps d'acquisition divisés par cinq<sup>(2)</sup>, un coût moindre et une précision suffisante pour alimenter en données à la fois l'expérimentation sur unité pilote et la simulation de procédé<sup>d</sup>.

Après avoir développé un banc microfluidique pour l'acquisition de données thermodynamiques, des travaux en collaboration avec l'ICMCB<sup>e</sup> visent à explorer le potentiel de cette technique pour l'évaluation de catalyseurs homogènes et la séparation des produits de réaction. ■



Puce microfluidique pour l'acquisition de données thermodynamiques.

- a - Procédés visant à casser les grosses molécules d'hydrocarbures pour obtenir des produits plus légers
- b - Science des systèmes manipulant des fluides, avec au moins une dimension caractéristique de l'ordre du µm
- c - Un wafer en silicium gravé de canaux et fermé d'une plaque de pyrex
- d - Ces travaux ont obtenu le prix de thèse 2016 de l'International Society for Advancement of Supercritical Fluids
- e - Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux

(1) 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

(2) 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.

Contact scientifique :  
ghislain.bergeot@ifpen.fr

# Un jumeau numérique pour des expérimentations *in silico*

Les catalyseurs développés par IFPEN sont souvent mis en œuvre dans des réacteurs à lit fixe où leurs grains sont empilés de manière aléatoire. Pour leurs tests en unité pilote, un enjeu est de pouvoir garantir à moindre coût la représentativité, tout en éliminant les problèmes de répétabilité. Il s'agit alors de pouvoir proposer à coup sûr une configuration de réacteur satisfaisante.

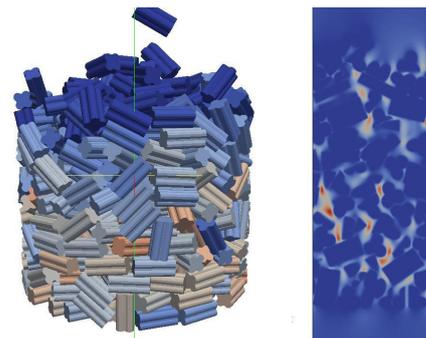
Pour s'affranchir des incertitudes liées aux pratiques opératoires, il a été proposé de passer à des expérimentations virtuelles (*in silico*). Ont ainsi été développés des outils numériques capables de simuler, à l'échelle locale, les écoulements réactifs dans les réacteurs à lit fixe. Pour la finesse de maillage requise, et compte tenu des dimensions représentatives de nos systèmes, les puissances de calcul actuelles permettent de simuler nos réacteurs usuels d'environ 15 mm de diamètre.

La première étape d'un calcul est la simulation de l'empilement de catalyseurs,

à l'aide du code Grains3D<sup>[1]</sup> (figure). La suivante consiste à calculer l'écoulement du fluide dans l'espace entre les grains, en utilisant le code PeliGRIFF<sup>[2]</sup> (figure). Pour les calculs de transfert de matière et de chaleur, des solveurs ont été développés sur la base du logiciel libre OpenFOAM.

Grâce à ces développements, IFPEN dispose d'outils opérationnels pour réaliser des expérimentations virtuelles. Les premiers calculs incluant à la fois de la thermique et du transfert de matière ont confirmé la pertinence des choix techniques effectués.

Le travail en cours porte sur la recherche de critères sur les tailles de maille pour garantir la convergence numérique. À court terme, sont prévues la simulation de réacteurs encore plus petits et la définition d'un critère sur des effets de dilution du catalyseur. ■



Simulation d'un écoulement en réacteur à lit fixe : empilement de catalyseurs (gauche) et champ de vitesse (droite).

[1] M. Rolland, A.D. Rakotonirina, A. Devouassoux, J.L. Barrios Goicetty, J. Y. Delenne & A. Wachs, (2019) Predicting average void fraction and void fraction uncertainty in fixed beds of poly-lobed particles. Accepted in IECR.

[2] F. Dorai, C.M. Teixeira, M. Rolland, E. Climent, M. Marcoux & A. Wachs. (2015). CES, 129, 180-192

Contact scientifique :  
matthieu.rolland@ifpen.fr

## La spectroscopie *operando* en toute transparence

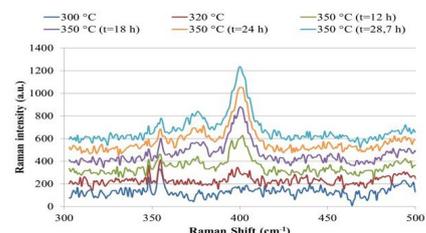
La purification des charges pétrolières pour obtenir des carburants propres, de même que le traitement des charges biosourcées incorporables aux gazoles, reposent sur le procédé d'hydrotraitement et donc sur l'efficacité des catalyseurs employés. Afin de diminuer l'empreinte environnementale des opérations de raffinage, ces derniers font l'objet de recherches continues pour une meilleure compréhension de leur fonctionnement et l'amélioration de leurs performances. Or, les techniques analytiques actuelles ne permettent pas une caractérisation dans leurs conditions d'utilisation industrielles très contraignantes (30 à 70 bar, 320 à 380 °C).

Pour surmonter cet obstacle, une solution originale a été trouvée consistant à miniaturiser un réacteur en lit fixe transparent et à le placer au sein d'un spectromètre Raman. Cette technique d'analyse est classiquement utilisée pour caractériser les catalyseurs hors unité. Parallèlement au challenge de concevoir un mini-réacteur transparent suffisamment résistant en pression et en température, la partie « mesure » a nécessité un développement

methodologique pour pouvoir focaliser précisément le faisceau Raman sur la cible choisie (solide ou liquide)<sup>[1]</sup>.

Le nouveau dispositif permet d'accéder, pour la première fois, à des profils spatiaux et temporels des phases solide et liquide, durant l'étape d'activation des catalyseurs<sup>a</sup> et au cours de l'hydrotraitement des gazoles. Pour l'étude de l'activation on a, par exemple, pu déterminer l'impact de la charge liquide sur la cinétique, de même que l'évolution des phases oxyde et sulfure (figure).

L'outil offre un potentiel important permettant d'étudier, en conditions « procédés », des systèmes catalytiques variés utilisés en raffinage. ■



Suivi temporel de la phase active ( $\text{MoS}_2$  à 375 et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) lors de l'activation d'un catalyseur CoMoP.

[1] M. D. S. Duarte, M. Rolland, C. Sagnard, D. Suire, F. Flacher, O. Delpoux & C. P. Lienemann. A 3 MPa, 350 °C transparent fixed bed reactor for *operando* gas-liquid reaction follow-up. Accepted for publication in Chemical Engineering & Technology.

Contact scientifique :  
marisa.de-sousa-duarte@ifpen.fr

a - Transformation de la phase oxyde en phase sulfure active

# Un contrôle des procédés bien INSPIRÉ

Les travaux de R&D dans le monitoring des procédés visent une meilleure compréhension des phénomènes à l'œuvre, un gain en productivité et une sécurité accrue. Dans ce cadre, la Spectroscopie proche infrarouge (SPIR) offre de nombreux avantages pour le suivi de procédés. Technique non destructive et rapide, elle nécessite notamment peu ou pas de préparation d'échantillons et permet assez simplement une mesure en ligne.

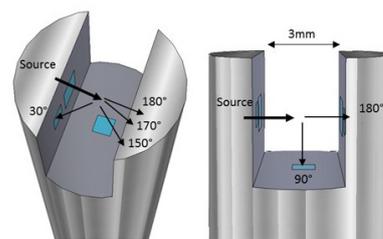
Un autre intérêt de la SPIR est sa capacité à fournir à la fois des informations d'ordre physique (relatives à de la diffusion) et chimiques (relatives à de l'absorption) sur le produit, grâce à l'interaction de la lumière avec la matière. Néanmoins, dans le cas de milieux hétérogènes et/ou complexes, ces informations sont combinées et la mesure du signal en un seul point peut s'avérer insuffisante.

Pour pallier cette difficulté, une des solutions est de disposer de plusieurs mesures, en réflexion et/ou en transmission à différents angles (figure), et d'appliquer aux spectres obtenus des méthodes adéquates d'analyse multivariée<sup>a</sup>. Dans cette

optique, la SPIR multipoints a été évaluée sur plusieurs cas.

Par exemple, lors de la peptisation de la boehmite<sup>b</sup> dans un milieu représentatif des conditions industrielles, les suivis *in situ* et en temps réel ont permis d'en déterminer les paramètres clés. Dans un autre domaine, la SPIR multipoints a été utilisée pour la détermination de propriétés à froid du brut pétrolier, ce qui a donné lieu à un brevet. De même, pour le suivi en ligne de produits fortement évolutifs au cours du temps : en passant, par exemple, d'un état limpide à turbide. Sa pertinence a été vérifiée lors du suivi de la précipitation de la silice<sup>(1,2)</sup>.

Tous ces travaux ont permis de vérifier que les mesures multipoints par SPIR permettent d'obtenir davantage d'informations sur les milieux hétérogènes tout en gagnant en précision. Elles sont à ce titre de plus en plus étudiées pour le suivi des unités pilotes d'IFPEN. ■



Représentation schématique d'une sonde à immersion avec des mesures à différents angles.

- a - Méthodes statistiques qui s'attachent à l'observation et au traitement simultané de plusieurs variables statistiques en vue d'en dégager une information synthétique pertinente
- b - Étape de la fabrication des supports de catalyseurs à base d'alumine

[1] M. Rey-Bayle, R. Bendoula, S. Henrot, K. Lamiri, F. Baco-Antoniali, N. Caillol, A. Gobrecht, J.-M. Roger. *Analytical and bioanalytical chemistry* 2017. DOI : 10.1007/s00216-016-0064-1

[2] M. Rey-Bayle, R. Bendoula, N. Caillol, J.-M. Roger. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 2019. Soumission acceptée.

Contact scientifique :  
maud.rey-bayle@ifpen.fr

## Actualités

- **Record de 188 premiers dépôts de brevets pour IFPEN en 2018** dont 88 en relation avec les NTE.
- **Jean-Luc Duplan**, ancien collaborateur IFPEN, a été nommé délégué régional adjoint à la Recherche et à la Technologie pour la région Auvergne-Rhône-Alpes au sein de DRRT, par arrêté de la Ministre de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.
- **La politique scientifique d'IFPEN s'exprime en vidéo** et présente sa stratégie de recherche collaborative sous forme notamment d'interviews de personnalités scientifiques (YouTube, chaîne IFPEN).
- **La plateforme plug im!**, développée par IFPEN et dédiée au traitement et à l'analyse des signaux, des images et des volumes 3D, a été ouverte en open access à toute la communauté scientifique (YouTube, chaîne IFPEN).

## Récompenses

- **Le prix Yves Chauvin 2018 est décerné à Aurélie Pirayre** pour sa thèse intitulée « Reconstruction and clustering with graph optimization and priors on gene networks and Images ».
- **Céline Pagis**, chercheuse en Catalyse, Biocatalyse et Séparation à IFPEN, a reçu la bourse L'Oréal-Unesco 2018 « Pour les Femmes et la Science ».
- **Léo Agélas** et **Guillaume Enchéry**, chercheurs IFPEN, ont été récompensés par un prix de l'université de Stuttgart pour leur article « Convergence of nonlinear finite volume schemes for heterogeneous anisotropic diffusion on general meshes », publié dans *Journal of Computational Physics*.
- **Matthieu Mascle**, chercheur IFPEN, a obtenu le prix du « Best Young Professional Paper 2018 » de la Society of Core Analysts (SCA) pour son article « In-situ investigation of aging protocol effects on relative permeability measurements using high throughput experimentation methods ».

• La Society of Petroleum Engineers (SPE) a décerné son **Gold Standard Award au SPE Student Chapter d'IFP School (promotion 2018)** pour son dynamisme et son engagement exceptionnel.

## Publications

- Le prestigieux journal *Catalysis Science and Technology* a publié « **From sequential chemoenzymatic synthesis to integrated hybrid catalysis: Taking the best of both worlds to open up the scope of possibilities for a sustainable future** », article écrit par Damien Delcroix et Nicolas Lopes Ferreira, chercheurs IFPEN.

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

### Contacts :

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

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