



# Science@ifpen

N° 31 - Décembre 2017

**NUMÉRO SPÉCIAL**  
Publications de  
jeunes docteurs



En tant qu'acteur de la recherche et de la formation, IFPEN accueille chaque année une quarantaine de nouveaux doctorants dans un cadre propice à l'innovation. Ces étudiants ont ainsi l'opportunité de compléter leur formation scientifique par des travaux de recherche qui font progresser l'état de l'art dans les domaines qui intéressent la stratégie d'innovation d'IFPEN.

Dédié aux résultats de thèses soutenues récemment, ce numéro illustre la diversité des champs disciplinaires couverts par les travaux de recherche d'IFPEN ainsi que l'esprit créatif de nos jeunes chercheuses et chercheurs. Outre des résultats marquants allant de l'amélioration de nos technologies pour l'offshore à la catalyse pour la transformation de la biomasse, en passant par l'expérimentation haut débit ou l'analyse des flux terrestres d'hydrogène naturel, sont ici mis en exergue ceux de Zlatko Solomenko, lauréat 2017 du prix Yves Chauvin.

Ce prix vient reconnaître, chaque année, l'excellence de travaux de thèse qui, en l'occurrence, ont été mis en œuvre en mécanique des fluides, appliqués au traitement de gaz acides et permettent d'envisager à terme une meilleure captation du CO<sub>2</sub> émis par de grands complexes industriels.

Bonne lecture

Éric Heintzé,  
Directeur scientifique

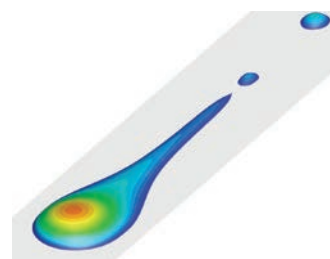
## Un écoulement, ça mouille énormément ? Thèse de Zlatko Solomenko\*, prix Yves Chauvin 2017



L'utilisation de colonnes à garnissages structurés est fréquente pour traiter les gaz acides (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) contenus dans le gaz naturel. Elle devrait s'étendre à l'avenir au traitement et à la valorisation des fumées de combustion avec le développement de la filière captage/utilisation/stockage du CO<sub>2</sub>. Les garnissages sont également utilisés dans les procédés de distillation, la production de gaz, ou encore de purification du biogaz.

Dans ces colonnes, la phase liquide chargée de capter les gaz indésirables s'écoule sur les plaques de garnissage, dont la géométrie complexe maximise la surface d'échange. Afin de concevoir des géométries optimisées, les calculs d'hydrodynamique numérique doivent reproduire les phénomènes de mouillage. Ceux-ci impactent les écoulements de film liquide sur des surfaces complexes, du fait de l'apparition de zones sèches, et donc de « lignes de contact » (triphasiques), dont la dynamique est à prendre en compte.

Une méthodologie CFD (*Computational Fluid Dynamics*) a été développée pour simuler ces écoulements liquides. Le mouillage étant dépendant de phénomènes à l'échelle nanométrique, et comme on ne peut résoudre numériquement les équations à cette échelle, il a été traité au travers d'un angle de contact dynamique, calculé à l'aide d'un modèle sous-maille<sup>(1)</sup>. Les résultats ont été validés dans le cas d'une goutte glissante 3D (figure). Des valeurs d'épaisseur de film et de vitesse interfaciale, obtenues au moyen



Simulation d'une goutte glissant sur un plan incliné menant à une instabilité capillaire<sup>(1)</sup>.

de techniques spécialement mises au point, permettront de valider les calculs pour des plaques de garnissages structurés. Mesures et calculs seront ensuite reproduits sur un agencement de plusieurs plaques.

Cette nouvelle méthodologie CFD marque une étape clé dans le développement des modèles prédictifs pour les écoulements considérés. À terme, elle servira pour la conception de nouvelles géométries de garnissages, en vue d'améliorer les performances des contacteurs gaz/liquide. ■

\*Thèse intitulée « Étude des écoulements diphasiques et du mouillage dans les garnissages structurés »

[1] Z. Solomenko, P. D.M. Spelt, P. Alix, J. Comput. Phys. 348 (2017) 151-170.

Contact scientifique :  
pascal.alix@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.



# Voyage au centre de la goutte

Thèse de Charlotte Gallois\*

La production de supports de catalyseurs en alumine fait appel à une succession d'opérations unitaires<sup>a</sup> au cours desquelles la fraction solide du matériau varie, depuis l'état dispersé (fluide colloïdal) jusqu'à l'état solide poreux. Cette densification progressive se traduit par une évolution de l'organisation structurale des particules solides à l'échelle mésoscopique. Les agencements adoptés dépendent à la fois des propriétés physico-chimiques des suspensions initiales d'alumine et des procédés de densification employés.

L'identification et la compréhension des mécanismes à l'œuvre lors de la densification représentent un enjeu crucial car ils déterminent les propriétés des produits finis.

L'étude du séchage d'un fluide colloïdal a été étudiée en collaboration avec le laboratoire Phenix de l'UPMC. Une observation a été réalisée par microtomographie X rapide (sur une ligne synchrotron Paul Scherer Institute) sur une goutte de suspension d'alumine,

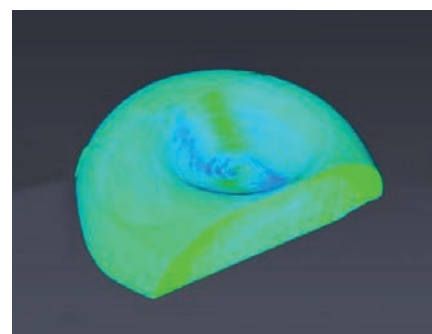
déposée sur un support solide hydrophobe, et placée dans des conditions de séchage maîtrisées.

Ces expériences ont montré qu'une goutte de suspension liquide s'effondre dans les étapes finales de son séchage, du fait de l'accumulation des particules sur la surface externe de la goutte (notamment au niveau de la ligne triple<sup>b</sup>), tandis qu'une goutte d'une suspension à l'état de gel se déforme de manière homothétique<sup>(1-2)</sup>.

Ces travaux vont être mis à profit pour l'étude de formulations industrielles, et se poursuivre dans des conditions de séchage plus sévères. ■

a - Synthèse de la boehmite, filtration et lavage, mise en forme, calcination.  
b - Interface solide-liquide-gaz.

\*Thèse intitulée « Étude des propriétés physico-chimiques de suspensions de boehmite. Application aux supports catalytiques »



Effondrement d'une goutte de suspension liquide ( $\varnothing = 1,48$  mm) au cours de son séchage : visualisation de l'accumulation de solide (vert foncé) en périphérie.

[1] C. Gallois, E. Rosenberg, L. Barré, A. Bonnin, D. Frot, E. Lécolier, P. Levitz, *Drying of sessile droplets of anisotropic colloids dispersions*, en cours de rédaction.

[2] C. Gallois, D. Frot, E. Lécolier, P. Levitz, *Colloidal boehmite dispersions under osmotic stress: an in situ DLS investigation of gelation*, en cours de rédaction.

Contact scientifique :  
eric.lecolier@ifpen.fr

# Hydrogène naturel en milieu continental : la question de l'origine résolue

Thèse de Julia Guélard\*

Dans les années 80, trois puits forés par un prospecteur indépendant, Don Clarke, ont révélé la présence inattendue d'hydrogène moléculaire naturel ( $H_2$ ) dans le sous-sol du Kansas, au cœur du continent nord-américain. D'autres sites continentaux ont depuis été identifiés, notamment au Mali et en Russie. L'origine de la présence d'hydrogène dans ces milieux intra-cratoniques<sup>a</sup> restait cependant inexplicée, même si des réactions fluide/roche au niveau du socle géologique étaient très fortement suspectées.

Un nouveau puits, foré en 2008, a fourni l'opportunité de résoudre la question, par l'étude des trois éléments du système réactionnel supposé, roche/eau/gaz<sup>(1)</sup>. Des proportions variables de  $H_2/CH_4/N_2$ , ainsi que de l'hélium présent en quantité substantielle, ont été mesurées systématiquement sur le site.

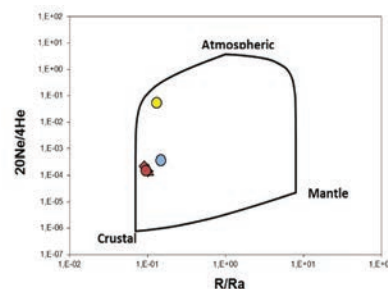
L'analyse des gaz rares (figure) indique une origine crustale<sup>b</sup> de la production de  $H_2$  dans le socle, tandis que les isotopes stables de C et H renseignent sur les

réactions de consommation/production entre  $H_2$  et  $CH_4$ , clés de l'évolution dynamique de leurs concentrations et pressions.

L'oxydation du fer(II), largement présent dans les eaux de production, a été identifiée comme le moteur de la production de  $H_2$ . Celui-ci est fourni par les minéraux des roches du socle issues de la ceinture de roches vertes (observées dans les forages alentour). L'hydrogène naturel pourrait donc potentiellement se trouver sur tous les continents, dès lors que ces roches sont présentes.

Ce travail ayant permis d'identifier les ingrédients de la production de  $H_2$ , il reste aujourd'hui à savoir comment celui-ci s'est trouvé retenu dans les sédiments. Les prochains travaux pourraient s'attacher à déterminer les paramètres physico-chimiques permettant la description prédictive du comportement de cet hydrogène naturel dans le sous-sol. ■

a - Un craton désigne la portion stable d'un domaine continental.  
b - Car issue de la croûte terrestre.



Origine des gaz selon l'analyse des gaz rares.

\*Thèse intitulée « Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique. Exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas. »

[1] J. Guélard, V. Beaumont, V. Rouchon, F. Guyot, D. Pillot, D. Jézéquel, M. Ader, K. D. Newell, et E. Deville [2017], *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 18, 1841–1865.  
DOI : 10.1002/2016GC006544

Contact scientifique :  
valerie.beaumont@ifpen.fr

# L'EHD en milli lit fixe « booste » le développement des catalyseurs *slurry*

Thèse de Charles Bonnin\*

Une étape essentielle du développement des matériaux catalytiques est l'évaluation de leurs performances, généralement réalisée au laboratoire sur des équipements spécifiques. Pour les catalyseurs destinés à une application *slurry*<sup>a</sup>, on opère dans des réacteurs triphasiques (gaz-liquide-solide) agités, miniaturisés et alimentés en continu. Ceux-ci sont complexes à opérer et imposent des tests longs (parfois sur plusieurs semaines) pour accéder à des données telles que la sélectivité du catalyseur. Cette difficulté expérimentale, au demeurant coûteuse, est un frein à la mise au point de nouveaux matériaux.

Dans ce contexte, l'expérimentation haut débit (EHD) en milli lit fixe est une méthode de *screening* qui offre trois avantages : la comparaison directe des performances de plusieurs catalyseurs dans des conditions identiques, la mise en œuvre de faibles quantités de matière, et des temps de test courts. Cependant, les conditions propres à l'EHD nécessitent de reconsidérer les modèles physiques utilisés pour l'exploitation des résultats,

et, en particulier, pour déterminer l'activité du catalyseur à partir de la mesure du taux de conversion.

Les travaux ont ainsi porté, d'une part, sur la compréhension de la physique au sein des réacteurs EHD<sup>(1-2)</sup>, puis son intégration dans un modèle numérique et, d'autre part, sur une série d'expérimentations avec les deux types d'équipement. Le modèle développé, qui couple des aspects hydrodynamiques et réactionnels, permet d'accéder directement à l'activité des catalyseurs et de retrouver le même classement de performance sur les deux types de réacteur, validant ainsi la nouvelle méthodologie EHD.

Le gain de temps résultant pour le développement des catalyseurs est un atout important pour l'exploration de formulations plus en rupture. ■

\*Thèse intitulée « Évaluation de l'expérimentation haut débit en milli lit fixe pour le *screening* de catalyseurs Fischer-Tropsch. »



Chargement des réacteurs sur un équipement EHD.

a - Suspension de catalyseur de taille micrométrique dans une phase liquide.

[1] C. Bonnin, L. Brunet-Errard, D. Decottignies, V. Ordonsky, A. Khodakov, *International conferences on Microreaction Technology, Beijing, 2016*

[2] C. Bonnin, L. Brunet-Errard, D. Decottignies, E. Rosenberg, V. Ordonsky, A. Khodakov, « *Microfluidics: from laboratory tools to process development* », Rueil-Malmaison, France, novembre 2015

Contact scientifique :  
charles.bonnin@ifpen.fr

## La catalyse hybride peut s'alimenter en biosourcé

Thèse de Marie Guehl\*

La transition écologique nécessite de développer de nouvelles filières industrielles valorisant des ressources renouvelables. C'est le cas des sucres issus de la biomasse lignocellulosique, pour la production de molécules à haute valeur ajoutée. Exploiter cette ressource riche et dotée de multiples fonctions chimiques implique d'imaginer des concepts catalytiques en rupture avec les procédés destinés aux hydrocarbures.

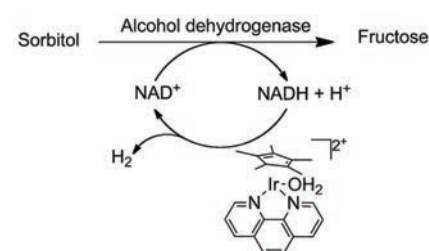
La catalyse biologique, notamment enzymatique, est particulièrement appropriée pour convertir les sucres de la biomasse, avec une très grande sélectivité, en milieu aqueux. Elle présente néanmoins plusieurs difficultés, dont la nécessité d'associer à l'enzyme un cofacteur<sup>a</sup> coûteux à produire et à régénérer par le biais d'une seconde étape enzymatique.

Une voie originale a été suivie pour lever ce verrou : la catalyse hybride, associant la sélectivité des enzymes et la robustesse des catalyseurs chimiques. Cette combinaison exploite les atouts respectifs des deux types de catalyse pour

produire des « molécules plateformes », difficiles à obtenir autrement, de façon hautement sélective<sup>(1)</sup>.

Ainsi, IFPEN a collaboré avec l'UCCS<sup>b</sup> Université Lille I pour la transformation de sorbitol en fructose, un synthon de choix dans l'obtention de produits de haute valeur ajoutée. Ces travaux ont démontré la compatibilité entre une enzyme alcool déshydrogénase (ADH) et un catalyseur chimique organométallique, capable de régénérer le cofacteur *in situ* (figure). Les travaux ont porté sur la cohabitation des catalyses enzymatique et chimique et sur l'identification des conditions de fonctionnement optimales du système global<sup>(2)</sup>.

Cette première preuve de concept ouvre de nouvelles perspectives pour les procédés de valorisation de la biomasse. ■



Catalyse hybride appliquée à la transformation enzymatique du sorbitol en fructose avec la régénération du cofacteur nicotinamide.

\*Thèse intitulée « Nouveau concept de catalyse hybride pour la transformation de la biomasse »

[1] A. Gimbernat, M. Guehl, M. Capron, N. Lopes Ferreira, R. Froidevaux, J.-S. Girardon, P. Dhulster, D. Delcroix, F. Dumeignil, *ChemCatChem*, 2017, 9, 2080-2084.

[2] Brevet FR3031983(A1)

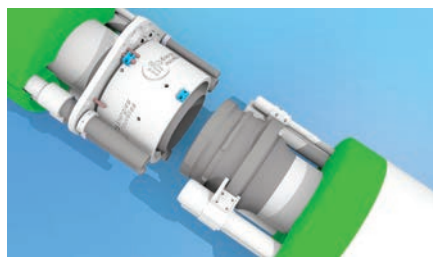
Contacts scientifiques :  
damien.delcroix@ifpen.fr  
nicolas.lopes-ferreira@ifpen.fr



# Même fatigué, le i-Clip-Riser® tient le coup !

Thèse de Vedit Gaur\*

Le i-Clip-Riser® est un produit technologique développé par IFPEN, qui permet une connexion rapide d'éléments de riser de forage<sup>a</sup> offshore. Du fait du poids de l'ensemble et des mouvements de la houle, il subit constamment des sollicitations en fatigue. Une analyse détaillée de ces dernières, s'appuyant sur des simulations numériques non linéaires, a mis en évidence leur caractère cyclique multiaxial que les critères de fatigue classiques, décrits dans la littérature, ne parviennent pas à retranscrire.



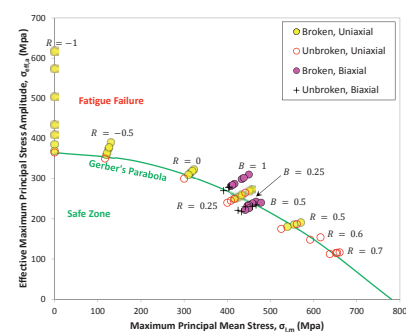
Une campagne expérimentale très complète sur éprouvettes – essais mécaniques multiaxiaux dynamiques, observations MEB et MET<sup>b</sup>, diffraction aux rayons X – a mis en évidence différents mécanismes d'amorçage de fissure, suivant les conditions de

sollicitation. Par ailleurs, elle a permis de quantifier l'impact de plusieurs paramètres dimensionnants tels que : la contrainte moyenne de sollicitation, le rapport de biaxialité des contraintes ou encore la présence de l'environnement salin<sup>(1)</sup>.

Un critère d'endurance limite en fatigue, comportant seulement deux paramètres matériaux, a été déduit de cet important programme d'essai, et a été validé dans toutes les conditions testées<sup>(2)</sup>. Basé sur l'approche de Gerber<sup>c</sup>, il permet de caractériser la tenue du connecteur sous les chargements multiaxiaux rencontrés en service. Aisément utilisable pour le calcul de structure, il rend possible une validation plus réaliste du comportement en fatigue du i-Clip-Riser®.

L'extension de ces travaux à un critère de durée de vie est envisagée, de même que des essais de validation sur prototype (échelle 1:1). ■

- a - Faisceau de tubes, dont une conduite principale, reliant la plateforme de forage et la tête de puits sous-marine.
- b - Microscopie électronique à balayage et en transmission.
- c - Approche qui permet de rendre compte de l'effet de contrainte moyenne sur l'endurance limite en tension uniaxiale.



Comparaison du critère proposé (en vert) et des différents essais réalisés (symbole) dans le plan des contraintes effectives, en fonction de la contrainte maximum principale.

\*Thèse intitulée "Fatigue and corrosion-fatigue in Cr-Mo steel in biaxial tension"

[1] V. Gaur, V. Doquet, E. Persent, C. Mareau, E. Roguet, J. Kittel, *International Journal of Fatigue*, 2016, 82-3, 437-448.  
DOI : 10.1016/j.ijfatigue.2015.08.028

[2] V. Gaur, V. Doquet, E. Persent, E. Roguet, *Int. Journal of Fatigue*, 2016, 87, 124-131  
DOI : 10.1016/j.ijfatigue.2016.01.021

Contact scientifique :  
eleonore.roguet@ifpen.fr

## Actualités

- **Benoît Noetinger**, directeur expert, a été nommé rédacteur en chef de la revue à comité de lecture *Oil & Gas Science and Technology*.

## Récompense

- L'Inter Division Énergie de la SCF a attribué à Charles-Philippe Lienemann, ingénieur de recherche dans la direction Physique et Analyse d'IFPEN, le « Prix Recherche Innovation » 2017 pour ses recherches concernant le développement des techniques analytiques basées sur la spectroscopie atomique.

## Habilitation à diriger des recherches

- **Nadège Charon**, HDR de l'université Claude Bernard Lyon 1 pour ses travaux en caractérisation des matrices oxygénées des biomasses et charbons.

- **Marta Gasparrini**, HDR de l'université Pierre et Marie Curie pour ses travaux en « Thermométrie, chronométrie, barométrie et géochimie des fluides dans les bassins sédimentaires : énigmes de longue date abordées par la diagenèse des carbonates (approches conventionnelles et nouvelles méthodes) ».

## Prochains événements scientifiques

- **Workshop Scienc'Innov sur le thème Learning from Scientific Data in Energy**, 16 et 17 janvier 2018, Rueil-Malmaison – DataSciEn'2018
- **Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – SLIMAIA : Solid Liquid Interfaces, Molecular Aspects for Industrial Applications – 27 au 29 mars 2018**, IFPEN Rueil-Malmaison – [www.rs-slimaia.com](http://www.rs-slimaia.com)

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

## Contacts :

Direction scientifique : Tél. : +33 1 47 52 51 37 - [Science@ifpen.fr](mailto: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