

Science@ifp

N°6 - Janvier 2010

La combustion se met à table !



Simulation et expérimentation sont deux activités indissociables, au cœur des travaux de recherche menés à l'IFP. La mise au point d'outils de

simulation et de modélisation, dont les résultats sont confrontés à l'expérience, permet notamment de représenter et de mieux comprendre des mécanismes complexes, de réduire les temps de développement et de prédire les comportements.

Cette approche s'illustre dans de nombreux domaines de recherche de l'IFP (combustion, catalyse, stockage du CO₂, etc.), comme en témoignent les résultats scientifiques présentés par nos chercheurs dans ce numéro.

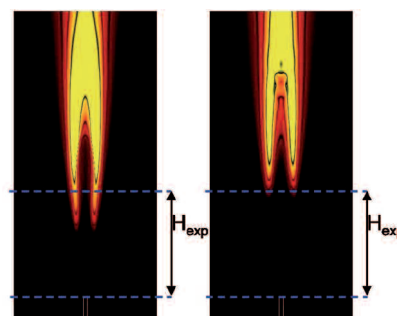
Deux d'entre eux sont d'ailleurs lauréats du prix de thèse Yves Chauvin, récompensant chaque année le meilleur doctorant de l'IFP.

Leurs travaux, comme ceux de leurs collègues, ouvrent de nouvelles perspectives dans les domaines clés que sont l'énergie, le transport et l'environnement.

Philippe Ungerer
Directeur scientifique

La simulation numérique est fréquemment utilisée pour le développement de moteurs à combustion interne. Ainsi, la modélisation de la combustion turbulente permet de prédire les polluants et le dégagement de chaleur. Elle requiert une bonne représentation de la chimie des hydrocarbures lourds. Ceci implique des schémas cinétiques très complexes avec des centaines d'espèces. Cependant, de tels schémas ne peuvent être utilisés directement dans les codes de mécanique des fluides numériques (CFD) pour des raisons de temps de calcul. La chimie tabulée permet de résoudre ce problème. L'objectif est de stocker dans des tables l'évolution de la chimie en fonction d'un petit nombre de variables, transportées ensuite dans le code CFD. Le modèle ADF-PCM (*Approximated Diffusion Flames - Presumed Conditional Moment*) développé récemment par l'IFP repose sur une double tabulation de la chimie. Une première table est générée à partir de réacteurs homogènes avec chimie détaillée. Puis, les effets de la diffusion sont introduits en calculant des flammes de diffusion approchées. Enfin, cette seconde table est moyennée sur des fonctions densité de probabilité pour appliquer le modèle aux configurations turbulentes. Ces différentes étapes rendent le modèle très peu exigeant en temps de calcul.

Ce modèle ADF-PCM a été validé avec succès par comparaison avec des mesures expérimentales de délais d'auto-inflammation, de composition chimique et de structure de la flamme. Il pourrait être appliqué, entre autres, à la prédiction des oxydes d'azote par couplage avec un modèle spécifique de NOx. ■



Fraction massique de OH pour deux formulations d'ADF-PCM. Ligne bleue : hauteur d'allumage expérimentale (expérience de Cabra, laboratoire Sandia).

J-B. Michel, O. Colin, D. Veynante, Modeling ignition and chemical structure of partially premixed turbulent flames using tabulated chemistry, Combustion and Flame, Volume : 152, Issue : 1-2, Pages : 80-99 (Janvier 2008), DOI : 10.1016/j.combustflame.2007.09.0001

J-B. Michel, O. Colin, C. Angelberger, D. Veynante, Using the tabulated diffusion flamelet model ADF-PCM to simulate a lifted methane-air jet flame, Combustion and Flame, Volume : 156, Issue : 7, Pages : 1318-1331 (Juillet 2009), DOI : 10.1016/j.combustflame.2008.12.012

contacts scientifiques :
olivier.colin@ifp.fr
j-baptiste.michel@ifp.fr

L'IFP est un organisme public de recherche et de formation, à l'expertise internationalement reconnue, dont la mission est de développer les technologies et matériaux du futur dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement.

Modelica, vers un standard pour la simulation 0D/1D ?

La mise au point des véhicules hybrides ou la conception de procédés de raffinage passe par la modélisation de systèmes multi-physiques complexes, combinant des problématiques continues et discrètes.

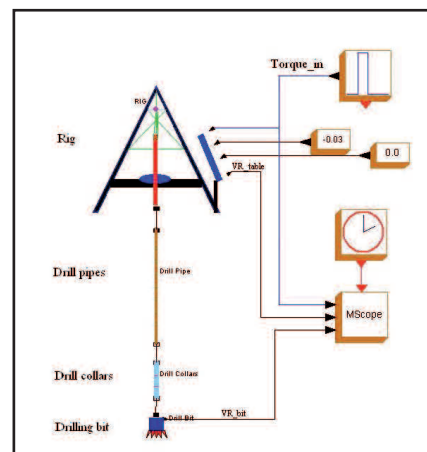
Les logiciels communément utilisés reposent sur une représentation causale appelée "system based modeling" où les *input* et *output* sont définis explicitement, ce qui nécessite un temps de développement important.

C'est pourquoi l'IFP participe au développement d'un nouveau langage libre baptisé Modelica, initialement conçu par le laboratoire PELAB de l'université de Linköping en Suède. Il permet une représentation formelle, acausale, implicite et modulaire, connue sous le nom de "component based modeling". Les blocs sont représentés par des équations mathématiques, les ports sont implicites, a priori sans *output* ni *input*, et les connecteurs sont sans sens d'écoulement.

L'écriture formelle des équations offre un gain en lisibilité et en compacité, ainsi que de nouvelles fonctionnalités comme l'inversion et l'initialisation des systèmes dynamiques. De plus, le temps d'exécution est réduit grâce à la génération du gradient analytique et l'intégration des systèmes implicites hybrides par des solveurs performants.

Enfin, l'indépendance du langage des plates-formes permet l'utilisation des outils d'optimisation, l'interopérabilité et la génération de code, qui sont indispensables pour l'ingénierie des systèmes.

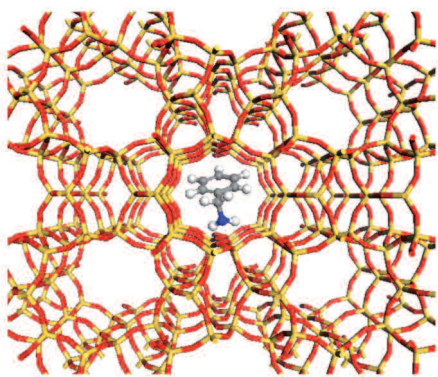
Aujourd'hui, Modelica semble devenir un standard pour la simulation 0D/1D. Il est intégré dans des environnements commerciaux (AMESim, Dymola, etc.) et libres (OpenModelica, ScicosLab, etc.). Son développement se poursuit notamment au sein de projets collaboratifs français et européens auxquels l'IFP contribue. ■



Ce modèle d'appareil de forage est représenté dans Modelica/ScicosLab à l'aide de neuf blocs implicites. Une représentation explicite aurait nécessité plus de 500 blocs.

Z. Benjelloun-Dabaghi, N. Najafi, A New Modelica Model and Scicos Simulation for 0D/1D Nonlinear Complex Systems. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 63 6 (2008) 723-736, DOI : 10.2516/ogst:2008042

contact scientifique :
zakia.benjelloun-dabaghi@ifp.fr



Modélisation d'un agent structurant organique dans le réseau de pores de matériaux zéolithiques.

Les zéolithes sont largement utilisées en tant que catalyseurs en raffinage et pétrochimie, en raison de leur acidité et de leur réseau microporeux propice à la conduite de réactions très sélectives. Chaque zéolithe possède une porosité particulière, impliquant des propriétés spécifiques en catalyse. La découverte de nouvelles structures revêt donc un caractère crucial.

Dans le but de rationaliser cette recherche, des techniques de modélisation moléculaire et d'expérimentations à haut débit (EHD) ont été utilisées conjointement.

La synthèse de zéolithe implique l'utilisation d'agents structurants dont la sélection représente un enjeu fort. C'est pourquoi une méthodologie nouvelle de sélection d'espèces structurantes a été proposée. Elle permet d'éliminer, par calcul de critères énergétiques, les espèces organiques non favorables à l'orientation de la cristallisation du matériau cible. L'ensemble des espèces organiques proposées est ensuite testé pour des compositions de gel précurseur très variées, via l'utilisation d'un outil EHD. Ces travaux ont permis la découverte de nouvelles phases zéolithiques, notamment les IZM-2^[1] et STA-14^[2].

Zéolithes à la demande ?

Les perspectives de ces travaux sont nombreuses, notamment dans la recherche d'espèces structurantes meilleur marché pour des matériaux connus et déjà utilisés en catalyse, ou encore pour la synthèse de zéolithes à structures hypothétiques. Des zéolithes pourraient ainsi être conçues "à la demande" suivant les propriétés catalytiques désirées. ■

[1] A. Fécant, N. Bats, *FR* 2 918 050 (2009)

[2] M. Castro, Raquel Garcia, Stewart J. Warrender, Z. Slawin, Paul A. Wright, Paul A. Cox, A. Fécant, C. Mellot-Draznieks and N. Bats, Co-templating and modelling in the rational synthesis of zeolitic solids, *Chemical Communications, Issue : 33, Pages : 3470-3472* (2007), DOI : 10.1039/b705377k

contacts scientifiques :
antoine.fecant@ifp.fr
nicolas.bats@ifp.fr

Les Pseudo-Bridging Silanols révélés

Les silice-alumines ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) amorphes sont employés comme supports de catalyseurs hétérogènes en chimie fine, en pétrochimie et en raffinage, y compris en conversion de la biomasse. Du fait du caractère amorphe des silice-alumines, la compréhension de la nature exacte des sites acides présents en surface représente un enjeu pour l'optimisation des propriétés catalytiques.

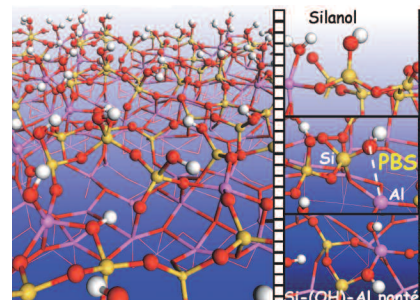
Des calculs quantiques couplés à des dynamiques en champs de force ont été mis en œuvre pour proposer une représentation à l'échelle atomique de la surface de ce catalyseur. Sur le modèle de référence d'alumine-gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)^[1], l'interaction de dérivés de la silice (SiO_2) a été modélisée de façon originale, par échange avec des hydroxyles de surface et par adsorption d'un film de silice^[2].

Les simulations de dynamique moléculaire révèlent, à haute température, la

formation d'une phase mixte alumino-silicate amorphe de surface. Par ailleurs, la modélisation quantique de l'adsorption d'eau sur cette même surface a permis de montrer l'existence de nouveaux types de sites acides de Brønsted. Ces sites, baptisés "Pseudo-Bridging Silanols" (PBS), pourraient expliquer le comportement chimique particulier des silice-alumines amorphes par rapport à leurs homologues cristallins zéolithiques.

Enfin, la comparaison de caractéristiques spectroscopiques (infra-rouge, résonance magnétique nucléaire) expérimentales et calculées a permis d'attribuer les spectres expérimentaux.

Les travaux actuels s'orientent vers la modélisation de la réactivité en catalyse des sites acides PBS mis en évidence. ■



Modèle de surface d'alumine silicée et sites révélés par modélisation moléculaire. Les "Pseudo-Bridging Silanols" (PBS) sont à l'origine de propriétés acides originales.

[1] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of gamma-alumina surfaces, *J. Catal.* 226 (2004) 54, DOI : 10.1016/j.jcat.2004.04.020

[2] C. Chizallet, P. Raybaud, Pseudo-Bridging Silanols as Versatile Brønsted Acid Sites of Amorphous Aluminosilicate Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2891, DOI : 10.1002/anie.200804580

contact scientifique :
celine.chizallet@ifp.fr

Mieux stocker le CO₂ grâce à la simulation moléculaire

Pour que le stockage souterrain de CO₂ soit pérenne, il faut s'assurer de la capacité de confinement de la couverture rocheuse qui se trouve au sommet du réservoir. Cette couverture, argileuse et imbibée d'eau salée, est très peu poreuse et très peu perméable. La phase riche en CO₂ peut cependant s'échapper si la pression dans le réservoir devient trop élevée. Ce risque de perçage capillaire dépend notamment des interactions entre le CO₂, l'eau et la roche, et en particulier de la tension interfaciale CO₂-eau.

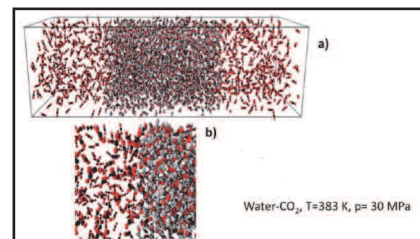
L'IFP, en partenariat avec des laboratoires universitaires, développe depuis de nombreuses années des méthodes de simulation moléculaire. Elles sont principalement appliquées à l'étude de systèmes homogènes, mais rarement à celle de systèmes hétérogènes pour lesquels de nouveaux développements méthodologiques sont nécessaires.

Des travaux récents ont donc été menés, en partenariat avec le laboratoire de Thermodynamique et interactions moléculaires de Clermont-Ferrand, afin d'étendre les méthodes de simulation de type Monte Carlo aux cas de systèmes présentant une interface entre une phase aqueuse et une phase gazeuse.

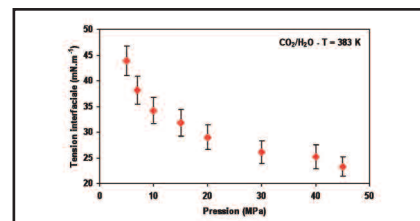
Ces développements ont permis le calcul prédictif de la tension interfaciale CO₂-eau, dans des conditions de pression et de température proches de celles rencontrées dans les réservoirs souterrains. ■

F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, P. Malfreyt, Calculation of the surface tension from Monte Carlo simulations: Does the model impact on the finite-size effects?, *Journal of Chemical Physics*, 130, 184710 (2009) DOI : 10.1063/1.3132708.

F. Biscay, A. Ghoufi, V. Lachet, P. Malfreyt, Monte Carlo simulations of the pressure dependence of the water-acid gas interfacial tensions, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 14277 (2009) DOI : 10.1021/jp906953a.



a) Boîte de simulation illustrant l'équilibre entre une phase aqueuse (au centre) et du CO₂ supercritique (sur les côtés) à 383 K et 30 MPa.
b) Zoom sur l'une des régions interfaciales.



Tensions interfaciales du mélange CO₂-eau calculées par simulation Monte Carlo.

contact scientifique :
veronique.lachet@ifp.fr

Les gaz rares suivent le CO₂ à la trace

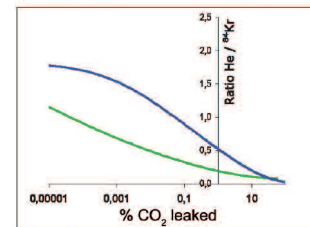
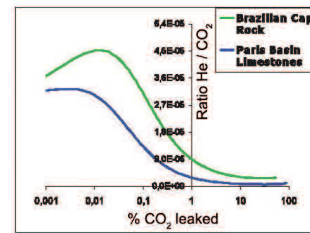
L'exploration pétrolière et le stockage géologique de CO₂ nécessitent une connaissance approfondie de l'origine des fluides présents et de leurs modes de migration. Dans le premier cas, il s'agit de prédire la présence et la distribution de gaz non-hydrocarbures (CO₂, N₂) dans les champs pétroliers ; dans le second, de tracer le CO₂ injecté sur des échelles de temps de plusieurs centaines d'années. D'autres problématiques, comme la récupération assistée d'hydrocarbures, nécessitent également un traçage fin des processus de migration et d'échanges de fluides.

Les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe), présents en faibles quantités dans tout fluide, sont les traceurs idéaux des phénomènes physiques de transport. Leur répartition élémentaire et isotopique dans les réservoirs naturels terrestres (manteau, croûte, hydrosphère) en fait aussi les traceurs les plus discriminants des fluides qui y sont stockés (hydrocarbures,

CO₂, etc.). C'est pourquoi l'IFP utilise les gaz rares au service de l'exploration pétrolière et du monitoring des sites de stockage de CO₂. Dans ce dernier cas, la comparaison sur site des concentrations des différents gaz rares par rapport à celle du CO₂ permet de déterminer des pourcentages de fuite de CO₂. Cette méthodologie rend possible la détection d'une fuite de moins de 0,1 % du CO₂ stocké, par l'analyse des gaz rares ayant migré au travers de la roche couverture vers un aquifère de contrôle.

Ces méthodes basées sur les gaz rares peuvent être appliquées à d'autres scénarios de fuite, ainsi qu'au bilan de masse du CO₂ stocké. Enfin, l'intégration des gaz rares dans les modèles de réservoir au service du stockage des gaz à effet de serre et de l'hydrogène est en cours d'étude. ■

contact scientifique :
virgile.rouchon@ifp.fr



Relation entre le taux de CO₂ ayant fui et l'évolution des rapports élémentaires He/CO₂ ainsi que He/84Kr dans le gaz une fois migré à travers la roche.

A. Prinzhofer, A. Battani (2003), Gas isotope tracing: an important tool for hydrocarbon exploration. Revue de l'IFP, Special Publication for B. Tissot's Jubilee, June 2003. Oil and Gas Science and Technology. Rev. IFP, vol. 58, N° 2, p.299-311, DOI : 12.2516/ogst:2003018

A. Prinzhofer, E. Vaz dos Santos Neto, A. Battani (accepted for Marine and Petroleum Geology), Coupled use of stable isotopes and noble gas signatures in accumulations of petroleum in the Potiguar Basin (Brazil)

Photos : © IFP, X

Habilitations à diriger les recherches (HDR)

- **Pascal Raybaud**, Expert IFP, HDR de l'École normale supérieure de Lyon : "De la modélisation moléculaire ab initio des surfaces aux concepts généraux appliqués en catalyse hétérogène" (28 avril 2009).
- **Olivier Colin**, HDR de l'Institut National Polytechnique de Toulouse : "Modélisation tridimensionnelle de la combustion dans les moteurs à piston et les turbomachines" (28 septembre 2009).

Nominations

- **O. Appert** a été nommé Président du comité de coordination de l'Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Energie (ANCRE), lancée officiellement le 18 septembre 2009 sous l'égide et en présence de Valérie Pécresse, ministre de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, et de Chantal Jouanno, secrétaire d'État chargée de l'Écologie.

Distinctions

- **Prix Yves Chauvin 2009** : le prix de thèse IFP a été attribué à Jean-Baptiste Michel pour son travail intitulé "Modélisation de la combustion turbulente d'un mélange hétérogène en auto-inflammation en vue de l'application à la simulation de moteurs Diesel".
- **Deana Soogund**, doctorante, a reçu le prix "ACS Student Award" pour sa communication intitulée "New starting materials for highly active molybdenum-vanadium based catalysts for the hydrotreatment of residues".
- **Sandra Buret**, doctorante, a obtenu le prix "Young Professional Paper Contest" lors de la conférence 2009 SPE Formation Damage pour sa communication intitulée : "Water Quality and Well Injectivity: Do Residual Stable Oil in Water Emulsions matter?". Les coauteurs du papier sont Lahcen Nabzar, Expert IFP, et Amane Jada de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse.
- **Sébastien Rohais** a reçu le prix de thèse GDF Suez Yvonne Gubler lors de la 12^e édition du congrès de l'association des sédimentologues français d'octobre 2009 pour sa thèse "Architecture stratigraphique et flux sédimentaires sur la marge sud du golfe de Corinthe (Grèce) : analyse de terrain, modélisations expérimentales et numériques" soutenue en 2007.

Prochains événements scientifiques

- **Les rencontres scientifiques de l'IFP : 1^{er} International Conference on Chemical Looping. An Alternative Concept for Efficient and Clean Use of Fossil Resources**
17-19 mars 2010, IFP-Lyon
Contact organisation : frederique.leandri@ifp.fr
Contact scientifique : thierry.gauthier@ifp.fr
- **9th Novel Gas Conversion Symposium**
30 mai - 3 juin 2010, Lyon
Contact : ngcs9@ngcb.org

Ouvrage

"Corrosion et dégradation des matériaux métalliques. Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés"
F. Ropital - Éditions Technip - ISBN : 9782710809371
www.editionstechnip.com

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Philippe Ungerer
Comité éditorial : Didier Espinat, Laurent Forti, Alexia Attali
Conception graphique : Esquif
N° ISSN : 1957-3537

Pour prendre contact avec l'IFP ou pour recevoir Science@ifp :

Direction de la Communication : Tél. : +33 1 47 52 59 00 - Fax : +33 1 47 52 70 96 - Science@ifp.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 : K. Ragil - Tél. : 01 47 52 58 75