



Science@ifpen

N° 18 - Octobre 2014

Réacteurs d'unité pilote : alea cata est !



Les profondes mutations en cours dans le paysage énergétique mondial constituent autant de motifs pour accélérer nos développements de procédés, catalyseurs et formulations. L'intensification de ces développements nécessite la levée de verrous scientifiques majeurs concernant l'identification des descripteurs pour la conception, la modélisation des phénomènes fortement couplés et la caractérisation des matériaux et fluides pour l'énergie. Dans ce cadre, les chercheurs d'IFPEN travaillent sur :

- les relations réactivité-structure-composition sur charge pétrolière et biomasse ;
- les approches de modélisation multi-échelle et multiphysique ;
- la maîtrise des phénomènes présents dans les outils de développement ;
- les équipements et les méthodologies expérimentales.

Ces développements contribuent à asseoir notre propriété industrielle et notre visibilité scientifique avec la publication annuelle d'environ 70 brevets et 30 articles dans des revues à fort impact.

Bonne lecture.

Luc Nougier,
Directeur Conception Modélisation Procédés
Dominique Humeau,
Directeur Expérimentation Procédés

IFPEN mène des travaux de recherche pour améliorer et développer des catalyseurs pour les procédés du raffinage et de la pétrochimie. Une grande partie des évaluations de performance des nouveaux catalyseurs est réalisée dans des réacteurs à lit fixe, où les grains de catalyseur sont empilés de manière aléatoire. Se pose alors la question de l'influence de ces effets aléatoires sur la performance réactionnelle d'un réacteur de test et sur la représentativité des conditions opératoires vis-à-vis des procédés réels.

Cet effet pourrait être d'autant plus impactant que les essais sont conduits dans des réacteurs de plus en plus petits, pour des raisons à la fois de volume limité de matériau à tester et de coût opératoire. De plus, pour des raisons liées à l'hydrodynamique, la réduction de taille se fait davantage sur le diamètre que sur la longueur du réacteur, ce qui exacerbe le caractère non répétable des empilements, notamment le taux de vide, et ses conséquences éventuelles sur les réactions.

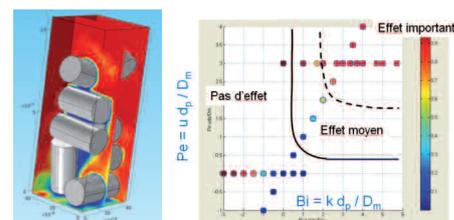
Il était donc nécessaire de mieux connaître l'influence de ces effets aléatoires d'empilement sur la fiabilité et la représentativité des résultats, et en contrepoint, sur les critères de conception conduisant à une performance réactionnelle répétable.

Des éléments de réponse sont fournis par des simulations numériques d'écoulement avec réaction dans des empilements aléatoires ou structurés. Des calculs ont été réalisés sur un cas avec huit grains modèles de forme cylindrique. Les résultats indiquent que les performances du réacteur, en termes de transfert de matière ou de conversion chimique,

sont très dépendantes de l'agencement des grains lorsque la diffusion moléculaire n'est pas assez rapide pour uniformiser les profils de concentration induits par la réaction et par l'écoulement. Ceci tend à prouver une origine physique commune entre la sensibilité à l'empilement et celle gouvernant la limitation au transfert de matière externe.

Ces travaux se poursuivent dans le cadre de deux thèses qui traitent respectivement :

- de la caractérisation des empilements et de l'influence de leur structure sur les écoulements monophasiques, pour des lits de billes et cylindres ;
- et des effets intrinsèques de la forme des grains de catalyseur (trilobe, quadrilobe), à la fois sur la compacité des empilements, sur les écoulements et sur les réactions. ■



Gauche : champs de concentration dans un lit de huit cylindres. Droite : première carte des effets aléatoires.

M. Rolland, "Des limites à la réduction d'échelle en réacteur de test catalytique en lit fixe ?", thèse soutenue le 7/7/2014, université Claude Bernard Lyon 1.

Contact scientifique :
matthieu.rolland@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.



Stirred, not shaken!

Les réacteurs agités sont très répandus dans les industries chimiques, pétrolières, alimentaires et pharmaceutiques, pour produire des mélanges et des réactions. Ces équipements mettent en jeu une multiplicité de phénomènes complexes et simultanés (turbulence, dispersion multiphasique, mise en suspension de solides, transfert de chaleur) et des réactions aussi bien homogènes qu'hétérogènes.

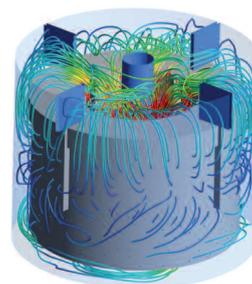
L'atteinte d'un résultat satisfaisant en termes de qualité de mélange ou de dispersion, ou encore de rendement de la réaction, tout en évitant des réactions parasites, nécessite que les paramètres opératoires des réacteurs soient précisément ajustés. Les écoulements dans les réacteurs agités dépendant de nombreux paramètres en interaction, le recours aux outils numériques de dynamique des fluides *Computational Fluid Dynamics* (CFD) pour leur simulation s'avère un challenge.

À IFPEN, la CFD est employée pour la simulation des réacteurs agités aussi bien à l'échelle des pilotes que pour des installations industrielles. Elle permet une meilleure compréhension de leur mode de fonctionnement et a mené à des modifications (design des agitateurs, choix des conditions opératoires) grâce

auxquelles une intensification des essais et des procédés réels a été rendue possible.

Un exemple d'expérimentation intensifiée concerne la caractérisation cinétique des catalyseurs commerciaux en milieu liquide ou biphasé gaz-liquide. Ces équipements produisent un écoulement turbulent et multiphasique fortement complexe. Or, surtout pour les réactions rapides, il est essentiel de s'assurer que les limitations de mélange ou de transfert de masse n'affectent pas la valeur déterminée pour la vitesse de réaction. La CFD, utilisée pour simuler l'écoulement dans différentes conditions, a ainsi permis de définir les régimes de contrôle cinétique dans lesquels la vitesse de réaction pouvait être réellement mesurée.

De manière générale, le recours à la modélisation numérique permet de réduire fortement le besoin en expérimentation à l'échelle du laboratoire ou des pilotes industriels. Cette approche offre par ailleurs une alternative importante aux règles de conception empiriques, avec un bénéfice indéniable en termes de temps et de coût de développement des projets. ■



Lignes d'écoulement calculées par CFD dans le cas d'un réacteur agité contenant un panier "catalytique" fixe.

C.P. Fonte, B.S. Pinho, V. Santos-Moreau, J.C.B. Lopes. Prediction of the Induced Gas Flow Rate from a Self-Inducing Impeller with CFD. *Chemical Engineering & Technology*, 2014, 37 (4), 571-79. DOI:10.1002/ceat.201300412

V. Santos-Moreau, L. Brunet-Errard, M. Rolland. Numerical CFD simulation of a batch stirred tank reactor with stationary catalytic basket. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207-208, 596-606. DOI:10.1016/j.cej.2012.07.020

Contacts scientifiques :
vania.santos@ifpen.fr
claudio.fonte@ifpen.fr

Bien récupérer quand ça chauffe

Réduire l'impact de ses activités sur l'environnement est une priorité de l'industrie chimique. La récupération de la chaleur des procédés, au moyen de réseaux d'échangeurs, est une des stratégies pour y parvenir.

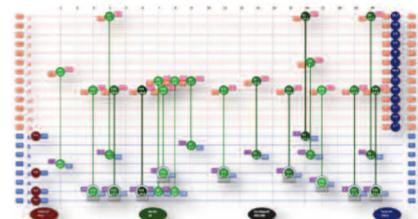
L'analyse Pinch* est actuellement la méthode la plus connue pour analyser et optimiser ces réseaux d'échangeurs de chaleur *Heat Exchanger Networks* (HEN). Sa limite principale est qu'elle n'intègre pas les critères de faisabilité auxquels est confrontée en pratique l'ingénierie. De plus, les règles heuristiques qu'elle utilise deviennent très difficiles à appliquer lorsque le cas considéré comporte un nombre conséquent de flux. Les chercheurs d'IFPEN ont développé un outil numérique de modélisation et d'optimisation de réseaux d'échangeurs. Celui-ci permet par exemple de prendre en compte les contraintes liées à la mise en œuvre d'échangeurs réels "2 passes/1 passe", impossibles à traiter directement par la méthode Pinch. Il permet aussi d'éviter des configurations problématiques en termes de sécurité. Cet outil met en jeu des centaines d'équations linéaires qui sont résolues au moyen d'un solveur de type *Mixed Integer Linear* (MILP) en vue d'optimiser une "fonction objectif".

Cette dernière relie les données techniques à une valeur économique par le biais d'une approximation linéaire simple. La méthode est itérative et intègre progressivement des contraintes supplémentaires en tenant compte de la faisabilité des solutions proposées par le solveur.

Cette nouvelle approche autorise une meilleure prise en compte de la flexibilité opératoire dans la conception de réseaux d'échangeurs de chaleur. Ces derniers sont ainsi optimisés à la fois au plan énergétique et technologique, avec en outre la fourniture d'une information sur les coûts d'investissement et de fonctionnement (CAPEX et OPEX). La consommation énergétique calculée peut ensuite être comparée à l'optimum issu de l'analyse Pinch, permettant ainsi d'identifier des leviers d'amélioration.

Au demeurant, la méthodologie développée est également efficace pour analyser des procédés industriels dans une perspective de revamping.

Le recours à un solveur plus élaboré (non linéaire - MINLP) devrait permettre de passer outre un certain nombre d'hypothèses



Exemple de résultat de calcul concernant un réseau d'échangeurs généré à partir de 21 flux et des données de procédés.

limitantes et d'étendre le domaine d'applicabilité de la méthode, par l'amélioration à la fois de la structure du modèle, des contraintes, et de la "fonction objectif". ■

*Méthode permettant de déterminer un optimum énergétique théorique respectant les principes thermodynamiques et mettant en œuvre des règles heuristiques pour déterminer un HEN.

T. Plennevaux, R. Digne, H. Dreux, F. Feugnet, Utilisation industrielle d'une méthode numérique d'optimisation d'un réseau d'échangeurs. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 104 - 201

Contact scientifique :
thomas.plennevaux@ifpen.fr

Réacteurs catalytiques à lit fixe industriels : en partant du nano

Les procédés catalytiques à lit fixe conçus par IFPEN sont employés dans un grand nombre de procédés d'hydrotraitement des coupes pétrolières. La capacité à anticiper leurs performances constitue donc un atout concurrentiel pour dimensionner au plus juste les équipements et réduire leurs coûts (CAPEX). Ceci nécessite de savoir modéliser de façon couplée les divers phénomènes en jeu, physiques et chimiques, aux différentes échelles, depuis le site actif jusqu'au lit catalytique.

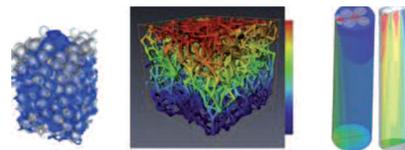
La démarche adoptée repose sur des approches locales de modélisation, suivies d'une intégration à des échelles supérieures, jusqu'à celle du réacteur. Le modèle global peut alors servir aussi bien à de la conception innovante (par exemple dans une démarche d'intensification de procédés) qu'à de l'analyse préventive, sur les conséquences d'un dysfonctionnement.

À l'échelle du site actif des catalyseurs, des modèles microcinétiques sont développés afin d'intégrer les phénomènes d'adsorption compétitive entre espèces et les réactions chimiques élémentaires qui s'y produisent.

Par la prise en compte de réseaux réactionnels très complexes, l'approche microcinétique permet ensuite de déterminer un ou plusieurs modèles macroscopiques qui résument les chemins réactionnels les plus probables. Les paramètres cinétiques ab initio sont alors déterminés à partir de calculs de modélisation moléculaire.

À l'échelle du grain de catalyseur, la modélisation des écoulements alentour permet d'estimer le taux de mouillage, puis de déterminer son impact sur l'efficacité réactionnelle effective du catalyseur, à l'aide de modèles de grains 2D.

À l'échelle du lit catalytique, des modèles basés sur des réseaux de pores et des calculs CFD, par une approche *Volume of Fluid*, permettent de prédire la répartition des écoulements dans le lit (cf. figure). Ces modèles sont alimentés par des données expérimentales obtenues dans des réacteurs de diamètres variables (1 à 60 cm), au moyen d'instrumentations de pointe tels que l'IRM, la tomographie à rayons γ , les sondes optiques.



Modélisation de l'écoulement dans un lit fixe non structuré.

À l'échelle globale du réacteur, une méthodologie d'étude de la stabilité thermique des réacteurs a en outre été développée. Cette méthode permet de construire des cartes de stabilité et d'ajuster les dimensionnements et les conditions opératoires pour assurer un fonctionnement sans risque des réacteurs catalytiques industriels. ■

F. Augier, A. Koudil, A. Royon-Lebeaud, L. Muszynski, Q. Yanouri, Numerical approach to predict wetting and catalyst efficiencies inside trickle bed reactors. *Chem. Eng. Science*, 2010, 65, 1, 255-260.

J.-M. Schweitzer, C. Lopez Garcia, D. Ferre, Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment. *Chem. Eng. Science*, 2010, 65, 1, 313-321.

Contact scientifique :
jean-marc.schweitzer@ifpen.fr

La simulation multi-échelle pour du gaz propre à moindre coût

Dans ses scénarios les plus récents, l'Agence internationale de l'énergie (AIE) souligne la forte croissance de la consommation mondiale de gaz naturel à l'horizon 2035 et évoque un "âge d'or du gaz". Or, plus de 40 % des réserves conventionnelles de gaz naturel sont considérées comme acides et requièrent le traitement du gaz produit, afin de respecter des spécifications de plus en plus sévères. Le lavage aux amines est un procédé de traitement du gaz très répandu, qui repose sur une technologie d'absorption gaz-liquide, par circulation à contre-courant. L'amélioration et le développement de technologies de contact gaz-liquide sont une des plus importantes voies de progrès du domaine, avec comme élément central le garnissage des colonnes d'absorption (cf. figure) au travers desquelles circulent les fluides. Ces technologies doivent concourir à un compromis optimal entre la capacité (flux traité) et l'efficacité (qualité du traitement) de ces équipements, synonyme aussi d'une réduction de taille, en diamètre comme en hauteur, des unités industrielles.

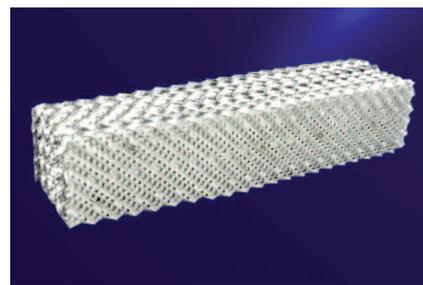
À ce titre, pour des conditions opératoires données, les performances des garnissages

sont déterminées par leur géométrie, qui impacte directement les vitesses de transfert de matière, par le biais de l'aire d'échange entre phases, ainsi que la perte de charge occasionnée.

Aujourd'hui, la simulation CFD multi-échelle s'avère être un outil puissant de prédiction de l'hydrodynamique et des transferts au sein des garnissages. Cette approche est développée à IFPEN via des méthodes numériques spécifiques, à des échelles allant de celle du film liquide jusqu'à celle de la colonne, soit un rapport d'échelles de $1/10^6$, incluant par ailleurs la prise en compte de l'interaction du garnissage avec les moyens de distribution de la charge dans la colonne¹⁾. Cette approche a été mise au service de l'innovation en contribuant au développement du garnissage IFPACC™ 2X. Ce produit, qui présente des performances très compétitives, a été mis sur le marché en septembre 2014 par la société Prosernat, filiale d'IFPEN.

IFPEN continue à développer son expertise en simulation multi-échelle via des développements en interne ainsi que des

partenariats avec des acteurs académiques reconnus^{2,3)}. ■



Bloc de 1 m de garnissage IFPACC™ 2X pour le remplissage des colonnes d'absorption industrielles.

1) L. Raynal, A. Gomez, B. Caillat, Y. Haroun, 2013. <http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2012104>

2) M. Fourati, V. Roig, L. Raynal, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.02.041>

3) Y. Haroun, D. Legendre, L. Raynal, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.07.018>

Contact scientifique :
manel.fourati@ifpen.fr

Cocktail d'enzymes pour l'hydrolyse : la recette n'est pas simple

La production de bioéthanol de 2^e génération à partir de biomasse lignocellulosique est une des voies étudiées pour atteindre les objectifs européens d'incorporation de biocarburants à l'horizon 2020. Une des étapes clés du procédé est l'hydrolyse enzymatique qui consiste à transformer la lignocellulose en sucres fermentescibles, à l'aide de cocktails d'enzymes spécifiques issus de champignons produits industriellement, tels que *Trichoderma reesei*.

Afin d'améliorer cette étape et rendre le procédé économiquement viable, IFPEN mène de front des stratégies complémentaires :

- améliorer les souches d'enzymes issues de *Trichoderma reesei* afin de produire des cocktails plus performants (cf. *Science@ifpen* n° 16) ;
- optimiser les bioréacteurs afin de maximiser la production d'enzymes ;
- minimiser la dose d'enzymes nécessaires à l'hydrolyse.

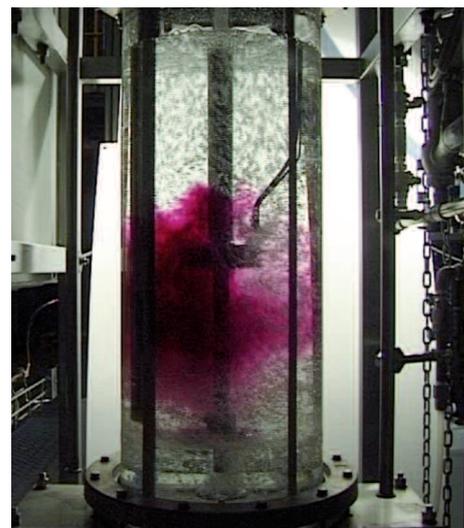
Le point 2 nécessite de maîtriser l'hydrodynamique locale (mélange, cisaillement, transferts) dans le réacteur et son effet sur le métabolisme des champignons. Des travaux expérimentaux ont été menés sur des bioréacteurs de tailles variables, afin d'étudier l'effet du changement d'échelle et de la rhéologie du milieu sur le transfert d'oxygène et la qualité du mélange. Un modèle de coefficient de transfert gaz-liquide intégrant la rhéologie rhéofluidifiante du milieu et le cisaillement

moyen a notamment été développé et validé à l'échelle pilote (réacteur de 6 m³).

Pour le point 3, il s'agit d'un effort de compréhension qui porte sur les mécanismes d'interactions entre les différentes familles d'enzymes et le substrat lignocellulosique. La partie expérimentale a d'abord permis d'étudier la cinétique initiale des différentes enzymes sur un substrat modèle, la cellulose Avicel, puis, sur plusieurs jours, avec des substrats complexes, comme de la paille délignifiée. Ces travaux ont permis le développement d'un modèle prédictif capable de prendre en compte la composition du cocktail enzymatique, la qualité du substrat à hydrolyser et les conditions opératoires de l'hydrolyse.

Ces travaux vont être complétés par le développement de nouvelles techniques d'analyse *in situ* et poursuivis par l'étude de l'étape de prétraitement. Des substrats très différents en termes de caractéristiques morphologiques et de réactivité seront ainsi recherchés et sélectionnés. ■

Contacts scientifiques :
damien.hudebine@ifpen.fr
frederic.augier@ifpen.fr



Mesure de temps de mélange par colorimétrie dans une cuve de 42 L.

J.C. Gabelle, E. Jourdir, R. Licht, F. Ben Chaabane, I. Henaut, J. Morchain, F. Augier, Impact of rheology on the mass transfer coefficient during the growth phase of *Trichoderma reesei* in stirred bioreactors. *Chem. Eng. Sci.*, 2012, 75, 408-417.

M. Chauve, H. Mathis, D. Huc, D. Casanave, F. Monot, N. Lopes Ferreira, Comparative kinetic analysis of two fungal beta-glucosidases. *Biotechnol. Biofuels*, 2010, 3, 1-8.

Innovation

IFP School lance son premier MOOC (Massive Open Online Course), intitulé Sustainable Mobility: Technical and Environmental Challenges for the Automotive Sector. Il porte sur la mobilité durable et sera dispensé en anglais du 3 au 30 novembre prochains. Il propose en particulier un serious game pour faciliter l'apprentissage. Inscrivez-vous dès maintenant ! <http://mooc.sustainable-mobility@ifp-school.com>

Visiteur scientifique

• **Adrian Cérépi**, directeur de recherche au sein de l'Ensegid de l'Institut polytechnique de Bordeaux, est accueilli depuis le 3 juillet 2014 au sein de la direction Géosciences pour une durée de 20 mois. Cette visite porte sur les impacts du CO₂ sur les systèmes "réservoirs carbonatés" dans le cadre de la récupération assistée du pétrole (EOR) par injection de CO₂.

Publications

• OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles - Numéro 3, volume 69 - Numéro spécial dédié à la Rencontre scientifique Colloids 2012

• OGST - Revue d'IFP Energies nouvelles - Numéro 4, volume 69 - Modélisation numérique en géosciences

<http://ogst.ifpenouvelles.fr/>

Prochains évènements scientifiques

• Workshop **Unlocking Gas Reserves Using Innovative Processes** - 2-3 décembre 2014, Maison de la Chimie, Paris - www.ws-unlockgas2014.com

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles - **LES for ICE** - 4-5 décembre 2014, IFPEN Rueil-Malmaison - www.rs-les4ice.com

Récompenses

• **Cédric Bara**, doctorant à la direction Catalyse et Séparation : prix de la meilleure communication orale du 11^e symposium international Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (juillet 2014).

• **Delphine Bresch-Pietri**, doctorante à la direction Mécatronique et Numérique jusqu'en 2012 : prix European Best PhD on Control of Complex and Heterogeneous Systems 2013 pour sa thèse "Commande robuste de systèmes à retard variable. Contributions théoriques et applications au domaine moteur"

Directeur de la publication : Marco De Michelis

Rédacteur en chef : Éric Heintz

Comité éditorial : Xavier Longaygue,

Laurent Forti, Françoise Bruy

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