



# Science@ifpen

N° 35 - Décembre 2018

**NUMÉRO SPÉCIAL**  
Publications de  
jeunes docteurs



La recherche fondamentale à IFPEN, structurée autour de questionnements scientifiques transverses et pluridisciplinaires, vise à construire les

socles de connaissances nécessaires au développement de solutions nouvelles dans les domaines de l'énergie, du transport et du climat. La contribution des doctorants est une composante essentielle de cette recherche et illustre notre collaboration fructueuse avec la recherche académique, en France et à l'international.

IFPEN accueille annuellement une quarantaine de doctorants qui vont se former à la recherche en mettant leurs compétences et leur enthousiasme au service de défis scientifiques majeurs, accompagnés de perspectives applicatives concrètes.

Chaque année, le Conseil scientifique d'IFPEN décerne le prix Yves Chauvin à la meilleure thèse soutenue. En rassemblant les présentations synthétiques des travaux qui y ont candidaté, ce numéro spécial met en évidence la richesse des thématiques et des champs disciplinaires ainsi couverts. Cette année, le prix a été attribué à Aurélie Pirayre, pour sa thèse en bio-informatique, emblématique de la capacité de ces jeunes chercheurs à créer des ponts créatifs entre les domaines.

Bonne lecture

Benjamin Herzhaft,  
Responsable de programme recherche fondamentale à la Direction scientifique

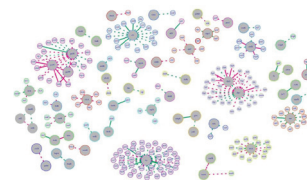
## “BRANE Power” : gènes et algorithmes, une alliance pour la chimie verte

Thèse d'Aurélie Pirayre\*, prix Yves Chauvin 2018



*Trichoderma reesei* est un champignon étudié à IFPEN pour sa production d'enzymes utilisées comme catalyseurs dans les procédés de production de biocarburants de 2<sup>e</sup> génération<sup>a</sup>. Une compréhension plus fine du fonctionnement de ces gènes étant nécessaire pour tenter d'améliorer l'efficacité de tels procédés, cette thèse visait à révéler la manière dont interagissent ceux qui sont, directement ou non, liés à la production d'enzymes.

Le volume considérable et la forte hétérogénéité des données biologiques à analyser pour ce type de recherche ont requis le développement d'algorithmes bio-informatiques<sup>b</sup> performants. Une suite d'outils d'optimisation, intégrant des contraintes biologiques et structurelles, a été développée pour élaborer des graphes d'interactions entre gènes. Articulée autour de BRANE<sup>c</sup>, cette suite comprend *BRANE Cut*<sup>(1)</sup>, méthode dédiée aux réseaux de régulation (figure), et *BRANE Clust*<sup>(2)</sup>, groupant les gènes selon leurs fonctions biologiques. L'amélioration, par rapport aux méthodes de référence publiées, a été démontrée, via des données établies<sup>d</sup>, sur des micro-organismes modèles. Ainsi validée, BRANE a été employée sur *Trichoderma reesei*, avec une sélection méticuleuse et prometteuse de gènes candidats. L'aide précieuse apportée par ces nouveaux outils pour identifier rapidement des cascades d'interactions utiles à la production d'enzymes, invite



Réseau de gènes du micro-organisme modèle *Escherichia coli* obtenu avec BRANE Cut<sup>(1)</sup>.

à en étendre le périmètre d'action. Cela passe par l'alliance de nouvelles données « omiques » et de mécanismes épigénétiques, élargie à la parentèle de notre champignon. ■

\*Thèse intitulée « Reconstruction and Clustering with Graph optimization and Priors on Gene networks and Images »

a - N'employant que les parties non comestibles des plantes.  
b - Utilisant la puissance de stockage et d'analyse de l'informatique pour étudier des disciplines des sciences du vivant.

c - Biologically-Related Apriori Network Enhancement.  
d - À la fois réelles et simulées, mises à disposition par le consortium DREAM (<http://dreamchallenges.org/>).

[1] A. Pirayre, C. Couprie, F. Bidard, L. Duval, J-C. Pesquet. *BMC Bioinformatics*, 2015.  
DOI : 10.1186/s12859-015-0754-2

[2] A. Pirayre, C. Couprie, L. Duval, J-C. Pesquet. *IEEE/ACM Transactions on Computational Biology and Bioinformatics*, 2018.  
DOI : 10.1109/TCBB.2017.2688355

Contacts scientifiques :  
aurelie.pirayre@ifpen.fr  
laurent.duval@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.



# Mieux simuler les processus de transport dans des nanopores grâce à la dynamique moléculaire

Thèse de Pauline Simonnin\*

Comprendre et modéliser les processus de transport dans les milieux fortement confinés est un enjeu important pour innover dans des champs d'applications très diversifiés de la recherche menée à IFPEN : conception des catalyseurs, stockage ou génération d'électricité, solutions d'étanchéité pour le stockage géologique. Dans ce dernier cas, le recours à la dynamique moléculaire a permis de simuler le processus de diffusion de molécules d'eau ou de gaz dans des nanopores d'argile.

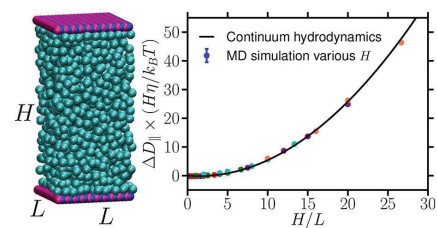
Ce travail a bénéficié des ressources intensives de calcul fournies par le Genci<sup>a</sup>. Au cours de la simulation, on a pu mettre en évidence une dépendance forte des coefficients de diffusion obtenus vis-à-vis de la taille et de la forme de la boîte de simulation (figure). Cet artefact est dû aux interactions hydrodynamiques imposées de fait, numériquement, par les conditions aux limites périodiques. Un calcul analytique complexe a permis de le quantifier et de le corriger à l'aide d'une formule explicite<sup>(1)</sup>.

L'étude de la diffusion aux interfaces des argiles a mis en évidence l'effet des espèces ioniques, toujours présentes dans le fluide, sur la structure et sur les propriétés hydrodynamiques de ces interfaces<sup>(2)</sup>. Sa prise en compte permet de gagner en réalisme et en prédictivité pour les calculs visant à reproduire le phénomène de diffusion.

Ce travail a démontré l'apport des outils de dynamique moléculaire à l'obtention de prédictions quantitatives de propriétés servant à la simulation des processus de transport dans les milieux nanoporeux. L'injection de ces résultats dans des modèles de transport à plus grande échelle offre des perspectives particulièrement intéressantes dans différents secteurs de l'énergie, de la chimie ou de l'environnement. ■

a - Grand équipement national de calcul intensif.

\*Thèse intitulée « Transport de fluides dans des nanopores : des modèles moléculaires aux modèles continus »



Coefficient de diffusion apparent en fonction de la forme de la boîte de simulation : excellent accord entre la formule analytique (trait plein) et les simulations pour différents couples (H, L).

(1) P. Simonnin, B. Noetinger, C. Nieto-Draghi, V. Marry & B. Rotenberg. DOI : 10.1021/acs.jctc.7b00342

(2) P. Simonnin, B. Noetinger, C. Nieto-Draghi, V. Marry & B. Rotenberg. (2018). The Journal of Physical Chemistry C. DOI : 10.1021/acs.jpcc.8b04259

Contact scientifique : benoit.noetinger@ifpen.fr

## Imageries RMN et Raman : l'imprégnation des catalyseurs comme si vous y étiez

Thèse de Leonor Catita\*

Dans le but d'obtenir des carburants plus propres, les procédés d'hydrotraitement (HDT) nécessitent de nouveaux catalyseurs plus actifs et plus sélectifs. Ceci réclame une meilleure compréhension d'une étape clé de la préparation des catalyseurs : l'imprégnation du support par une solution aqueuse ou organique des précurseurs métalliques, futurs sites actifs en catalyse.

Dans ce travail, une méthodologie analytique basée sur les techniques d'IRM<sup>a</sup> et Raman<sup>b</sup> a été développée pour caractériser l'étape d'imprégnation. L'objectif est de pouvoir décrire les phénomènes physiques et chimiques impliqués lors du transport du précurseur métallique au sein de la porosité du support.

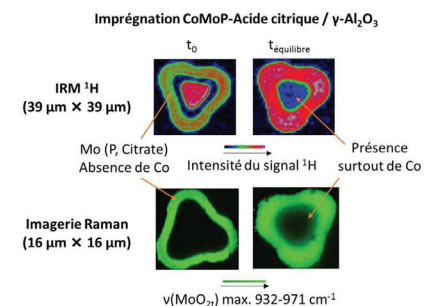
Dans cette étude, l'IRM a été employée afin de suivre, pour la première fois *in situ* sur des systèmes réels comme les catalyseurs d'HDT, l'étape d'imprégnation avec une solution aqueuse complexe<sup>c</sup>, en présence ou non d'acide citrique<sup>(1)</sup>. Grâce à l'imagerie Raman, nous avons pu confirmer l'identification de la nature chimique des espèces de molybdène

déposées sur le support. Nous avons ainsi mis en évidence une affinité préférentielle entre l'acide citrique et la surface de l'alumine  $\gamma$  (figure), de même qu'un impact fort du pH local et de la présence de phosphore sur la nature des espèces déposées<sup>(2)</sup>.

Ces résultats ont servi de base à l'élaboration d'un modèle mathématique destiné à rationaliser l'étape d'imprégnation de catalyseurs monométalliques. Celui-ci permet d'estimer, pour une solution donnée, le temps d'imprégnation au sein de nouveaux supports et d'évaluer l'accessibilité de la phase active.

La méthode développée peut s'appliquer à de nombreux autres systèmes catalytiques, pour en accroître l'efficacité grâce à une meilleure distribution de la phase active. ■

a - Imagerie par RMN (Résonance magnétique nucléaire).  
b - Méthode spectroscopique renseignant sur la structure chimique et les composés présents.  
c - Composée de molybdène (Mo), de cobalt (Co) et de phosphore (P).



Effet de la présence d'acide citrique dans les catalyseurs d'HDT (CoMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

\*Thèse intitulée « Contribution of NMR and Raman imaging for modeling and rationalization of the impregnation process of metallic precursors in porous media »

(1) L. Catita, A-A. Quoineaud, D. Espinat, C. Pichon, O. Delpoux, Applied Catalysis A:General 547 (2017), 164-175, DOI : 10.1016/j.apcata.2017.08.039

(2) L. Catita, A-A. Quoineaud, M. Moreaud, D. Espinat, C. Pichon, O. Delpoux, Topics in Catalysis, DOI : 10.1007/s11244-018-1038-7

Contact scientifique : leonor.duarte-mendes-catita@ifpen.fr

# Les séries sédimentaires lacustres : une archive des changements environnementaux passés pour mieux comprendre le présent

Thèse d'Alexandre Lettéron\*

Décrypter les changements environnementaux et leurs impacts sur les écosystèmes est l'un des défis importants auxquels doivent faire face nos sociétés modernes.

À cet égard, en raison des fluctuations de leur niveau et des variations écologiques très rapides<sup>a</sup>, les systèmes sédimentaires lacustres constituent des enregistrements particulièrement complets et fins de l'évolution des paramètres environnementaux (figure) et ce, sur des durées d'ordre géologique. Cependant, une problématique concerne l'identification et la hiérarchisation de ces paramètres en termes d'impact, afin de bâtir des modèles prédictifs. Ces modèles permettront de quantifier l'évolution des systèmes lacustres, en termes d'hydrologie, d'écologie et de géochimie des eaux (salinité, alcalinité, etc.).

Le travail de thèse a porté sur le couplage, rarement réalisé, entre des approches de sédimentologie, paléontologie, paléobotanique et géochimie pour la caractérisation des séries sédimentaires

lacustres<sup>(1)</sup>, d'âge priabonien, du sud-est de la France. Il s'agit d'une période clé de l'histoire de la Terre, enregistrant les prémices de l'EOT<sup>b</sup> : la dernière plus grande crise climatique des 50 derniers millions d'années.

Ce travail a montré le poids de l'instabilité climatique d'avant-crise sur l'écosystème<sup>(2)</sup>. Ses résultats apportent des clés pour la compréhension et la modélisation de problématiques environnementales telles que l'eutrophisation<sup>c</sup> et la salinisation des masses d'eau continentales. Ils seront intégrés dans les réflexions en cours à IFPEN afin de raffiner la modélisation stratigraphique et de les adapter aux problématiques environnementales actuelles. ■

\*Thèse intitulée « **Caractérisation sédimentologique, stratigraphique et paléoenvironnementale du système carbonaté lacustre à salinité variable du bassin d'Alès et des régions limitrophes (priabonien, S-E France) : implications paléoclimatiques et paléogéographiques** »

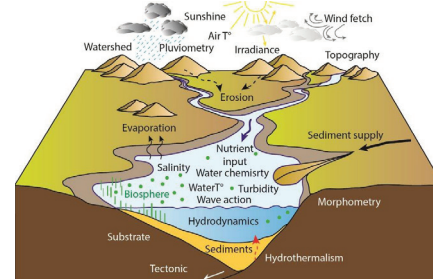


Schéma illustrant quelques paramètres de contrôle d'un écosystème lacustre.

- a - Du fait de leur caractère généralement clos et de leur petite taille avec, en outre, des eaux chimiquement très variables.
- b - Transition éocène-oligocène (ou « Grande coupure »).
- c - Accumulation excessive de nutriments (P, N, K) dans le système aquatique.

(1) A. Lettéron, F. Fournier, Y. Hamon, L. Villier, J.-P. Margerel, A. Bouche, M. Feist, P. Joseph, 2017. *Sedimentary Geology*, 358, pp. 97-120. DOI : 10.1016/j.sedgeo.2017.07.006

(2) A. Lettéron, Y. Hamon, F. Fournier, M. Séranne, P. Pellenard, P. Joseph, 2018. *Sedimentary geology*, 367, pp. 20-47. DOI : 10.1016/j.sedgeo.2017.12.023

Contact scientifique :  
youri.hamon@ifpen.fr

## L'union fait la force : une nouvelle approche pour simuler les écoulements complexes

Thèse de Mohamed Essadki\*

Les écoulements diphasiques gaz-liquide sont au cœur de nombreuses applications industrielles<sup>a</sup> pour lesquelles la simulation numérique est un outil d'aide au dimensionnement et à l'optimisation. Pour ce faire, elle se doit d'être prédictive et avec un coût de calcul raisonnable.

Si la simulation d'un écoulement monophasique répond déjà à ces exigences, c'est loin d'être le cas en diphasique. Dans le domaine de l'injection notamment, la topologie des écoulements est très complexe, avec différentes zones<sup>b</sup> en forte interaction. Ces dernières sont décrites par des modèles physiques différents dont le couplage ultérieur est compliqué à réaliser, rendant difficile la construction de modèles prédictifs utilisables pour des simulations à l'échelle industrielle.

Ce travail a consisté à rechercher une approche unifiée originale pour décrire toutes ces topologies d'écoulement. La démarche suivie a porté sur :

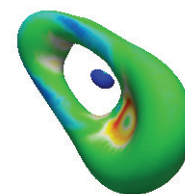
- des statistiques sur l'interface pour

identifier de nouvelles variables géométriques valables dans tous les régimes d'écoulement<sup>(1)</sup> ;

- de l'analyse numérique avancée qui a permis de mettre en œuvre ces variables dans un modèle eulérien<sup>c</sup> d'écoulement<sup>(2)</sup> ;
- de la géométrie algorithmique pour calculer ces variables dans des DNS<sup>d</sup> d'écoulement (figure) afin de proposer de premières fermetures<sup>e</sup> pour le modèle.

Ce nouveau modèle, implanté dans un code de calcul 3D parallèle, a démontré sa robustesse et son coût raisonnable sur de premières simulations de jets. Une seconde contribution de la thèse réside dans un outil d'analyse de l'interface gaz-liquide à une échelle fine, pouvant être utilisé pour caractériser des résultats de calculs de type DNS. Son usage permettra d'améliorer les modèles moyennés à une échelle supérieure, en leur proposant de nouvelles fermetures. ■

\*Thèse intitulée « **Contribution to a unified Eulerian modeling of fuel injection: from dense liquid to polydisperse evaporating spray** »



Déformation d'une goutte dans une simulation directe diphasique.

- a - Par exemple, processus d'injection dans le domaine automobile ou aéronautique, procédés de génie chimique.
- b - Un cœur dense de liquide, des gouttelettes et des filaments de toutes formes.
- c - Un modèle eulérien simule la phase liquide continue, par opposition à un modèle particulaire ou de gouttes.
- d - Direct Numerical Simulation.
- e - Estimations par des expériences physiques ou numériques de termes de modèles qui ne peuvent être calculés directement.

(1) M. Essadki, S. de Chaisemartin, M. Massot, F. Laurent, A. Larat & S. Jay. *OGST*. DOI : 10.2516/ogst/2016012.

(2) M. Essadki, S. de Chaisemartin, L. Druj, F. Laurent, M. Massot. *SIAM J. Appl. Math.* DOI : 10.1137/16M1108364.

Contact scientifique :  
stephane.de-chaisemartin@ifpen.fr



# Un nouveau regard sur l'histoire géologique des bassins sédimentaires grâce à la thermo-chronométrie

Thèse de Xavier Mangenot\*

Déterminer les conditions de température d'épisodes géologiques passés est un enjeu important pour la recherche en géosciences. Elles déterminent en effet les propriétés physiques et mécaniques, ainsi que la réactivité chimique des matériaux géologiques et ont influencé la formation de toutes les ressources énergétiques du sous-sol.

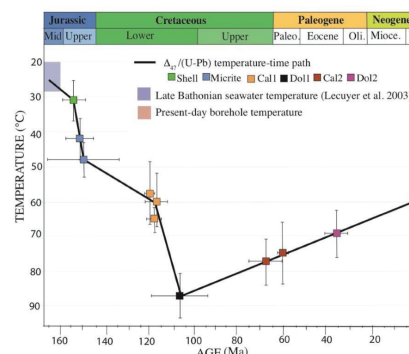
Depuis les années 60, la reconstitution de l'histoire thermique des bassins sédimentaires s'est appuyée sur les propriétés chimiques et physiques de la matière organique présente dans les sédiments puis sur des marqueurs minéraux plus ou moins fiables. Depuis quelques années, ont émergé deux nouveaux outils isotopiques prometteurs : la thermométrie  $\Delta_{47}$  et la chronométrie U-Pb par LA-ICP-MS<sup>a</sup>. Ils permettent de déterminer respectivement la température et l'âge absolus de cristallisation de ces minéraux, avec une précision jusque-là inégalée<sup>(1, 2)</sup>.

Ce travail de thèse les a couplés dans une nouvelle approche, dénommée thermo-chronométrie  $\Delta_{47}/(U-Pb)$  des carbonates<sup>(3)</sup>, qui permet un calage plus précis de l'histoire thermique des bassins pour la modélisation. Testée sur le bassin de Paris, cette approche a permis une reconstruction directe et précise du chemin temps-température sur plus de 150 millions d'années d'une couche géologique (figure). De par ses performances et sa simplicité d'utilisation, elle constitue une petite révolution dans l'univers des géosciences pour l'étude des bassins sédimentaires. ■

a - Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif, avec ablation laser.

\*Thèse intitulée « Methane and ethane clumped isotopes as emerging tools for quantitative evaluation of natural gas accumulations in sedimentary basins »

Contact scientifique :  
marta.gasparrini@ifpen.fr



Histoire thermique reconstruite par le couplage de températures  $\Delta_{47}$  (axe y) et d'âges U-Pb (axe x).

(1) X. Mangenot, M. Gasparrini, M. Bonifacie, V. Rouchon (2018), *Sedimentology*. DOI : 10.1111/sed.12427

(2) X. Mangenot, M. Bonifacie, M. Gasparrini, A. Götz, C. Chaduteau, M. Ader, V. Rouchon (2017), *Chemical Geology*. DOI : 10.1016/j.chemgeo.2017.10.011

(3) X. Mangenot, M. Gasparrini, A. Gerdes, M. Bonifacie, V. Rouchon, An emerging thermo-chronometer for carbonate bearing rocks:  $\Delta_{47}/(U-Pb)$ . *Geology* (sous presse). DOI : 10.1130/G45196.1

## Sélectivité des catalyseurs : le spectre mène l'enquête

Thèse de Fabien Caron\*

Les contraintes environnementales qui pèsent sur la production d'essences sans soufre à haut indice d'octane imposent d'améliorer la sélectivité des catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) des molécules soufrées<sup>a</sup>. Face à cet enjeu industriel, il est fondamental d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels qui conditionnent cette sélectivité à l'échelle atomique.

Grâce à des études cinétiques, par expérimentation à haut débit, l'hypothèse d'un effet du support sur le fonctionnement des sites de la phase active<sup>b</sup> a été confirmée : la sélectivité du CoMoS est différente selon la nature de son support (alumine-gamma, alumine-delta ou silice).

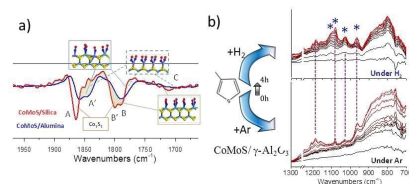
Une approche multitechnique combinant microscopie à haute résolution, spectroscopie infrarouge (figure) et modélisation *ab initio*<sup>c</sup>, a permis d'expliquer ce fait. Il est dû à l'impact du support

sur la nanostructure de la phase active CoMoS et sur la spéciation<sup>d</sup> des sites promus.

La conception d'une unité dédiée couplant chromatographie gazeuse et IR in situ a ensuite permis d'explorer, pour la première fois, la formation d'intermédiaires sur le catalyseur dans des conditions proches de celles du procédé industriel.

Ce travail, mené en collaboration avec l'université de Turin, a débouché sur une méthodologie de caractérisation operando des catalyseurs, innovante et prometteuse pour la recherche fondamentale. ■

- a - Tout en limitant l'hydrogénation des alcènes (hydrocarbures insaturés de formule  $C_nH_{2n}$ ), pour maintenir l'indice d'octane.
- b - En l'occurrence du disulfure de molybdène, promu par du cobalt (CoMoS).
- c - Reposant sur les lois physiques de base.
- d - Forme chimique et structurale sous laquelle se trouve un élément.



Techniques de spectroscopie IR employées  
a) Spectres IR de CoMoS/silice et  $\gamma$ -alumine saturés en  $NO^{(1)}$   
b) Suivi ATR-IR in situ de l'interaction du 3-méthylthiophène sur CoMoS/ $\gamma$ -alumine<sup>(2)</sup>.

\*Thèse intitulée « Bridging the gap between spectroscopic and catalytic properties of supported CoMoS catalysts »

(1) F. Caron, M. Rivallan, S. Humbert, A. Daudin, S. Bordiga, P. Raybaud. *J. Catal.* 361 (2018) 62. DOI : 10.1016/j.jcat.2018.02.017

(2) F. Caron, M. Rivallan, A. Daudin, S. Bordiga, P. Raybaud (en préparation)

Contacts scientifiques :  
antoine.daudin@ifpen.fr  
mickael.rivallan@ifpen.fr

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-Jacquín  
Conception graphique : Esquif  
N° ISSN : 1957-3537

