



Rédigé le 28 novembre 2025



15 minutes de lecture



Actualités

Recherche fondamentale



Lauréat du prix Nobel de chimie en 2005, Yves Chauvin, à travers ses travaux sur les mécanismes de la métathèse des oléfines, a marqué un tournant majeur dans la compréhension de ces mécanismes, ce qui a permis le développement de procédés catalytiques aujourd'hui employés dans l'industrie. A travers son prix de thèse annuel qui depuis lors porte son nom, IFP Energies nouvelles honore non seulement sa mémoire mais aussi la richesse qu'il a léguée à la communauté scientifique. Ce prix qui récompense un(e) jeune docteur(e) ayant réalisé sa thèse à IFPEN est choisi par le Conseil scientifique d'IFPEN sur des critères d'excellence tels que la qualité du travail réalisé, les progrès accomplis dans les connaissances et les méthodologies, l'impact des retombées de ces travaux, etc. À une époque où les défis énergétiques et environnementaux exigent des solutions scientifiques

audacieuses, la direction scientifique entend aussi réaffirmer au travers de ce prix l'importance des travaux de recherche des doctorants et de la collaboration avec le monde académique.

La qualité des nombreuses candidatures qui sont déposées chaque année témoigne de l'attachement des directions de recherche d'FPEN à ce prix si représentatif de notre vision de la science comme moteur de transformation. Je vous laisse découvrir le prix 2025, attribué à Nicolas Fintzi, pour son apport considérable à la « modélisation des écoulements diphasiques à phase dispersée » qui nourrira les prochaines innovations technologiques dans de multiples procédés de génie chimique.

Très bonne lecture,

**Florence Delprat-Jannaud**

Directrice scientifique



# LES BRÈVES

Thèse de Nicolas Fintzi, lauréat du Prix Yves Chauvin 2025 : « *Modélisation statistique des écoulements à phases dispersées avec inclusions fluides* »

**Les écoulements de gouttes entraînées par la flottabilité constituent un type d'écoulement diphasique que l'on rencontre dans de nombreux procédés de génie chimique, tels que les séparateurs gravitaires, les extracteurs liquide-liquide ou encore les colonnes de flottation. La compréhension et la modélisation de ces écoulements sont essentielles, car elles permettent d'optimiser l'efficacité des procédés en question - par exemple en améliorant la séparation des phases et le transfert de matière.**

Les systèmes physiques à modéliser couvrent une large gamme d'échelles, depuis la taille des gouttes (quelques micromètres) jusqu'à celle des réacteurs industriels (souvent supérieurs au mètre). Avec les ressources informatiques actuelles, la résolution complète de toutes ces échelles par simulation numérique demanderait un temps de calcul démesurément long. C'est pourquoi, pour décrire l'évolution conjointe des phases dispersée (les gouttes) et continue (le fluide autour des gouttes), les approches modernes reposent sur l'utilisation d'équations moyennées. Ces équations décrivent les comportements moyens des deux phases sans nécessiter la résolution complète de tout l'écoulement aux échelles locales.

Par ailleurs, historiquement, la modélisation des écoulements diphasiques dispersés s'est principalement concentrée sur les suspensions de particules solides sphériques et, dans une moindre mesure, sur les émulsions, où la phase dispersée est fluide. Or, c'est cette dernière situation, lorsque la phase dispersée est constituée d'inclusions fluides, que l'on retrouve dans de nombreux contextes industriels ou naturels (écoulement à bulles, mélanges liquide-liquide, aérosols, etc).

L'objectif principal de cette thèse était la construction d'un ensemble d'équations moyennées capables de décrire des écoulements dispersés comportant des inclusions fluides. La phase dispersée y a été représentée par des lois de conservation lagrangiennes moyennées, tandis que la phase continue a été modélisée par des lois de conservation eulériennes moyennées (voir [1]). Un tel formalisme est donc appelé "modèle hybride".

Un second aspect de cette thèse a été le développement de modèles de fermeture permettant d'alimenter les équations du "modèle hybride" mis au point<sup>1</sup>.

Nous avons ensuite utilisé le code open source « [Basilisk C](#) » pour réaliser des simulations numériques d'émulsions de gouttes soumises à la gravité (voir Figure 1), visant à prédire correctement leur comportement rhéologique [2].

Nos résultats, complétés par des analyses théoriques, montrent qu'il est essentiel d'inclure la contribution de la vitesse relative entre les phases, non seulement dans la force de traînée - force moyenne exercée par la phase continue sur les gouttes - mais également dans la contrainte effective<sup>2</sup>, incluant les effets des fluctuations turbulentes.

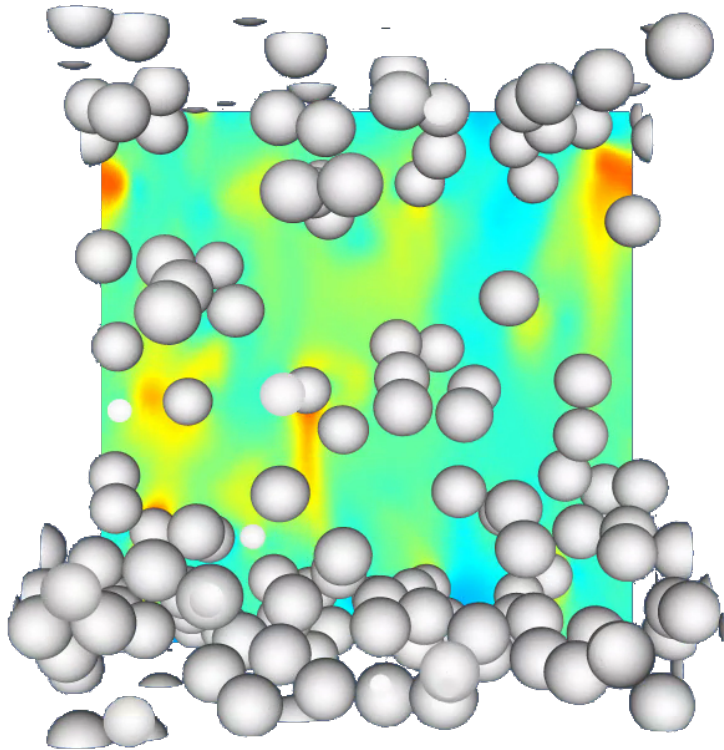


Figure 1 : Simulation typique d'une suspension de gouttes en remonté dans une boîte tri-périodique (en couleur : champs de pression)

Une dernière contribution de cette thèse concerne la caractérisation de la microstructure des émulsions et l'étude de la cinématique relative des gouttes en interaction. Pour cela, nous avons utilisé la fonction de distribution de paires des voisines les plus proches, qui décrit la probabilité de trouver une goutte à une certaine distance d'une autre.

Cette fonction a permis d'analyser la géométrie de la microstructure, autrement dit la manière dont les gouttes s'organisent dans l'espace.

Nous avons montré que l'écart type de cette distribution est un bon indicateur pour quantifier la formation d'amas, de chaînes ou de couches de gouttes dans l'écoulement [3].

Enfin, une équation décrivant l'évolution (dans le temps et dans l'espace) de l'écart type de cette distribution a été développée, permettant d'analyser la cinématique de la microstructure de l'émulsion. Nous avons montré que le temps moyen d'interaction entre gouttes correspond au temps de relaxation<sup>3</sup> de l'écart-type de la distribution des paires les plus proches.

Ce temps caractéristique est donc un paramètre clé pour décrire la formation de la microstructure.

Ce travail établit un cadre général solide pour de futures recherches sur les écoulements diphasiques dispersés, comme par exemple pour la prise en compte de la coalescence, de la déformation des gouttes ou de la turbulence induite par les amas de gouttes, autant de phénomènes qui sont encore mal maîtrisés et pourtant indispensables pour la modélisation des procédés.

<sup>1</sup> Ces "modèles de fermeture" permettent de représenter le comportement de l'écoulement aux échelles non résolues par les équations moyennées.

<sup>2</sup> Contrainte observée à l'échelle macroscopique

<sup>3</sup> Durée nécessaire au retour à l'équilibre après la disparition d'une perturbation

---

## Références :

1. Fintzi, Nicolas, and Jean-Lou Pierson. "**Averaged equations for disperse two-phase flow with interfacial transport.**" (2024). (Accepted: International Journal of multiphase flows)  
>> arXiv preprint : [arXiv:2410.10752](https://arxiv.org/abs/2410.10752)
2. Fintzi, Nicolas, and Jean-Lou Pierson. "**Averaged equations for suspensions made of slightly inertial buoyant spherical droplets.**" (en cours de soumission).
3. Fintzi, Nicolas, Jean-Lou Pierson, and Stéphane Popinet. "**Buoyancy driven motion of non-coalescing inertial drops: microstructure modeling with nearest particle statistics.**" Acta Mechanica (2024): 1-24.

Contact scientifique : [Nicolas Fintzi](#)

>> [NUMÉRO 59 DE SCIENCE@IFPEN](#)

# VOUS SEREZ AUSSI INTÉRESSÉ PAR



Recherche fondamentale

Actualités

novembre 2025

## Prix Yves Chauvin 2025 : rencontre avec le lauréat, Nicolas Fintzi

Climat, environnement et économie circulaire

Gestion durable de l'eau

Fluides complexes, colloïdes et matière condensée

Mécanique des fluides

Méthodes numériques et optimisation

Prix Yves Chauvin : Modélisation statistique des écoulements à phases dispersées avec inclusions fluides

**Les batteries au lithium (Li) « tout solide » offrent la promesse de dépasser les limites de densité d'énergie des batteries Li-ion actuelles tout en étant plus sécurisées. La clé de ces performances réside dans le choix de l'électrolyte solide (ES) et de son intégration dans la cellule électrochimique. Parmi les différents ES étudiés, les phases inorganiques thiophosphates ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$  et  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) se distinguent par leur conductivité ionique élevée à température ambiante ( $> 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>, ce qui permet d'envisager leur utilisation comme électrolyte solide.**

Les thiophosphates sont généralement préparés par synthèse en voie solide, combinant une étape de broyage et un traitement thermique. Cette méthode conduit à des particules de taille micrométrique mais agrégées. Leur intégration dans des électrolytes hybrides (polymère + thiophosphate) ou dans des cathodes composites<sup>2</sup> nécessite donc une étape supplémentaire de broyage mécanique afin de réduire ces agrégats et la taille des particules. Pour s'en affranchir, une alternative repose sur les synthèses en voie liquide, connues pour offrir la capacité de contrôler à la fois la taille et la morphologie des particules. Toutefois, il semble que ce potentiel n'ait pas été pleinement exploité dans les exemples rapportés par la littérature pour les phases thiophosphates.

Une étude expérimentale approfondie de la synthèse des phases  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ / $\text{Li}_3\text{PS}_4$  en voie liquide a permis de mettre en évidence des paramètres clés pour sélectionner judicieusement le solvant de synthèse [1] et de mieux comprendre le mécanisme de formation de la phase  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  dans celui-ci (tétrahydrofurane ou THF) [2]. Cette synthèse présente des limitations dont l'observation et l'analyse ont permis de développer deux méthodes de synthèse innovantes.

La première méthode, inspirée de la synthèse par injection à chaud des quantum dots<sup>3</sup>, permet de réduire le temps de réaction d'un facteur 5 environ et dans certains cas de s'affranchir du traitement thermique additionnel nécessaire à l'obtention de la phase conductrice ionique [3]. Le contrôle morphologique des particules est assuré via le choix des solvants et/ou grâce à un traitement par ultrasons (cf. Figure 1a et b). Cette méthode peut être adaptée à d'autres phases comme les argyrodites  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [4].

La deuxième méthode de synthèse repose sur un échange de solvant. A partir de l'intermédiaire  $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2\text{THF}$ <sup>4</sup>, obtenu par synthèse dans le THF, elle permet de former un large panel de nouveaux intermédiaires «  $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{solvant}$  » non accessibles par synthèse directe dans les solvants en question. En fonction du choix du solvant, il est possible de contrôler la taille, la morphologie et la conductivité ionique des particules finales (cf. Figure 1c).

Ces travaux de thèse ont permis des avancées quant à la compréhension et la maîtrise de la synthèse des phases  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ / $\text{Li}_3\text{PS}_4$ . Une nouvelle thèse en démarrage se concentrera sur un aspect plus en aval : l'impact de la taille et de la morphologie des particules sur les performances électrochimiques des cathodes composites.

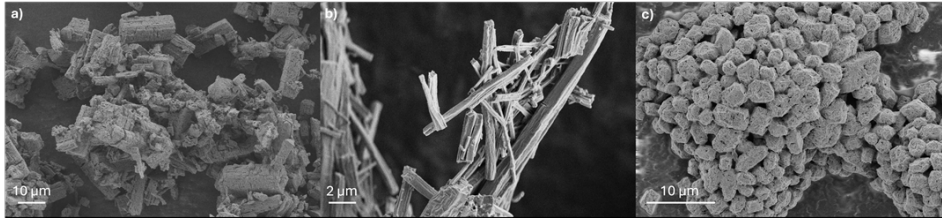


Figure 1: Clichés MEB des particules de  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  obtenues par a) synthèse conventionnelle dans le THF, b) synthèse par injection à chaud c) synthèse par échange de solvant

- <sup>1</sup> Le Siemens est l'unité de mesure de la conductance électrique dans le système international. Elle peut s'appliquer à la conduction des ions
- <sup>2</sup> Une cathode composite est composée d'un matériau actif de cathode (réservoir à lithium), de l'électrolyte solide et d'un percolant électronique (carbone)
- <sup>3</sup> Les quantum dots sont des nanoparticules semi-conductrices dont la couleur dépend de la taille et dont la méthode de préparation par injection à chaud permet de contrôler cette propriété
- <sup>4</sup> Après la synthèse de l'intermédiaire  $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2\text{THF}$ , celui-ci est soumis à une thermo-décomposition conduisant soit à la phase  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  amorphe soit à la phase  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$

## Références :

1. R. Poirier, D. Pasquier, A. Lambert, M. Corral Valero, D. Uzio, C. Garnero, « **Solvent Key Parameters for the Wet Chemical Synthesis of the  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  Solid Electrolyte** », J. Phys. Chem. C 2024, 128, 28, 11477–11486  
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01598>
2. R. Poirier, T. Robinson, D. Gajan, A. Lesage, M. Corral Valero, L. Lemaitre, D. Pasquier, A. Lambert, D. Uzio, C. Garnero, « **Unveiling Insights in the Formation Mechanism of  $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2\text{THF}$  Solvato-Complex:  $\text{H}_2\text{S}$  Release and Solvent-Phase Interaction** », Inorg. Chem. 2025, 64, 7534–7542  
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c00445>
3. R. Poirier, C. Garnero, D. Pasquier, A. Lambert, D. Uzio, [FR3157375A1](#)
4. R. Poirier, C. Garnero, D. Pasquier, A. Lambert, D. Uzio, [FR3157374A1](#)

Contact scientifique : [Cyril Garnero](#)

>> [NUMÉRO 59 DE SCIENCE@IFPEN](#)

Vers un meilleur contrôle des électrolytes thiophosphates pour les batteries « tout solide »

**Lorsque des éoliennes sont regroupées en parc, il arrive que, pour des conditions de vent données, elles interagissent entre elles par ce que l'on appelle l'effet de sillage. Lorsqu'une éolienne capte l'énergie cinétique du vent, par conservation de l'énergie, le flux de vent en aval subit un déficit de vitesse et une augmentation de sa turbulence. Les éoliennes se trouvant dans ce sillage voient donc leur production électrique baisser significativement, tout en subissant une fatigue mécanique accrue. Ces effets de sillage (Figure 1) provoquent des pertes de production annuelles pouvant atteindre 20%.**

Il est possible d'exercer une influence sur les sillages en pilotant certains actionneurs de l'éolienne. Parmi ceux-ci, le lacet, défini comme l'angle entre la direction du vent et le plan du rotor, permet de dévier le sillage et donc de fournir potentiellement plus d'énergie à l'éolienne affectée par celui-ci (Figure 2). Cependant, pour maximiser leur puissance individuelle, les éoliennes se positionnent de manière orthogonale à la direction du vent incident (c'est-à-dire que l'angle de lacet est nul), et diminuer ou augmenter la valeur de cet angle entraîne une perte de puissance pour l'éolienne concernée. Il s'agit donc de passer d'une stratégie de contrôle individuelle, à une stratégie collective visant à maximiser la puissance fournie à l'échelle du parc éolien.



Figure 1. Des effets de sillage visibles sur le parc éolien en mer Horns Rev 1 - copyright Vattenfall.

Trouver à l'échelle du parc la combinaison de lacets qui maximise sa production est un problème d'optimisation difficile. Les stratégies de contrôle classiques nécessitent en effet la modélisation d'interactions aérodynamiques complexes entre les turbines. Or, les modèles sont soit trop rudimentaires pour conduire à des solutions optimales sur le terrain soit trop complexes pour permettre des simulations à l'échelle du parc, lorsque le nombre de turbines augmente. Une alternative consiste à exploiter des mesures collectées en temps réel dans le parc éolien : on cherche alors à concevoir des méthodes capables d'apprendre la combinaison optimale de lacets en observant uniquement la production électrique totale.

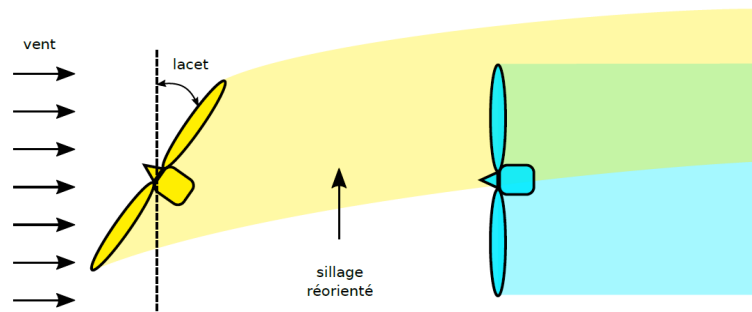


Figure 2. Réorientation de sillage avec contrôle de lacet

Cette stratégie d'optimisation se heurte cependant à plusieurs défis :

- en premier lieu, les temps de propagation du sillage qui créent un délai entre un changement de lacet et le moment où son impact sur la production du parc peut être observé ;
- ensuite, la difficulté à mesurer la contribution exacte à la production totale du changement de lacet de chacune des turbines ;
- enfin, la complexification de ces deux problèmes - temps de propagation et attribution de la récompense - lorsque le nombre d'éoliennes augmente et que la taille de l'espace de recherche explose.

Dans cette thèse, le contrôle des parcs éoliens a été formulé comme un problème d'apprentissage par renforcement multi-agent (MARL). Contrairement aux méthodes de contrôles classique basées sur des modèles, l'apprentissage par renforcement (RL) est une méthode qui n'a pas besoin de connaissance a priori sur les modèles physiques. Un agent RL apprend à prendre de meilleures décisions par essai-erreur en interagissant avec son environnement. L'approche MARL décentralisée proposée dans cette thèse consiste à coordonner plusieurs agents RL – chaque agent contrôlant une turbine – pour maximiser la production totale du parc.

Nous avons proposé plusieurs algorithmes de MARL décentralisés [1,2,3]. Ces algorithmes sont capables de prendre en compte la propagation dynamique des sillages dans les parcs, et ils sont faciles à appliquer à un grand nombre de turbines grâce à leur nature multi-agent décentralisée. Ces algorithmes ont été évalués dans des simulateurs de référence dans le domaine éolien, pour des parcs comptant de 3 à 36 éoliennes. Dans tous les cas testés, ils permettent une augmentation significative de la production pouvant atteindre plus de 20 % par rapport à la stratégie classique (dite « Greedy ») où toutes les éoliennes sont orientées face au vent (Figure 3).

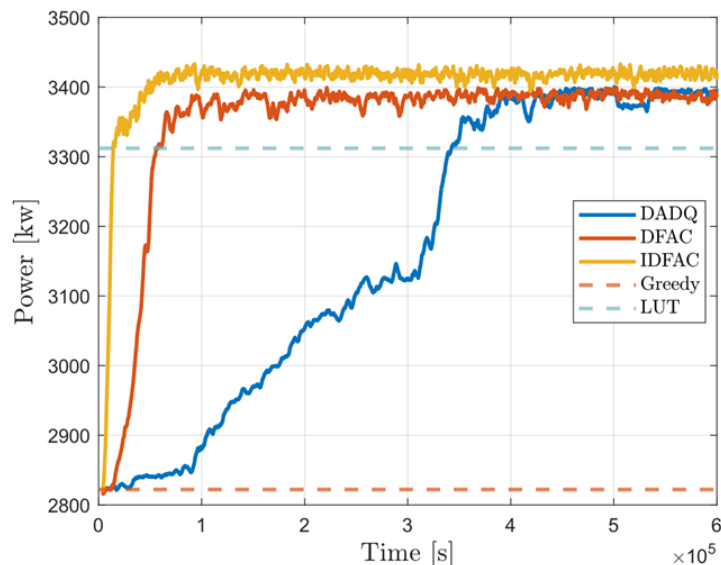


Figure 3. Evolution des différents algorithmes d'apprentissage par renforcement pour un parc éolien de 3 turbines. **DADQ** : Delay-Aware Decentralized Q-learning [1]. **DFAC** : Delay-Aware Fourier Actor Critics [2]. **IDFAC** : Imitation-based DFAC [3]. **LUT** : Look Up Table - obtenue par l'optimisation classique avec des modèles statiques (ex. Floris).

Pour faciliter les recherches futures dans l'application des méthodes d'apprentissage par renforcement pour le contrôle de parcs éoliens, nous avons également développé une bibliothèque logicielle open-source appelée WFCRL<sup>1</sup>[4]. Celle-ci permet un interfaçage facile des outils de contrôle communément utilisés par la communauté de l'apprentissage par renforcement, avec les simulateurs de référence de parcs éoliens FLORIS et FAST.Farm<sup>2</sup>.

Enfin, d'un point de vue théorique, nous avons montré la convergence d'un algorithme multi-échelle dans le cadre de MARL où la dynamique des agents peut être représentée par un DAG (graphe acrylique orienté) [5]. Ce résultat donne une compréhension théorique des résultats expérimentaux de la thèse.

Ces résultats suggèrent que nos algorithmes de RL pourraient apprendre en ligne sur des parcs éoliens réels. Actuellement, nous poursuivons nos travaux afin d'améliorer davantage le temps de convergence et la robustesse face aux conditions de vent. Nous travaillons également à étendre nos algorithmes afin de prendre en compte les charges de fatigue (induites par les sillages et les turbulences), ainsi que pour permettre aux parcs éoliens de fournir des services au réseau électrique, par exemple en suivant un signal de puissance demandé par un gestionnaire de réseau électrique.

<sup>1</sup> <https://github.com/ifpen/wfcrl-env> et <https://github.com/ifpen/wfcrl-benchmark>

<sup>2</sup> Tous deux développés par le Laboratoire National des Energies Renouvelables américain (NREL)

## Références :

1. Bizon Monroc, C., Bouba, E., Buši?, A., Dubuc, D., and Zhu, J. (2022). **Delay-aware decentralized q-learning for wind farm control**. In 2022 IEEE 61st Conference on Decision and Control (CDC). IEEE.  
>> DOI : <http://dx.doi.org/10.1109/CDC51059.2022.9992646>

2. Bizon Monroc, C., Bušić, A., Dubuc, D., and Zhu, J. (2023). **Actor critic agents for wind farm control**. In 2023 American Control Conference (ACC). IEEE.  
>> DOI : <http://dx.doi.org/10.23919/ACC55779.2023.10156453>
3. Bizon Monroc, C., Bušić, A., Dubuc, D., and Zhu, J. (2024). **Towards fine tuning wake steering policies in the field: an imitation-based approach**. TORQUE 2024. IOP Publishing.  
>> DOI : <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2767/3/032017>
4. Bizon Monroc, C., Bušić, A., Dubuc, D., and Zhu, J. (2024). WFCRL: **A Multi-Agent Reinforcement Learning Benchmark for Wind Farm Control**, NeurIPS 2024 Datasets and Benchmarks Track.  
>> DOI : <http://dx.doi.org/10.48550/arXiv.2501.13592>
5. (under review at SIMODS, preliminary version presented at ARLET Workshop, ICML 2024)  
Bizon Monroc, C., Bušić, A., Dubuc, D., and Zhu, J. (2024). **Multi-agent reinforcement learning for partially observable cooperative systems with acyclic dependence structure**.  
>> <https://hal.science/hal-04560319/document>

Contacts scientifiques : **Jiamin Zhu, Donatien Dubuc**

>> **NUMÉRO 59 DE SCIENCE@IFPEN**

Apprentissage par renforcement multi-agent pour le contrôle dynamique de parcs éoliens

La température moyenne mondiale a déjà augmenté de plus de 1°C. En cause ? La hausse de la concentration en gaz à effets de serre, dont le CO<sub>2</sub>, dans l'atmosphère due aux activités humaines. Pour limiter l'augmentation future, les technologies appelées CCUNET, combinant utilisation du CO<sub>2</sub> et émissions négatives<sup>1</sup>(Figure 1), sont pleines de promesses : capter, transformer puis stocker du CO<sub>2</sub> provenant de l'atmosphère permettrait de diminuer non seulement la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub>, mais aussi l'extraction de ressources fossiles.

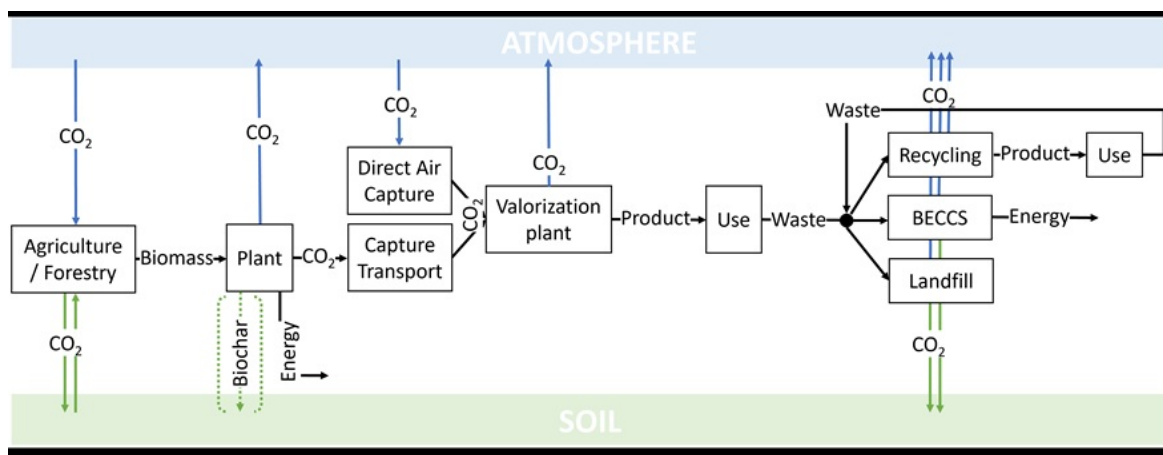


Figure 1: Exemple de système CCUNET (BECCS : Bioénergies avec capture et stockage du CO<sub>2</sub>, Biochar : résidu solide obtenu par pyrolyse de la biomasse)

Cependant, le bénéfice environnemental des technologies CCUNET n'est pas automatiquement assuré, et il doit être vérifié en utilisant l'analyse du cycle de vie (ACV). Bien que mature et applicable à de nombreux systèmes, l'ACV reste une méthode en développement pour tendre vers des résultats toujours plus fiables et pertinents. En particulier, trois défis méthodologiques de l'ACV pour les systèmes CCUNET ont été identifiés et étudiés dans cette thèse :

- La disponibilité des données d'inventaire : Une revue de la littérature scientifique récente sur l'ACV des bioénergies avec capture et stockage de CO<sub>2</sub> (35 articles) [1] a permis de compiler des inventaires génériques pour la combustion et la gazéification de la biomasse, la capture de CO<sub>2</sub> par solvant amine, son transport par pipeline et son stockage souterrain, enrichissant ainsi les inventaires génériques disponibles.
- La pertinence des recommandations existantes pour l'évaluation des émissions négatives : à travers un cas d'étude, les différentes recommandations existantes ont été comparées, et leur applicabilité a été vérifiée. Cette étude a notamment montré que l'allocation, une méthode pourtant précédemment identifiée comme fiable pour l'évaluation d'émissions, peut conduire à attribuer des scores négatifs (fixation de CO<sub>2</sub>) à des produits au sein de systèmes où, globalement, les émissions restent positives. Ce biais peut induire des décisions défavorables en termes de bilan carbone global,

car une augmentation du volume de production d'un produit à émissions « pseudo-négatives » n'entraînera pas une diminution de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, au contraire [2].

- La prise en compte de la dimension temporelle : à travers un autre cas d'étude, une ACV dynamique a été réalisée, à la fois dans le but de tester et d'améliorer l'outil existant et d'évaluer la contribution de la dimension temporelle à la qualité des résultats. Cet exercice a montré que, malgré l'effort supplémentaire pour réaliser une ACV dynamique, celle-ci ne conduit pas nécessairement à des résultats très différents de ceux de l'ACV statique [3]. Une méthode a donc été proposée (illustrée par la Figure 2) pour permettre aux praticiens de l'ACV d'identifier, à l'aide d'informations simplifiées, les flux pour lesquels l'ajout de ces données temporelles est crucial [4].

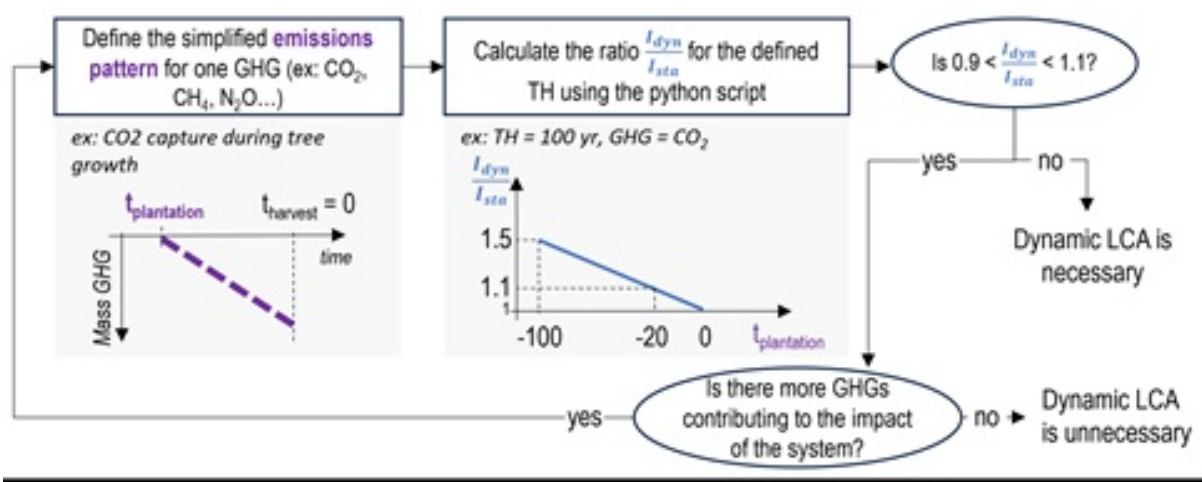


Figure 2 : Illustration de la méthode proposée pour permettre aux praticiens de l'ACV d'identifier, à l'aide d'informations simplifiées, si réaliser une ACV dynamique est nécessaire.

TH : horizon temporel,

GHG : gaz à effet de serre,

$I_{dyn}/I_{sta}$  : ratio entre l'impact calculé avec une approche dynamique ( $I_{dyn}$ ) et l'impact calculé avec une approche statique ( $I_{sta}$ )

En résumé, cette thèse a apporté plusieurs contributions méthodologiques et pratiques pour améliorer et faciliter l'évaluation des systèmes CCUNET par l'ACV. Traduire les recommandations proposées dans le cadre spécifique de la comptabilité carbone en constituerait une suite logique.

<sup>1</sup> Pratiques ou technologies qui permettent d'éliminer ou de stocker de manière permanente le CO<sub>2</sub> présent dans l'atmosphère

## Références :

1. Duval-Dachary S., Beauchet S., Lorne D., Salou T., Helias A., Pastor A. (2023) **Life cycle assessment of bioenergy with carbon capture and storage systems: Critical review of life cycle inventories**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 183:113415.  
>> DOI : <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113415>

2. Duval-Dachary S., Lorne D., Beauchet S., Salou T., Hélias A. (2025) ***Life cycle assessment of carbon capture and utilisation as a negative emission technology: recommendations and case study***. International Journal of Life Cycle Assessment 30, 66-78.  
>> DOI : <https://doi.org/10.1007/s11367-024-02388-6>
3. Duval-Dachary S., Lorne D., Batôt G., Helias A, (2025) ***Facilitating dynamic life cycle assessment for climate change mitigation***. Sustainable Production and Consumption 51, 159-168.  
>> DOI : <https://doi.org/10.1016/j.spc.2024.09.017>
4. Duval-Dachary S., Beauchet S., Lorne D., Salou T and Helias A., ***Result variations due to dynamic life cycle assessment compared to result variations due to sensitivity analysis on static inventory data*** (2024) SETAC Europe 34th annual meeting (Seville, Spain)

Contact scientifique : Sibylle Duval-Dachary

>> NUMÉRO 59 DE SCIENCE@IFPEN

Capturer et stocker le CO2 atmosphérique : l'ACV en évalue la pertinence

Thèse de Ian Ramtanon : « *Exploration de la diversité chimique et des tendances de réactivité enzymatique dans des échantillons complexes de biomasse : approche combinée spectrométrie de masse haute résolution/résonance magnétique nucléaire* »

**La biomasse lignocellulosique est une ressource renouvelable dont la conversion en bioéthanol constitue une voie prometteuse pour produire des carburants alternatifs et décarbonés. La conversion de cette biomasse inclut un prétraitement nécessaire à sa déstructuration. Cette opération génère cependant des composés susceptibles d'inhiber l'action des enzymes servant à l'hydrolyse de la cellulose en glucose, limitant de ce fait le rendement de cette réaction. Dans l'objectif d'améliorer la rentabilité de ces procédés, ces inhibiteurs doivent être identifiés, mais leur présence dans un milieu très complexe composé de plusieurs centaines de produits est un véritable challenge.**

Le projet de thèse a abordé cette problématique sous l'angle d'une stratégie analytique multi-techniques innovantes permettant de cartographier la diversité chimique des hydrolysats, puis de proposer une méthodologie qui permette d'établir les liens entre les constituants et l'inhibition enzymatique observée. Cette stratégie repose sur une approche de fractionnement par extractions liquide-liquide successives par CPC<sup>1</sup>, pour simplifier les hydrolysats étudiés, suivie d'une caractérisation de chaque fraction par LC-HRMS/MS<sup>2</sup> [1] et RMN<sup>3</sup>. Ceci génère des jeux de données complémentaires de par l'universalité de la réponse des composés majoritaires par RMN et la sensibilité de la spectrométrie de masse. Les propriétés inhibitrices des fractions et des hydrolysats ont ensuite été évaluées à partir de tests de réactivité en hydrolyse enzymatique, puis finalement des méthodes chimiométriques [2] et chémoinformatiques ont permis d'analyser ces données multidimensionnelles (CPC-LC-HRMS/MS, CPC-RMN, réponse en réactivité).

Une diversité chimique considérable a été mise en évidence comme l'illustre la Figure 1 sur un hydrolysat. La visualisation proposée permet de présenter de manière synthétique : la complexité de l'échantillon (un point représentant un composé détecté) et les familles chimiques principales. La démarche facilite en outre l'identification par propagation de l'information, car l'identification d'un seul composé par cluster permet de faire des propositions pour les points du même cluster (appartenant à une même famille chimique) et elle accroît le niveau de confiance des regroupements par le biais d'un jeu de couleur.

Les analyses réalisées sur 22 hydrolysats issus de différentes biomasses ont révélé la présence conjointe de sucres, d'acides organiques et de composés phénoliques, certains de ces composés jouant un rôle déterminant dans l'inhibition enzymatique. Enfin, l'exploitation avancée de ces données complexes a permis de proposer des candidats aux tendances inhibitrices concernant l'hydrolyse enzymatique.

Ces avancées fournissent des perspectives précieuses en termes d'options méthodologiques, pour mieux comprendre les mécanismes d'inhibition et optimiser les stratégies de conversion de la biomasse en bioéthanol.

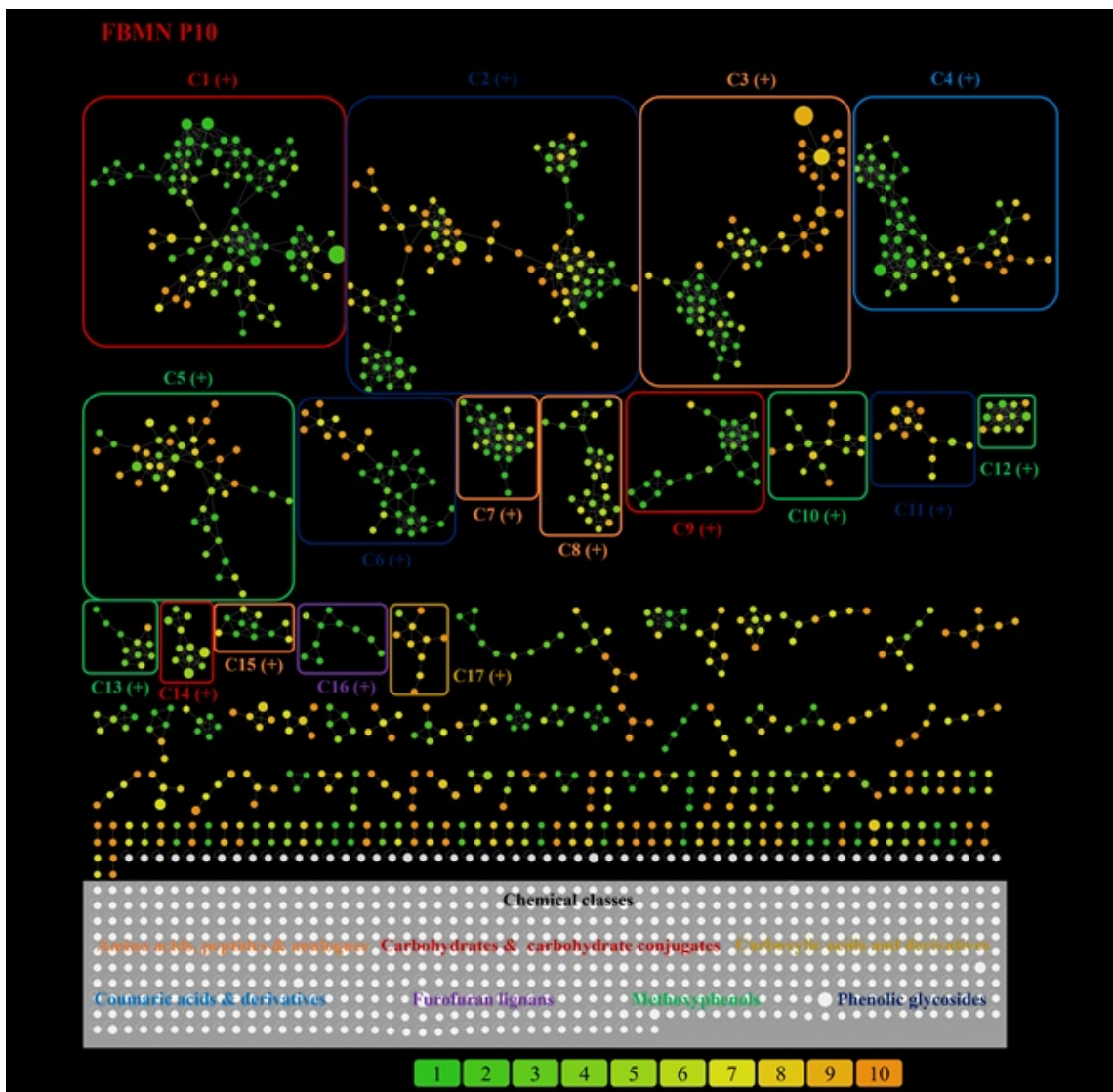


Figure 1 : Visualisation des données LC-HRMS/MS d'un hydrolysate de biomasse, chaque point est un composé, regroupés en clusters chimiques. L'identification d'un point par cluster facilite l'identification de l'ensemble des composés du cluster.

<sup>1</sup> Extraction liquide-liquide par chromatographie de partage centrifuge

<sup>2</sup> Chromatographie en phase liquide en couplage avec la spectrométrie de masse haute résolution en tandem

<sup>3</sup> Résonance Magnétique Nucléaire

## Références :

1. I. Ramtanon, A. Berlioz-Barbier, S. Remy, JH. Renault, A. Le Masle. ***A combined liquid chromatography – trapped ion mobility – tandem high-resolution mass spectrometry and multivariate analysis approach for the determination of enzymatic reactivity descriptors in biomass hydrolysates***, Journal of Chromatography A, vol. 1706, (2023),  
 >> DOI : <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464277>

2. I. Ramtanon, M. Lacoue-Nègre, A. Berlioz-Barbier, A. Le Masle, JH. Renault, ***A selective genetic algorithm - PLS-DA approach based on untargeted LC-HRMS: Application to complex biomass samples***, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 261, (2025),  
>> DOI : <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2025.105381>

Contact scientifique : Agnès Le Masle

>> NUMÉRO 59 DE SCIENCE@IFPEN

Lien entre diversité chimique et réactivité enzymatique : une exploration multi-technique pour des carburants bio-sourcés

La valorisation de la biomasse au travers de produits et d'intermédiaires chimiques est une voie de plus en plus adoptée pour réduire l'empreinte carbone de cette industrie. Parmi les ressources issues de la biomasse, les sucres sont très attractifs parce qu'ils contiennent beaucoup de groupements fonctionnels permettant leur transformation en produits d'intérêt (alcools, acides, etc). Cette transformation nécessite l'usage de catalyseurs et parmi ceux-ci, les catalyseurs hétérogènes à base de zéolithes présentant une acidité de Lewis<sup>1</sup> ont démontré un fort potentiel, conféré par la présence d'un métal tétravalent en position de réseau (Figure 1). C'est le cas des zéolithes M-Beta qui permettent de catalyser certaines transformations des sucres (Figure 2) tout en présentant une bonne recyclabilité. Si, à des températures inférieures à 100°C, ces zéolithes sont capables de catalyser efficacement des réactions importantes d'interconversion des sucres<sup>2</sup>, à plus haute température (120-150°C), ces zéolithes catalysent également la rétro-aldolisation, une réaction-clé de coupure de liaison C-C pour la formation de produits chimiques à chaîne courte en C2 (comme l'éthylène glycol) ou en C3 (comme l'acide lactique). En outre, selon le sucre qui subit la rétroaldolisation, on obtient des produits en C2 (à partir du glucose), en C3 (à partir du fructose) ou un mélange des deux (à partir du xylose).

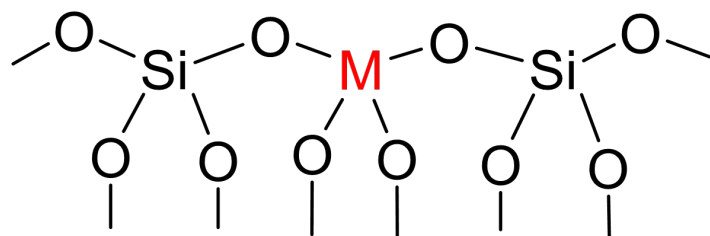
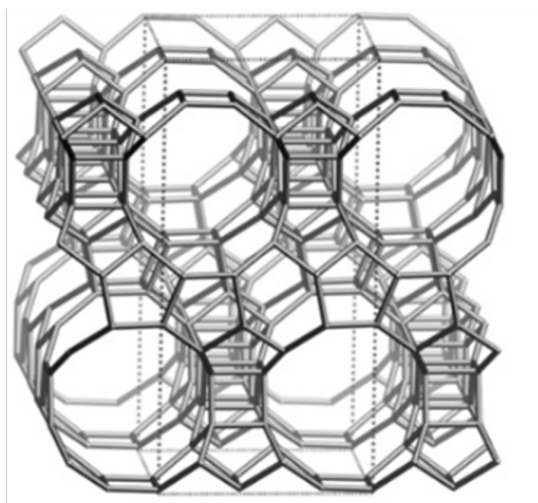


Figure 1 : Structure de la zéolithe Beta, et illustration des sites métalliques en position de réseau lui conférant une acidité de Lewis (M = Sn, Ti, Zr ou Hf).

Au cours de ce projet de thèse, qui faisait partie intégrante du projet ANR JCJC<sup>3</sup> SELECTOSZE, nous avons cherché à déterminer les mécanismes de formation de ces différents produits d'intérêt ainsi que

les espèces actives impliquées. Pour cela, différents matériaux catalytiques M-Beta ont été synthétisés (avec différentes méthodes de préparation et différents cations). Puis, des mesures cinétiques de conversion des différents sucres (glucose, fructose, xylose) ont été réalisées, appuyées par des stratégies de marquage isotopique des sucres ( $^{13}\text{C}$ )<sup>4</sup> et en réalisant en parallèle une étude par modélisation moléculaire<sup>5</sup>.

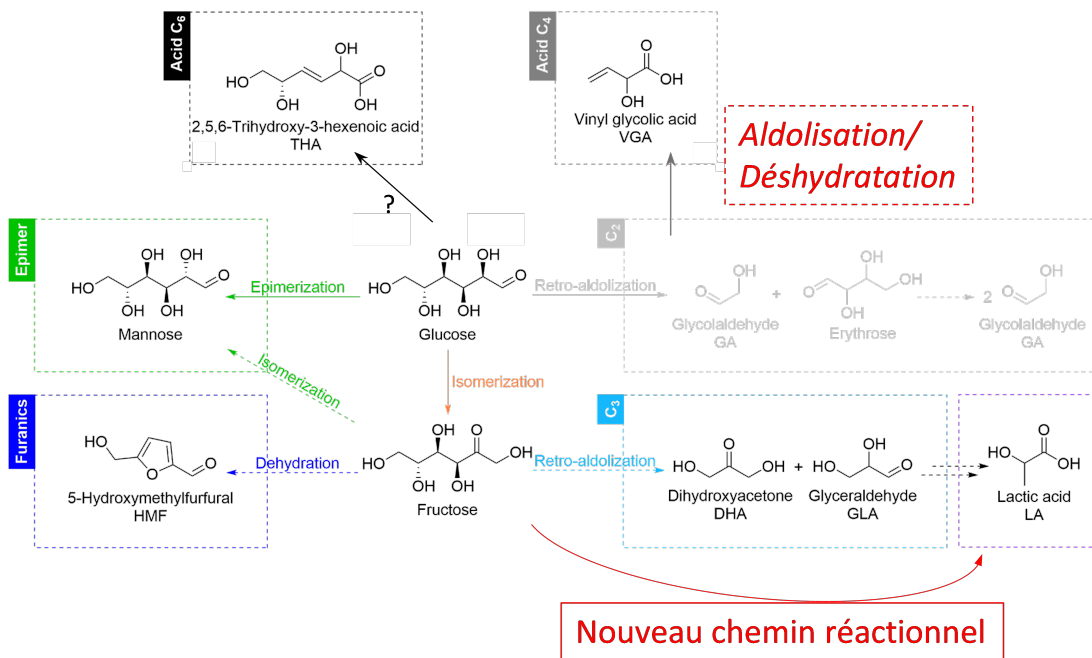


Figure 2 : Réseau simplifié des réactions des sucres catalysées par M-Beta.

Un premier aspect des travaux a consisté à comparer les propriétés et performances catalytiques des différents matériaux synthétisés. La méthode de préparation optimale, qui permet d'obtenir des sites métalliques isolés dans la charpente zéolithique et d'exprimer une acidité de Lewis maximale, dépend du métal considéré et de son précurseur<sup>6</sup>. L'étain (Sn) est le plus actif des métaux testés, et s'insère au mieux dans la structure par une méthode de préparation à l'état solide : en broyant ensemble le précurseur zéolithique (une zéolithe Beta préalablement désaluminée) avec un précurseur  $\text{SnCl}_4$  [1]. C'est pourquoi ce catalyseur a été retenu comme candidat principal pour la suite de l'étude.

En parallèle, les travaux de modélisation moléculaire ont consisté à établir des modèles appropriés des sites actifs, pour ensuite permettre les études mécanistiques. Nous avons pour cela généré un grand nombre de modèles de sites M en position de réseau, pour M = Sn, Ti, Zr et Hf, dans 3 sites cristallographiques distincts de la zéolithe et pour différents états d'hydratation, afin d'établir des cartographies de leurs domaines d'existence en fonction de la température et de la pression partielle d'eau. Ainsi, on a pu identifier le modèle le plus approprié en fonction des conditions expérimentales de la réaction catalytique, et en déterminer les principales caractéristiques catalytiques (acidité de Lewis, notamment)[2-3].

Enfin, l'étude mécanistique expérimentale/théorique a été réalisée. L'examen attentif de produits de réaction obtenus en utilisant des substrats marqués isotopiquement a permis de découvrir des éléments nouveaux par rapport à ceux rapportés dans la littérature et de proposer un nouveau schéma réactionnel, dont les principales innovations sont les suivantes (Figure 2, en rouge) :

- la production d'acide lactique implique de manière favorisée cinétiquement un intermédiaire-clé, nommé enediol, plutôt que le couple dihydroxyacétone/glyceraldéhyde usuellement proposé dans la littérature.
- les produits de rétro-aldolisation du glucose (glycolaldéhyde et erythrose) sont observés à l'état de trace dans les milieux réactionnels, non pas parce que cette réaction ne se produit pas mais parce que les produits évoluent vers un autre composé, l'acide vinyl glycolique (VGA en anglais).

Il a également été possible de mettre en évidence une chimiosélectivité de la réaction de rétro-aldolisation, qui favorise la conversion des cétooses (fructose, xylulose) par rapport à celle des aldoses (glucose, xylose), propriété que nous avons expliquée à l'échelle moléculaire sur la base des structures particulières de ces différents sucres et de leurs modes d'adsorption sur les sites actifs [4].

Ces travaux ont permis de faire progresser les connaissances à la fois des matériaux catalytiques eux-mêmes et des réactions principales de transformation des sucres issus de la biomasse. Ils ont d'ores-et-déjà motivé une autre exploration dans le domaine de la conversion des sucres : celle reposant sur l'usage des matériaux zéolithiques bifonctionnels, présentant à la fois une acidité de Lewis et de Brønsted<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> Un acide de Lewis est une espèce chimique susceptible d'accepter un doublet d'électrons et donc de créer une liaison covalente

<sup>2</sup> Les réactions d'isomérisation du glucose en fructose, ou la réaction d'épimérisation, qui mène au [mannose](#)

<sup>3</sup> Jeunes Chercheuses Jeunes Chercheurs

<sup>4</sup> Pour un suivi par spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN0)

<sup>5</sup> Au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais)

<sup>6</sup> Le précurseur est l'espèce chimique contenant le métal utilisé pour préparer le catalyseur

<sup>7</sup> Un acide de Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un proton

---

## Références :

1. Y. Boudjema, A. Brunel, R. del Cerro, G. Pirngruber, C. Chizallet, K. Larmier, ***Relationship between Lewis acid sites and carbohydrate reactivity over Sn-? catalysts***, Catalysis Science and Technology, 2024, 15, 396-404,  
>> DOI : <https://doi.org/10.1039/D4CY01147C>
2. N. Abidi, Y. Boudjema, C. Chizallet, K. Larmier, ***Investigating Closed and Open Site Stability of Sn-, Ti-, Zr- and Hf-Beta Zeolites: a Comprehensive Periodic-DFT Study***, The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128, 8257-8269,  
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02371>

3. N. Abidi, Y. Boudjema, M. Rivallan, C. Chizallet, K. Larmier, ***Challenging the distinction between "open" and "closed" Sn-sites in ? zeolite by deuterated acetonitrile adsorption: experimental and theoretical insights***, The Journal of Physical Chemistry C, 2025, 129, 14011-14019,  
>> DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c03670>
4. Y. Boudjema, A. Brunel, N. Abidi, G. Pirngruber, C. Chizallet, K. Larmier, ***Mechanistic insights of carbohydrates transformations over Sn-?***, ACS Catalysis, 2025, accepté

Contact scientifique : [Kim Larmier](#)

>> NUMÉRO 59 DE SCIENCE@IFPEN

Des catalyseurs zéolithiques acides de Lewis pour la conversion des sucres en molécules chimiques d'intérêt

Numéro 59 de Science@ifpen - Travaux de doctorants et prix Yves Chauvin  
28 novembre 2025

Lien vers la page web :