

Science@ifpen

N° 15 - Novembre 2013

Les microorganismes changent de régime* Thèse d'Étienne Jourdir, lauréat du prix Yves Chauvin 2013



L'accueil de doctorants à IFPEN est une composante essentielle de notre politique scientifique, qui leur permet de parfaire leur formation

par un travail de haut niveau ancré dans un contexte de recherche appliquée, ouvert sur le monde industriel et sur des perspectives d'emploi.

C'est un moyen de faire progresser notre savoir-faire et d'aborder des voies de progrès originales pour lever les verrous identifiés sur nos axes d'innovation. Ceci contribue aussi à établir ou à resserrer nos liens de collaboration avec la recherche académique, en France et en Europe, et d'enrichir le réseau de ressourcement de nos chercheurs.

*Cette année, le Conseil scientifique a attribué le prix Yves Chauvin à Étienne Jourdir pour son travail sur la "production de cellulases par *Trichoderma reesei* pour les bioraffineries lignocellulosiques". Lors de sa délibération, il en a salué la qualité à la fois théorique et expérimentale, ainsi que l'apport majeur au potentiel R&D d'IFPEN dans les biotechnologies.*

Bonne lecture,

Pierre-Henri Bigeard,
Directeur général adjoint

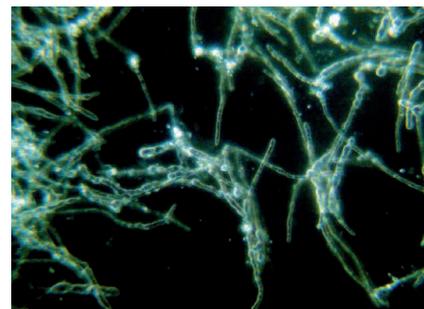
En valorisant la biomasse lignocellulosique, les biocarburants de 2^e génération (2G) n'entrent pas en compétition avec la filière alimentaire et ont un meilleur bilan CO₂ que les carburants fossiles.

Les études technico-économiques montrent que les enzymes nécessaires à l'hydrolyse de la biomasse (les cellulases) représentent, de par leur prix de revient, un frein important au développement industriel des procédés de production de bioéthanol 2G. Une idée pour réduire ce coût est de produire les cellulases sur le site de prétraitement de la biomasse, notamment grâce à l'utilisation des coproduits de ce procédé, par exemple les substrats carbonés. L'effet de ces sources de carbone sur le métabolisme des microorganismes producteurs d'enzymes devait donc être établi. *Trichoderma reesei* est le microorganisme retenu pour cette étude en raison de sa forte capacité de sécrétion d'enzymes.

Le travail a été mené en deux étapes : d'abord établir la stœchiométrie des réactions de croissance et de production d'enzymes, puis effectuer une étude cinétique pour quantifier et modéliser le comportement du microorganisme.

Les résultats obtenus ont fait progresser de façon très substantielle le modèle de connaissance du métabolisme de *T. reesei*. De plus, les modèles originaux, intégrant des contraintes industrielles,

ont été développés afin de constituer des outils rationnels d'aide à la définition d'un procédé de production de cellulases, intégré dans une bioraffinerie lignocellulosique. ■



*Vue en microscopie optique de *Trichoderma reesei* (grossissement x 40).*

* Thèse intitulée : "Modélisation et optimisation de la production de cellulases par *Trichoderma reesei* pour les bioraffineries lignocellulosiques"

E. Jourdir, L. Poughon, C. Larroche, F. Monot, and F. Ben Chaabane, A new stoichiometric miniaturization strategy for screening of industrial microbial strains. Microb Cell Fact 11, 2012, 70. DOI : 10.1186/1475-2859-11-70

*E. Jourdir, C. Cohen, L. Poughon, C. Larroche, F. Monot, and F. Ben Chaabane, Cellulase activity mapping of *Trichoderma reesei* cultivated in sugar mixtures. Biotechnol Biofuels, 2013, 6, 79. DOI : 10.1186/1754-6834-6-79*

Contact scientifique :
fadhel.ben-chaabane@ifpen.fr

IFP Energies nouvelles est un organisme public de recherche, d'innovation et de formation dont la mission est de développer des technologies performantes, économiques, propres et durables dans les domaines de l'énergie, du transport et de l'environnement.



Démasquer l'oxygène*

Thèse de Badaoui Omais

La liquéfaction directe de la biomasse lignocellulosique par pyrolyse rapide, pyrolyse catalytique, conversion hydrothermale, etc. est une voie prometteuse, bien qu'encore au stade du développement, pour la production de biocarburants et de produits biosourcés. Cependant les liquéfiats obtenus sont oxygénés, contrairement aux produits d'origine fossile. Leur caractérisation moléculaire constitue donc un enjeu de première importance pour optimiser les procédés et les systèmes catalytiques innovants qui leur seront appliqués.

La spéciation de l'oxygène dans ces matrices hydrocarbures représente un réel défi analytique, car il s'agit de mélanges complexes, avec une très large diversité de structures chimiques et de polarités. Leur analyse détaillée nécessite une approche multitechnique, impliquant notamment des méthodes chromatographiques en phase gazeuse, sélectives et hautement résolutes.

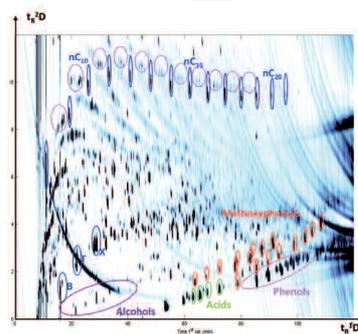
Les travaux de recherche menés ont révélé tout le potentiel de la chromatographie bidimensionnelle en phase gaz

(GC x GC) pour l'analyse détaillée de composés oxygénés (alcools, phénols, acides carboxyliques, cétones, etc.) contenus dans des huiles de pyrolyse de biomasse partiellement désoxygénées, contenant 100 à 200 g/kg d'oxygène. À noter que, dans le cadre de cette thèse, la technique a également été utilisée avec succès pour des liquéfiats de charbon, plus pauvres en oxygène (5 à 10 g/kg).

En conséquence, cette caractérisation par GC x GC a été intégrée dans une approche analytique multitechnique incluant RMN, spectrométrie de masse et spectroscopie UV-Vis.

Ce développement d'outils et de compétences associées en analyse chimique permet de mieux connaître la composition de produits issus de procédés en cours de développement à IFPEN pour la transformation de la biomasse lignocellulosique. ■

Contacts scientifiques :
nadege.charon@ifpen.fr
vincent.souchon@ifpen.fr



Chromatogramme GC x GC-FID d'une huile de pyrolyse partiellement désoxygénée (en axes x et y : temps de rétention en secondes des colonnes Solgelwax et RTX200 respectivement).

* Thèse intitulée : "Spéciation de l'oxygène dans les produits issus de la transformation du charbon et de la biomasse"

B. Omais, J. Crepier, N. Charon, M. Courtiade, A. Quignard, D. Thiébaud, Oxygen speciation in upgraded bio-oils by GCxGC. *Analyst*, 2012, 138, 2258-2268. DOI : 10.1039/c2an35597c

B. Omais, N. Charon, M. Courtiade, J. Ponthus, D. Thiébaud, A novel analytical approach for oxygen speciation in coal-derived liquids. *Fuel*, 2013, 104, 805-812. DOI : 10.1016/j.fuel.2012.04.04.9

Empoisonnement des catalyseurs par le silicium : l'enquête avance !*

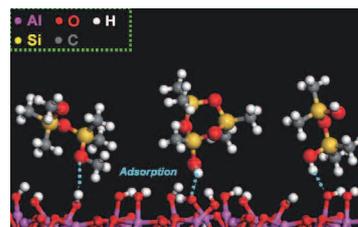
Thèse de Fabien Chainet

L'identification et la quantification (ie. la spéciation) dans les produits pétroliers des espèces susceptibles d'empoisonner les catalyseurs de raffinage est un véritable défi analytique. Parmi ces espèces, figurent les molécules générées par la dégradation des antimousses de type polydiméthylsiloxanes (PDMS). Jusqu'à ce jour, les mécanismes d'empoisonnement étaient mal connus car leur compréhension reposait sur des tests mettant en jeu uniquement des molécules modèles. Les principaux verrous sont la présence du silicium à l'état de traces (ppb à ppm) et dans des matrices complexes susceptibles d'évoluer rapidement.

Un travail innovant a été mené en combinant trois actions inédites dans le domaine de la spéciation : une expérience de dégradation de PDMS en conditions réelles à haute température sur une unité pilote spécifiquement

adaptée, la conservation sous azote liquide des échantillons produits pour éviter leur évolution, et une approche multitechnique basée sur des outils analytiques de pointe (GC/MS, SECICP/MS, FT-ICR/MS, GC-ICP/MS, etc.). Plus d'une centaine de molécules réparties au sein de douze familles chimiques différentes ont ainsi pu être caractérisées. La présence d'espèces siliciées a été démontrée dans toutes les coupes pétrolières. Certaines des molécules, caractérisées pour la première fois à l'état de traces, possèdent des fonctions réactives capables d'interagir très rapidement avec le catalyseur et de conduire éventuellement à sa désactivation.

Ces résultats originaux ouvrent de nouvelles perspectives pour la compréhension des mécanismes d'empoisonnement et pour l'élimination des composés qui en sont responsables. ■



Empoisonnement possible d'un support de catalyseur en Al_2O_3 par adsorption de molécules siliciées réactives.

* Thèse intitulée : "Spéciation du Silicium dans les charges d'hydrotraitement"

F. Chainet, J. Ponthus, C.P. Lienemann, M. Courtiade, O.F.X. Donard. *Anal. Chem.* 2012, 84, 3998.

F. Chainet, L. Le Meur, M. Courtiade, C.P. Lienemann, J. Ponthus, O.F.X. Donard. *Fuel*, 2014, 116, 478.

Contacts scientifiques :
fabien.chainet@ifpen.fr
charles.lienemann@ifpen.fr

Dépolluer les moteurs sans délai*

Thèse de Delphine Bresch-Pietri

Les dispositifs de recirculation des gaz brûlés et les systèmes de post-traitement constituent deux éléments permettant de réduire fortement les émissions polluantes des véhicules à essence.

Ces dispositifs sont toutefois délicats à piloter en temps réel. Premièrement, l'éloignement des capteurs embarqués sur les moteurs de série génère des retards de mesure par rapport aux phénomènes physiques. Deuxièmement, les flux de matière dans les nombreux circuits de canalisations présents sur un moteur subissent des retards de transport. Ces décalages temporels sont en outre incertains et surtout variables. Les difficultés induites par cette variabilité sont connues et répertoriées depuis longtemps, mais avaient jusqu'à présent été négligées ou traitées par des méthodes heuristiques très insuffisantes en pratique. Il est apparu que les techniques de compensation de retards par principe de prédiction pourraient offrir une alternative attrayante.

Dans ce travail sur le contrôle moteur, les deux problèmes ont été résolus grâce à une méthode nouvelle de commande adaptative à paramètres distribués. Celle-ci offre la pièce manquante entre théorie et pratique car elle permet de traiter dans un cadre unifié les solutions ad-hoc développées par des ingénieurs de terrain, tout en proposant une amélioration concrète et implémentable de ces solutions.

Les méthodes proposées, validées par la théorie comme par l'expérience, ont permis un important gain sur les temps de réponse et sur la robustesse du contrôle, sans surcoût ni ajout de complexité. Grâce à d'autres travaux menés conjointement à IFPEN, les systèmes de recirculation de gaz brûlés et les systèmes de post-traitement tendent vers leur plein potentiel d'utilisation. ■

Contact scientifique :
jonathan.chauvin@ifpen.fr



Moteur essence muni d'un circuit de recirculation de gaz brûlés.

* Thèse intitulée : "Commande robuste de systèmes à retard variable. Contributions théoriques et applications au contrôle moteur"

D. Bresch-Pietri, J. Chauvin, and N. Petit, Adaptive control scheme for uncertain time-delay. *Automatica*, 2012, 48, 8.

D. Bresch-Pietri, T. Leroy, J. Chauvin and N. Petit, Practical delay modeling of externally recirculated burned gas fraction for Spark-Ignited engines. *Delay Systems: From Theory to Numerics and Applications. Advances in Delays and Dynamics*, 2014, 1, 359-372.

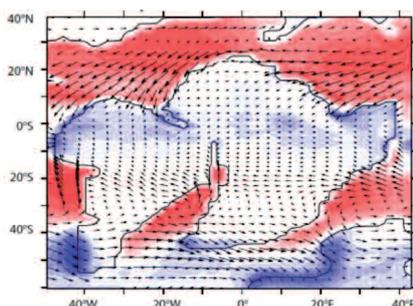
Des zones arides à l'équateur ?*

Thèse d'Anne-Claire Chaboureau

Comprendre la formation des sédiments à l'origine des gisements pétroliers est un enjeu important du point de vue de la découverte et de l'exploitation des ressources pétrolières. Au cours des temps géologiques, un paradoxe suggère l'existence de zones arides étendues à proximité de l'équateur.

Pour analyser cette anomalie géologique et ses conséquences, le travail réalisé a consisté à intégrer le facteur climatique à la compréhension actuelle du mode de remplissage des bassins sédimentaires.

Pour cela, une méthodologie novatrice intégrant des résultats de modélisations climatiques a été élaborée, pour mieux contraindre les modélisations des systèmes sédimentaires. Mise en œuvre sur le cas de l'Atlantique Sud, elle a permis de montrer l'importance cruciale du climat, mais aussi de la tectonique, sur la dynamique des systèmes sédimentaires pendant l'ouverture de ses bassins.



Résultat d'une modélisation climatique.

Ce travail a permis d'intégrer de nouveaux paramètres issus des modélisations climatiques pour mieux contraindre nos logiciels de bassin et d'acquérir une expertise sur une thématique en effervescence dans les mondes académique et industriel : la dynamique des climats anciens de la Terre.

La mise en œuvre de la méthodologie développée est unique en son genre. Son usage pourra s'appliquer à la

caractérisation des facteurs de mise en place des roches-mères, aussi bien sur des périodes traditionnellement considérées comme favorables ou défavorables à la production de matière organique. ■

* Thèse intitulée : "Impact du climat et de la tectonique sur la dynamique des systèmes sédimentaires pendant l'ouverture de l'Atlantique Sud"

A.-C. Chaboureau, Y. Donnadieu, P. Sepulchre, C. Robin, F. Guillocheau, S. Rohais, The Aptian evaporites of the South Atlantic: a climatic paradox? *Climate of the past*, 2012, 8, 1047-1058

A.-C. Chaboureau, F. Guillocheau, C. Robin, S. Rohais, D. Aslanian, M. Moulin, Paleogeography of the Central segment of the South Atlantic opening. *Tectonophysics*, in press, 2012.

Contact scientifique :
sebastien.rohais@ifpen.fr

Des microorganismes bien agités*

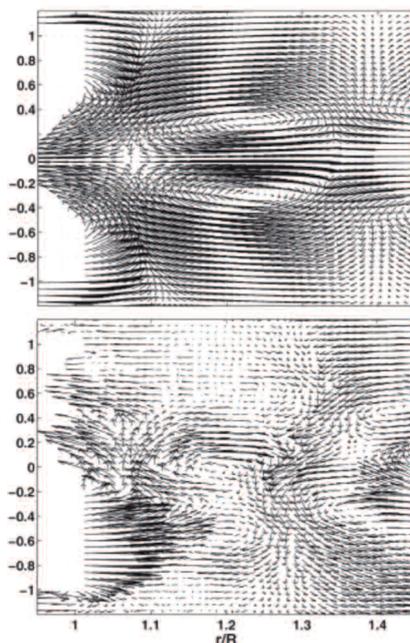
Thèse de Jean-Christophe Gabelle

La production des enzymes par un champignon filamenteux (*T. reesei*) est une étape clé du procédé de production de bioéthanol de 2^e génération.

La croissance du champignon est réalisée dans des fermenteurs de grande taille, dont la conception est problématique en raison de la rhéologie complexe du milieu considéré, laquelle induit une dégradation des performances de transfert d'oxygène et de mélange des fluides.

Ce problème a été appréhendé en étudiant l'effet de la rhéologie sur le fonctionnement du fermenteur, grâce à l'utilisation de fluides modèles, avec des rhéologies représentatives. L'hydrodynamique et le transfert ont été caractérisés à l'échelle locale et globale, en utilisant différentes métrologies spécifiques : mesure par sondes O₂, vélocimétrie par images de particules (PIV), enregistrement par caméra rapide, traitement d'image. Des modèles rhéologiques en ont été déduits.

Ces modèles sont d'ores et déjà utilisés pour définir certains paramètres lors de la conception de fermenteurs industriels. L'étude des cisaillements a de plus montré l'intérêt d'un post-traitement de type POD [décomposition orthogonale aux



Structures cohérentes et turbulentes dans les cuves agitées (méthode PIV-POD).

valeurs propres). En effet, celui-ci permet d'accéder aux différentes échelles de leurs fluctuations qui peuvent impacter la morphologie des microorganismes cultivés dans des cuves agitées.

L'étude qui s'engage à IFPEN sur le comportement de *T. reesei* dans des conditions hydrodynamiques plus proches encore de la réalité industrielle s'appuiera sur la prédiction de ces modèles (approche *scale-down*). ■

* Thèse intitulée : "Analyse locale et globale de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans les fluides à rhéologie complexe caractéristiques des milieux de fermentation"

J.-C. Gabelle, E. Jourdiar, 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.

J.-C. Gabelle, F. Augier, A. Carvalho, E. Rousset, J. Morchain, Effect of Tank Size on kLa and Mixing Time in Aerated Stirred Reactors With Non-Newtonian Fluids. *Can. J. Chem. Eng.*, 2011, 89.

J.-C. Gabelle, J. Morchain, D. Anne-Archard, F. Augier, A. Liné, Experimental Determination of the Shear Rate in a Stirred Tank with a Non-Newtonian Fluid: Carbopol. *AIChE J.*, 2013, 59, 6, 2251-2266.

A. Liné, J.-C. Gabelle, J. Morchain, D. Anne-Archard, F. Augier, On POD analysis of PIV measurements applied to mixing in a stirred vessel with a shear thinning fluid. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2013. DOI : 10.1016/j.cherd.2013.05.2002.

Contact scientifique : frederic.augier@ifpen.fr

Nominations

• **Pascal Barthélémy**, Directeur général adjoint d'IFPEN, a été nommé chef de projet du plan "Chimie verte et Biocarburants" de la Nouvelle France Industrielle (12 septembre 2013).

• **Hélène Olivier-Bourbigou**, de la direction Catalyse et Séparation d'IFPEN, a été élue Présidente de la DIVCAT de la Société chimique de France (28 octobre 2013).

Récompenses

• IFPEN figure pour la 3^e année consécutive parmi les 100 organisations mondiales les plus innovantes selon le classement Top 100 Global Innovators 2013 de Thomson-Reuters.

• Deux projets impliquant IFPEN font partie des lauréats des prix du Predit (7 octobre 2013) : InterMAC (modèle permettant de mieux prédire les flux de chaleur liés à l'interaction flamme-paroi dans les moteurs à allumage commandé) et Hydole (véhicules hybrides électriques rechargeables).

Prochains évènements scientifiques

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – *Advances in innovative experimental, methodology or simulation tools used to create, test, control and analyse systems, materials and molecules (NEXTLAB 2014)* – 2-4 avril 2014, IFPEN Rueil-Malmaison.

• Les Rencontres scientifiques d'IFP Energies nouvelles – *Photocatalysis for Energy (PHOTO4E)* – 15-17 octobre 2014, IFPEN-Lyon.

HDR

• **Ludovic Raynal**, HDR de l'Institut national polytechnique de Toulouse pour ses travaux portant sur les études d'hydrodynamique et de transfert de masse au sein des colonnes garnies via une approche multi-échelle (27 septembre 2013).

• **Alexandra Chaumonnot**, HDR de l'UPMC : "Synthèse et développement de matériaux à base d'oxydes : des catalyseurs industriels existants vers le design de catalyseurs en rupture" (21 octobre 2013).

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Pierre-Henri Bigeard
Comité éditorial : Xavier Longaygue, Laurent Forti, Emmanuelle Hutin
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 59 00 - Fax : +33 1 47 52 70 96 - Science@ifpen.fr

1 et 4, avenue de Bois-Préau - 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

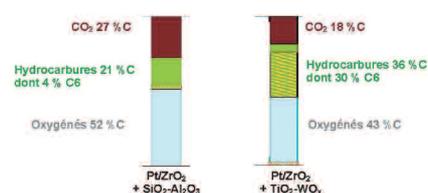
Contact presse : A.-L. de Marignan - Tél. : 01 47 52 62 07 – Contact institutionnel : K. Ragli - Tél. : 01 47 52 58 75

De la biomasse dans son réservoir*

Thèse de Léa Vilcocq

Dans la recherche d'alternatives durables aux énergies fossiles pour la production de carburants, la valorisation de la biomasse lignocellulosique est une voie prometteuse.

Transformer le sorbitol, sucre-alcool du glucose, directement en alcanes légers par catalyse hétérogène en phase aqueuse est une des voies d'intérêt. Toutefois, le système catalytique de référence, à base de platine déposé sur un oxyde, présente un manque de stabilité dans la phase aqueuse ainsi qu'un défaut d'activité de la phase acide silice-alumine. De plus, la réaction engendre une multitude de produits autres que les alcanes recherchés. Des solides à base d'oxyde de titane dopés avec du tungstène se sont avérés stables et actifs lors des tests catalytiques dans les conditions de la réaction. Associés à une phase métallique (platine), ces catalyseurs permettent d'améliorer la sélectivité en alcanes C_5/C_6 .



Distribution des produits issus de la conversion du sorbitol en milieu aqueux sur le système catalytique de référence (à gauche) et le nouveau système développé (à droite).

L'étude détaillée des produits générés et l'utilisation comme réactifs de molécules modèles des intermédiaires de la réaction ont par ailleurs apporté des éléments de compréhension sur les mécanismes mis en jeu.

Ce travail apporte à IFPEN des éléments clés concernant la stabilité et l'activité de catalyseurs hétérogènes bifonctionnels en milieu aqueux. La méthodologie analytique et le test de caractérisation de l'acidité dans l'eau liquide, qui ont été

développés, sont actuellement utilisés dans des projets visant la conversion de biomasse en bioproduits.

La poursuite du travail concerne l'amélioration de la fonction hydrogénante. ■

* Thèse intitulée : "Transformation de polyols en phase aqueuse par catalyse hétérogène bifonctionnelle"

L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, Sorbitol transformation in aqueous medium: influence of metal/acid balance on reaction selectivity. *Catalysis Today*, 2012, 189, 117-122. DOI : 10.1016/j.cattod.2012.03.051.

L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, Study of the stability of Pt/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in aqueous medium: Application for sorbitol transformation. *Catalysis Communications*, 2011, 15, 18-22. DOI : 10.1016/j.catcom.2011.08.002.

Contact scientifique :
amandine.cabiac@ifpen.fr

Dépollution automobile : de l'atome au pot catalytique*

Thèse de Nikola Rankovic

L'impact sanitaire et environnemental des oxydes d'azotes (NO_x), produits principalement lors de la combustion, amène les constructeurs automobiles à équiper les véhicules de pots catalytiques. La catalyse trois voies n'étant pas efficace pour les moteurs fonctionnant en milieu oxydant, le piège à NO_x est alors une technologie prometteuse pour atteindre les seuils d'émissions de la future réglementation.

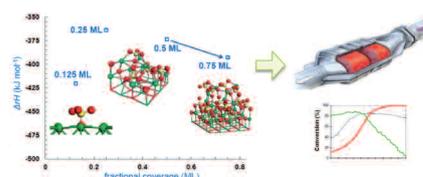
Cependant, la complexité des mécanismes mis en jeu dans cet organe et la compréhension incomplète de son fonctionnement font de sa conception et de son contrôle des problèmes extrêmement ardu.

IFPEN a développé une méthodologie novatrice consistant à transposer l'information chimique obtenue à l'échelle atomique, par des calculs quantiques, dans un simulateur industriel global servant à la conception d'organes de post-traitement.

Le modèle obtenu prend en compte le couplage entre les processus de transfert de matière et la cinétique chimique mise en jeu lors des phases de stockage et de réduction des NO_x en présence d'effluents complexes.

Les prévisions par le modèle de la réorganisation cristalline de la surface du matériau, sous l'effet des adsorbats, sont en bon accord qualitatif avec les mesures spectroscopiques réalisées sur un piège à NO_x commercial. La méthodologie de globalisation de l'information chimique, sans équivalent au monde, est prometteuse pour l'optimisation de catalyseurs industriels et pour la maîtrise du comportement d'un piège à NO_x.

La meilleure description de l'empoisonnement des catalyseurs pourrait aussi permettre la réduction des quantités de métaux précieux dans les organes de post-traitement. ■



Aperçu de la méthode de globalisation de l'information chimique.

* Thèse intitulée : "Modélisation multi-échelle en catalyse environnementale : application au piège à NO_x"

N. Rankovic, C. Chizallet, A. Nicolle, P. Da Costa, *Chemistry - A European Journal*, 2012, 18(34), 10511-10514. DOI : 10.1002/chem.201103950.

N. Rankovic, A. Nicolle, D. Berthout, P. Da Costa, *Topics in Catalysis*, 2013, 56(1-8), 140-144. DOI : 10.1007/s11244-013-9943-2.

Contacts scientifiques :
andre.nicolle@ifpen.fr
celine.chizallet@ifpen.fr

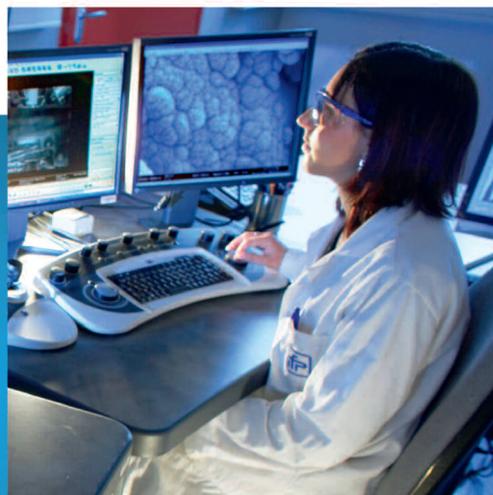
Pour 2014, IFPEN propose

IFP Energies nouvelles (IFPEN) est un organisme public de recherche et d'innovation spécialisé dans les domaines de l'énergie, des transports et de l'environnement. De la recherche à l'industrie, l'innovation technologique est au cœur de son action.

- Un lien étroit avec l'industrie, des moyens expérimentaux de pointe
- Une expertise reconnue à l'international
- Une politique dynamique de publications et de propriété intellectuelle

40 postes de thèses, couvrant différentes disciplines scientifiques

CHIMIE, BIOTECHNOLOGIES, MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES, ÉCONOMIE, SCIENCES DE LA TERRE, SCIENCES DE L'INGÉNIEUR



Les sujets 2014 seront disponibles à partir du 1^{er} février 2014 sur le site d'IFP School

<http://theses.ifpen.fr>



@IFPENinnovation
www.ifpennergiesnouvelles.fr/formation
Contact : theses@ifpen.fr

