



Science@ifpen

N° 11 - Novembre 2012

Numéro spécial thèses

	Sujet de thèse	Contact scientifique à IFPEN
Ibrahim Abada <i>Lauréat du prix Yves Chauvin 2012</i>	Modélisation des marchés du gaz naturel en Europe en concurrence oligopolistique, le modèle GaMMES et quelques applications. Brève : <i>IFPEN fait ses GaMMES pour l'industrie gazière</i>	olivier.massol@ifpen.fr
Mickaël Barbier	Hétérogénéités multi-échelles sédimento-diagénétiques et structurales de la formation carbonatée Madison (mississippien, Wyoming, USA) : implications réservoirs. Brève : <i>Mieux connaître les réservoirs carbonatés</i>	youri.hamon@ifpen.fr
Joëlle Eyssautier	Caractérisation et modélisation des asphaltènes en conditions réactionnelles d'hydrotraitement. Brève : <i>Comment les asphaltènes passent l'agrégation</i>	loic.barre@ifpen.fr
Marie Savonnet <i>Lauréate du prix Yves Chauvin 2012</i>	Synthèse de nouveaux matériaux de type MOFs à propriétés acido-basiques et évaluation en catalyse. Brève : <i>Prise de fonctions des MOFs</i>	nicolas.bats@ifpen.fr
Thomas Portnoy	Analyse du transcriptome de <i>Trichoderma reesei</i> pour l'amélioration de la production de cellulases. Brève : <i>Trichoderma reesei : un champignon qui n'est pas sans gènes</i>	antoine.margeot@ifpen.fr
Alexandru Botan	Modélisation des processus de transport de matière dans les milieux poreux à faible perméabilité : approche par dynamique moléculaire. Brève : <i>Modélisation moléculaire d'argile en contact avec un réservoir de CO₂</i>	benoit.noetinger@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.





Science@ifpen

N° 11 - Novembre 2012



Une thèse est l'aboutissement d'un long parcours d'études et une base solide pour débuter une carrière dans le monde de la

recherche académique ou industrielle. IFP Energies nouvelles (IFPEN) accueille chaque année une quarantaine de doctorants dans tous ses secteurs de recherche. Les docteurs, formés à la démarche scientifique, familiers avec l'état de l'art le plus avancé du domaine de thèse, conscients des exigences de la recherche appliquée et disposant d'une culture générale dans le domaine des énergies, intègrent facilement le marché du travail.

Chaque année, le Conseil scientifique d'IFPEN décerne le prix Yves Chauvin à la meilleure thèse soutenue. Cette année, le prix a été attribué ex aequo à Ibrahim Abada pour ses travaux sur les marchés de gaz naturel en Europe et à Marie Savonnet pour ses travaux sur la synthèse de nouveaux catalyseurs à base de MOFs. Le Conseil scientifique a salué la qualité exceptionnelle de leurs travaux, leur contribution scientifique majeure et leurs impacts industriels potentiels très forts. Découvrez les 6 dossiers finalistes sélectionnés parmi les 14 dossiers candidats.

Bonne lecture,

Andreas Ehinger,
Directeur de la Formation doctorale

IFPEN fait ses GAMMES pour l'industrie gazière

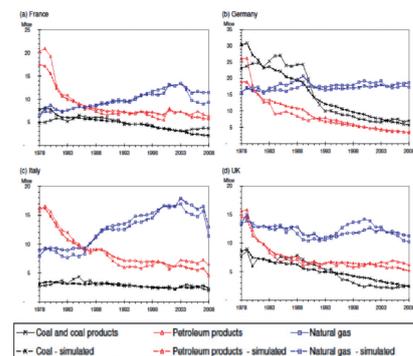
Thèse de Ibrahim Abada, lauréat du prix Yves Chauvin 2012

Les spécificités du secteur gazier européen soulèvent de réels défis en matière de modélisation prospective. À la fois extractive et de réseau, cette industrie voit sa modélisation complexifiée par la présence de 3 phénomènes concomitants :

- la dynamique des substitutions inter-énergétiques qui affecte substantiellement la demande gazière à long terme, mais pas à court terme ;
- les comportements oligopolistiques des acteurs opérant aux différents maillons de la chaîne de valeur (amont, négoce) ;
- la coexistence de plusieurs modes d'intermédiation entre les différents maillons de cette chaîne (contrats de long terme, marchés de court terme).

Dans le cadre de travaux de thèse opérés en partenariat avec EDF R&D et en collaboration avec l'université du Maryland, une représentation originale de la demande gazière issue de la dynamique des systèmes a pu être proposée. Cette approche permet de déterminer des fonctions de demande adaptées au contexte gazier. Du côté de l'offre, une représentation novatrice des équilibres oligopolistiques, basée sur des équilibres de Nash-Cournot généralisés, permet d'expliquer la coexistence de contrats de long terme et de marchés de court terme.

La conjonction de ces travaux a donné naissance au modèle GaMMES, qui ouvre de nouvelles perspectives pour la compréhension des comportements stratégiques observés dans cette industrie. ■



Comparaison des consommations industrielles historiques et simulées en France, en Allemagne, en Italie et au Royaume-Uni.

I. Abada, O. Massol, Security of supply in the European Gas Market. A model-based analysis, *Energy Policy*, 2011, 39 (7), 4077-4088. DOI : 10.1016/j.enpol.2011.03.043

I. Abada, S. Gabriel, V. Briat, O. Massol, A Generalized Nash-Cournot Model for the Northwestern European Natural Gas Markets with a Fuel Substitution Demand Function: The GaMMES Model, *Networks and Spatial Economics*, 2012. DOI : 10.1007/s11067-012-9171-5

Contact scientifique :
olivier.massol@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.

Mieux connaître les réservoirs carbonatés

Thèse de Mickaël Barbier

La caractérisation et la modélisation des réservoirs carbonatés constituent l'une des cibles principales de l'industrie pétrolière, mais ces réservoirs ont des propriétés pétrophysiques difficiles à prédire. En effet, aux hétérogénéités intrinsèques des systèmes carbonatés s'ajoutent des hétérogénéités associées à l'histoire géologique subie par le sédiment (diagenèse, fracturation).

À ce jour, la méconnaissance des facteurs de contrôle qui régissent les propriétés pétrophysiques et la distribution de la fracturation dans ces réservoirs carbonatés fracturés est un verrou majeur.

Dans le cadre de cette thèse, en se basant sur une caractérisation fine des faciès sédimentaires, de la diagenèse et de la fracturation, les facteurs de contrôle sur la distribution et les paramètres de la

fracturation ont été identifiés et intégrés dans la simulation stochastique couplée "faciès et diagenèse". Le cas d'étude a été la formation carbonatée Madison (Wyoming, États-Unis). Ces travaux ont permis de mettre en évidence, d'une part, un contrôle direct de la dynamique sédimentaire et de la diagenèse précoce sur le découpage mécanique, et d'autre part, un contrôle des intensités de fractures par le style structural.

Ces résultats vont servir de référence pour la construction de cas spécifiques dédiés aux réservoirs carbonatés fracturés pour les logiciels CobraFlow™ et FracaFlow™ développés par IFPEN. ■



Vue aérienne de l'un des réservoirs étudiés.

M. Barbier, Y. Hamon, B. Doligez, J.-P. Callot, M. Floquet, J.-M. Daniel, Stochastic joint simulation of facies and diagenesis: a case study on early diagenesis of the Madison Formation (Wyoming, USA), *OGST*, 2012, 67, 123-145.

M. Barbier, Y. Hamon, J.-P. Callot, M. Floquet, J.-M. Daniel, Sedimentary and diagenetic controls on the multiscale fracturing pattern of a carbonate reservoir: The Madison Formation (Sheep Mountain, Wyoming, USA), *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 29, 50-67.

Contact scientifique :
youri.hamon@ifpen.fr

Comment les asphaltènes passent l'agrégation

Thèse de Joëlle Eyssautier

La demande croissante en carburants et la raréfaction de l'offre en pétroles bruts légers nécessitent de maîtriser les procédés d'hydroconversion des charges lourdes. Celles-ci se caractérisent par des concentrations élevées en espèces aromatiques fonctionnalisées et à haut point d'ébullition : les asphaltènes.

En solution, ces derniers s'agrègent selon des mécanismes mal compris. Cette agrégation dans les charges lourdes, en conditions réactionnelles, reste peu décrite du fait de la complexité des produits et des paramètres opératoires. Or, ce phénomène semble limiter la diffusion de ces espèces dans le réseau nanoporeux des catalyseurs, et par conséquent leur conversion.

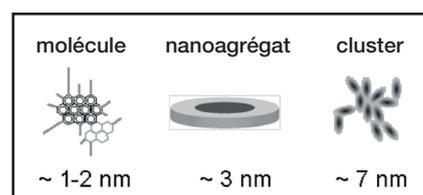
Les travaux de cette thèse ont porté dans un premier temps sur les propriétés d'auto-association des asphaltènes dans des solvants simples. Pour ce faire, des sondes de diffusion de rayonnement, à la fois statiques et dynamiques, ont été

utilisées. Cette approche a permis de modéliser le phénomène : les asphaltènes forment des agrégats permanents⁽¹⁾ s'organisant de façon hiérarchisée (Figure). Les molécules présentant des structures aromatiques polycondensées et des chaînes alkyles périphériques s'empilent pour former des nanoagrégats en forme de disque⁽²⁾. Ces derniers s'associent ensuite à plus grande échelle en clusters lâches, qui permettent d'expliquer les fortes viscosités des bruts asphalténiques⁽³⁾.

Dans un second temps, cette description a été étendue aux conditions de température proches de celles des procédés d'hydrotraitement. On observe alors que les clusters se dissocient mais que les nanoagrégats persistent jusqu'à 300° C⁽⁴⁾.

Ces résultats permettront, d'une part, de mieux concevoir les catalyseurs, et d'autre part, d'aborder le comportement interfacial des asphaltènes, déterminant pour

l'adsorption, la mouillabilité ou encore la stabilité d'émulsions pétrolières. ■



Organisation hiérarchisée de molécules d'asphaltène.

(1) J. Eyssautier, D. Frot, L. Barré, *Langmuir*, 2012, 28, 11997-12004. DOI : 10.1021/la301707h

(2) J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, L. Barré, *J. Phys. Chem. B.*, 2011, 115, 6827-6837. DOI : 10.1021/jp111468d

(3) J. Eyssautier, I. Hénaut, P. Levitz, D. Espinat, L. Barré, *Energy & Fuels*, 2012, 26, 2696-2704. DOI : 10.1021/ef201412

(4) J. Eyssautier, D. Espinat, J. Gummel, P. Levitz, M. Becerra, J. Shaw, L. Barré, *Energy & Fuels*, 2012, 26, 2680-2687. DOI : 10.1021/ef201411r

Contact scientifique :
loic.barre@ifpen.fr

Prise de fonctions des MOFs

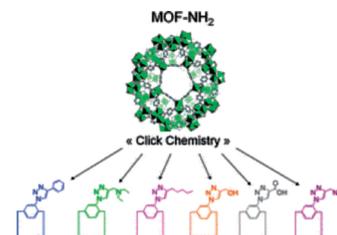
Thèse de Marie Savonnet, lauréate du prix Yves Chauvin 2012

Les MOFs (*Metal Organic Frameworks*) sont des matériaux hybrides alliant des centres métalliques à des ligands organiques. Cette nouvelle classe de solides poreux, souvent comparée aux zéolithes, est très versatile : les propriétés physico-chimiques des MOFs peuvent être réglées à façon, en fonction du choix des "nœuds" (le métal) et des "linkers" (les ligands organiques). Ainsi, il est possible d'obtenir des matériaux de très hautes surface et porosité, ou encore des matériaux possédant des fonctions chimiques particulières en surface.

Cette thèse porte sur le design de MOFs fonctionnalisés. Grâce au développement d'une méthode originale de fonctionnalisation (*par Click Chemistry*) et à la grande versatilité des MOFs, on identifie de nouvelles perspectives pour la conception de catalyseurs hétérogènes avec un contrôle des propriétés structu-

rales (porosité, surface, stabilité thermique) et chimiques (acidité, basicité, polarité). Cette méthode, généralisable pour tous les MOFs porteurs d'une fonction $-NH_2$, consiste à coupler une fonction azide à une fonction alcyne et autorise la fonctionnalisation de nombreux MOFs par une large variété d'espèces organiques. Le principe de la méthode ainsi que la diversité des matériaux obtenus sont illustrés sur la figure. Ces nouveaux systèmes ont fait l'objet d'une première évaluation dans le domaine de la catalyse de transestérification. Il en ressort que l'utilisation des MOFs fonctionnalisés via l'accès à des solides porteurs de fonctions spécifiques pourrait permettre le développement de nouveaux catalyseurs, pour des réactions de chimie fine comme la catalyse énantiosélective, ou encore des applications émergentes comme la photocatalyse.

Ce travail de thèse s'est traduit par le dépôt de 8 brevets et de nombreuses publications et communications nationales et internationales. ■



Stratégie pour la fonctionnalisation de MOFs par la réaction de Click Chemistry.

M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (13), 4518.

M. Savonnet, E. Kockrick, A. Camarata, D. Bazer-Bachi, N. Bats, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *New J. Chem.*, 2011, 35, 1892.

Contact scientifique :
nicolas.bats@ifpen.fr

Trichoderma reesei : un champignon qui n'est pas sans gènes

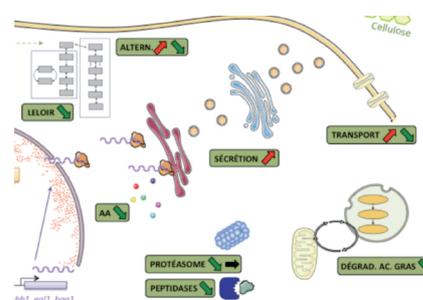
Thèse de Thomas Portnoy

La production de bioéthanol de 2^e génération repose sur l'action d'enzymes, issues du champignon filamenteux *Trichoderma reesei*. Les enzymes sont obtenues par la culture en fermenteur de ce champignon. Cette culture est encore très coûteuse et l'une des voies explorées pour diminuer ce coût est d'améliorer les performances des souches de *T. reesei* par ingénierie génétique.

Le défi est d'identifier, parmi les milliers de gènes de cet organisme, ceux qu'il faudra modifier pour améliorer la souche. Pour cela, il faut s'appuyer sur les techniques de la génomique, qui permettent de collecter l'ensemble des informations cellulaires à un instant donné, c'est-à-dire le "transcriptome", qui est l'expression de tous les gènes. La démarche consiste à disposer d'abord d'une vue globale du fonctionnement du micro-organisme, puis d'opérer un choix des gènes pertinents à modifier.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont porté sur l'identification du rôle de certains gènes régulateurs de *T. reesei* dans la production de cellulases. Ils ont notamment consisté à étudier, à l'aide de puces à ADN, l'impact des conditions de culture sur l'expression des quelque 9 000 gènes du champignon.

Il est apparu que les conditions de culture faisaient varier l'expression d'au moins 600 gènes, qui sont donc impliqués dans le processus de production des enzymes. L'avantage de cette approche globale est d'avoir pu identifier certains gènes qui n'étaient pas connus pour être impliqués dans la production de cellulases. Plusieurs de ces gènes pourraient avoir un impact sur les performances des souches et les plus prometteurs d'entre eux font actuellement l'objet d'une étude plus poussée à des fins d'application industrielle. ■



Principales catégories de gènes mises en jeu lors de la production de cellulases.

T. Portnoy, A. Margeot, R. Linke, L. Atanasova, E. Fekete, et al., *BMC Genomics*, 2011.
DOI : 10.1186/1471-2164-12-269

T. Portnoy, A. Margeot, V. Seidl-Seiboth, S. Le Crom, F. Ben Chaabane, et al., *Eukaryot Cell*, 2011.
DOI : 10.1128/EC.00208-10

Contact scientifique :
antoine.margeot@ifpen.fr

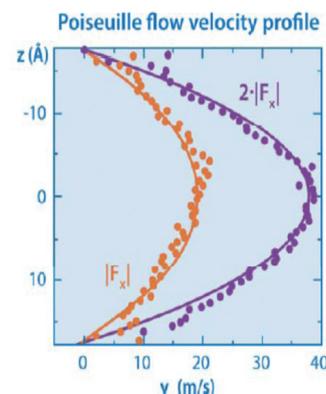
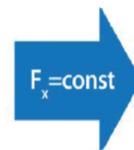
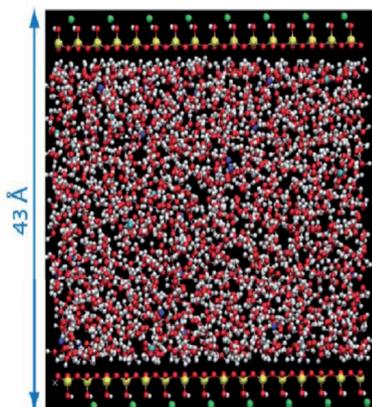
Modélisation moléculaire d'argile en contact avec un réservoir de CO₂

Thèse d'Alexandru Botan

Dans les projets de stockage géologique du CO₂, la tenue des couvertures argileuses des réservoirs est une problématique de premier ordre. La compréhension de cette étanchéité exige une description fine des processus de transport dans des milieux dont les pores ont des dimensions comparables à quelques tailles moléculaires. Les effets d'interface liquide/solide pouvant dominer, on peut s'attendre à l'émergence de comportements originaux. Ainsi, pour des solides chargés en surface (argiles), on observe des effets de gonflement entraînant des couplages hydromécaniques qui peuvent conduire à des phénomènes macroscopiques.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont eu pour objectif d'isoler les effets moléculaires non triviaux dans les milieux nanoporeux, naturels ou non, de les quantifier et d'en estimer l'impact sur la description continue à grande échelle. En recourant à la dynamique moléculaire, l'accent a été mis sur la modélisation de systèmes Saumure/CO₂/Argile, à l'équilibre thermodynamique puis sous écoulement forcé dans un "pore" de taille variable (Figure).

Les états d'équilibre ont été quantifiés et comparés aux données mesurées, à l'aide de codes de simulation Monte-Carlo Saumure/CO₂/Argile. Ces simulations ont montré que, dans les nanopores interfoliaires, le contact avec un réservoir



Dynamique moléculaire hors d'équilibre saumure+CO₂ dans un pore d'argile. En appliquant une force constante sur les molécules, on retrouve un écoulement de Poiseuille dont on peut déduire la viscosité du fluide.

de CO₂ ne provoquait ni gonflement, ni retrait supplémentaire. De plus, il semble que la montmorillonite puisse adsorber le CO₂ dans les pores interfoliaires, phénomène en cours de confirmation expérimentale.

Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques du mélange H₂O/CO₂ dans les mésopores de l'argile, de même que le mouvement du liquide au sein des nanopores de taille supérieure à 4 nm, ont fait l'objet d'essais. Il apparaît que ce mouvement peut être décrit par l'équation de Navier-Stokes, à condition d'y adjoindre une condition de glissement du fluide aux surfaces, sans laquelle on introduit une grande erreur dans sa description. Cette observation ouvre la voie aux outils de changement d'échelle

qui permettront de paramétrer les descriptions continues traditionnelles. ■

A. Botan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, B. Noetinger, Carbon Dioxide in Montmorillonite Clay Hydrates: Thermodynamics, Structure, and Transport from Molecular Simulation, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (35), 14962-14969. DOI : 10.1021/jp1043305

A. Botan, B. Rotenberg, V. Marry, P. Turq, B. Noetinger, Hydrodynamics in clay nanopores, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 16109-16115. DOI : 10.1021/jp204772c

S. Tazi, A. Botan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq, B. Rotenberg, Diffusion and viscosity of water from molecular simulations: comparing methods and force fields, *J. Phys. Condens. Matter*, 24, 284117.

Contact scientifique : benoit.noetinger@ifpen.fr

Distinctions

• **Antoine Fécant** a reçu le prix du jeune chercheur 2012 de la ville de Lyon, catégorie "Sciences et Ingénierie du Développement durable" (28 septembre).

• **Manel Fourati**, doctorante, a reçu le prix du meilleur poster en session d'ouverture du 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering qui s'est tenu à Maastricht (Pays-Bas) du 2 au 5 septembre derniers.

• **Frank Bourdelle**, doctorant, a reçu le prix de thèse de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie au cours du workshop Serpentine days 2012 qui s'est tenu du 2 au 6 septembre derniers.

Directeur de la publication : Marco De Michelis
Rédacteur en chef : Sophie Jullian
Comité éditorial : Xavier Montagne, 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

Science@ifpen Numéro 11 • Novembre 2012

www.ifpenergiesnouvelles.fr

