



**COmité de DEveloppement du
GEnie des Procédés en Rhône-Alpes Auvergne**
Siège : Institut Pascal, Axe Gepeb Batiment Polytech
2 avenue Blaise Pascal, 63170 Aubière
Tél : 33 (0)4 73 40 53 18
Fax : 33 (0)4 73 40 18 29
E-mail : asso.codegepra@sigma-clermont.fr

Association régie par la loi de 1901

**Journée scientifique du
CODEGEPRa - SFGP Sud-Est**

**Le Génie des Procédés en Auvergne-Rhône-Alpes
et en Provence-Alpes-Côte d'Azur
et le monde de demain**

Jeudi 25 Novembre 2021

LEPMI-CEA

Avant-Propos / Remerciements

Chers adhérents, chers participants.

2021, année 1. Après une édition particulière de la journée scientifique 2020, que nous avons tout de même tenue à organiser et ce en distanciel à cause du contexte sanitaire, nous revenons à nos bonnes habitudes : une journée scientifique en présentiel ! Cette année, c'est le site grenoblois qui est en charge de nous accueillir dans les locaux de Phelma. Les deux conférences plénières aborderont des thèmes d'actualité en lien avec les activités du site grenoblois comme la « décarbonation de l'industrie, quel rôle pour l'hydrogène ? » animé par M. Laurent SIEYE (UGITECH) et l'apport du génie des procédés en microélectronique par M. Stéphane HUBAC (STMicronics).

Nous avons choisi d'ajouter un thème « le génie des procédés et le monde de demain » pour un double sens. Le premier afin de plus replacer notre discipline face à son champ des possibles car quelle discipline pourrait mieux que le génie des procédés donner les clés pour affronter un monde en pleine (r)évolutions énergétique et climatique. Le second sens s'adresse surtout à notre cible de la journée les jeunes chercheurs doctorants ou post doctorants, car c'est à eux qu'incombe et incombera le monde de demain.

Elément traditionnel de notre association et de sa journée scientifique, le prix de thèse 2021 (pour une thèse soutenue en 2020) sera remis à Caroline SUPPLIS pour son travail intitulé « modélisation et étude expérimentale de la production d'hydrogène solaire en photoréacteur » et réalisé à l'Institut Pascal de l'Université Clermont Auvergne.

Cette édition 2021 restera aussi dans les mémoires pour le nombre de participants (environ 70) les nombreuses contributions issues du travail des non permanents (34). Ils auront l'occasion de défendre leurs travaux au cours de "short communications" orales mais aussi devant leurs posters et d'essayer de gagner les deux prix de la journée.

Merci à tous pour votre participation active à cette journée et de contribuer ainsi à la vie de notre association.

Fabrice GROS
Président du CODEGEPRA

Table des matières

Avant-Propos / Remerciements	1
Programme prévisionnel	4
Conférences plénières.....	5
Décarbonation de l'industrie, quel rôle pour l'hydrogène ? Un exemple local UGITECH.	5
Industrial Engineering, Advanced Process Control and Quality Management System : Semiconductor industry challenge to reach an expected « ecology of making-sens”	6
Prix de thèse CODEGEPRA 2021	7
Modélisation et étude expérimentale de la production d’hydrogène solaire en photoréacteur	7
Communications des non permanents	8
P1 – Production d’hydrogène en photoréacteur : étude expérimentale et modélisation.....	9
P2 - A 3D PRINTED device coupled with a tandem solar cell for high-efficiency hydrogen production	10
P3 - Développement, caractérisation et optimisation des propriétés barrière de polymères biosourcés et biodégradables pour le packaging.....	11
P4 - Calcul ultrarapide du transfert de chaleur dans un milieu granulaire	12
P5 – Réacteur à lit dynamique - Intensification des transferts gaz-liquide Application : hydratation du CO ₂ . 13	
P6 - Optimisation rationnelle de compositions d’alliages à N éléments par métallurgie combinatoire couplée à des modèles de Machine Learning.....	14
P7 - Modèle Dynamique de ressuage statique d’huile pour graisses lubrifiantes	15
P8 - Modélisation dynamique du transport et de l'adsorption des espèces métalliques dans les solides mésoporeux : Application à la catalyse hétérogène et à la décontamination de l'eau	16
P9 - Suivi de cristallisation en ligne par Spectroscopie Résolue Spatialement (SRS)	17
P10 - Investigation of Liquid Water Heterogeneities in Large Area PEM Fuel Cells using a Two-Phase Flow Multiphysics Model	18
P11 - NiOx-Decorated GaP Nanowires for Solar Fuels Production.....	19
P12 Intensification du transfert thermique pariétal par les ultrasons : mise en évidence d’une relation étroite avec la couche limite thermique	20
P13 - Modélisation continue d'un écoulement de particules: couplage CFD/IA.....	21
P14 - Dynamique de restructuration d’agglomérats soumis à un cisaillement.....	22
P15 - Caractérisation physique multi-échelle des systèmes floculés pour un traitement de l’eau éco-efficent	23
P16 - La fraction fine des mâchefers d’incinération d’ordures ménagères ; une ressource secondaire de cuivre et de zinc ?.....	24
P17 - Stratégies d’utilisation de Bio hydrogène dans les PEMFC	25
P18 - Récupération des métaux depuis les eaux usées domestiques	26
P19 - Modélisation de la torréfaction de biomasse dans un four à soles multiples : Présentation de la méthodologie et du protocole expérimental envisagés	27
P20 - Synthèse de microcapsules en polyurée parfaitement monodisperses avec une taille et une épaisseur contrôlables par un procédé microfluidique.....	28
P21 - Étude diagnostique d’une pile PEM aux performances dégradées.....	29
P22 - Etude de la valorisation catalytique d’hémicelluloses en polyols dans un réacteur continu multifonctionnel et innovant	30
P23 - Mouillabilité des surfaces de verre de silice texturées	31
P24 - Étude expérimentale et modélisation de la production d’hydrogène solaire en cellule photoélectrochimique.....	32
P25 - Transformation des espèces azotées dans l'hydrotraitement des DSV	33

P26 - Caractérisation et réduction du relâchement des polluants inorganiques gazeux soufrés et chlorés lors de la gazéification de biomasse et déchets.....	34
P27 - Optimisation d'un procédé de synthèse d'hydrocarbures liquides à partir d'un syngaz ex-biomasse et d'une source d'hydrogène renouvelable	35
P28 - Effet du malaxage, de la température et du temps de cuisson sur la dureté de morceaux de viande bovine de second choix.....	36
P29 - Déformation et rupture de bulles sous cisaillement en milieu newtonien : impact de la concentration de caséinate de sodium.....	37
P30 - Gestion des polluants et sels en gazéification en eau supercritique	38
P31 - Surveillance et contrôle de l'apparition de plis lors d'un procédé de fonctionnalisation de surface : exemple du couchage en papeterie	39
P 32 - Conception d'un procédé de séparation/recyclage magnétique de particules catalytiques en présence de gaz-liquide-solide	40
P33 - L'eau usée, une ressource : caractérisation des mécanismes entre la matière organique et les biopolymères dans les procédés de valorisation des ressources des eaux usées.....	41
P34 - Rétention liquide et efficacité du transfert de matière de mousses d'aluminium dans une colonne de distillation réactive.....	42

Programme prévisionnel

8h30 : Accueil à Phelma

9h30 : 1^{ère} conférence plénière animée par Laurent Sieye (UGITECH) sur ***la décarbonatation de l'industrie, quel rôle pour l'hydrogène. Un exemple local UGITECH***

10h00 : Communications orales des non permanents (1^{ère} session)

10h45 - 11h15 : Pause café-poster

11h15 : Communications orales des non permanents (2^e session)

12h30 : Buffet et séance poster

14h00 : 2^e conférence plénière animée par Stéphane Hubac (STMicroelectronic) sur ***le génie des Procédés au service de la microélectronique***

14h30 : Communications orales des non permanents (3^e session)

15h15 : Remise du prix de thèse 2021 à Caroline Supplis de l'Institut Pascal pour son travail sur les « ***Modélisation et étude expérimentale de la production d'hydrogène solaire en photoréacteur*** ».

15h45 – 16h00 : Pause café-poster

16h00 : Assemblée Générale du CODEGEPRA

16h30 : Remise des prix poster/communication orale

16h45 : Fin de la journée

Conférences plénières

Décarbonation de l'industrie, quel rôle pour l'hydrogène ? Un exemple local UGITECH.

SIEYE Laurent

UGITECH, avenue Paul Girod, 73403 Ugine

La décarbonation de l'industrie est considérée actuellement comme une opportunité pour accroître les performances industrielles et gagner en neutralité carbone.

Ainsi dans le cadre de cette intervention, après une courte présentation de la société UGITECH et de la thématique hydrogène, notre démarche visant à décarboner notre activité sera illustrée à travers une action en cours d'étude dans le cadre de la substitution du gaz naturel par de l'hydrogène décarboné dans nos fours industriels : la mise en œuvre d'un petit four pilote permettant de simuler le réchauffage à 1250°C de nos semi-produits avant laminage à l'aide d'un brûleur hydrogène.

L'objectif est d'évaluer l'impact de la combustion hydrogène sur la qualité de nos produits (nuances d'acier inoxydable) et de nos réfractaires, de valider le mix optimum H₂/GN, de tester l'oxy-combustion et enfin de sélectionner la technologie des brûleurs qui équiperont nos fours en essayant de minimiser les émissions de NOx.

Industrial Engineering, Advanced Process Control and Quality Management System : Semiconductor industry challenge to reach an expected « ecology of making-sens”

HUBAC Stéphane STMicroelectronics, 850 Rue Jean Monnet 38926 Crolles

Industrial Engineering, Advanced Process Control and Quality Management System in Semiconductor industry are strongly linked to knowledge management (KM), defined as the process of capturing, distributing, and effectively using knowledge[1], and as a process that is utilized by individuals and organizations in either a conscious or unconscious way.

Organizations have already invented and implemented multiple forms of knowledge management structures and tools including IA (Artificial Intelligence) inside industrial engineering, methods, marketing, or research laboratories departments. If it was possible to manage the knowledge in the past, then why knowledge management is today coming back as an important research scope for many industries when big data world, advanced algorithms and unsurpassed computer power are available? This question seems to be a paradox. Indeed, in their daily life individuals seems to act by mobilization of available knowledge; on top of that producing knowledge seems to be the aim of every scientific activity; and finally, the nature, the validity, or the knowledge production conditions, are analyzed by deep epistemological studies². Nevertheless, a new knowledge management crisis is rising in today's industries and associated production lines, like semiconductor industry (SI), when they are challenged by short product life cycle, technological (4.0), human (4.h) a Natural constraint in parallel with the continuous development of new products and technologies. In addition, increasing product demand diversity and volume that often result in high-mix low-volume production turn manufacturing and process development into a highly complex production environment. Success in such a competitive environment requires not only sustainable capacities but also their efficient utilization rate which may be ensured dynamically through appropriate, optimized, and sustainable QMS (Quality Management System) strategies. Example can be founded in many organizations and department types, highlighting the fact that all operational actors (e.g.: individuals, Operators, Technicians, Engineer's, administrative, ...) or groups (R&D, production, process, equipment, human resources (HR), suppliers, customers, purchasing, finance,...), are not able anymore to share they competency in a coherent and efficient way. Sharing competency, and by consequence manage knowledge, in such Industrial Engineering dynamic context becomes a real nightmare and a major challenge to reach an expected « ecology of making-sens”.

This presentation highlights QMS & Knowledge Management operational challenges in 4.x (.0 – Technological & .h -Human) SI industrial process development context where Human-Tool interfaces & IA has already started to be implemented. Based on operational uses cases, it is shown how a methodology called C-K FMEA^{3,4,5} complementary to Lean and Design Thinking methods, allows to move from “problem solving” to “expandable rationality”⁶ and, by this way, sustain QMS to reach ISO-IATF⁷ norms operational targets in such dynamic industrial & R&D environment.

References

- [1] Davenport, Thomas H. (1994), Harvard Business Review, March-April, 72 (2)pp. 119-131.
- [2] Knowledge management for innovation. Literature review. ANRT Convention, March 2000, Ecole des mines de Paris.
- [3] C-K Theory - A.Hatchuel, B.Weil. P.Le Masson Mines Paris tech
- [4] B.Cabanes, S.Hubac; P.Le Masson; B.Weil; JOM (Journal Of Management) Feb. 2021
- [5] S.Hubac, PA Pontoizeau, Intégrer la non-neutralité axiologique dans les processus de gestion de la qualité pour soutenir une conception efficiente incluant une écologie du faire-sens - Revue Francaise de Gestion Industrielle (RFGI) Submitted Nov 2021.
- [6] B.Cabanes, S.Hubac; P.Le Masson; B.Weil. International_Design_Conference 2016.
- [7] Norme ISO 9001 : 2015 & ISO- IATF 16949 Norms

Prix de thèse CODEGEPRA 2021

Modélisation et étude expérimentale de la production d'hydrogène solaire en photoréacteur

SUPPLIS Caroline

Docteur de l'Université Clermont Auvergne

Dans le cadre de la transition énergétique, la conversion de l'énergie solaire en carburants adaptés à la mobilité, semble être une solution prometteuse. L'un des premiers accessibles est sans nul doute l'hydrogène qui peut être obtenu par photodissociation de la molécule d'eau sous l'effet d'un rayonnement absorbé par un système photocatalytique. Ce mécanisme est connu sous le nom de photosynthèse artificielle. Le défi à relever est de taille car il faut trouver des systèmes chimiques efficaces et peu coûteux mais aussi concevoir, développer puis optimiser les procédés photoréactifs mettant en œuvre ces réactions, à terme à grande échelle. Ce dernier objectif ne peut être atteint dans un temps raisonnable que si l'on dispose de modèles prédictifs et génériques qui intègrent les phénomènes physiques décrivant les échelles sous-jacentes ayant un impact sur les observables du procédé.

Ce travail s'intéresse à la modélisation d'un photoréacteur limité et contrôlé par le transfert de rayonnement mettant en œuvre des systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène solaire ainsi qu'à sa validation expérimentale. Le modèle commence par la détermination des propriétés optiques et radiatives du système photocatalytique étudié ce qui relève de l'électromagnétisme. Puis, la résolution de l'Équation du Transfert Radiatif, avec diffusion élastique ou inélastique selon le cas pratique, permet d'accéder à la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement au sein du photoréacteur. Enfin, la formulation d'une loi de couplage thermocinétique et une moyenne à l'échelle du réacteur permettent de déterminer les observables qui sont la vitesse volumétrique moyenne de production d'hydrogène et l'efficacité énergétique. Un banc optique de précision muni d'une sphère d'intégration permet de valider expérimentalement les propriétés radiatives. Un banc d'étude composé principalement de sources lumineuses LED et d'un photoréacteur plan étanche rempli d'un milieu photoréactif permet d'accéder aux observables expérimentales via une mesure de la pression dans le ciel gazeux du réacteur pour plusieurs valeurs de densité de flux incidente de photons et de concentrations en photocatalyseur. Le modèle est ensuite utilisé pour identifier sur les expériences un seul paramètre agrégeant les constantes cinétiques de la réaction. Deux systèmes photocatalytiques représentatifs de la diversité des systèmes étudiés dans la littérature ont été mis en œuvre : 1) un système moléculaire avec catalyseur de réduction des protons bio-inspiré en phase homogène et 2) un système à base de particules micrométriques de CdS (semiconducteurs) avec ou sans cocatalyseur MoS₂ en phase hétérogène.

Le modèle permet in fine d'étudier et d'optimiser différents paramètres d'ingénierie déterminant les performances cinétiques et énergétiques du procédé photoréactif, en fonction de sa géométrie et des conditions solaires de fonctionnement. La possibilité d'atteindre des gains d'efficacité énergétique très importants en développant des photoréacteurs à dilution interne du rayonnement est mise en évidence.

Communications des non permanents

P1 – Production d’hydrogène en photoréacteur : étude expérimentale et modélisation

FOIN Guillaume, CORNET Jean-François, GROS Fabrice, DAUCHET Jérémy, VOURC’H Thomas
Sigma Clermont, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

Dans le contexte actuel de décarbonation des sociétés humaines, l’hydrogène vert peut être amené à jouer un rôle central en tant que vecteur énergétique. La photolyse de l’eau est une réaction permettant de produire de l’hydrogène à partir de l’eau, sous l’action de la lumière, par l’intermédiaire d’un photocatalyseur. En laboratoire, on utilise un photoréacteur d’étude au sein duquel les particules de photocatalyseur sont en suspension aqueuse et dont la densité de flux de photon incidente est contrôlée par un panneau de LED quasi-collimaté normal. Un capteur de pression permet de déterminer de manière expérimentale la vitesse de production d’hydrogène. Les photocatalyseurs utilisés dans ce travail sont des particules de sulfure de cadmium CdS dont les performances peuvent être améliorées en déposant en surface du disulfure de molybdène MoS₂ en tant que co-catalyseur de réduction des protons.

Afin de prédire la vitesse de production d’hydrogène ainsi que l’efficacité thermodynamique du procédé et d’envisager son optimisation et son industrialisation, il est nécessaire d’établir un modèle de connaissance multi-échelle, s’appuyant notamment sur différents corpus de la physique. Le domaine de l’optique permet d’établir l’indice de réfraction effectif des particules photocatalytiques, permettant ensuite de déterminer la section efficace d’extinction et la fonction de phase des particules, grâce à l’électromagnétisme. Ces propriétés radiatives sont nécessaires au calcul de la vitesse d’absorption des photons, par résolution de l’équation du transfert radiatif. Enfin, en réalisant des bilans sur les porteurs de charges, le couplage thermocinétique établit une relation non-linéaire entre la vitesse de production d’hydrogène et la vitesse d’absorption des photons, qui varie à la puissance 1/2 par rapport à cette dernière.

La loi de couplage thermocinétique fait apparaître un paramètre agrégé unique, qui est actuellement identifié sur les résultats expérimentaux. L’objectif de cette thèse est de mieux décrire cette loi de couplage (réification du modèle de connaissance) en l’exprimant en fonction de paramètres mesurables, tels que les constantes de vitesse de réduction, d’oxydation et de recombinaison des porteurs de charges (fonctions de la température), la taille des particules, le pH, la concentration en donneurs sacrificiels et la teneur en co-catalyseur. Pour cela, la théorie de Marcus-Gerischer sera notamment utilisée afin d’étudier la vitesse du transfert d’électrons lors des réactions de réduction et d’oxydation. Ce nouveau modèle de loi de couplage thermocinétique pourra ensuite être comparé aux mesures expérimentales.

P2 - A 3D PRINTED device coupled with a tandem solar cell for high-efficiency hydrogen production

MARAGNO A. R. A.^{a,b}, MATHERON M.^c, MOROZAN A.^b, SCASSELLATI P.^a, FIZE J.^b, ROUX G.^d, ARTERO V.^{b*},
CHARTON S.^{a,*},

^aCEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. Montpellier, Marcoule, France

^bUniv. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, IRIG, Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, 38000 Grenoble, France

^cUniv. Grenoble Alpes, CEA, Liten, Campus Ines, 73375 Le Bourget du Lac, France

^dUniv. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, F-38000 Grenoble, France

The direct conversion of solar energy and water into chemical energy via the production of a fuel, such as hydrogen, is a topic that has recently gained substantial interest.

Our current work focuses on the development of an integrated photoelectrochemical cell (IPEC), more specifically on the effective combination of a perovskite/silicon tandem solar cell and a PEM-type electrolyser. Using additive manufacturing (AM) technology, a 3D printed device coupled with a solar cell is proposed to increase the energy efficiency, to reduce the weight and costs of a classical system coupling photovoltaics and electrolysis.

The principal component of the electrolyser consists catalyst-coated membrane sandwiched by two liquid/gas diffusion layers, two gaskets, and two fully printed plates i) a conductive polypropylene flow plate on the anode side and ii) a stainless steel AM plate with an internal heat exchanger on the cathode side (Figure 1). Thermal integration, thanks to the preheating of the incoming water and the lowering of the minimum voltage necessary for water splitting, limits the heating of the solar cell and improves the global performances of the process.

The use of electrochemical methods in association with numerical simulations allowed us to enhance the cell geometry, and to quantify the hydrogen production and the Solar to Hydrogen (STH) efficiency.

Proper water management, efficient separation of the hydrogen and oxygen flows, and the robustness of the electrical contacts are the cornerstones of achieving a stable system over time to build promising device for hydrogen production.

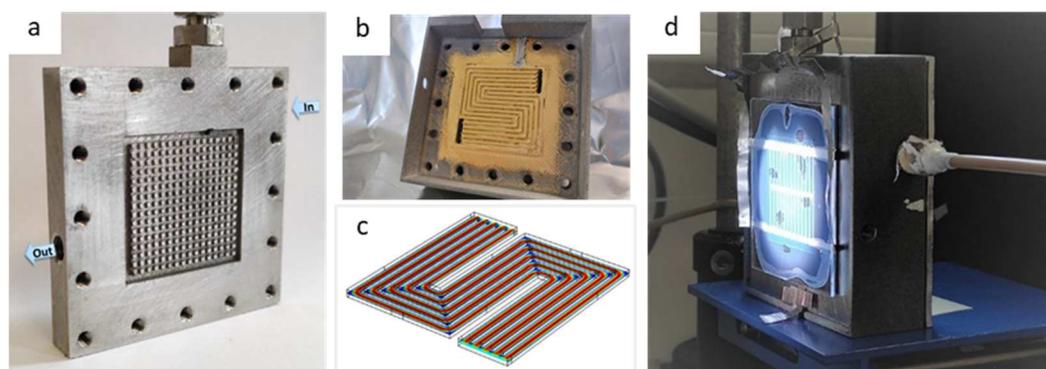


Figure 1. IPEC cell. (a) AM plate in stainless steel with internal heat exchanger. (b) Anodic flow plate. (c) CFD illustration of anodic flow plate. (d) Tandem solar cell + electrolyser

References

- G. Chisholm, P. J. Kitson, N. D. Kirkaldy, L. G. Bloor and L. Cronin, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 3026–3032.
G. Yang, J. Mo, Z. Kang, Y. Dohrmann, F. A. List, J. B. Green, S. S. Babu and F. Y. Zhang, *Appl. Energy*, 2018, 215, 202–210.
J. H. Kim, Y. K. Kim and J. S. Lee, *Joule*, 2019, 3, 2892–2894.
J. P. Becker, B. Turan, V. Smirnov, K. Welter, F. Urbain, J. Wolff, S. Haas and F. Finger, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 4818–4826.
S. Tembhurne and S. Haussener, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163, H988–H998.

*Auteurs à qui la correspondance devra être adressée : vincent.artero@cea.fr ; sophie.charton@cea.fr

P3 - Développement, caractérisation et optimisation des propriétés barrière de polymères biosourcés et biodégradables pour le packaging

DABERTRAND Mélanie, DE BAYNAST Hélène, AUDONNET Fabrice*

Institut Pascal, Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, F-63000 Clermont Ferrand, France

Le secteur des emballages génère une quantité massive de déchets (23 millions de tonnes en Europe en 2017), qui s'accumulent et polluent fortement l'environnement. L'une des alternatives pouvant être envisagée est l'utilisation d'emballages partiellement ou complètement biosourcés et biodégradables en milieu naturel.

Dans ce contexte, les biopolymères suscitent un intérêt croissant. Notamment, le polybutylène adipate téréphthalate (PBAT) et le polybutylène succinate adipate (PBSA) semblent être prometteurs dans la conception de films d'emballage car ils présentent la particularité d'être biodégradables en compost domestique. Ces polymères doivent être formulés et mis en œuvre afin d'obtenir un emballage fonctionnel. La mise en œuvre des films d'emballage se fait par des procédés transposables à l'échelle industrielle, permettant la fabrication de volumes viables économiquement. Il s'agit de procédés thermomécaniques : 1) une étape de compoundage qui permet le mélange des composés présents dans la formule de l'emballage (polymères, renforts, additifs etc.) ; 2) une étape de mise en forme qui permet la fabrication des films.

Lors de ces étapes de mise en œuvre, la configuration du procédé ainsi que les paramètres procédés apparaissent comme capitaux car ils régissent les propriétés finales du matériau. Des difficultés peuvent alors apparaître, en particulier lors des changements d'échelle du procédé (scale up), qui engendrent généralement la modification des propriétés du matériau [3].

Ce phénomène a été observé dans le cadre de cette étude : le procédé employé impacte fortement la transparence du matériau, propriété primordiale des films d'emballage. La Figure 1 (a) présente un PBAT mis en œuvre par mélangeur interne et par pressage. La Figure 1 (b) présente le même PBAT mais cette fois transformé par extrusion bivaie puis extrusion gonflage. La transparence est bien meilleure dans le deuxième cas. La même expérience a été réalisée pour le PBSA. Les résultats obtenus sont opposés : la transparence est meilleure dans le premier cas.

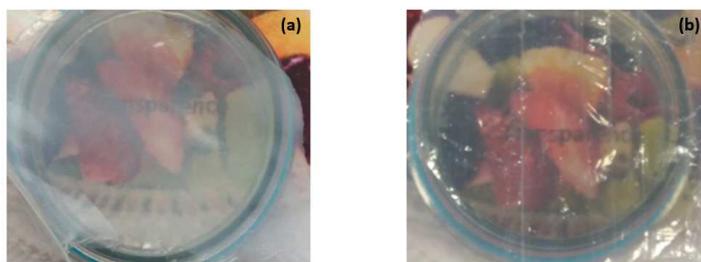


Figure 1. Films de PBAT pur réalisés par deux procédés différents : (a) compoundage par mélangeur interne et fabrication du film par pressage ; (b) compoundage par extrusion bivaie et fabrication du film par extrusion gonflage

La caractérisation des matériaux par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que les deux types de cristaux présents dans les films de PBAT apparaissent en proportions différentes selon le procédé employé. Cela semble être un élément de réponse quant à la différence de transparence des films. Ces considérations sont primordiales dans le développement de procédés de fabrication de films d'emballage. C'est pourquoi cette thèse se propose d'étudier les relations matériaux-procédés-propriétés-structure des films d'emballages biodégradables.

Références

- [1] Guillard, V., Gaucel, S., Fornaciari, C., et al., 2018, Front. Nutr. 2018. 5.
- [2] Helanto, K., Matikainen, L., Talja, R., Rojas, O.J., 2019, BioResources. 14. 2.
- [3] Loste, J., Lopez-Cuesta, J.M., Billon, L., et al., 2019, Progress in Polymer Science. 89.

*Auteur/s à qui la correspondance devra être adressée : fabrice.audonnet@uca.fr

P4 - Calcul ultrarapide du transfert de chaleur dans un milieu granulaire

HAYDAR Clara, MARTIN Sylvain*, BONNEFOY Olivier

Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SPIN, F - 42023 Saint-Etienne

Les écoulements réactifs contenant des particules solides, se rencontrent dans de nombreux procédés industriels et naturels. Cependant comprendre leurs comportements nécessite une étude multiphysique et multi-échelle. Ces études, utilisant des méthodes de simulation numérique, nécessitent beaucoup de ressources de calcul ; ce qui limite les applications à des échelles réduites. Par conséquent, l'objectif de ce projet est de réduire significativement les temps de calcul pour des simulations aux échelles industrielles.

Plusieurs chercheurs comme (Bednarek, 2019), (Lichtenegger, 2016) et (Zuk, 2018) se sont penchés sur cette problématique et ont employé différentes méthodes d'extrapolations pour réduire les temps de calcul. La méthode 'recurrence CFD', l'algorithme d'appariement ou encore la méthode de boucle de la trajectoire diffusive 'trajectory diffusive loop' sont des méthodes reconnues permettant cette extrapolation. Bednarek a développé l'algorithme d'appariement afin d'extrapoler les résultats de la méthode des éléments discrets DEM sur un mélangeur conique à vis contenant des poudres sèches. Les résultats extrapolés étaient conformes aux résultats complets de la DEM en diminuant d'un facteur 105 le temps CPU. Les travaux de Zuk ont été basés sur une approche similaire à celle de Bednarek; il exploite une seule trajectoire connue comme trajectoire diffusive qu'il bouclera de manière à transférer les informations du dernier pas de temps vers le premier. Alors que Lichtenegger, a employé la récurrence appliquée aux méthodes de mécanique des fluides numériques CFD pour prédire les résultats à des systèmes pseudo-périodiques. Son travail était basé sur des analyses statistiques entre deux temps de simulation ce qui lui a permis de gagner un facteur 102 en temps de calcul.

Dans son approche, Lichtenegger propose une première méthode permettant d'obtenir les transferts dans des lits fluidisés. Cependant, sa méthode ne permet pas de prendre en compte les collisions. De ce fait, notre objectif est d'étendre la méthode existante développée par Bednarek aux transferts thermiques par conduction dans un four tournant en prenant en compte les collisions.

En conséquence, nous allons tout d'abord faire une simulation représentative des milieux granulaires secs en utilisant la méthode DEM permettant d'obtenir les transferts de chaleur. Les résultats de cette simulation vont ensuite être extrapolés en utilisant la méthode de Bednarek qui va être adaptée pour l'extrapolation thermique. Cette nouvelle méthode consiste à enregistrer les collisions par ordre d'apparition et de changer les températures des particules au fur et à mesure. Le but ciblé est la simulation numérique d'un four tournant à l'échelle industrielle en diminuant drastiquement les temps de calcul. L'objectif suivant sera de coupler la DEM avec la CFD et d'intégrer le fluide dans les méthodes d'extrapolation.

Références

- Bednarek, X., Martin, S., Ndiaye, A., Peres, V., & Bonnefoy, O. (2019). Extrapolation of DEM simulations to large time scale. Application to the mixing of powder in a conical screw mixer. *Chemical Engineering Science*, 197, 223–234.
- Lichtenegger, T., & Pirker, S. (2016). Recurrence CFD – A novel approach to simulate multiphase flows with strongly separated time scales. *Chemical Engineering Science*, 153, 394–410.
- Zuk, P. J., Kochańczyk, M., & Lipniacki, T. (2018). Sampling rare events in stochastic reaction-diffusion systems within trajectory looping. *Physical Review E*, 98(2).

*Auteur à qui la correspondance devra être adressée : sylvain.martin@emse.fr

P5 – Réacteur à lit dynamique - Intensification des transferts gaz-liquide

Application : hydratation du CO₂

MICHAUD M.^{a,b*}, BIRBA L.^{a,b}, BORNETTE F.^b, CAMPOLI F.^b, FONGARLAND P.^b, EDOUARD D.^{b*}

^aUniv Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, LAGEPP UMR 5007,
43 boulevard du 11 novembre 1918, F-69100, VILLEURBANNE, France

^bUniv Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, CP2M UMR 5128,
43 boulevard du 11 novembre 1918, F-69100, VILLEURBANNE, France

Face à l'urgence climatique, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés éco-responsables. Dans ce contexte, nous proposons un nouveau type de réacteur (le réacteur à lit dynamique) permettant le captage et la transformation du CO₂ avec un faible coût énergétique. Ce réacteur est basé sur l'utilisation de mousses élastomères commerciales fonctionnalisés avec un bio-catalyseur (l'anhydrase carbonique) alimenté en courant ascendant par du CO₂ et de l'eau (colonne à bulles avec garnissage). Grâce à son importante activité pour le CO₂, l'anhydrase carbonique catalyse avec une vitesse de réaction très rapide (TOF ~ 10⁶ s⁻¹) l'hydratation de la molécule. La réaction se faisant en phase liquide, il est alors essentiel d'intensifier le transfert du gaz à l'eau. Pour cela des cycles de compression/détente in-situ des mousses élastomère (lit dynamique) va permettre d'intensifier les processus de transfert. On présente ici les résultats obtenus avec une eau commerciale ; ces résultats en flux continu mettent en évidence une intensification du transfert G/L en mode dynamique en comparaison à une configuration « classique » en mode lit fixe.

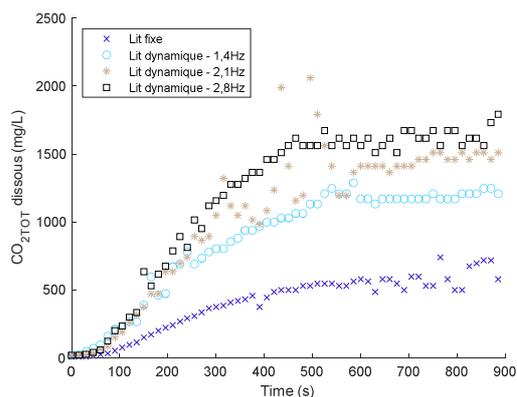


Figure 1: Comparaison des deux fonctionnements : lit fixe (0 Hz) versus lit dynamique à différentes fréquences

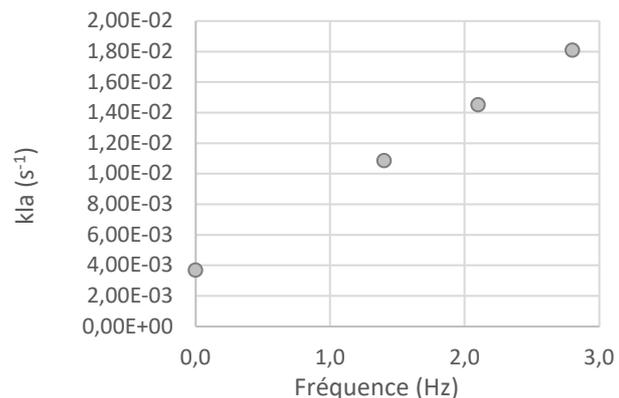


Figure 2: Estimation des kLa en lit fixe (0 Hz) et en lit dynamique (1,4 à 2,8 Hz)

En considérant une pression constante en CO₂ pour la phase gaz et un écoulement piston idéal pour la phase liquide, un simple bilan de matière sur la colonne permet d'estimer le coefficient de transfert volumique (kLa) :

$$kLa = \ln \left(\frac{\frac{[CO_{2g}]}{RT} - [CO_{2l}]_e}{\frac{[CO_{2g}]}{RT} - [CO_{2l}]_o} \right) \left(\frac{u_L}{Z} \right)$$

Par rapport à un lit fixe conventionnel, le kLa peut être multiplié jusqu'à 5 avec le réacteur en mode dynamique.

Références

C.P. Stemmet, M. Meeuwse, J. van der Schaaf, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, 2007, Chem. Eng. Sci. 62, 13, 5444 – 5450.
M. Verma, Gaurav A. Bhaduri, V. Sai Phani Kumar, Parag A. Deshpande, 2021, Ind. Eng. Chem. Res. 60, 4777–4793.

* Auteurs à qui la correspondance devra être adressée : mmi@lgpc.cpe.fr - david.edouard@univ-lyon1.fr

P6 - Optimisation rationnelle de compositions d'alliages à N éléments par métallurgie combinatoire couplée à des modèles de Machine Learning

GAREL Elise*, PAROUTY Jean-Luc, VAN LANDEGHEM Hugo, VERDIER Marc, COINDEAU Stéphane, MARTIN Rachel, ROBAUT Florence, BOICHOT Raphaël.

Univ. Grenoble Alpes, Grenoble INP, SIMAP UMR 5266, 1130 rue de la piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Déterminer la composition optimisant les propriétés d'un matériau est une problématique récurrente en science des matériaux. La démarche la plus communément employée, désignée dans la littérature par « un-échantillon-à-la-fois » [1], est longue et fastidieuse, d'autant plus que le nombre d'éléments intervenant dans la composition est élevé. De plus, cette approche comporte un risque non négligeable de manquer l'optimum global de l'espace de composition. Cette étude consiste donc à développer une méthodologie permettant d'optimiser la composition d'un système à N éléments en un minimum d'expériences, en se basant sur une approche combinatoire couplée à du Machine Learning.

La méthode combinatoire consiste à élaborer et caractériser efficacement un très grand nombre de compositions. Pour cela, des films minces à gradients de compositions sont déposés par copulvérisation cathodique magnétron sur des substrats d'alumine. Ces gradients ont été sélectionnés au préalable afin de permettre un criblage uniforme de l'espace de composition, en ayant recours à un plan de mélanges simplexe centroïde. La copulvérisation à deux cathodes permet ainsi d'obtenir des gradients linéaires passant par trois points du simplexe centroïde, tandis qu'une copulvérisation à trois cathodes permet d'obtenir des plans de l'espace de compositions passant par sept points du plan de mélange. Ce continuum de compositions est ensuite discrétisé régulièrement pour être caractérisé par EDS, DRX, EBSD et nanoindentation, afin de constituer une base de données. Celle-ci permet d'établir des modèles prédictifs liant composition, propriétés et structure du matériau, par le biais de techniques de Machine Learning – régressions multilinéaires, SVM, Random Forrest, Réseaux de Neurones.

Cette méthodologie a été appliquée à un alliage haute entropie réfractaire quinaire, Nb-Ti-Zr-Cr-Mo. Ces alliages, composés de cinq éléments principaux ou plus, de concentrations variant entre 5 et 35%, sont étudiés depuis 2004 pour leurs propriétés mécaniques à haute température, pour des domaines applicatifs tels que l'aéronautique ou la production d'énergie [2]. Vingt gradients de compositions ont permis d'assembler une base de données comprenant 460 compositions différentes associées à leurs propriétés. Les modèles de Random Forrest et de Réseaux de Neurones démontrent une bonne capacité à prédire ces propriétés afin d'en extraire un optimum.

Références :

- [1] Amis, E.J., Xiang, X.D. & Zhao, J.C. Combinatorial Materials Science: What's New Since Edison?. MRS Bulletin 27, 295–300 (2002)
- [2] LAURENT-BROCQ, Mathilde et COUZINIÉ, Jean-Philippe., 10 déc. 2017, « Alliages multi-composants à haute entropie Concepts, microstructures et propriétés mécaniques ». , Editions T.I. [Paris, France], 2021

* Auteur à qui la correspondance devra être adressée : elise.garel@grenoble-inp.fr

P7 - Modèle Dynamique de ressuage statique d'huile pour graisses lubrifiantes

CAMOUSSEIGT Léa^{a,b}, GALFRE Aurélie^b, COUENNE Françoise^b, OUMAH Camella^a, MULLER Sandrine^a et TAYAKOUT Melaz^{a*}

^aIngénierie du Matériel - Agence d'Essai Ferroviaire. SNCF, 94407, Vitry-sur-Seine, France

^bUniversité Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire d'Automatique de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP) UMR 5007, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, F-69100, Villeurbanne, France

La graisse est un lubrifiant entre autre utilisé dans les roulements et composé d'épaississant (3-30 %m), d'huile (65-95 %m) et d'additifs (5 %m). Elle est décrite comme un milieu poreux dans lequel l'épaississant (typiquement un polymère ou un savon métallique) piège l'huile. Le rôle de la graisse est d'assurer une longévité et une faible friction entre les bagues et les éléments roulants des roulements grâce à la formation d'un film lubrifiant entre les surfaces métalliques en contact (Lugt, 2013). La problématique rencontrée par la SNCF est le vieillissement chimique et mécanique de cette graisse qui peut mener à des défauts de lubrification. Le projet de thèse est la modélisation de la lubrification et du vieillissement de la graisse dans les roulements.

La première étape est de modéliser le mécanisme de lubrification qui est appelé « Ressuage d'huile ». La graisse agit comme un réservoir d'huile et en appliquant des actions mécaniques telles que la gravité, la force de pression ou la force centrifuge, l'épaississant est comprimé et libère l'huile dans la zone à lubrifier (Bart, 2010). Des données expérimentales de ressuage d'huile ont été collectées pour différentes températures en utilisant le dispositif décrit dans les normes NF T 60 191 / NF ISO 22285A. Dans cette procédure, la graisse est disposée entre une masse et un tamis. Sous l'effet de la gravité et de la force de pression, son réseau d'épaississant se comprime et son huile s'écoule à travers le tamis.

Un modèle dynamique de ressuage d'huile basé sur des bilans de matière et de quantité de mouvement a été construit. La simulation obtenue donne le pourcentage massique d'huile ressuée au cours du temps. En utilisant une procédure d'estimation paramétrique, la valeur de la perméabilité, qui est un paramètre caractéristique du réseau d'épaississant, a été estimée en fonction des caractéristiques physiques de la graisse et des conditions expérimentales appliquées. Un bon accord entre les résultats simulés et expérimentaux a été observé, comme le montre la figure 1.

Pour la suite du projet de thèse, plusieurs autres modèles sont en cours d'élaboration dont : i) un modèle rhéologique de dégradation mécanique représentatif du comportement du réseau d'épaississant en déformation sous l'action de forces mécaniques, ii) un modèle cinétique de dégradation chimique de la graisse par oxydation.

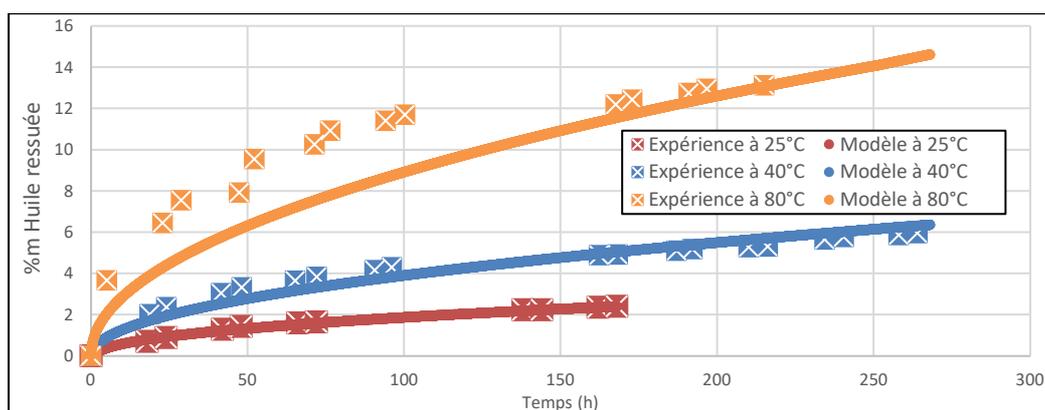


Figure 1. Comparaison entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux du pourcentage d'huile ressuée au cours du temps à différentes températures.

Références

Lugt, P. M., Grease lubrication in rolling bearings, John Wiley&Sons. 2013.

Bart, P., van der Vorst, B., Lugt, P. M., and van Ostayen, R. A. J., "Oil-Bleeding Model for Lubricating Grease Based on Viscous Flow Through a Porous Microstructure", Tribol. Trans., 53 (3), pp. 340-348 (Avr. 2010).

P8 - Modélisation dynamique du transport et de l'adsorption des espèces métalliques dans les solides mésoporeux : Application à la catalyse hétérogène et à la décontamination de l'eau

FAYAD Rita^{a*}, GALFRE Aurélie^a, COUENNE Françoise^a, JOLIMAITRE Elsa^b, SORBIER Loïc^b, LIENEMANN Charles-Philippe^b et TAYAKOUT-FAYOLLE Mélaz^a

^aUniversité Claude Bernard Lyon 1, 3 Rue Victor Grignard, 69100, Villeurbanne, France

^bIFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize BP 3, 69360 Solaize, France

L'adsorption d'ions métalliques sur un support mésoporeux se rencontre dans une large variété d'applications, comme le traitement de l'eau (Dan'a 2017) et la préparation de catalyseurs hétérogènes (Catita et al. 2021). Dans ces applications, les ions initialement présents dans une solution aqueuse diffusent au travers du réseau poreux. L'adsorption se produit par échange d'ions entre les ions métalliques de la solution et des groupes hydroxyle sur les différents sites du solide (Chu et al. 1989). Pour optimiser à la fois la production des catalyseurs hétérogènes et utiliser le procédé d'adsorption dans le domaine du traitement de l'eau, la compréhension des phénomènes physico-chimiques ayant lieu est clé. Cependant, elle est complexe en raison de la forte hétérogénéité de la surface solide (Lagauche et al. 2017) et de la non-idéalité de la solution ionique liquide. Dans la littérature, les données expérimentales sont généralement interprétées en supposant l'existence d'un mono-site, en négligeant les gradients de pH à l'intérieur des pores du solide et en omettant l'impact de la force ionique sur l'adsorption et la diffusion (Liu et al. 2008). Dans une première partie de ce projet, l'imprégnation par voie humide de γ -alumine en présence de solutions de nickel est étudiée. Un modèle dynamique est développé comprenant à la fois l'échange d'ions entre le nickel et les groupes hydroxyle sur différents sites d'adsorption sur la surface de l'alumine, les variations de pH dans la phase liquide à l'intérieur des pores et la diffusion des espèces dans un milieu non-idéal. Les paramètres du modèle sont estimés à l'aide de deux types d'expériences d'adsorption du nickel sur des γ -Al₂O₃ : 1) une technique d'imagerie par résonance magnétique permet d'accéder à la distribution des espèces chimiques dans le solide après l'imprégnation du solide (Figure 1-A), et 2) l'imprégnation est réalisée dans un réacteur parfaitement agité équipé de sondes d'analyses en ligne permettant de suivre la composition du liquide (Figure 1-B). Le modèle prédit l'évolution temporelle et spatiale des concentrations des ions de nickel et d'hydrogène dans les phases liquide et adsorbée des grains d'alumine. Les résultats des simulations concordent bien avec les résultats expérimentaux. Plus la concentration initiale en nickel est élevée, plus la distance parcourue par les ions nickel à l'intérieur des grains d'alumine est prononcée, ce qui montre que la diffusion est l'étape limitante. Le modèle prédit une diminution du pH de la solution liquide à l'intérieur des pores d'alumine, en raison de l'échange d'ions entre le nickel et les groupes hydroxyles. En perspectives, le modèle sera amélioré pour prendre en compte la non-idéalité de la phase liquide et un second solide (hydrogel), utilisé dans le traitement de l'eau, sera aussi étudié.

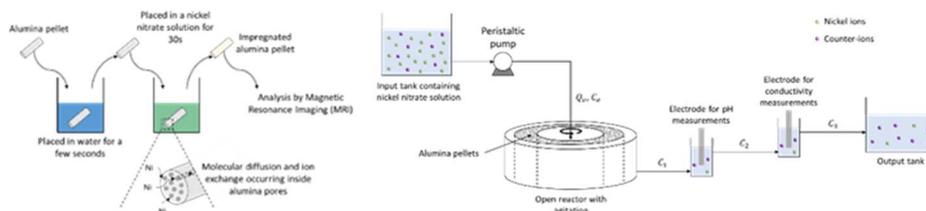


Figure 1. Description des techniques d'imprégnation étudiées : A) expériences en mode batch employées par Catita et al. 2021 et B) expériences en continu réalisées dans un réacteur parfaitement agité.

Références

- Dan'a E., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, 247, 145-157.
 Catita L. et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2021, 312, 110756.
 Chu P. et al., *J. Catal.*, 1989, 117, 52-70.
 Lagauche M. et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2017, 121, 16770–16782.
 Liu X. et al., *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, 4517-4530.

* Auteur à qui la correspondance devra être adressée : rita.fayad@univ-lyon1.fr

P9 - Suivi de cristallisation en ligne par Spectroscopie Résolue Spatialement (SRS)

KERSAUDY Romain^a, GAGNIERE Emilie^a, LABOURET Stéphane^a, COLSON Didier^a, CAILLOL Noémie^b, MANGIN Denis^a

^aUniversité Claude Bernard Lyon 1, LAGEPP, Villeurbanne, France

^bAxel'One, Solaize, France

La cristallisation est une opération unitaire, présente dans de nombreux domaines industriels, menant à l'isolement d'un produit final ou la purification d'intermédiaires réactionnels en attribuant des paramètres physico-chimiques précis au produit selon l'application souhaitée. Cette étape de procédé regroupe plusieurs phénomènes tels que la nucléation, la croissance, l'agglomération, la brisure, ou encore le mûrissement. Par leur complexité, ces phénomènes nécessitent une surveillance particulière des paramètres physiques et chimiques afin de permettre une bonne maîtrise de la cristallisation. Jusqu'à présent, le contrôle des cristallisations se réalise par l'utilisation de techniques analytiques en ligne ou hors ligne donnant accès à l'analyse d'un seul paramètre à la fois, par exemple, la concentration en phase liquide par spectroscopie moyen-infrarouge (Gagniere et al., 2009), la distribution de tailles des particules par granulométrie ou FBRM, la nature de la phase cristalline par spectroscopie Raman, ou encore le faciès des cristaux par imagerie. Ainsi, le suivi de plusieurs paramètres implique la mise en place de plusieurs techniques analytiques couplées entraînant des charges importantes de développement de méthodes et de traitement des données (Simon et al., 2018).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au développement d'une méthode analytique par Spectroscopie Résolue Spatialement (SRS), basée sur le principe de l'interaction lumière-matière dans la région proche infrarouge du spectre électromagnétique. L'objectif de ce travail consiste à l'établissement d'un modèle de prédiction, par une seule technique d'analyse, de la sursaturation et de la distribution granulométrique de particules micrométriques non sphériques au cours d'une cristallisation, par refroidissement, d'un produit industriel.

Au cours des dernières années, cette spectroscopie a déjà montré son efficacité pour prédire des paramètres physico-chimiques sur des réactions de précipitation (Rey-Bayle et al., 2019) et de polymérisation en émulsion (Gheghiani et al., 2020).

Le modèle est alimenté par des données de référence provenant d'analyses en ligne et hors ligne. D'une part, la concentration de la phase liquide est renseignée par un autre modèle de prédiction basé sur des analyses *in-situ* par sonde de spectroscopie IRTF-RTA. D'autre part des paramètres descripteurs de la distribution de taille des cristaux sont renseignés par la granulométrie laser et microscopie optique. Une sonde vidéo est utilisée, en complément, pour une meilleure compréhension des phénomènes et une observation du faciès des cristaux et de leur croissance au cours de la cristallisation. La méthode d'analyse par SRS est sensible à l'ajout de cristaux par ensemencement puis à la cristallisation par refroidissement, montrant une évolution continue des signaux acquis aux différents angles de mesures de la sonde.

Références

- Gagniere, E. et al., 2009. Cocrystal Formation in Solution: In Situ Solute Concentration Monitoring of the Two Components and Kinetic Pathways. *Crystal Growth & Design* 9, 3376–3383.
- Gheghiani, M., et al., 2020. Monitoring of polymer content in an emulsion polymerization using spatially resolved spectroscopy in the near infrared region and Raman spectroscopy. *Polymer Engineering & Science* 60, 2248–2261.
- Rey-Bayle, M. et al., 2019. Multiangle near infrared spectroscopy associated with common components and specific weights analysis for in line monitoring. *J. Near Infrared Spectrosc., JNIRS* 27, 134–146.
- Simon, L.L. et al., 2018. Crystallization process monitoring and control using process analytical technology, in: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, pp. 215–242.

P10 - Investigation of Liquid Water Heterogeneities in Large Area PEM Fuel Cells using a Two-Phase Flow Multiphysics Model

TARDY Erwan^{a,b*}, POIROT-CROUVEZIER Jean-Philippe^b, SCHOTT Pascal^b, MOREL Christophe^b, SERRE Guillaume^b, BULTEL Yann^a

^aUniv. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

^bUniv. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, F-38000 Grenoble, France

The Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is a promising candidate for many applications particularly for the transportation in order to decarbonize this sector. Of the barriers, cost and durability represent two of the most significant challenges to achieving clean, reliable and cost-effective fuel cell systems. Proper management of the liquid water and heat produced in PEM fuel cells remains crucial to increase both its performance and durability. Indeed, large liquid water and temperature variations in the cell may accelerate long-term structural problems until irreversible degradation such as membrane micro-cracks (see ref.).

A two-phase flow model of a large surface PEM fuel cell is developed with the commercial COMSOL Multiphysics® software using the Finite Element Method (FEM). The model considers the cell as a multilayered system where each layer is accurately in-plane discretized to allow the simulation of local thermodynamics heterogeneities with a reasonable computing time. The numerical results are compared to experimental liquid water measurement obtained from neutron imaging tests in several operating conditions. According to the good agreement, the model is used to predict the distributions of current density, species concentrations, water content, etc. in all the components of the cell, while taking into account the real flow-field designs. Figure 1 shows the liquid water thickness (a) and the saturation (b) for a dedicated 3 cells stack experimentally tested for a high power automotive (Table 1). It appears that the liquid water accumulates at the anode Gas Diffusion Electrode (GDE) on the edges (dark red zone in Figure 1), inducing higher local current density and higher liquid water saturation in the external cathode channels, due to no-proper water convection by hydrogen gas (no anode channel in front of these zones).

Experimental parameters		Setpoint
Inlet pressure reactant gases /bar		2.5
Coolant outlet temperature /°C		80.4
Coolant inlet temperature /°C		75.6
Current density /A cm ⁻²		1.1
Stoichiometry coefficient	Hydrogen	2
	Air	1.6
Relative humidity (%)	Hydrogen	49.7
	Air	59.5

Table 1. Operating conditions for a high-power automotive application.

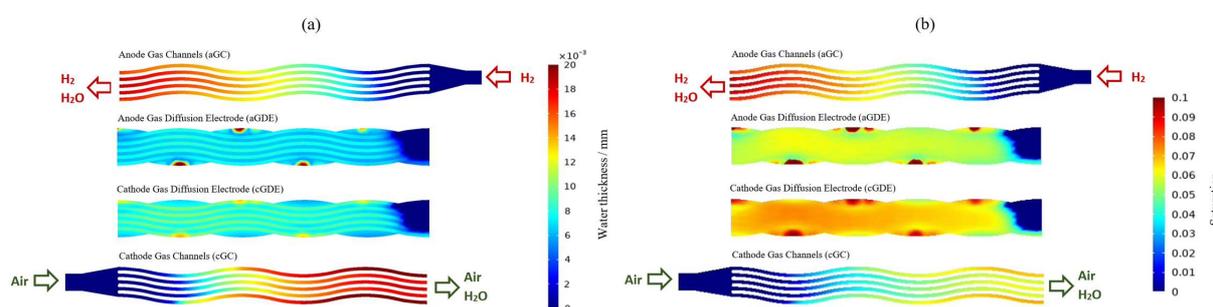


Figure 1. (a) Water thickness and (b) saturation distribution in the anode and cathode gas channels and gas diffusion electrode in the Setpoint Nr. 1 operating conditions.

Références

F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandresis, J.-F. Blachot, C. Bonnaud, Y. Bultel, Impact of heat and water management on proton exchange membrane fuel cells degradation in automotive application, Journal of Power Sources, Volume 326, 2016, Pages 182-192, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.004>.

*Auteur à qui la correspondance devra être adressée : erwan.tardy@cea.fr (TARDY Erwan).

P11 - NiO_x-Decorated GaP Nanowires for Solar Fuels Production

FADEL Mariam*, TAPIA GARCIA Christina, NGYEN NGOC Duc, KOEP Matthieu and ARTERO Vincent

Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Univ. Grenoble Alpes - CNRS - CEA, IRIG, 38000 Grenoble, France

Photoelectrochemical cells (PEC) appears as promising solutions for the decentralized production of hydrogen from solar-driven water splitting. While PEC demonstrators have already been described (Ager et al. 2015), considerable efforts still need to be dedicated to development of stable and efficient photoelectrodes. Recently the introduction of highly structured semiconductors, such as nanowire arrays (NW), has been proposed for the design of improved devices (Deng et al. 2019). Here we investigate the potential of n-doped GaP NW arrays for the development of photoanodes for water oxidation (Figure1). We show that the morphology (density, length and diameter) of the NW has a significant influence on the photoresponse of electrodes and demonstrate that the coating of the NW with a TiO₂ layer of 10 nm or more is essential to ensure their stability under working conditions. After the deposition of NiO_x-based catalyst on the NW arrays using photoassisted electrodeposition (Jiang et al. 2019), the performances of the different photoanodes were investigated in 0.1 M KOH aqueous solution. Overall, we find that TiO₂-coated n-doped GaP NWs combined with NiO_x can lead to photocurrents of ca 1 mA/cm² at pH 13, under 1 sun irradiation (100 mW/cm², AM1.5) under moderate potential (+0.85 V vs RHE) when flat TiO₂-coated n-doped GaP electrodes delivers 0.5 mA/cm² under identical conditions. Following these strategies, we start translating the approach to Nanowire-based semiconductor photocathodes. The designed photo anode and photocathode will be assembled, and the conditions will be optimized to achieve best performance of photoelectrochemical cells for large scale solar hydrogen production.

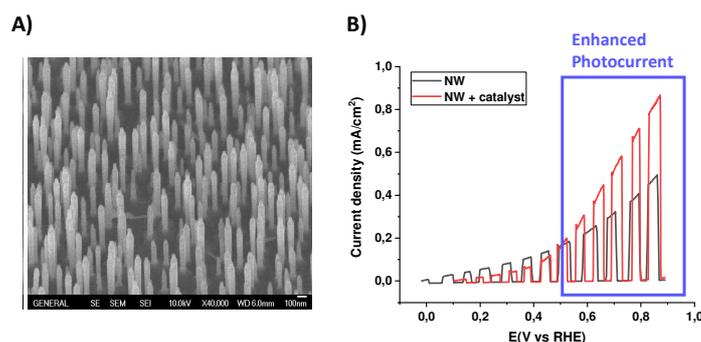


Figure 3. A) SEM image of the TiO₂ coated GaP nanowires (NW) and B) Photo response of the TiO₂ coated GaP NW in 0.1 M KOH aqueous solution, before (black) and after (red) Ni catalyst deposition, as observed using linear sweep voltammetry (10 mV/s) under chopped light irradiation.

The authors acknowledge the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) for funding (project BEEP ANR-18-CE05-0017-01).

References

- Ager, J. W., Shaner, M. R., Walczak, K. A., Sharp, I. D., and Ardo, S., 2015, *Energy Environ. Sci.*, 8, 2811–2824.
 Deng, J., S, Y., Liu, D., Yang, P., Liu, B., and Liu, C., 2019, *Chem. Rev.*, 119, 9221–9259.
 Jiang, C., Wu, J, Moniz, S. J. A., Guo, D., Tang, M., Jiang, Q., Chen, S., Liu, H., Wang, A., and Zhang, T., 2019, *J. Sustain. Energy Fuels*, 3 (3), 814–822.

* Auteur à qui la correspondance devra être adressée Mariam.Fadel@cea.fr/ mariamfadel.mf@gmail.com

P12 Intensification du transfert thermique pariétal par les ultrasons : mise en évidence d'une relation étroite avec la couche limite thermique

PONCET Christophe^a, BULLIARD-SAURET Odin^a, FERROUILLAT Sébastien^a, VIGNAL Laure^a, GONDREXON Nicolas^b

^aLaboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels, Université Grenoble-Alpes, CNRS, Grenoble INP, LEGI, 38000 Grenoble, France

^bLaboratoire Rhéologie et Procédés, Université Grenoble-Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, 38000 Grenoble, France

Cette étude a permis d'analyser l'intensification du transfert thermique produite par la présence d'ultrasons, entre une paroi chauffante et un fluide en écoulement le long de cette paroi. Cette étude a été menée pour différents régimes d'écoulement et pour plusieurs distances entre l'émetteur ultrasonore et la plaque chauffante (défini comme l'entraxe d). Les essais ont été réalisés pour 2 fréquences ultrasonores distinctes (25 kHz et 2 MHz), pour des nombres de Reynolds couvrant les régimes laminaire et turbulent et pour 3 entraxes ($d = 33, 63$ et $107,5$ mm). Le facteur d'intensification du transfert thermique (HTEF) tel que défini par Bulliard-Sauret et al. (2019) est donné par l'expression suivante, où h fait référence au coefficient de transfert thermique :

$$HTEF = \frac{h_{avec\ US} - h_{sans\ US}}{h_{sans\ US}} \times 100 \quad (1)$$

Les résultats sont analysés à partir du HTEF, pour les 2 fréquences testées à même puissance ultrasonore, en fonction de $1/h$, soit l'inverse du coefficient de transfert thermique initial, déterminé en conditions silencieuses pour une configuration hydrodynamique donnée. Cela correspond ici à la résistance thermique de la couche limite thermique au niveau de la plaque chauffante. L'épaisseur de la couche limite thermique δ_{th} est ensuite déterminée en fonction de la conductivité thermique du fluide k_{fluide} , comme rappelée par l'équation suivante :

$$\delta_{th} \propto \frac{k_{fluide}}{h} \quad (2)$$

La figure 1 présente l'évolution du HTEF en fonction du rapport $1/h$, et de l'épaisseur de la couche limite thermique équivalente δ_{th} , pour chaque fréquence ultrasonore :

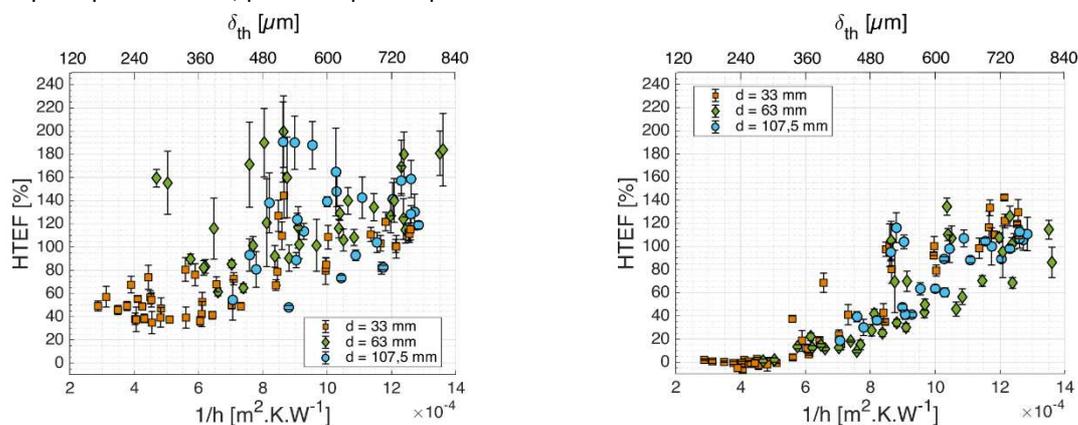


Figure 1. Evolution du facteur d'intensification thermique en fonction du rapport $1/h$ pour 3 entraxes distincts et pour les 2 fréquences testées : $f = 25$ kHz (a) et $f = 2$ MHz (b), $P_{us} = 110$ W.

Ces résultats suggèrent donc que le niveau d'intensification du transfert thermique en présence d'ultrasons dépend étroitement de l'épaisseur de la couche limite thermique initiale δ_{th} . Plus celle-ci est faible et moins l'action des ultrasons est importante, avec une nuance selon la fréquence, justifiée par la nature des effets induits.

Références

Bulliard-Sauret O., Berindei J., Ferrouillat S., Vignal L., Momponteil A., Poncet C., Gondrexon N. Exp. Therm. Fluid Sci., 2019, 104, 258-271.

P13 - Modélisation continue d'un écoulement de particules: couplage CFD/IA

DARVES-BLANC Quentin^a, MARTIN Sylvain^a, GAVET Yann^a, KAURIC Guilhem^b, MACQUERON Corentin^c, WILLIAM Johann^c, NDIAYE Abibatou^b, BONNEFOY Olivier^a

^aMines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SPIN, F-42023 Saint-Etienne France,

^bOrano Support, Direction R&D, 125 Avenue de Paris, 92320 Chatillon France

^cOrano Projets, Direction Technique Ingénierie, Modélisation Procédé; 1 rue des hérons, 78180 Montigny le Bretonneux

La méthode des éléments discrets (DEM) a permis de simuler très précisément le comportement dynamique de milieux granulaires. Contrairement aux expériences, elle nous permet de suivre partout et à chaque instant l'évolution de grandeurs physiques d'intérêt¹. Ces qualités lui ont permis de devenir un outil de premier rang pour la simulation dans de nombreux domaines faisant intervenir les poudres : géophysique, agroalimentaire, nucléaire, pharmacie...

Cependant, malgré ses avantages indéniables, cette méthode souffre de problèmes non négligeables. Consommation de ressources de calcul très élevée, géométries simplifiées, ou encore nombre de particules très en deçà de ce qu'on pourrait rencontrer aux échelles industrielles¹. Quant à elles, les méthodes continues, plus rapides, souffrent cependant de l'absence d'équation constitutive permettant de décrire les différents régimes d'écoulement².

Nous nous proposons donc d'explorer une nouvelle approche qui consiste à utiliser des outils d'intelligence artificielle (plus précisément de machine learning, ML) entraînés à partir de données DEM puis couplés à des solveurs CFD pour simuler ces écoulements granulaires. Le solveur Machine Learning, sera entraîné par des résultats DEM préexistant, et représentant différentes dynamiques, et fournira au solveur continu (CFD) les informations qui lui étaient jusqu'à lors inaccessibles.

Un des intérêts de cette approche réside dans la capacité de généralisation de certains algorithmes et dans leur vitesse d'exécution : Un modèle de ML, une fois son apprentissage terminé, permet de réaliser des prédictions quasi instantanées et donc d'aller beaucoup plus vite que la modélisation numérique « classique ». Il peut aussi être utilisé sur plusieurs simulations sans avoir à le ré-entraîner à chaque nouvelle simulation.

L'objectif est de profiter des avantages de chacune de ces méthodes (précision, rapidité, généralisation...) pour accélérer les simulations, passer à l'échelle macroscopique, tout en conservant les informations critiques des échelles microscopiques.

Nous proposons ici une présentation de la démarche générale, des outils utilisés et des premiers résultats.

Références

X. Bednarek, S. Martin, A. Ndiaye, V. Peres, O. Bonnefoy. Extrapolation of DEM simulations to large time scale. Application to the mixing of powder in a conical screwmixer. Chemical Engineering Science, Elsevier, 2019, 197, pp.223-234.

B. Andreotti, Y. Forterre, O. Pouliquen, Les milieux granulaires, entre fluide et solide, EDP Sciences, CNRS Éditions 2011.

P14 - Dynamique de restructuration d'agglomérats soumis à un cisaillement

ATWI H.^a, DUMAZER G.^a, MARTIN S.^a, KAURIC G.^b, GERVAIS T.^c, PERES V.^b, BONNEFOY O.^a

^aMines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SPIN, F -42023 Saint-Etienne France

^bOrano Support, Direction R&D, 125 Avenue de Paris, 92320 Chatillon France

^cOrano Etablissement MELOX - B.P. 93124 - 30203 Bagnols-sur-Cèze CEDEX

De très nombreux procédés industriels mettent en œuvres des poudres souvent sous forme d'agglomérats définis comme assemblages de particules élémentaires solidaires les unes des autres. Sous l'influence d'une contrainte mécanique, la structure de ces agglomérats peut évoluer : ils peuvent se fragmenter et lorsque ces fragments se recombinent, sous l'effet de forces attractives et/ou cohésives, ils peuvent former de nouveaux agglomérats ayant une structure différente. Ces phénomènes mécaniques surviennent lors d'opérations du mélange de poudres et peuvent entraîner des distributions non-uniformes d'agglomérats dans les comprimés dans l'industrie pharmaceutique ou les pastilles dans l'industrie nucléaire par exemple.

Ce travail a pour but d'étudier le phénomène de fragmentation en particulier afin de mieux comprendre les causes et les facteurs qui interviennent dans le processus de fragmentation d'agglomérats.

Un montage expérimental constitué d'un chariot, a été fabriqué dans le but d'exercer des contraintes importantes sur un lit fin d'agglomérats où tous les grains subissent la même contrainte mécanique. Ce travail présente l'étude de la fragmentation d'une poudre à l'aide d'un dispositif innovant. Une étude paramétrique est réalisée en variant la contrainte de cisaillement sur le lit de poudre.



Figure 1 : Photographie du montage expérimental

Références

Bika, D.G., Gentzler, M. and Michaels, J.N., 2001. Mechanical properties of agglomerates. *Powder technology*, 117(1-2), pp.98-112.

Dumas, T., 2012. *Renforcement des pneumatiques par la silice. Caractérisation physio-chimique et dispersion des granules de silice* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).

P15 - Caractérisation physique multi-échelle des systèmes floculés pour un traitement de l'eau éco-efficent

CHITANU Ana^{a*}, JOSSIC Laurent^a, RHARBI Yahya^a et MAGNIN Albert^a

^aLaboratoire Rhéologie et Procédés (LRP), Université Grenoble Alpes, Institut Polytechnique de Grenoble, 363 rue de la Chimie – Bâtiment B – Domaine Universitaire, BP53, 38041 Grenoble Cedex 09

La floculation de la matière est un processus physico-chimique essentiel dans les opérations de traitement de l'eau. C'est une étape qui permet d'agglomérer la matière pour faciliter sa séparation de l'eau. Afin d'accélérer et améliorer ce processus, des réactifs sont utilisés en grande quantité. Leurs diminution et optimisation sont des enjeux majeurs pour réduire les déchets, les dépenses énergétiques ainsi que leurs impacts environnementaux et/ou sur la santé. Ainsi, l'objectif final est d'identifier les paramètres clés de la floculation sur des polymères bien identifiés. Pour y répondre, le Laboratoire Rhéologie et Procédés (LRP) s'est associé au Service public de l'assainissement francilien (SIAAP) dans le cadre du programme de recherche MOCOPEE.

Dans cette étude, on caractérise des flocs obtenus dans des conditions douces d'agitation. La floculation a été réalisée sur des échantillons de boue fournis par la station d'épuration de Seine Grésillon – SIAAP. Le floculant utilisé est un dérivé cationique de polyacrylamide (cPAM) de haut poids moléculaire.

Différents facteurs de dilution ont été appliqués aux échantillons afin de déterminer l'influence de la concentration de boue sur la cinétique de floculation. Le comportement rhéologique du polymère floculant a également été étudié afin de déterminer son influence sur la taille et la morphologie des flocs. Ainsi, une viscosité élongationnelle très élevée permet d'obtenir des flocs résistants et compacts, alors qu'une viscosité élongationnelle moins importante mène à obtenir des flocs isolés, facile à casser.

Une méthode de caractérisation des flocs reposant sur de l'analyse d'images a été mise en œuvre. Elle repose sur l'analyse d'histogrammes représentant la distribution de niveaux de gris d'une image de flocs en appliquant la loi de Beer Lambert (Figure 1). Cette méthode permet de détecter, de manière simple, la présence d'un objet caractérisé par une couleur spécifique et donne une idée de la concentration des flocs obtenus. Pour les systèmes non-floculés, un seul pic bien défini apparaît pour une absorbance $A \sim 1,94$. Les systèmes floculés font apparaître 2 pics sur l'histogramme : le premier autour de $A \sim 0,04$ et le second pour $A \sim 1,94$. La méthode permet donc de suivre facilement la cinétique de formation des flocs.

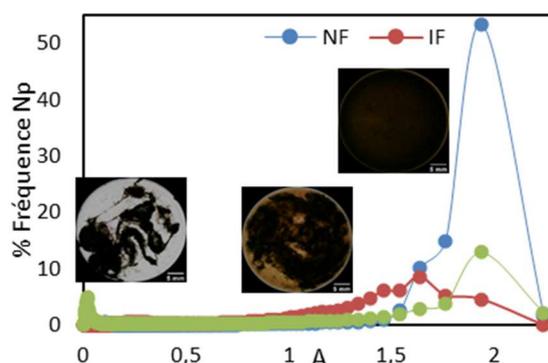


Figure 4. Distribution de la fréquence d'apparition des pixels de chaque intensité pour trois systèmes (NF – non-floculé ; IF – floculation intermédiaire ; TF – floculation totale) en fonction de l'absorbance

Les résultats montrent qu'en augmentant la concentration de boue à floculer et/ou la concentration du polymère floculant, ce dernier nécessite plus de temps pour se disperser dans tout le système.

* Auteurs à qui la correspondance devra être adressée : Ana CHITANU : ana.chitanu@univ-grenoble-alpes.fr, Laurent JOSSIC : laurent.jossic@grenoble-inp.fr

P16 - La fraction fine des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères ; une ressource secondaire de cuivre et de zinc ?

PERRIN Mathilde*, SVECOVA Lenka, DESEURE Jonathan

^aCNRS, LEPMI, Grenoble, France

En Europe en 2019, 224 Mt d'ordures ménagères ont été produites d'après la Commission européenne. Une partie est traitée par incinération qui génère chaque année 20 Mt de Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM). Seulement 23% wt. des MIOM produits sont réemployés ; parmi les 77% restants, la fraction fine ($\varnothing < 2\text{mm}$) est enfouie. Le but de la présente étude est de récupérer les métaux d'intérêt économique contenus dans cette fraction fine et de diminuer le contenu en métaux toxiques pour l'environnement. Deux métaux sont présents en concentration proche de celle des minerais primaires actuels ; le Cu et le Zn (3-3.5 g/kg). Une récupération sélective de ces deux métaux en quatre étapes a été réalisée et optimisée avec un soin particulier apporté à développer un procédé low-cost en raison des volumes importants à traiter et des faibles concentrations. Les deux premières étapes ; le lavage et la lixiviation sont envisagées en tas à l'échelle industrielle et réalisées en colonne en percolation à l'échelle laboratoire. La précipitation du zinc est réalisée par ajout de nitrate d'aluminium ($2\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / 1\text{Zn}^{2+}$) dans le lixiviat à 40°C menant à la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ récupéré par filtration qui, après calcination 4h à 900°C, forme un aluminat de zinc (ZnAl_2O_4) (Farhadi and Panahandehjoo, 2010). Le cuivre est ensuite récupéré par électrodépôt en deux phases. Un bilan massique est réalisé après chaque étape à partir de mesures en Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) des concentrations en Cu et Zn restantes en solution.

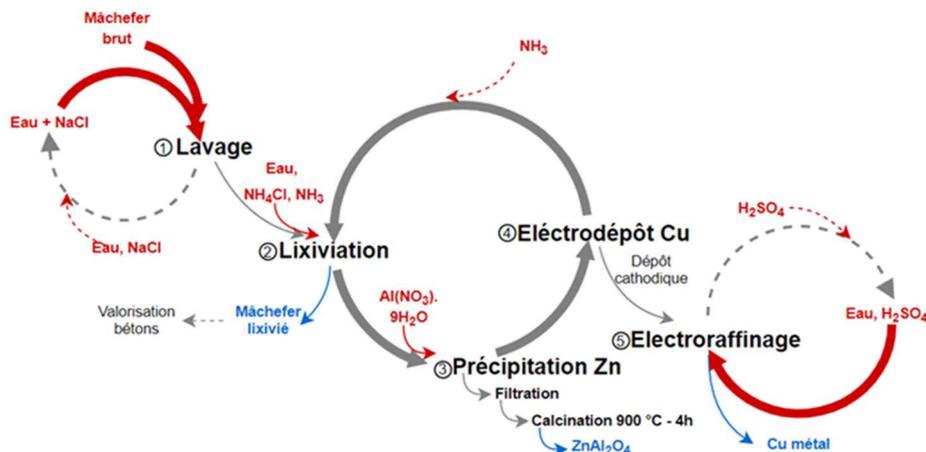


Figure 1. Schéma de principe du procédé de récupération du Cu et du Zn à partir de la fraction fine de MIOM.

La lixiviation complexante ammoniacale est une bonne solution afin d'éviter la lixiviation du fer, abondant dans les mâchefers, les efficacités de lixiviation actuelles en colonne sont de 60% pour le Cu et 40% pour le Zn avec une amélioration en augmentant les concentrations en agents de lixiviation et en présence de chlorure d'ammonium. La précipitation du zinc est favorisée par la température et atteint une efficacité de 92% à 40°C sans co-précipitation de cuivre. Après calcination, le spectre DRX du précipité montre une phase de ZnAl_2O_4 pure. L'électrodépôt du cuivre et son électroraffinage permet une récupération d'environ 85% du Cu initialement contenu dans le lixiviat. Le pH et la composition du lixiviat sont peu modifiés après un cycle de récupération du Cu et du Zn, il pourrait donc être réutilisé pour un autre cycle de lixiviation.

Références

Farhadi, S., Panahandehjoo, S., 2010. Spinel-type zinc aluminate (ZnAl_2O_4) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. Appl. Catal. Gen.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : mathilde.perrin1@grenoble-inp.fr

P17 - Stratégies d'utilisation de Bio hydrogène dans les PEMFC

KAMARA Konakpo^{*}, DRUART Florence^a, SVECOVA Lenka^a, DESEURE Jonathan^a

^aUniv. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Institut d'Ingénierie et de Management Université Grenoble Alpes

L'hydrogène, élément le plus abondant dans l'univers, est le carburant utilisé dans la PEMFC en raison de sa haute densité énergétique par unité de masse (122 kJ/g). Cependant, il est principalement produit par des procédés émetteurs de gaz à effet de serre (plus de 99 % par des procédés thermochimiques nécessitant des combustibles fossiles) [1]. De nouvelles alternatives de production plus écologiques ont vu le jour : l'hydrogène produit par voie biologique et l'hydrogène natif.

Conformément aux normes de pureté de l'hydrogène pour des applications mobiles ou stationnaires, le bio hydrogène ou l'hydrogène natif pourraient être utilisés directement ou après purification dans une PEMFC. L'objectif de ce travail est de trouver les meilleures stratégies pour utiliser ce vecteur d'énergie verte dans les PEMFCs et d'étudier l'impact potentiel des impuretés contenues dans le gaz sur les performances de la pile à combustible par rapport à une alimentation avec de l'hydrogène pur.

Les premières expériences avec de l'hydrogène pur ont consisté à des tests de vieillissement à $0,6A.cm^{-2}$ pendant 75h. Cette étude du vieillissement de la cellule a été suivie de caractérisations chimique et électrochimique telles que le tracé de courbes de polarisation, des spectres d'impédance électrochimique et de la Microscopie Electrochimique à Balayage (MEB). Les résultats ont montré une perte de performances à $0.6A.cm^{-2}$ de plus de $680\mu V/h$ et une augmentation de la résistance de polarisation. Les images MEB ont confirmé que cette perte de performances est due à une perte de surface active provoquée par une dissolution du platine (figure).

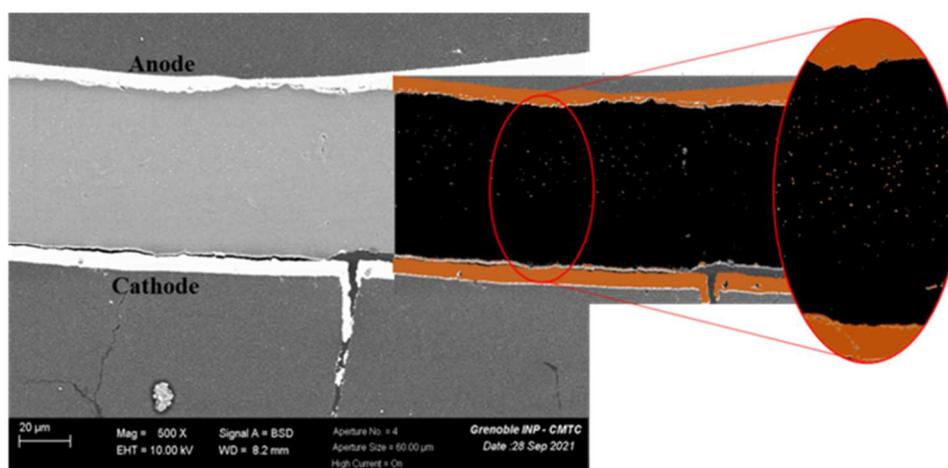


Figure 1. Image MEB de l'AME après 75h de vieillissement.

Références

F. Safari et I. Dincer, « A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production », Energy Convers. Manag., févr. 2020, vol. 205, p. 112182.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : konakpo-parfait.kamara@grenoble-inp.fr

P18 - Récupération des métaux depuis les eaux usées domestiques

VARENNES Elodie^{a,b}, AZAÏS Antonin^a, BLANC Denise^b et CHOUBERT Jean-Marc^{a*}

^aINRAE UR REVERSAAL, 5 Rue de la Doua, CS 20244 | 69625 Villeurbanne Cedex, France

^bUniv Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 69621 Villeurbanne, France

L'objectif principal du projet de recherche MAYA (Metal recoverY from wAstewater) est d'élaborer un itinéraire technologique de récupération de métaux dans la station d'épuration domestique urbaine pour que celle-ci prenne une place plus importante au cœur de l'économie circulaire urbaine (figure 1).

À partir de l'étude bibliographique (Varennès et al., 2021) 20 métaux d'intérêts (Na, Ca, Si, K, Mg, Sr, Li, B, Cr, Zn, Ba, Mn, W, Rb, Co, Mo, Ni, V, As, Sb) ont été sélectionnés selon des : considération analytiques, financières, de criticité et pertinence du positionnement dans la station.

L'originalité de la partie expérimentale est d'être réalisée avec un effluent réel prélevée en sortie de traitement secondaire d'une station d'épuration à boues activées faible charge, par temps sec. Les procédés envisagés pour l'itinéraire technologique sont la précipitation, l'adsorption et l'échange d'ions. Les matériaux ont été choisis pour la diversité de leur composition chimique et/ou leur structure physique :

- quatre adsorbants granulaires commercialisés : alumine activée, charbon actif, zéolithe clinoptilolite, hydroxyde de fer ;

- deux échangeurs de cations : l'un avec une fonction sulfonique et l'autre avec une fonction carboxylique.

L'intervention se conclura par la présentation d'un résultat préliminaire concernant la précipitation.

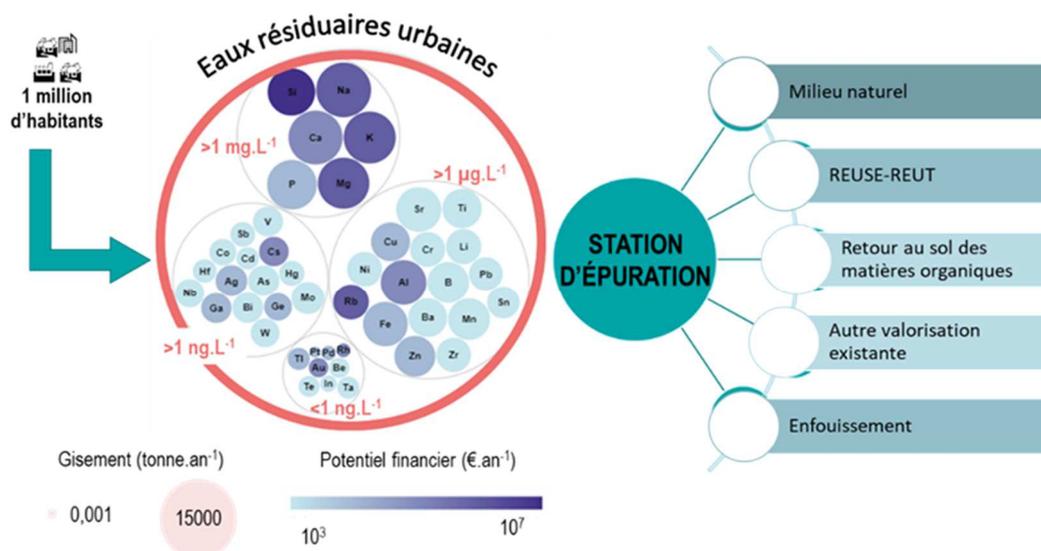


Figure 1. Itinéraire des métaux, de la concentration urbaine à la dispersion dans l'environnement. Les gisements ont été calculés à partir des données issues de stations françaises et suisses. (Choubert et al., 2011 et Vriens et al., 2017).

Références

- Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C. and Coquery M. (2011): "Evaluating the performance of wastewater treatment plants: Methodological contributions and results for micropollutants in conventional and advanced systems" *Techniques Sciences Methods*; 44-62.
- Varennès, E., Blanc, D., Azais, A., Gueret, L., Lagarrigue, C., Choubert, J.-M., 2021. Metal recovery opportunity in wastewater treatment plants. *TSM* 9, 85–100. <https://doi.org/10.36904/tsm/202109085>
- Vriens B., Voegelin A., Hug S. J., Kaegi R., Winkel L. H. E., Buser A. M. et Berg M., 2017. Quantification of Element Fluxes in Wastewaters: A Nationwide Survey in Switzerland. *Environmental Science & Technology*; 51: 10943-10953.

*Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : jean-marc.choubert@inrae.fr

P19 - Modélisation de la torréfaction de biomasse dans un four à soles multiples : Présentation de la méthodologie et du protocole expérimental envisagés

LACOMBE Elie^a, MELKIOR Thierry^a, MARCHAND Muriel^a, DUPONT Capucine^b

^aUniversité Grenoble Alpes, CEA, LITEN, SCPC, Laboratoire Réacteurs et Procédés, Grenoble, France

^bIHE Delft Institute for Water Education, Department of Water Supply Sanitation and Environmental Engineering, Delft, Pays-Bas

Dans le contexte énergétique actuel, la biomasse est une ressource abondante et renouvelable qui peut être valorisée énergétiquement directement sous forme de chaleur ou indirectement sous forme de gaz ou de biocarburants. Pour cela, plusieurs procédés thermochimiques de dégradation de la biomasse sèche tels que la gazéification, la pyrolyse ou la combustion sont mis en œuvre.

Cependant, la biomasse exploitable (forestière ou agricole) est caractérisée par un fort taux d'humidité, une broyabilité énergivore ainsi qu'une faible densité énergétique par rapport au charbon [1]. Afin d'améliorer la qualité de la biomasse en vue de sa valorisation énergétique, l'intérêt pour la torréfaction s'est accru au cours de la dernière décennie. La torréfaction est un traitement thermique de la biomasse entre 200 à 300°C sous atmosphère inerte. La biomasse torréfiée obtenue est hydrophobe et a un faible taux d'humidité. Sa densité énergétique augmente en fonction de la sévérité de la torréfaction et l'énergie nécessaire à son broyage est inférieure à celle de la biomasse brute [2]. L'amélioration de la qualité de la biomasse est à mettre en perspective avec le rendement énergétique de cette phase de prétraitement.

La description des mécanismes de dégradation de la biomasse au cours de la torréfaction a fait l'objet de nombreux travaux scientifiques. A petite échelle, les modèles développés rendent compte des mécanismes détaillés de dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine contenues dans la biomasse [3]. A l'échelle d'un four à soles multiples, des phénomènes physiques viennent influencer cette dégradation. En effet, les transferts massiques et thermiques limitent la conversion de la biomasse. L'exothermicité de la dégradation des hémicelluloses peut entraîner des échauffements locaux dans le lit de particules [4]. Dans un réacteur continu, l'écoulement de la biomasse peut être caractérisé par une distribution de temps de séjour qui a un effet sur les rendements du solide et du gaz de torréfaction. Enfin, l'oxygène résiduel présent dans les réacteurs a une influence sur la conversion du solide et des gaz produits [5].

En considérant les phénomènes prépondérants influençant la cinétique de dégradation thermique de la biomasse, l'objectif de ce travail est d'approcher par la modélisation les rendements de torréfaction dans un four à soles multiples. La plateforme Biomasse du CEA dispose d'un réacteur de torréfaction à soles multiples ayant une capacité de traitement d'environ 100 kg/h de biomasse en entrée [2]. Des essais expérimentaux sur ce dispositif viendront valider le modèle développé. L'approche méthodologique ainsi que le protocole expérimental envisagé dans le cadre cette thèse sont présentés à travers un oral et un poster lors de cette conférence.

Références

- [1] W.-H. Chen, J. Peng, et X. T. Bi, « A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 44, p. 847-866, avr. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.12.039.
- [2] V. Repellin, A. Govin, M. Rolland, et R. Guyonnet, « Energy requirement for fine grinding of torrefied wood », *Biomass and Bioenergy*, vol. 34, n° 7, p. 923-930, juill. 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.01.039.
- [3] A. Anca-Couce et I. Obernberger, « Application of a detailed biomass pyrolysis kinetic scheme to hardwood and softwood torrefaction », *Fuel*, vol. 167, p. 158-167, mars 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2015.11.062.
- [4] A. Anca-Couce, « Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 53, p. 41-79, mars 2016, doi: 10.1016/j.pecs.2015.10.002.
- [5] C. Wang *et al.*, « Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets », *Bioresource Technology*, vol. 127, p. 318-325, janv. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.092.

P20 - Synthèse de microcapsules en polyuréée parfaitement monodisperses avec une taille et une épaisseur contrôlables par un procédé microfluidique

DU Jiupeng^a, CANAMAS Pablo^{a*}, GUICHARDON Pierrette^a

^aAix Marseille Univ, CNRS, Centrale Marseille, M2P2, France

L'encapsulation est une technique qui permet d'isoler dans une capsule un ou plusieurs composés pour les préserver des interactions avec leur environnement extérieur. Il est fondamental de contrôler **la taille et l'épaisseur** des capsules car elles ont un impact direct sur leur durée de vie, leur perméabilité, leur résistance mécanique et leurs propriétés de relargage. (Si-Nang et al., 1973)

Les capsules en polyuréée sont parmi les plus étudiées aujourd'hui. Leur synthèse découle de la réaction entre un isocyanate et une amine (Isocyanate + Amine → Urée) par **polymérisation interfaciale**, comme présenté en figure 1. Dans un premier temps on réalise des gouttes de phase organique contenant du poly-isocyanate et les espèces à encapsuler dans de l'eau par flow focusing microfluidique. Une fois formées et stables ces gouttes de phase organique sont mises en présence d'eau riche en polyamine. Cette amine migre à la surface des gouttes, diffuse, et polymérise au contact du poly-isocyanate. Après quelques heures de réaction, une calotte de polyuréée se forme et on obtient des capsules monodisperses comme en figure 1.C.

La taille finale des capsules dépend de la taille des gouttes organiques formées à la première étape. En utilisant un procédé microfluidique de type **flow focusing** (figure 1.A) il est possible de jouer sur les débits de phase organique et d'eau pour fixer la taille des microgouttes. Les tailles accessibles vont de 60 à 200 microns de diamètre avec la puce microfluidique choisie pour cette étude. Autre paramètre important, la concentration initiale de poly-isocyanate dans les gouttes permet d'ajuster l'épaisseur des capsules. En effet il existe une **relation linéaire simple entre la concentration d'isocyanate et l'épaisseur des capsules** dont le coefficient dépend du diamètre choisi. (Si-Nang et al., 1973)

La méthode présentée permet ainsi de contrôler précisément la taille et l'épaisseur des capsules entre 60 à 200 microns de diamètre, et permet la synthèse de capsules parfaitement monodisperses.

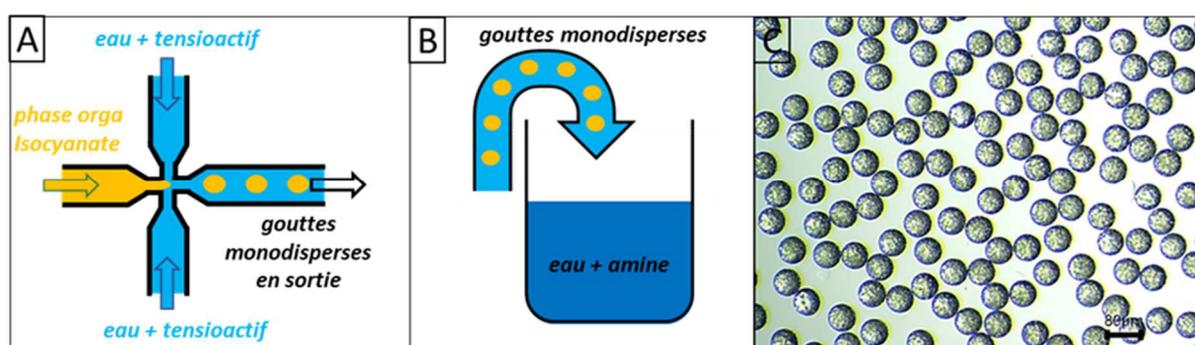


Figure 1. Synthèse de microcapsules monodisperses de polyuréée par polymérisation interfaciale. Production de gouttes par flow focusing (A). Mise en présence de la polyamine pour la polymérisation interfaciale (B). Obtention de capsules parfaitement monodisperses au bout de quelques heures, ici 60 microns de diamètre (C).

Références

Si-Nang, L., P.F. Carlier, P. Delort, J. Gazzola, et D. Lafont. Determination of coating thickness of microcapsules and influence upon diffusion. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 62, n°3 (1 mars 1973): 452-55.

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : pablo.canamas@centrale-marseille.fr

P21 - Étude diagnostique d'une pile PEM aux performances dégradées

CORNET Marine, KINKELIN Christophe, POIROT-CROUVEZIER Jean-Philippe, ROSINI Sébastien, MICOUD Fabrice, GERME Sébastien

CEA Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

La majorité des sources d'énergies utilisées aujourd'hui sont fossiles. Elles s'amenuisent et leur utilisation a un impact important sur notre environnement. Le secteur du transport est responsable de 31% des émissions de gaz à effet de serre. Les piles à combustibles apparaissent comme une solution vers un transport décarboné. Alimentée en hydrogène, ces dernières convertissent de l'énergie chimique en électricité et en chaleur à partir de réactions électrochimiques, en émettant uniquement de l'eau. La technologie pile à combustible à membrane échangeuse de protons (pile PEM) représente 80% du marché mondial des piles à combustible. Un des axes majeurs de recherche sur la pile PEM est l'amélioration de sa durabilité. Ainsi, la compréhension des hétérogénéités de fonctionnement et l'analyse des dégradations des composants de la pile sont primordiales. Notre étude porte sur la caractérisation d'une pile PEM au design innovant dans un cas de fonctionnement où elle présente des performances dégradées. Grâce aux mesures des tensions de cellules, il a été établi que la dégradation des performances provient du comportement instable de la cellule n°36. Des essais de voltampérométrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectués pour mieux comprendre ce défaut. Les mesures ont révélé pour la cellule n°36 une sous-alimentation en réactifs et possiblement une dégradation de la couche catalytique. Ceci est conforté par les courbes de polarisation pour différentes conditions opératoires, qui présentent une allure typique d'un noyage et/ou d'un bouchage des entrées/sorties des canaux d'alimentation de la cellule. Plusieurs hypothèses concernant les causes du noyage et/ou de l'obturation ont été évoquées, comme le bouchage des canaux d'alimentation suite à la dilatation de certains joints, ou un noyage résultant de la position de cette cellule au sein de la pile. En effet, la cellule n°36 se situe en bout d'empilement. Sa température est donc plus faible que les autres cellules de la pile, favorisant la condensation. Il est alors possible qu'une plus grande quantité d'eau liquide soit présente et bouche les canaux d'alimentation. Par ailleurs, un stockage prolongé subi par la pile, ainsi qu'une longue série d'arrêt/démarrage lors des essais ont été retenues comme potentielles causes de dégradations de la couche catalytique.

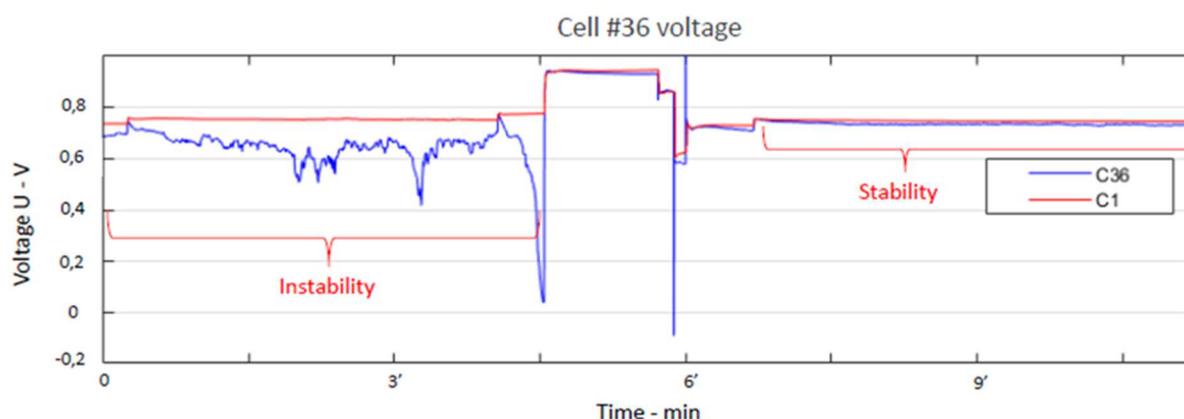


Figure 5. Mesure de la tension de la cellule n°1 (C1) et de la tension de la cellule n°36 (C36) en fonction du temps

Références

- AFHYPAC – T. Alleau, « Mémento de l'Hydrogène - Fiche 5.2.2 - La pile à combustible de type PEM », mars 2019, p14
 CEA, « L'hydrogène, un vecteur d'énergie - Livret thématique No 12 - L'hydrogène », 2013, p3-6.
 Colas ROBERT et al., « Citepa, juin 2020. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France –Format Secten. », juin 2020, p5.

P22 - Etude de la valorisation catalytique d'hémicelluloses en polyols dans un réacteur continu multifonctionnel et innovant

DIAS DA SILVA FREITAS Victoria*, PICHOU Maxime, PAEZ Ana Maria, VILCOCQ Léa, PHILIPPE Régis, FONGARLAND Pascal^a

Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M) – UMR 5128 CNRS/CPE Lyon/Université Claude Bernard – Université de Lyon, 43 Boulevard du 11 novembre 1918 BP82077 69616 Villeurbanne, France

La biomasse lignocellulosique peut être utilisée dans divers domaines allant de la substitution de ressources fossiles à la synthèse de plus de 200 composés chimiques à valeur ajoutée [Isikgor et al., 2015]. Bien qu'elles représentent jusqu'à 40 % de la composition de la lignocellulose [Grembecka, M., 2015], les hémicelluloses demeurent peu exploitées à ce jour et peuvent être utilisées pour synthétiser d'autres molécules à valeur ajoutée, comme des polyols. **Dans ce projet, la synthèse des polyols à partir d'hémicelluloses se déroule en 3 étapes : l'hydrolyse catalytique des hémicelluloses en sucres, la séparation de ces produits puis leur hydrogénation catalytique en polyols (Figure 1).** L'étape d'hydrolyse peut avoir sa sélectivité limitée par une possible dégradation des sucres dus à l'acidité du milieu réactionnel. Ceci est une des principales raisons pour laquelle **ce travail vise un possible couplage des 3 étapes de synthèse en une seule opération continue intensifiée couplant 2 réactions et 1 séparation dans le but d'atteindre des performances (productivité et sélectivité) supérieures à celles du procédé découplé.**

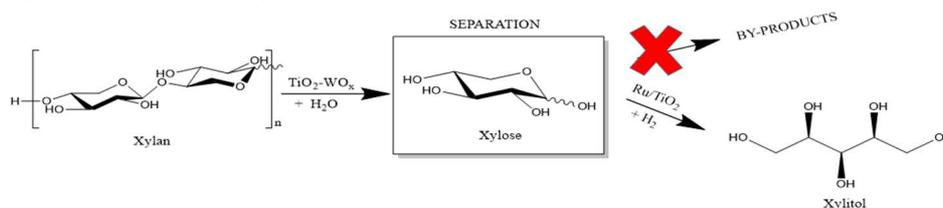


Figure 6. Exemple de la synthèse des polyols à partir d'hémicelluloses.

Initialement, les trois étapes ont été étudiées séparément. L'hydrolyse du xylane en xylose a été testée à deux températures (140°C et 180°C) et 20 bar dans un réacteur à lit fixe contenant 2 g de $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$, préparé par imprégnation par voie humide. Une solution de xylane et xylose a été utilisée pour étudier la séparation membranaire par flux tangentiel avec une membrane céramique en TiO_2 . Ensuite, l'hydrogénation de différents sucres ex-hémicellulose (arabinose, xylose, galactose, glucose et mannose) a été testée à 120°C et 40 bar dans un réacteur à lit fixe contenant 1 g de Ru/TiO_2 , préparé par imprégnation par voie sèche.

L'influence de la température pour l'étape d'hydrolyse du xylane a été étudiée. L'augmentation de la température favorise la conversion de xylane et permet l'augmentation du rendement en xylose (20% au maximum à 140°C et 60% au maximum à 180°C avec des sélectivités comparables). L'étape de séparation membranaire a présenté 30% de rétention massique de xylane contre 10% de xylose. Ensuite, une cinétique de réaction a été proposée pour l'étape d'hydrogénation et la réactivité des différents sucres a été testée. La vitesse de réaction s'est présentée très dépendante de la structure du sucre hydrogéné : les sucres à 5 carbones réagissent plus vite que les sucres à 6 carbones.

La synthèse des polyols en continu se présente comme une voie de valorisation d'hémicelluloses. Des modèles individuels des étapes vont être proposés pour construire le modèle du réacteur couplé innovant. Ensuite, ce dernier va être comparé aux données expérimentales du futur montage expérimental pour obtenir les premières preuves de concept.

Références

- Isikgor, F. H. and Remzi, C., Polym. Chem., 6, 4497-4559 (2015).
Grembecka, M. Eur. Food Res. Technol., 241, 1-14 (2015).

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : vfr@lgpc.cpe.fr

P23 - Mouillabilité des surfaces de verre de silice texturées

OUCHENE Anis^b, MOLLON Guilhem^c, OLLIVIER Maelig^b, SEADO^a Xxx, HAMRI Alina^a, DUMAZER Guillaume^b, SERRIS Eric^b

^aLaboratoire Hubert Curien, UMR 5516, Université Jean Monnet

^bLaboratoire Georges Friedel, UMR 5307, Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne

^cLaboratoire de Mécanique des contacts et des structures, UMR 5259, Institut des sciences appliquées de Lyon

Dans le but de mieux contrôler le déplacement des grains réactifs partiellement saturés en eau dans un tube millifluidique en verre, et de minimiser les forces d'interactions entre ces deux derniers, on s'est intéressé à l'étude de la mouillabilité des surfaces de verre de silice. La bonne compréhension de la façon dont l'angle de contact entre l'eau et ces surfaces varie en fonction de leur morphologie et de leur composition chimique nous permettra de choisir la configuration où les grains collent le moins sur les surfaces internes du tube.

Pour cela des surfaces planes de verre de silice ont été texturées avec un laser femtosecond et les angles de contact ont été mesurés pour étudier l'influence d'une large gamme de paramètres laser et l'influence de différents environnements sur la mouillabilité de ces surfaces.

Les lames ont été texturées à différentes fluences laser et à différents nombres de passages de lasers sur la surface texturée, elles ont ensuite été placées dans différents environnements de murissement (air, azote, eau, et certaines ont été traitées chimiquement).

Les mesures des angles de contact nous ont montrés que les surfaces de verre muri à l'air, sous azote, et dans l'eau eau chaude ont un comportement hydrophile, dans ce cas la goutte d'eau pénètre dans la rugosité de ces surfaces (modèle de Wenzel [1]). Tandis que les surfaces traitées chimiquement avec une solution de silanisation (Fluka BioChemika 85126, [Dimethyldichlorosilane]) ont montré un comportement hydrophobe, dans cette configuration la goutte d'eau reste au-dessus de la rugosité de la surface. (Modèle de Cassie-Baxter [2]).

L'évolution de l'angle de contact en fonction des paramètres laser et de l'environnement de murissement a été tracée (fig1). Cette figure nous montre que la nature des surfaces s'amplifie avec l'augmentation du nombre de passages ou de la fluence, et comme l'augmentation de ces deux paramètres est linéairement liée à l'augmentation de la rugosité de la surface, nous pouvons dire que la rugosité (r) est un élément amplificateur de la nature des surfaces.

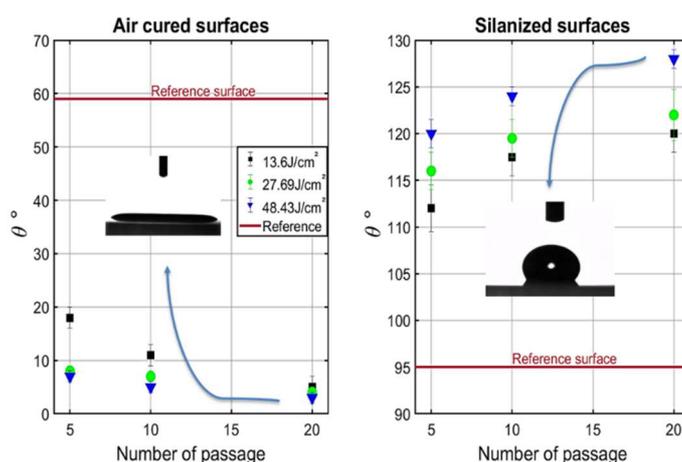


Figure 1. (Gauche) Angles de contact dans les surfaces traitées à l'air en fonction du nombre de passages pour différentes fluences. (Droite) Angles de contact dans les surfaces traitées chimiquement en fonction du nombre de passages pour différentes fluences. Les barres rouges indiquent les angles de contact des surfaces de référence de chaque environnement.

Références

- [1] G. McHale, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton. School of Biomedical and Natural Sciences, The Nottingham Trent University, Clifton Lane. Nottingham NG11 8NS, United Kingdom (2004).
 [2] D. Quéré. Wetting and Roughness. Annu. Rev. Mater. Res. (2008). 38:71–99.

P24 - Étude expérimentale et modélisation de la production d'hydrogène solaire en cellule photoélectrochimique

BOURZIGUI Aziz, GROS Fabrice, CORNET Jean-François, DAUCHET Jérémie et VOURC'H Thomas

Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, FRANCE

Il y a une urgence aujourd'hui à développer de nouveaux procédés de conversion de l'énergie solaire en vecteurs chimiques propres et aisément stockables. Une des pistes de recherche les plus prometteuses est la photosynthèse artificielle, par la dissociation de l'eau sous rayonnement solaire dans des cellules photoélectrochimiques pour produire de l'hydrogène. Ces cellules présentent un certain nombre d'avantages en termes de variables d'action pour l'ingénierie et demandent des matériaux photo-actifs efficaces, stables et bon marché. La recherche se penche notamment sur des matériaux semiconducteurs pour la photoanode, qui absorbent le rayonnement solaire [1,2]. L'autre défi auquel se heurtent ces cellules est la conception et l'optimisation de procédés solaires à grande échelle.

La pertinence de ce procédé requiert l'utilisation d'un semiconducteur à la photoanode qui absorbe le maximum du rayonnement solaire, sépare et transporte aux interfaces efficacement les électrons et les trous photo-générés, et dont la nano-structuration permet l'optimisation des observables thermocinétiques et énergétiques de la cellule. Dans le sens inverse, cette optimisation nécessite le développement de modèles de connaissance multi-échelles garantissant le lien entre les performances de la cellule et la nano-structuration de ses électrodes. En effet, ces modèles ayant un caractère générique et prédictif sont capables de coupler tous les corpus du problème en partant du transfert du rayonnement solaire dans la photoanode jusqu'à la production d'hydrogène à la cathode. Ils peuvent être interprétés sur la base d'une formulation intégrale qui est privilégiée pour sa richesse interprétative et intuitive et la vision en intégrale de chemins qu'elle apporte.

Nous étudions dans un premier temps le cas d'une photoanode massive de BiVO_4 afin de gagner en compréhension des phénomènes qui se produisent dans la cellule photoélectrochimique en s'affranchissant des complexités géométriques liées à la structuration des matériaux poreux. Ce premier modèle à géométrie simple, fournissant les informations préliminaires sur les observables d'intérêt, nécessite des allers-retours avec l'expérience et une compréhension approfondie de l'interface semiconducteur-électrolyte pour une formulation plus adaptée de la cinétique réactionnelle à l'interface. L'étude expérimentale est menée sur une cellule photoélectrochimique entièrement conçue et développée au laboratoire, elle consiste à utiliser des méthodes de caractérisation électrochimique pour étudier la réponse en photo-courant des photoanodes de BiVO_4 élaborées par les collègues chimistes de l'ICCF.

Références

- [1] Sun, Q., Cheng, T., Liu, Z., & Qi, L. (2020). A cobalt silicate modified BiVO_4 photoanode for efficient solar water oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 277, 119189.
- [2] Tayebi, M., & Lee, B. K. (2019). Recent advances in BiVO_4 semiconductor materials for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 111, 332-343.

P25 - Transformation des espèces azotées dans l'hydrotraitement des DSV

MIKHAYLOVA Polina^a, BERLIOZ-BARBIER Alexandra^a, MERDRIGNAC Isabelle^a, NEMRI Marouan^b,
PEREIRA DE OLIVEIRA Luis^{a*} et PIRNGRUBER Gerhard^a

^aIFP Energies Nouvelles, Rond-Point de l'Echangeur de Solaize, Solaize 69360, France

^bTRTG - TOTAL Research & Technology Gonfreville, Carrefour n° 4 - BP 27, Harfleur 76700, France

Les distillats sous vide (DSV) représentent une source précieuse des raffineurs pour produire des carburants ou des produits de base pétrochimique. Compte tenu de leur forte teneur en soufre et en azote, les DSV doivent être hydrotraités avant tout procédé de conversion. Or la complexité de la composition moléculaire des DSV demande une optimisation des procédés d'hydrotraitement, notamment celui de déazotation (HDN), sachant que les espèces azotées sont un des principaux inhibiteurs d'activité des catalyseurs de craquage et de hydrodésulfuration (Satterfield et al., 1980). Pour cela la détermination de descripteurs de réactivité pour l'hydrotraitement des DSV, notamment pour les molécules azotées, est essentielle. Les DSV se composent d'un grand nombre d'espèces azotées caractérisées par un comportement et une réactivité différents. La distribution des structures azotées varie également en fonction du type de charge d'origine et du procédé de raffinage utilisé pour produire la coupe DSV.

L'objectif de cette étude d'identifier par spectrométrie de masse haute résolution (FT-ICR/MS, source d'ionisation electrospray (ESI)) les espèces azotées clés pouvant être utilisées comme descripteurs de réactivité pour l'hydrotraitement des DSV. Le but est d'améliorer la robustesse des modèles cinétiques prédictifs de réactivité, en les rendant indépendants de l'origine des DSV.

Dans le cas d'un DSV Straight Run initial et des effluents hydrotraités correspondants, la figure 1 illustre en terme de Double Bond Equivalent (DBE) et de nombre de Carbone, l'évolution des structures moléculaires azotées basiques obtenues par (ESI)-FT-ICR/MS. La diminution en DBE des familles azotées basiques qui est observée est cohérente avec les mécanismes réactionnels d'hydrogénation des familles quinoléines (structures azotées basiques) et benzocarbazoles (structures azotées neutres). Dans le même temps, une augmentation de la conversion des HDN peut entraîner un changement apparent des valeurs de distribution du nombre de carbones. Le suivi des changements dans la distribution des nombres de carbone est une étape essentielle dans l'évaluation de la réactivité des composés azotés.

La technique (ESI)-FT-ICR/MS nous permet de suivre la transformation de chaque famille de molécules contenant de l'azote dans des mélanges complexes d'hydrocarbures. L'analyse des distributions des DBE et des nombres de carbone pour les effluents hydrotraités et des charges correspondantes est une solution prometteuse dans la recherche de descripteurs de la réactivité d'HDN des DSV.

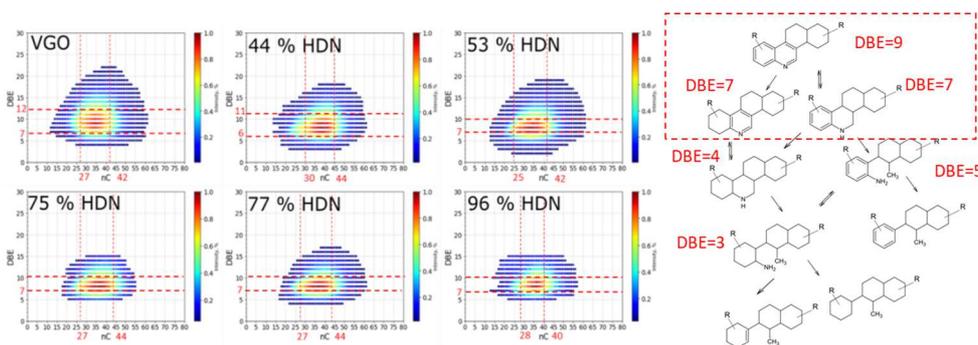


Figure 1. DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le SR DSV et les effluents hydrotraités correspondants à 44-96% de conversion d'HDN et réseau de réaction correspondant de quinolines (DBE=9)

Références

Satterfield C.N., Modell M., Wilkens J.A., 1980, Simultaneous catalytic hydrodenitrogenation of pyridine and hydrodesulfurization of thiophene, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 154-160.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : luis.pereira-oliveira@ifp.fr

P26 - Caractérisation et réduction du relâchement des polluants inorganiques gazeux soufrés et chlorés lors de la gazéification de biomasse et déchets

BRAIDY Hala^{a,b*}, VALIN Sylvie^a, PATISSON Fabrice^b

^aUniv. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTCH, 38000 Grenoble, France

^bUniversité de Lorraine, Institut Jean Lamour, Labex DAMAS, Nancy, 54011, France

La gazéification est la transformation thermo-chimique de ressources carbonées en un gaz valorisable sous forme d'énergie, ou pouvant être transformé, par synthèse catalytique, en carburant ou autres matières premières chimiques. Cependant, la présence d'éléments inorganiques dans les ressources carbonées peut entraîner, en fonction de la quantité et de la nature de ces éléments, un relâchement de polluants inorganiques gazeux posant de nombreux problèmes pour les procédés en aval de la gazéification, en raison de leur nature corrosive (espèces chlorées: HCl, KCl, NaCl) (Bryers, 1996), et leur empoisonnement des catalyseurs (espèces soufrées : H₂S, COS) (Hepola and Simell, 1997).

L'objectif de cette étude est de comprendre et caractériser le rejet des polluants inorganiques gazeux (H₂S, COS, HCl, NaCl, KCl) dans la gazéification de biomasse et de déchets, afin de proposer et tester des méthodes in-situ pour limiter ce rejet. Celles-ci sont basées sur des interactions chimiques entre éléments inorganiques, favorisées soit par l'ajout d'additifs, soit par l'utilisation de mélanges de ressources sélectionnées spécifiquement pour leurs contenus en inorganiques. L'étude suit deux approches principales : une approche thermodynamique et une autre expérimentale.

L'approche thermodynamique a été menée à l'aide de l'outil Factsage, basé sur le principe de minimisation de l'énergie de Gibbs, pour prévoir le comportement des éléments inorganiques et la stabilité des espèces soufrées et chlorées en fonction des conditions opératoires (température, équivalence ratio, pression) et pour différentes ressources. Les premiers résultats ont montré que les relâchements de S et Cl dans la phase gazeuse, entre 750 et 950°C, sont principalement influencés par la température et les teneurs en Ca, K, Na, Al et Si. En effet, le soufre peut être retenu sous forme solide (CaS, K₂S) par réaction avec le calcium ou le potassium. Cependant, la présence de silicium et d'aluminium tend à favoriser de préférence la formation d'aluminosilicates de potassium et de calcium, ce qui inhibe la capacité de Ca et K à retenir le soufre sous forme solide. En addition, cette formation d'aluminosilicates de potassium diminue le relâchement de Cl sous forme de KCl et donc influence les concentrations et l'équilibre entre le chlorure d'hydrogène HCl et les chlorures alcalins KCl/NaCl relâchés en phase gazeuse.

Ces résultats ont aidé à la sélection des biomasses et déchets d'origine biogénique et fossile, qui seront étudiés dans cette étude. Les critères de sélection sont basés sur la teneur initiale en S et Cl ainsi que sur leurs formes chimiques dans les matières premières : formes organiques dans lesquelles S et Cl sont reliés à la matrice carbonée, et formes inorganiques (comme les sulfates ou sels alcalins). En se basant sur les résultats de l'approche thermodynamique, le choix des ressources a été fait de façon à faire varier la composition chimique des cendres pour pouvoir valider expérimentalement son effet éventuel sur le relâchement en phase gazeuse.

L'approche expérimentale a pour objectif de caractériser le comportement des espèces soufrées et chlorées selon les ressources ou mélanges de ressources utilisées, en présence ou non d'additifs, et pour différentes conditions de gazéification. Un dispositif de pyrolyse/gazéification fonctionnant jusqu'à 900°C, traitant des échantillons de quelques grammes en lit fixe (batch) est utilisé. Des méthodes analytiques de mesure des espèces chlorées et soufrées relâchées (micro GC pour les espèces soufrées H₂S et COS; techniques de piégeage puis analyse ultérieure pour les espèces chlorées) sont mises en œuvre. La mise au point du protocole expérimental et des techniques d'analyse de soufre et chlore dans les ressources et produits obtenus est en cours, dans le souci de boucler au mieux les bilans élémentaires du S et Cl pour chaque essai.

Références

- Bryers, R. W., Fireside Slagging, Fouling, and High-Temperature Corrosion of Heat-Transfer Surface Due to Impurities in Steam-Raising Fuels, *Prog. Energy Combust. Sci* 1996, 22, 29-120.
- Hepola, J. et Simell, P. Sulphur Poisoning of Nickel-Based Hot Gas Cleaning Catalysts in Synthetic Gasification Gas: I. Effect of Different Process Parameters. *Appl. Catal. B Environ.* 1997, 14 (3), 287-303.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : hala.braidy@cea.fr

P27 - Optimisation d'un procédé de synthèse d'hydrocarbures liquides à partir d'un syngaz ex-biomasse et d'une source d'hydrogène renouvelable

PATPROM Kanthika^{a,b}, FONGARLAND Pascal^b, GEFFRAYE Geneviève^a, BORGARD Jean-Marc^c, CHAPPAZ Alban^a

^aCEA Grenoble, LITEN, DTCH, Laboratoire Réacteurs et Procédés (LRP), 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

^bUniv. Lyon, CNRS, CPE Lyon, UCBL, Laboratoire Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M), 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne

^cCEA Saclay, DES, LM2T, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

Dans le secteur de transport, plusieurs voies visant la production d'intermédiaires chimiques et de bio-carburants renouvelables en vue de décarboner les transports difficilement électrifiables (transport aérien et maritime) sont à l'étude. Parmi les voies possibles, le procédé « Biomass-to-liquid » visant une gazéification de biomasse en syngaz (mélange prédominant de H₂, CO et CO₂) puis une transformation de ce syngaz par une synthèse Fischer-Tropsch présentent l'avantage de produire un brut de synthèse pouvant ensuite être transformé en différents carburants (kerosène, diesel, gasoil marin). Cependant, le ratio H/C du syngaz issu de la biomasse est faible. Une recirculation voire le rejet du CO₂ en sortie du procédé est nécessaire, ce qui complexifie les séparations et dégrade le rendement carbone du procédé. Une voie d'optimisation consiste à coupler une unité de gazéification, une unité de synthèse de Fischer-Tropsch et une unité d'électrolyse de l'eau pour ajuster le ratio H/C dans le syngaz (M. Hillestad et al., 2018). En plus, la possibilité d'hydrogéner le CO₂ en hydrocarbures, en particulier de réaliser simultanément la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS) et la réaction de Fischer-Tropsch (FT) à l'aide des catalyseurs à base de fer, a été démontrée (Riedel et al., 2001). Cela ouvre de nouveaux potentiels pour valoriser au mieux l'ensemble du contenu en carbone de la biomasse.

Dans le cas de l'hydrogénation du CO₂ en hydrocarbures par la réaction FT, le catalyseur de fer promu par du potassium est adapté pour la production des hydrocarbures à long chaîne. En outre, l'ajout des autres promoteurs peut jouer un rôle important pour améliorer encore l'activité du catalyseur (N. Boreriboon et al., 2018; S.-M. Hwang et al., 2019). Une étude comparative a été réalisée sur des catalyseurs à base de Fe supportés par alumine préparés par imprégnation humide avec différents promoteurs (K, Cu et La) afin d'observer l'influence de ces promoteurs sur les activités de catalyseur et les sélectivités de produit. Le cuivre (Cu) et le lanthane (La) semblent permettre d'augmenter la conversion du CO₂ et la sélectivité des produits vers les hydrocarbures à longue chaîne.

Références

- C. Panzone, R. Philippe, A. Chappaz, P. Fongarland, et A. Bengaouer, « Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route », *J. CO₂ Util.*, 2020, vol. 38, p. 314-347.
- M. Hillestad et al., « Improving carbon efficiency and profitability of the biomass to liquid process with hydrogen from renewable power », *Fuel*, 2018, vol. 234, p. 1431-1451.
- N. Boreriboon, X. Jiang, C. Song, et P. Prasassarakich, « Higher Hydrocarbons Synthesis from CO₂ Hydrogenation Over K- and La-Promoted Fe-Cu/TiO₂ Catalysts », *Top. Catal.*, 2018, vol. 61, no 15-17, p. 1551-1562.
- T. Riedel, G. Schaub, K.-W. Jun et K.-W. Lee, 2001, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 5.
- S.-M. Hwang, S. J. Han, J. E. Min, H.-G. Park, K.-W. Jun, et S. K. Kim, « Mechanistic insights into Cu and K promoted Fe-catalyzed production of liquid hydrocarbons via CO₂ hydrogenation », *J. CO₂ Util.*, 2019, vol. 34, p. 522-532.

P28 - Effet du malaxage, de la température et du temps de cuisson sur la dureté de morceaux de viande bovine de second choix

N'GATTA Charles^a, KONDJAYAN Alain^a, FAVIER Raphael^a, GRUFFAT Dominique^b, MIRADE Pierre-Sylvain^a

^aINRAE, UR 370 Qualité des Produits Animaux (QuaPA), 63122 Saint Genès Champanelle

^bINRAE, VetAgroSup, UMR 1213 Unité Mixte de Recherche sur les Herbivores, 63122 Saint Genès Champanelle

Le malaxage est une opération de transformation intervenant dans la fabrication de produits de charcuterie, comme le jambon cuit, de produits marinés ou aromatisés. Ce procédé est également utilisé pour attendrir mécaniquement des pièces de viande, en favorisant la dégradation du tissu musculaire (Pietrasik and Shand, 2004). Les principaux facteurs conditionnant la satisfaction des consommateurs vis-à-vis de la viande bovine sont la tendreté, la jutosité et la flaveur. Cependant, ces facteurs dépendent essentiellement des conditions de cuisson (température, temps et méthodes de cuisson), qui influencent la tendreté et les pertes à la cuisson des morceaux de viande (Dominguez-Hernandez *et al.*, 2018). L'objectif de cette étude était d'évaluer l'effet combiné de la température et du temps de cuisson sur la tendreté et les pertes à la cuisson de pièces de viande de bœuf de second choix préalablement malaxées.

Pour cela, dix-huit muscles *Semitendinosus* provenant de vaches de race Charolaise, âgées de 52 ± 6 mois, ont été maturés sous vide pendant 21 jours, à 4°C. Les muscles ont été découpés en morceaux de viande de 18 cm de long et de 6,5 cm de diamètre. Neuf de ces morceaux de viande ont été malaxés à l'aide d'un simulateur de malaxage de laboratoire développé et décrit par Daudin *et al.* (2016), en appliquant un taux de déformation de 40% et 9500 cycles de compression. Les morceaux de viande ont ensuite été découpés en 6 tranches de 3 cm d'épaisseur et ont été emballés sous vide dans des sacs polyamide/polyéthylène. Trois de ces tranches ont été cuites, dans un bain marie, pendant 1 heure et les 3 autres pendant 4 heures, suivant 3 températures : 50°C, 60°C et 80°C. Ces différents essais ont été reproduits 3 fois. Après cuisson, les tranches de viande ont été refroidies dans de l'eau glacée, pendant 10 minutes. Une différence de masse avant et après cuisson a permis de déterminer les pertes à la cuisson. La tendreté a été déterminée, en découpant chaque tranche de viande en 10 échantillons de $1 \times 1 \times 3$ cm³, par la mesure des forces de cisaillement, en utilisant un texturomètre de type Instron sur lequel avait été installé une cellule de cisaillement développée par Salé (1971).

Les résultats indiquent que l'augmentation de la température et du temps de cuisson ont favorisé une augmentation des pertes à la cuisson. Les morceaux de viande non malaxés avaient des valeurs de pertes à la cuisson significativement plus élevées ($p < 0,05$) que celles des morceaux de viande malaxés. Les valeurs des forces de cisaillement des morceaux de viande cuits à 50°C étaient significativement ($p < 0,05$) plus élevées (40 N de différence) que celle des morceaux de viande cuits à 60°C et à 80°C. Le malaxage a donc engendré une diminution de 20%, en moyenne, des forces de cisaillement des morceaux de viande malaxés comparativement aux morceaux de viande témoins. L'augmentation du temps de cuisson a conduit à une diminution des forces de cisaillement à 60°C et à 80°C, tandis qu'elle a entraîné une augmentation des forces de cisaillement à 50°C.

En définitive, le malaxage conduit à une amélioration de la tendreté de la viande bovine cuite. La cuisson des pièces de viande malaxées à des températures proches de 60°C serait le meilleur compromis entre l'amélioration de la tendreté et la limitation des pertes à la cuisson. Des recherches futures sont nécessaires pour évaluer sensoriellement la tendreté de la viande bovine préalablement malaxée, ainsi que l'acceptabilité de ce type de pièces de viande auprès des consommateurs.

Références :

- Daudin, J.-D., Sharedeh, D., Favier, R., Portanguen, S., Auburger, J.-M., Kondjoyan, A., 2016. Design of a new laboratory tumbling simulator for chunked meat: Analysis, reproduction and measurement of mechanical treatment. *Journal of Food Engineering* 170, 83–91.
- Dominguez-Hernandez, E., Salaseviciene, A., Erbjerg, P., 2018. Low-temperature long-time cooking of meat: Eating quality and underlying mechanisms. *Meat Science* 143, 104–113.
- Pietrasik, Z., Shand, P.J., 2004. Effect of blade tenderization and tumbling time on the processing characteristics and tenderness of injected cooked roast beef. *Meat Science* 66, 871–879.
- Salé, P. (1971). Evolution de quelques propriétés mécaniques du muscle pendant la maturation. *Proceeding of the 17th European Meeting of meat research Workers, Bristol*, 6, 11.

P29 - Déformation et rupture de bulles sous cisaillement en milieu newtonien : impact de la concentration de caséinate de sodium

SANOGO Boubakar*, MARCATI Alain et VIAL Christophe

Université Clermont Auvergne, CNRS, Clermont Auvergne INP, Institut Pascal, F-63000, Clermont-Ferrand, France

Les mousses sont produites en incorporant une phase gaz dans une phase continue qui peut être liquide ou semi-solide. Sous l'effet d'une agitation mécanique, la phase gaz est d'abord dispersée, puis réduite en des bulles de plus petites tailles au sein de la phase continue. Ce procédé est connu sous le nom de foisonnement. Afin de garantir la stabilité des bulles générées, il est nécessaire de rajouter des substances dites à activités tensioactives. Dans l'industrie alimentaire, ces substances sont très souvent des protéines, parmi lesquelles le caséinate de sodium (CS). Ces substances, adsorbées à l'interface gaz-liquide, modifient les mécanismes de déformation et de rupture des bulles. Dans le présent travail, il a été question d'étudier l'impact de la concentration de CS sur les mécanismes de déformation et de rupture des bulles.

Pour ce faire, trois solutions modèles Newtoniennes contenant 0,5, 1 et 2 % (w/w) de CS avec une viscosité proche de 1 Pa.s ont été utilisées comme phase continue dans le cadre d'une étude de visualisation à l'échelle de la bulle. À l'aide d'un système de visualisation de type Couette, une bulle d'air est générée dans la phase continue. Elle est ensuite soumise à un cisaillement contrôlé et une caméra permet de suivre sa déformation et détecter le moment de la rupture de la bulle. La déformation D et le nombre Capillaire (Ca) sont mesurés à chaque fois. Lorsqu'une bulle rompt, le nombre Capillaire critique (Ca_c) ayant conduit à cette rupture est déterminé.

La Figure 1a montre que pour les trois concentrations de CS étudiées (0,5 %, 1 % et 2 %), l'augmentation du nombre Capillaire Ca entraîne une augmentation du paramètre de déformation D . En d'autres termes, la bulle se déforme à mesure que le taux de cisaillement augmente. Les bulles générées avec la solution de 2 % de CS finissent par rompre par l'extrémité (tip-streaming) au voisinage d'un Ca_c de $0,3 \pm 0,04$ tandis que celles générées avec les solutions de 0,5 et 1 % rompent à Ca_c égale à $0,8 \pm 0,05$. Cela signifie que la réduction de la concentration de CS entraîne une augmentation du gradient de vitesse nécessaire à la rupture des bulles. Ainsi deviennent-elles plus difficiles à rompre. Il ressort de ces résultats que même si la réduction de la concentration de CS n'impacte le mode de rupture des bulles (tip-streaming), elle influence le taux de cisaillement nécessaire à leur rupture. Une analyse plus approfondie des mécanismes d'adsorption à l'interface gaz-liquide à ces mêmes concentrations s'avère nécessaire afin de mieux comprendre les comportements observés à l'échelle de la bulle.

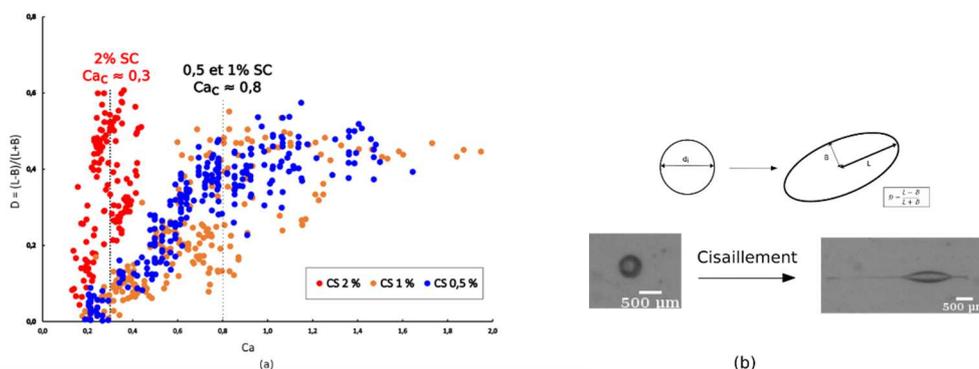


Figure 1. (a) Représentation du paramètre de déformation D en fonction du nombre Capillaire Ca (taille des bulles analysées comprise entre 300 et 900 μm). (b) Rupture par tip-streaming d'une bulle stabilisée par le CS à 2 % (diamètre initial : 500 μm , taux de cisaillement à la rupture 40,58 s^{-1} , nombre Capillaire critique Ca_c : 0,34).

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : boubakar.sanogo@uca.fr

P30 - Gestion des polluants et sels en gazéification en eau supercritique

VASTRA-CASTEL Victor^{a,b}, MUHR Hervé^a, HAARLEMMER Geert^b et PEYROT Marine^b

^aUniversité de Lorraine/LRGP, Nancy (France)

^bCEA/LITEN, Grenoble (France)

Dans un contexte de transition énergétique, la production de biocarburants de nouvelle génération à partir de liqueur noire – effluent aqueux des usines de pâte à papier, riche en carbone et composés inorganiques – pourrait concourir à la mise en place du mix énergétique de demain dans le secteur des transports. Parmi les procédés de valorisation de cette ressource en énergie, la gazéification en eau supercritique présente des avantages considérables en permettant la conversion de la biomasse en hydrogène et en méthane d'origine végétale. Ces gaz peuvent ensuite être introduits dans la synthèse de biocarburants, ou être utilisés tels quels à des fins énergétiques ou de chimie verte.

Cependant, la technologie n'en est encore qu'au stade de la recherche car certains verrous technologiques subsistent, parmi lesquels la gestion des sels inorganiques. Les hautes températures dans le réacteur y induisent une forte baisse de solubilité des composés inorganiques (cf. Figure 1). Cette baisse de solubilité s'accompagne de la précipitation de sels au niveau des zones chaudes du réacteur, alors responsables d'encrassement et de bouchage des réacteurs. Cette problématique constitue un enjeu d'une importance capitale : à ce jour, les pilotes de gazéification hydrothermale ne sont limités qu'à quelques dizaines d'heures de fonctionnement en raison de ces phénomènes de précipitation.

La thèse « Gestion des polluants et sels en gazéification en eau supercritique » s'intéresse à caractériser et comprendre les mécanismes de précipitation des sels et leur comportement en conditions supercritiques pour proposer une solution de gestion permettant d'envisager le scale-up de la technologie à l'échelle industrielle. Les premières simulations thermodynamiques réalisées ont orienté les recherches vers la compréhension du comportement du carbonate de sodium en conditions supercritiques, qui semblerait être le sel majoritairement formé (0.05g par gramme de ressource gazéifiée). Des essais de gazéification hydrothermale d'un mélange binaire eau/ Na_2CO_3 ont permis de récupérer les cristaux précipités (cf. Figure 2) puis de les analyser par diffraction de rayons X : deux structures cristallines ont été distinguées, une forme anhydre (natrite) minoritaire et une forme monohydrate (thermonatrite) prépondérante (cf. Figure 3). Ces observations constituent les premières briques de la compréhension du comportement de ce sel et permettront d'amorcer un modèle de prédiction des phénomènes d'encrassement dans les réacteurs de gazéification en eau supercritique.

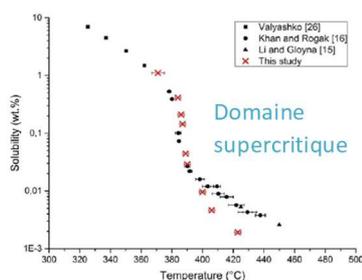


Figure 1. Évolution de la solubilité isobare du carbonate de sodium dans l'eau en fonction de la température [1].



Figure 2. Cristaux de Na_2CO_3 précipités sur les parois du réacteur (A) et observés à la loupe binoculaire (B).

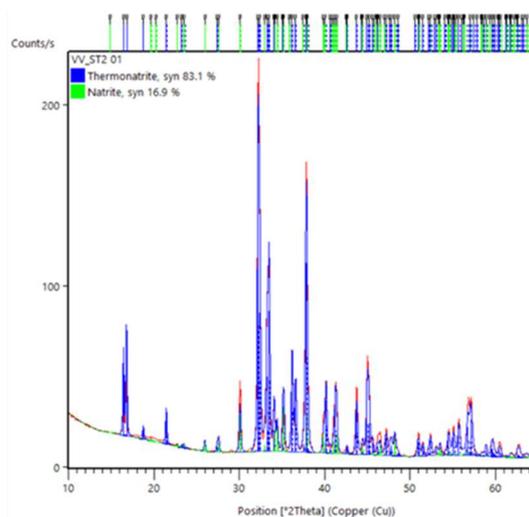


Figure 3. Diffractogramme d'un échantillon de Na_2CO_3 obtenu après gazéification hydrothermale d'un binaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Références

[1] Lemoine G. Étude expérimentale et numérique d'écoulements réactifs en conditions hydrothermales : mélanges de fluides et précipitation de sels. Université de Lorraine, 2017.

P31 - Surveillance et contrôle de l'apparition de plis lors d'un procédé de fonctionnalisation de surface : exemple du couchage en papeterie

LE GALLIC Florian, TEIL Maxime, MARTIN Céline, PASSAS Raphaël

Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LGP2 (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers) F-38000 Grenoble

Depuis sa création, le papier en tant que matériau a constamment évolué pour répondre aux besoins de la société. Actuellement, la recherche se concentre sur la réduction des grammages tout en conservant des caractéristiques mécaniques équivalentes, et la fonctionnalisation des papiers afin d'obtenir des propriétés de surface spécifiques. Ces caractéristiques peuvent être obtenues en enduisant la surface du papier d'une sauce de couchage. La qualité du couchage obtenu dépend du triplet : papier/sauce de couchage/procédé de couchage. Cependant, la réduction des grammages en papeterie a aussi des impacts sur la conduite des procédés. En effet lors du couchage de papiers très légers et fins, des plis peuvent apparaître et être irréversibles après séchage, entraînant des non-conformités ainsi qu'un déclassement des produits.

L'objectif de ce travail est double : contrôler la température implémentée sur le pilote du laboratoire et voir dans quelles mesures cela peut aider à la détection de futurs plis. L'autre objectif est de suivre l'apparition des plis et de prévenir leur formation à travers 2 systèmes différents : un suivi optique de stéréovision et un contrôle de la tension de bande en continu.

Tout d'abord, le suivi de la température durant le procédé est réalisé par 4 capteurs de température infrarouge CT-SF15-C1 (Micro-Epsilon). Après avoir vérifié l'impact de la hauteur, de l'angle et de l'émissivité fixés pour la mesure [1], un suivi du procédé est réalisé afin d'essayer de corrélérer apparition de plis et mesures de température. Une caméra thermique est également utilisée pour compléter l'analyse.

La tension de bande correspond à la force de traction que subit une bande de matériau rapportée à sa largeur (ou laize). Sa mesure est réalisée par un rouleau capteur PD30 en aluminium (Erhardt & Leimer). Le contrôle de ce paramètre est primordial : une force de traction trop faible engendre une bande de papier trop lâche et des problèmes de transport ; au contraire, une traction trop élevée peut causer des plis longitudinaux, une déformation plastique du matériau voire sa rupture [2].

Enfin, la présence de défauts sur le papier est contrôlée par l'intermédiaire d'un système de stéréovision [3]. Lorsqu'un pli est détecté, le système permet de reconstruire avec une précision submillimétrique la surface localisée du papier en 3D. Le dispositif actuellement utilisé est constitué de deux appareils photographiques numériques Canon EOS 1200D avec des objectifs de focale équivalente à 38mm en plein format. Ces appareils se pilotent à distance et sont montés sur une structure métallique rigide permettant d'éviter les bruits de mouvement. La structure s'adapte sur la machine pilote et permet le réglage de nombreux paramètres de prises de vues (distances et angles entre les caméras et avec papier notamment).

Références

- [1] Gaussorgues, G, 1984 La thermographie infrarouge : Principes – Technologies – Application, 2ème édition, Techniques et Documentation Lavoisier, Paris
- [2] Roisum, David R, 1998, The mechanics of web handling, 1st édition, TAPPI Press, Atlanta
- [3] Abdullah, S. C., Amari, M. D. and Ohka, M. "Stereo Vision for Visual Object Tracking and Distance Measurement Assessment", Journal of Mechanical Engineering, Vol 16(1), 121-134, 2019

P 32 - Conception d'un procédé de séparation/recyclage magnétique de particules catalytiques en présence de gaz-liquide-solide

MESNIER Aline*, BORNETTE Frédéric, EDOUARD David, NIKITINE Clémence, ZANOTA Marie-Line, PHILIPPE Régis et FONGARLAND Pascal

Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M) – UMR 5128 CNRS/CPE Lyon/Université Claude Bernard Lyon 1– Université de Lyon, 43 Boulevard du 11 novembre 1918 BP82077 69616 Villeurbanne, France

Le projet NANOTRAP propose de concevoir un nouveau procédé continu utilisant des nanoparticules magnétiques (MNPs), afin d'opérer une chimie en catalyse « quasi-homogène » avec un catalyseur non séparable par technique usuelle (filtration). L'objectif est d'obtenir un recyclage permanent d'un catalyseur constitué de nanoparticules métalliques (Or ou palladium) sur des particules magnétiques nano ou micrométriques. Le défi consiste à mettre au point un procédé de séparation en continu en présence de gaz et de liquide transportant la phase solide dispersée à une échelle de laboratoire pour pouvoir à terme réaliser une « proof-of-concept » en présence d'une réaction de démonstration triphasique.

Dans un premier temps, les nanoparticules sont homogénéisées dans une réserve par agitation. Puis, le liquide est co-injecté avec un débit de gaz dans un réacteur continu tubulaire de diamètre 1 mm (système gaz/liquide) sur 2 m de long. En sortie de réacteur, un séparateur est disposé pour atteindre un taux de recyclage sur le liquide de 90 % tandis que le gaz est séparé du reste de la réaction. Le but est de ne pas perdre de MNP qui pourrait être entraînée par le flux de gaz et de liquide. Pour un meilleur contrôle du flux de sortie, un séparateur en T a été conçu, avec une voie d'entrée, une voie de recyclage et une voie de sortie pour le recyclage. Sa première fonction est de maintenir les MNPs dans la boucle de recyclage en déviant leur trajectoire à l'aide d'un aimant. Sa seconde fonction est de séparer le gaz d'une partie du liquide par gravité. Les positions du séparateur et des aimants au sein du procédé ont été optimisés par une approche incrémentale « essai et erreur » car les premières tentatives de dimensionnement se sont avérées très vite fortement limitées. En utilisant des particules de taille nanométrique, donc moins sensible à la sédimentation, et en apposant un flux en up flow, on arrive à minimiser les pertes de particules et optimiser l'évacuation du gaz en évitant la formation d'une poche gazeuse stagnante. Grâce à l'optimisation du séparateur, nous avons réussi à obtenir des pertes de MNPs limitées à moins de 1% massique par heure de fonctionnement.

Si la preuve de séparation magnétique a été faite, il reste encore la preuve de concept du recyclage magnétique qui doit encore être validé par une réaction modèle. Cette réaction sera l'hydrogénation du 4-nitrophénol catalysé par des particules d'or supportés sur des MNPs.

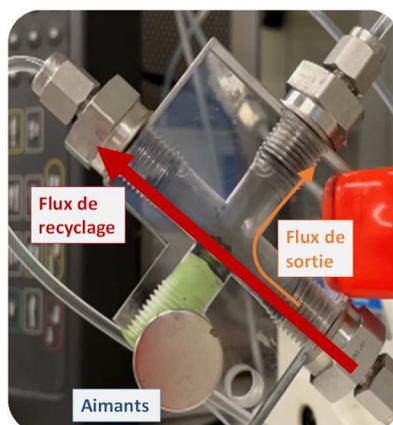


Figure 1. Photographie du séparateur en T en présence de gaz/liquide/solide. Les différents voies et débits sont montrés sur la photographie.

Références

Liu S., A. Qileng, J. Huang, Q. Gao et Y. Liu, 2017, RSC Adv. 7, 45545-45551.

Schwaminger S.P., P. Fraga-Garcia, M. Eigenfeld, T.M. Becker et S. Berensmeier, 2019, Front. Bioeng. Biotechnol. 7, 233.

Wang L. et J. Lin, 2020, Trac. Trends Anal. Chem. 128, 115915.

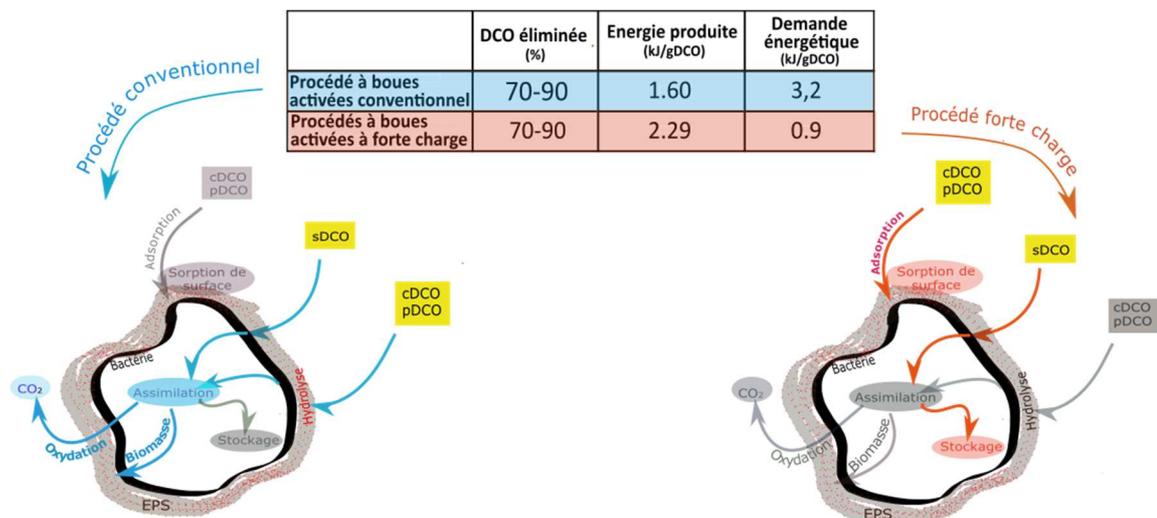
* Auteur/s à qui la correspondance devra être adressée : ame@lgpc.cpe.fr

P33 - L'eau usée, une ressource : caractérisation des mécanismes entre la matière organique et les biopolymères dans les procédés de valorisation des ressources des eaux usées

FAU Zoé, AZAIS Antonin, GILLOT Sylvie et CHAZARENC Florent

INRAE UR REVERSAAL, 5 rue de la Doua, Villeurbanne

Considérer l'eau usée comme une ressource et non plus comme un déchet est un véritable enjeu environnemental et économique actuel. Convertir la matière organique carbonée en biogaz représente une des stratégies permettant de diminuer les coûts de traitement. Le procédé biologique à boues activées à très forte charge (HRAS en anglais) est une solution qui permet de capter le carbone plutôt que de l'oxyder. Ce procédé est caractérisé par des interactions fortes entre des Substances Polymériques Extracellulaires (EPS), secrétés par des bactéries et la matière organique valorisable. Il se différencie d'un procédé à boues activées conventionnel par un temps de contact très court entre les eaux usées et les bactéries épuratrices. Ces conditions favorisent les mécanismes de biosorption de la matière organique à la surface et à l'intérieur des bactéries et minimise l'oxydation. Cela permet de diminuer la consommation d'énergie pour l'aération tout en maximisant la capture du carbone. Les procédés biologiques de capture du carbone sont en cours de développement et les mécanismes à l'origine de la biosorption restent méconnus. L'objectif de ce projet est de caractériser et modéliser les mécanismes entre la matière organique et les biopolymères dans un procédé biologique à très forte charge. Il s'agit, à travers une approche multi-échelle et multidisciplinaire, de comprendre l'impact des EPS (teneur, composition, caractéristiques, régis par les paramètres opératoires du procédé) sur le devenir de la matière organique. Cela participera à l'optimisation de ce type de procédé pour maximiser la valorisation des eaux usées.



Comparaison du devenir de matière organique et des performances épuratoires et énergétiques d'un procédé à boues activées conventionnel et d'un procédé à boues activées à forte charge – pDCO= matière organique particulaire, cDCO= colloïdale, sDCO= soluble

Références

- Modin, O., Persson, F., Wilén, B.-M., Hermansson, M., 2016. Nonoxidative removal of organics in the activated sludge process. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 46, 635–672.
- Rahman, A., De Clippeleir, H., Thomas, W., Jimenez, J.A., Wett, B., Al-Omari, A., Murthy, S., Riffat, R., Bott, C., 2019. A-stage and high-rate contact-stabilization performance comparison for carbon and nutrient redirection from high-strength municipal wastewater. Chem. Eng. J. 357, 737–749.
- J. M. Garrido, M. Fdz-Polanco and F. Fdz-Polanco, 2013. Working with energy and mass balances: a conceptual framework to understand the limits of municipal wastewater treatment. Water Science & Technology. 2295-2301

P34 - Rétention liquide et efficacité du transfert de matière de mousses d'aluminium dans une colonne de distillation réactive

REYES Laura, NIKITINE Clémence, VILCOQ Léa, ZANOTA Marie-Line et FONGARLAND Pascal

Université Claude-Bernard Lyon 1, CPE-Lyon, CNRS, CP2M (Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux) - UMR5128, 3 Rue Victor Grignard, 69100 Villeurbanne, France.

Dans la production industrielle de pâte à papier, les résidus solubles résultant de la dégradation de la biomasse forment la liqueur noire (BL), cette solution est brûlée et valorisée comme énergie. Les acides carboxyliques représentent une fraction importante de la BL ($\approx 30\%$), pouvant représenter une alternative intéressante pour la valorisation chimique de la BL et la chimie biosourcée.¹ Pour la récupération des acides carboxyliques de la BL, la distillation réactive (RD) s'impose comme l'une des technologies les plus attractives. En effet, la RD peut faciliter la récupération des acides carboxyliques à partir de BL en élargissant la volatilité relative entre les composés et en abaissant la température d'ébullition grâce à la transformation des acides carboxyliques en leurs esters dérivés.² Dans ce projet, l'utilisation d'internes de colonnes structurées actives est également envisagée. L'utilisation de ce type de garnissage a un effet significatif sur l'intensification des procédés ; cependant, il s'agit également d'une stratégie difficile car l'efficacité du processus peut être compromise par l'hydrodynamique de la colonne et la désactivation du catalyseur.

Dans une étude précédente de l'estérification de l'acide glycolique comme molécule modèle pour les acides présents dans la BL a été étudié. Un criblage catalytique des solides a été réalisé et il a été observé que les oxydes de titane présentent une activité catalytique importante pour cette réaction.³ Ces derniers seront enduits sur des mousses d'aluminium. Les études hydrodynamiques et de distillation réactive ont été réalisées dans une colonne de laboratoire ($\varnothing 32\text{cm} \times 1\text{ m}$). L'étude de la rétention liquide suggère que ce paramètre est plus important en ce qui concerne la rétention capillaire et dynamique pour les mousses macroporeuses en comparaison avec des billes de verre comme internes de colonne ($\varnothing \approx 7\text{ mm}$). De plus, la taille des pores et/ou à la surface spécifique semblent avoir un impact : la rétention liquide augmente avec la taille des pores (Figure 1). Au contraire, il a été observé qu'en ce qui concerne la séparation d'un mélange binaire non réactif, le nombre de plateaux théoriques et la hauteur équivalente à un plateau théorique est similaire quel que soit le garnissage (Figure 2). Cependant, le plus grand avantage des mousses par rapport aux billes est que les mousses peuvent potentiellement réduire les problèmes associés à la perte de charge et à l'engorgement de la colonne. Les mousses permettent également le dépôt du catalyseur sur toute la structure et en obtenant un dépôt d'une fine couche de catalyseur, et par conséquent les problématiques liées aux transferts de matière interne seront réduites. Enfin, les premiers tests d'impact des internes de colonne dans la RD ont été étudiés sur l'estérification de l'acide glycolique.

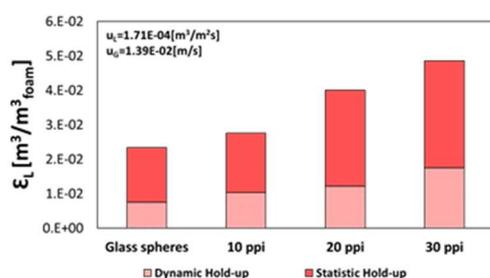


Figure 1. Influence du type de garnissage sur la rétention de liquide

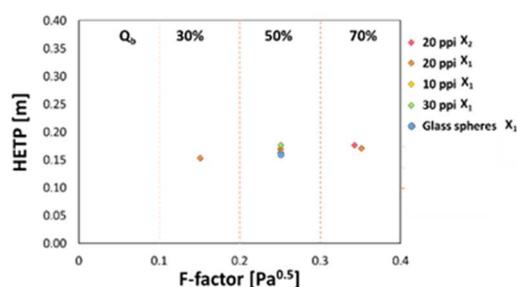


Figure 2. Influence du type de garnissage, puissance de chauffage et concentration initiale sur la hauteur équivalente à un plateau théorique.

Références

- [1] P. Bajpai, Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Volume 1: Raw Material and Pulp Making, Elsevier, 3rd ed, 2018, vol. 1.
- [2] Reyes, L., Nikitine, C., Vilcoq L., et Fongarland, P., Green Chem., 2020, 22, 8097-8115.
- [3] Reyes, L., Nikitine, C., Vilcoq L., et Fongarland, P., React. Chem. Eng., 2021, Accepted Manuscript