



**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**

Jeudi 24 Novembre 2022

LOCIE-USMB

Avant-Propos / Remerciements

Chers adhérents, chers participants.

Autant 2021 avait marqué le retour au présentiel avec une participation massive à la fois des permanents et des non permanents, cette édition 2022 organisée sur le site du Bourget du lac est une petite édition compte tenu du nombre de participants (une quarantaine), mais grande par le contenu scientifique avec des interventions pointues sur des sujets d'actualité. Peut-être pâtissons-nous de la proximité chronologique du congrès de la SFGP.

Comme à notre habitude, nous avons convié des acteurs locaux afin d'assurer des conférences plénières. Aussi elles aborderont des thèmes en lien avec les activités du site savoyard comme les solutions de refroidissement bas carbone animée par M. Stéphane LIPS (Caelie Energie) et le traitement de l'air intérieur par M. Michel ONDARTS (LOCIE).

Elément traditionnel de notre association et de sa journée scientifique, le prix de thèse 2022 (pour une thèse soutenue en 2021) sera remis à un ancien local au parcours brillant, Amin ALTAMIRANO CUNDAPI pour son travail intitulé « Développement d'un nouveau concept de refroidisseurs à absorption compact et à bas coût » et réalisé au LOCIE de l'Université Savoie Mont Blanc. Parcours brillant car il est maintenant enseignant chercheur et a récemment reçu à Toulouse le prix de thèse de la SFGP, preuve de la qualité de son travail et de la recherche effectuée dans notre belle région.

Je tiens à remercier l'équipe du LOCIE pour leur organisation de la journée scientifique. Merci aussi à tous pour votre participation active à cette journée et pour votre contribution ainsi à la vie de notre association.

Fabrice GROS
Président du CODEGEPR

Table des matières

Avant-Propos / Remerciements	1
Programme prévisionnel	3
Conférences plénières.....	4
Au-delà du cycle de Carnot, quel potentiel pour les solutions de rafraîchissement bas-carbone ? Focus sur le rafraîchissement adiabatique à point de rosée.	4
Etude de l'adsorption compétitive micropolluant – vapeur d'eau	5
Prix de thèse CODEGEPRA 2022	6
Développement d'un nouveau concept de refroidisseurs à absorption compact et à bas coût : application au cas du rafraîchissement solaire pour des climats chauds	6
Communications des non permanents	7
P1 - Expérimentation d'un sorbant composite à base de CaCl ₂ pour le stockage de la chaleur fatale	8
P2 - Vers la fabrication en continu de mousses solides de cellulose	9
P3 - Développement de nanocomposites cellulosiques à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV.....	10
P4 - Evaporation du CO ₂ en microcanal : simulations numériques et microfabrication de puces de refroidissement	11
P5 - Modélisation de la désactivation des cellulases à l'interface air-liquide	12
P6 - Production d'hydrogène en photoréacteur : Étude des propriétés radiatives de photocatalyseurs.....	13
P7 - Méthodologie simplifiée pour la modélisation de la mobilité des éléments traces métalliques au sein d'une matrice anthropique chargée en matière organique	14
P8 - Etude d'un nouveau procédé de couplage réaction-séparation par distillation réactive enzymatique ...	15
P9 - Valorisation de la liqueur noire - Développement du procédé catalytique RD.....	16
P10 - Optimisation de procédés de bioconversion énergétique des tiges de sorgho (<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench) sucré.....	17
P11 - Etude comparative sur l'efficacité des électrodes en aluminium et en fer pour la dénitrification des eaux souterraines par procédé discontinu d'électrocoagulation	18
P12 - Effet du potentiel d'oxydo-réduction initial sur la production d'hydrogène par fermentation sombre	19
P13 - Valorisation du soufre issu de fumées d'incinération de déchets dangereux	20
P14 - Effet du mode de connexion électrique sur la défluoration des eaux de Métlaoui par un procédé continu d'électrocoagulation	21
P15 - Étude d'une installation pilote de coproduction de froid et électricité	22

Programme prévisionnel

9h20 : Accueil à l'USMB

9h30 : 1^{ère} conférence plénière animée par Stéphane Lips (Directeur scientifique de Caeli Energie) sur le thème : ***Au-delà du cycle de Carnot, quel potentiel pour les solutions de rafraichissement bas-carbone ? Focus sur le rafraichissement adiabatique à point de rosée.***

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

11h00 - 11h15 : Pause-café-poster

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

12h30 : Buffet et séance posters

14h00 : 2^e conférence plénière animée par Michel Ondarts (LOCIE) sur l'***étude de l'adsorption compétitive micropolluant – vapeur d'eau***

14h30 : Remise du prix de thèse 2022 à Amin Altamirano Cundapi du LOCIE pour son travail sur le **développement d'un nouveau concept de refroidisseurs à absorption compact et à bas coût : application au cas du rafraichissement solaire pour des climats chauds**

15h00 – 15h30 : Pause-café-poster

15h30 : Assemblée Générale du CODEGEPRA

16h00 : Remise des prix poster/communication orale

16h15 : Fin de la journée

Conférences plénières

Au-delà du cycle de Carnot, quel potentiel pour les solutions de rafraîchissement bas-carbone ? Focus sur le rafraîchissement adiabatique à point de rosée.

LIPS Stéphane

Caeli Energie, 13 Rue de l'Abbé Vincent, 38600 Fontaine

Les processus de refroidissement sont indispensables à de nombreux secteurs, qu'il s'agisse de l'habitat, du transport, ou de l'ensemble des procédés industriels. Parmi les différentes solutions techniques disponibles, la pompe à chaleur occupe une place prédominante depuis près d'un siècle grâce à sa flexibilité et ses nombreux atouts. Toutefois, la technologie est de plus en plus décriée au vu de son très fort impact environnemental.

Des alternatives crédibles se développent depuis de nombreuses années (Amer et al., 2015) et même si leur degré de maturation est très inégal selon les technologies, d'immenses progrès ont été effectués dans des domaines très variés. En parallèle des améliorations des technologies existantes (pompes à chaleur basés sur des cycles à compression de vapeur ou de gaz, systèmes à absorption ou adsorption, systèmes à effet Peltier, tubes vortex, ...), des avancées particulières dans le domaine du rafraîchissement radiatif (Zhao et al., 2019) ou thermo-acoustiques sont à noter.

Des nouveaux types de pompes à chaleur utilisant l'effet calorifique de matériaux solides sont aussi de plus en plus étudiés. On parle de pompes à chaleur électro-calorique, magnéto-calorique, thermo-élastique ou barocalorique, et leurs performances commencent à rivaliser, tout du moins en laboratoire, aux technologies de refroidissement traditionnelles (Johra, 2022).

Dans le domaine du bâtiment, les systèmes de refroidissement adiabatiques sont de plus en plus adoptés et améliorés, sous des formes diverses (figures 1 et 2), chacune adaptée à la configuration ciblée. La possibilité d'atteindre la température de rosée de l'air à refroidir n'est ainsi plus une utopie (Zhu et al., 2022).

La présente communication vise à donner un aperçu global de ces solutions alternatives pour mieux comprendre leurs atouts et limites. Un focus particulier portera sur le rafraîchissement adiabatique à point de rosée, très prometteur dans de nombreux secteurs.

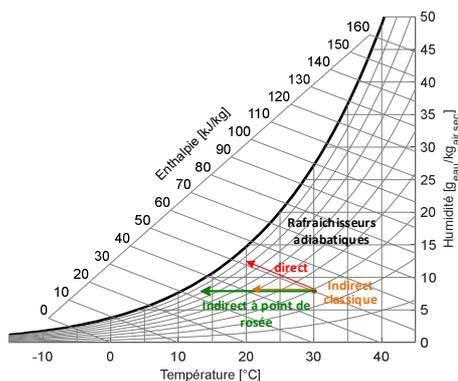


Figure 1. Comparaisons des principaux systèmes de rafraîchissement adiabatiques

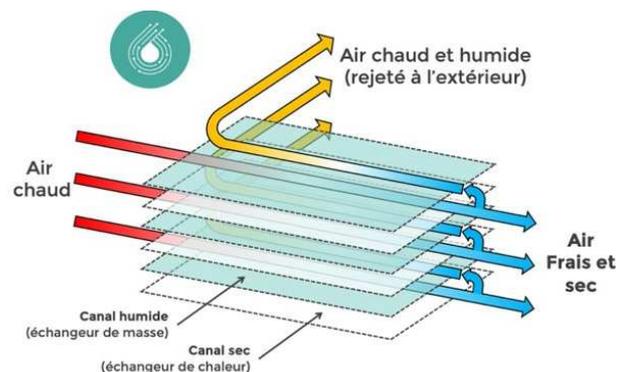


Figure 2. Principe d'un évapo-échangeur permettant de mettre en œuvre le cycle de Maisotsenko

Références

- Amer, O., Boukhanouf, R., Ibrahim, H.G., 2015. A review of evaporative cooling technologies. *International journal of environmental science and development* 6, 111.
- Johra, H., 2022. Performance overview of caloric heat pumps: magnetocaloric, elastocaloric, electrocaloric and barocaloric systems. Department of the Built Environment, Aalborg University.
- Zhao, D., Aili, A., Zhai, Y., Xu, S., Tan, G., Yin, X., Yang, R., 2019. Radiative sky cooling: Fundamental principles, materials, and applications. *Applied Physics Reviews* 6, 021306.
- Zhu, G., Wen, T., Wang, Q., Xu, X., 2022. A review of dew-point evaporative cooling: Recent advances and future development. *Applied Energy* 312, 118785. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118785>

Etude de l'adsorption compétitive micropolluant – vapeur d'eau

ONDARTS Michel, LOCIE

Outre les opérations de séparation et de purification couramment mises en œuvre dans le secteur industriel et celui de l'environnement, le procédé d'adsorption est actuellement étudié pour son intégration dans des systèmes dédiés au bâtiment. Le LOCIE étudie particulièrement deux applications. La première concerne l'épuration de l'air intérieur : ce procédé possède de grandes capacités de captage pour de nombreux composés gazeux présents dans l'air intérieur. La seconde porte sur le stockage d'énergie.

Quelle que soit l'application visée, la compréhension de l'impact de la présence de micropolluants gazeux dans l'air intérieur mérite d'être étudiée. En effet, leurs interactions avec l'adsorbant, dans des conditions instationnaires et en présence de vapeur d'eau, restent relativement peu documentées. La modélisation de tels systèmes se heurte encore à de nombreux verrous scientifiques comme la nécessité d'identifier de nombreuses propriétés.

Pour étudier ces phénomènes, des travaux sur le stockage d'énergie se sont focalisés sur les phénomènes d'hydratation-déshydratation de zéolithe (13X) en présence de composés organiques volatiles (COV : toluène, hexanal, styrène). Les capacités d'adsorption du matériau, la compétition eau – composés organiques et la désactivation du matériau de stockage ont été étudiés pour de nombreux cycles d'hydratation – déshydratation. Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence l'importance de deux types de déplacement d'équilibre, l'un associé à la présence de plusieurs adsorbats, l'autre lié aux variations de température. En effet, à faible température (phase d'hydratation), l'adsorption de la vapeur d'eau génère la désorption des COV préalablement adsorbés. Au contraire, lors de la phase de déshydratation (forte température) l'eau désorbe, le COV est alors adsorbé (figure 1).

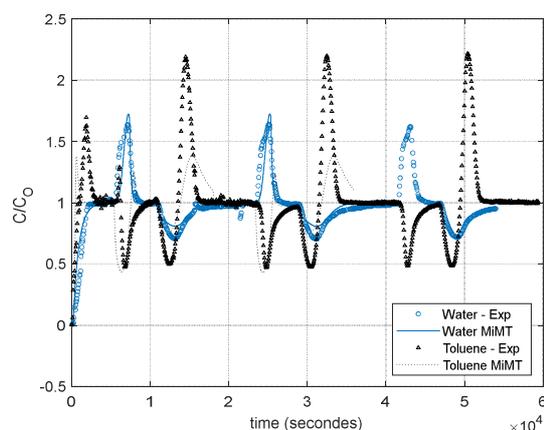


Figure 1. Cycles hydratation déshydratation eau – toluène – zéolithe expérimentaux et modélisés.

Pour le traitement de l'air intérieur, une étude de carbones activés synthétisés pour l'épuration de formaldéhyde a permis de mettre en évidence la forte diminution des capacités d'adsorption de l'adsorbant en présence de vapeur d'eau. Dans ce cas, le déplacement d'équilibre n'aboutit pas à une réémission du formaldéhyde préalablement adsorbé.

Outre la compréhension de ces différents comportements, ces résultats mettent en évidence l'importance du dimensionnement du procédé et donc de sa modélisation pour assurer sa mise en œuvre sûre et efficace au sein des habitats.

Prix de thèse CODEGEPR 2022

Développement d'un nouveau concept de refroidisseurs à absorption compact et à bas coût : application au cas du rafraîchissement solaire pour des climats chauds

ALTAMIRANO CUNDAPI Amin

Docteur de l'Université Savoie Mont Blanc

La consommation énergétique mondiale augmente à vitesse alarmante. Dans le secteur du bâtiment, la consommation énergétique pour la climatisation a plus que triplé depuis 1990 et elle devrait encore tripler d'ici 2050, environ 70 % de cette augmentation provenant du secteur résidentiel. Aujourd'hui, ces besoins sont presque entièrement couverts par les systèmes à compression de vapeur. Cette dépendance à l'égard de l'électricité engendre déjà des problèmes de saturation des réseaux de distribution. Dans ce contexte, le cas du Mexique est particulièrement délicat car il est le deuxième pays au monde avec la plus grande proportion d'électricité utilisée pour le refroidissement des locaux (14%) et il dépend énergétiquement et économiquement des combustibles fossiles.

Les refroidisseurs à absorption sont une alternative car ils utilisent des réfrigérants naturels et peuvent fonctionner avec des sources de chaleur non polluantes telles que l'énergie solaire et la chaleur résiduelle. Cependant, ces systèmes restent, jusqu'à présent, coûteux et encombrants. De ce fait, ils représentent un très petit marché de niche (1% des besoins totaux de refroidissement dans le secteur du bâtiment). Cette thèse décrit le développement d'une nouvelle génération de refroidisseurs à absorption basés sur une nouvelle technologie de sorption adiabatique. La technologie proposée a été étudiée pour des applications résidentielles avec une source solaire thermique dans des pays à forte irradiation solaire, comme le Mexique.

Ce travail est articulé en différents chapitres dont le premier qui fournit un état de l'art sur les fluides de travail étudiés et les technologies d'échangeurs pour les refroidisseurs à absorption. Puisqu'aucun paramètre normalisé pour la caractérisation des échangeurs à sorption n'a été trouvé dans la littérature, les concepts d'efficacité thermique et massique généralisés pour les échangeurs à sorption non-adiabatiques ont ensuite été présentés. La mise en œuvre de ces efficacités pour caractériser les échangeurs de sorption des refroidisseurs à absorption est montrée au travers d'applications avec le fluide de travail $\text{NH}_3\text{-LiNO}_3$. En outre, étant donné l'importance de la caractérisation des refroidisseurs à absorption, d'autres méthodes de modélisation de refroidisseurs à absorption avec différents niveaux de compréhension sont également présentées et discutées.

L'étude d'un système de climatisation à absorption solaire-géothermique pour la ville de Monterrey (Mexique) a ensuite été abordée. Dans une première partie, la comparaison des deux fluides de travail classiques ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O-LiBr}$) et d'un fluide de travail innovant ($\text{NH}_3\text{-LiNO}_3$) a été réalisée à l'aide d'un modèle en régime stationnaire. En outre, le dimensionnement des composants du système et une brève étude de viabilité économique sont proposés. Dans la deuxième partie, un refroidisseur à absorption à simple étage avec une configuration bi-adiabatique innovante est présenté et étudié par le biais d'un modèle dynamique. Le modèle a d'abord été utilisé pour définir les conditions de fonctionnement nominales du refroidisseur à absorption et les performances minimales requises des composants. Par la suite, son utilisation pour refroidir une maison lors d'une journée ensoleillée typique dans les conditions climatiques de Monterrey est étudiée et analysée. Finalement, la dernière partie de ce travail présente une nouvelle génération d'échangeur de sorption adiabatique à film ruisselant pour les refroidisseurs à absorption. La caractérisation de cet échangeur en désorption a été réalisée dans une large gamme de conditions de fonctionnement. Les résultats expérimentaux montrent des performances très élevées et valident le potentiel de la technologie de sorption adiabatique proposée. Par conséquent, sur la base de ces résultats, la construction d'un refroidisseur à absorption basé sur cette technologie semble très prometteuse.

P1 - Expérimentation d'un sorbant composite à base de CaCl_2 pour le stockage de la chaleur fatale

BERUT Elise*, OUTIN Jonathan, ONDARTS Michel, LANGE Hugo et LE PIERRES Nolwenn
LOCIE UMR 5271, Université Savoie Mont-Blanc, CNRS, 73370 Le Bourget-du-Lac, France

Les performances énergétiques d'un nouveau matériau composite obtenu par voie sol-gel ont été caractérisées au sein d'un réacteur de stockage thermo-chimique à lit fixe et fonctionnant en cycle ouvert. Ce composite (nommé CCC) contient 46 m% de CaCl_2 dispersé au sein d'une matrice poreuse composée de silice et de polymère PEG-600. Quatre cycles de sorption / désorption ont été réalisés en utilisant 56 g de CCC avec un débit d'air de 8 NL min^{-1} . La température de désorption a été fixée à 130 °C pour être compatible avec de la chaleur solaire ou de récupération, tandis que la sorption a été réalisée avec de l'air à 30 °C et 42 % d'humidité. Une campagne d'essais similaire a été menée avec de la zéolithe 13X BFK pour comparaison.

En moyenne, la capacité de sorption du CCC s'élève à 0,38 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{g}^{-1}$ de matériau déshydraté et est deux fois supérieure à celle de la zéolithe. En revanche, l'énergie libérée lors de la sorption d'une masse d'eau donnée est plus importante avec la zéolithe, ce qui atteste d'une plus grande énergie de liaison. En effet, l'enthalpie de sorption mesurée par ATG (et cohérente avec les résultats obtenus à l'échelle du réacteur) est de 2749 $\text{J} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ pour le CCC, contre 3450 $\text{J} \cdot \text{g}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ pour la zéolithe, soit un écart de 20 %. Malgré cela, les bilans d'énergie aboutissent à une densité énergétique du CCC augmentée de près de 60 % par rapport à celle de la zéolithe (775 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ en moyenne, contre 493 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour la zéolithe) grâce à sa forte capacité de sorption.

Les courbes de percée (figure 1) montrent que la cinétique de sorption est significativement plus lente pour le CCC que pour la zéolithe. En effet, la saturation du CCC ($P_{v,s}/P_{v,e} = 95\%$) nécessite 12 h, contre 2 h 30 pour la zéolithe. La percée, quant à elle, a lieu immédiatement dans le premier cas, et après 40 minutes dans le second. La lenteur de la sorption avec le CCC engendre une diminution des températures mesurées dans le lit et de la puissance calorifique maximale produite, qui est deux fois plus faible que pour la zéolithe. Les températures avoisinent tout de même les 50 °C, ce qui est suffisant pour le chauffage de bâtiments ou de véhicules

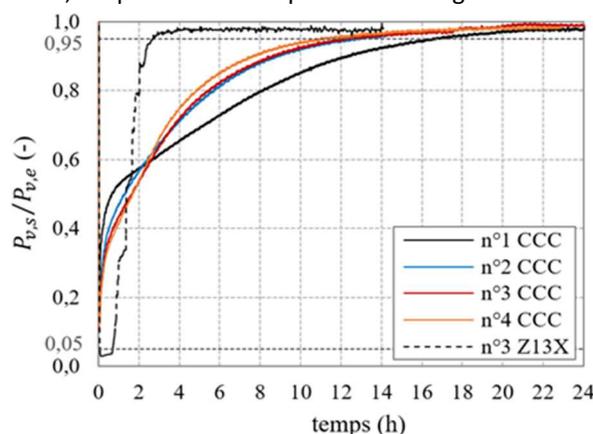


Figure 1. Courbes de percée obtenues durant la phase de sorption pour les différents cycles.

Un phénomène plus préjudiciable à la mise en œuvre du CCC est la déliquescence du CaCl_2 : une partie du sel passe en solution dès la première sorption et, n'ayant pas pu être contenue dans la matrice poreuse, s'écoule du réacteur. La déliquescence entraîne une légère dégradation des performances du réacteur et la corrosion de l'installation. Un composite contenant une proportion plus faible en CaCl_2 permettrait peut-être d'éviter ce problème. D'autres hydrates de sel pourraient aussi être incorporés dans une matrice par voie sol-gel, notamment MgCl_2 ou SrBr_2 .

*Auteur à qui la correspondance devra être adressée : elise.berut@univ-smb.fr

P2 - Vers la fabrication en continu de mousses solides de cellulose

MARCHAL Clément^a, CHAPELAIN Julie^b, RUEFF martine^b, BENIERE Thomas^b, BENEVENTI Davide^b, ZENO Elisa^c, KARRROUCH Mohamed^a et TALANSIER Emeline^{a*}

^aUniv. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, F-38000, Grenoble, France.

^bUniv. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LGP2, F-38000, Grenoble, France.

^cCentre Technique du Papier (CTP), Domaine Universitaire, BP 251, 38044 Grenoble Cedex 9, France.,

Ce travail s'insère au sein des problématiques de remplacement des matériaux alvéolaires pétrosourcés actuellement largement utilisés dans les domaines du packaging ou de l'isolation par des homologues biosourcés. Nous avons étudié la possibilité de développer des mousses à base de cellulose fabriquées en continu par des procédés de type battage transférables à l'échelle industrielle. Ce choix de procédés de foisonnement de type mécanique a été dicté dans le but d'être concurrentiel vis-à-vis des fabrications actuelles, contrairement à d'autres procédés tel que la lyophilisation (Svagan, 2008), par exemple.

Selon le schéma de procédé proposé en Figure 1, de l'air comprimé est injecté dans une solution aqueuse additionnée de tensioactif. Suivant le procédé choisi, la charge cellulosique est introduite dans la solution à foisonner ou en post-mélange. La mousse de cellulose solide est ensuite obtenue par drainage/séchage de la mousse liquide.

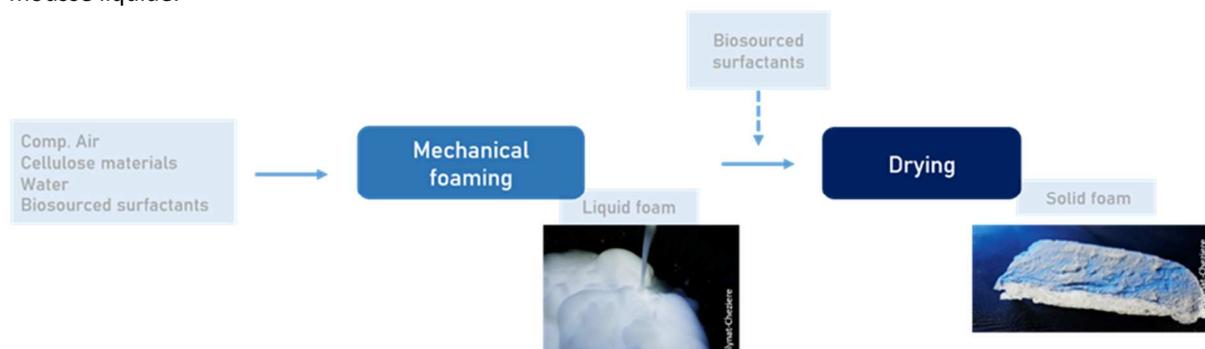


Figure 1. Stratégie d'obtention de mousses solides de cellulose - Foisonnement par voie mécanique pour l'obtention de mousse liquide suivi d'une étape de solidification de ces dernières par une opération de drainage/évaporation de la phase liquide.

Dans une gamme de fraction d'air respectant des conditions hydrodynamiques favorables, on a pu mettre en évidence un contrôle parfait, reproductible et modulable de celle-ci. L'obtention de procédés fiables et reproductibles a ensuite permis l'étude des paramètres procédés et formulation. Des premiers essais de visualisation optique et de traction mécanique comme caractérisations de base des mousses sèches ont été réalisés à cet effet. L'influence de la nature du procédé, de la formulation de la matrice cellulosique à foisonner et des conditions de séchage des mousses a pu être mise en évidence. Ces premiers résultats permettent de commencer à tracer les grandes lignes d'un procédé à l'échelle industrielle optimale.

References

A.J. Svagan, S. M.A.S. Azizi Samir, L.A. Berglund, Adv. Mater., 2008, 20,7

*Auteur à qui la correspondance devra être adressée : emeline.talansier@univ-grenoble-alpes.fr

P3 - Développement de nanocomposites cellulosiques à structuration contrôlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV

MANDIN Samuel^a, HENGL Nicolas^a, JEAN Bruno^b, LANCELON-PIN Christine^b, CHEVREMONT William^c, PIGNON Frédéric^{a*}

^aUniv. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LRP, F-38000 Grenoble, France

^bUniv. Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, F-38000 Grenoble, France

^cESRF, The European Synchrotron, CS 40220, F-38043 Grenoble Cedex 9, France

Le nombre de techniques de fabrication de nanocomposites cellulosiques à base de nanocristaux de cellulose (NCC) [1] ne fait que croître ces dernières années. Ces procédés visent à contrôler l'organisation des nanoparticules au sein des composites afin de conférer des propriétés mécaniques, optiques ou barrière. Dans ce cadre, l'ultrafiltration tangentielle combinée à la réticulation ultraviolet (UV) est une technologie innovante. En effet, l'application combinée de champs de pression et d'écoulements induits au voisinage des membranes, permet de structurer et d'orienter à l'échelle nanométrique des nanoparticules (Figure 1A). Cependant, pour conserver des matériaux nano-structurés et orientés, il est nécessaire de fixer cette structure in situ avant qu'elle ne relaxe. Une stratégie de réticulation ultraviolet (UV) avec l'utilisation du poly (éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) a été développée. Ce polymère présente plusieurs propriétés physiques intéressantes : il est photopolymérisable UV avec l'ajout d'un photo-initiateur, hydrosoluble et permet un maintien de la stabilité colloïdale des NCC. Dans ce projet, une suspension de PEGDA/NCC a été filtrée puis photopolymérisée sous des conditions opératoires différentes.

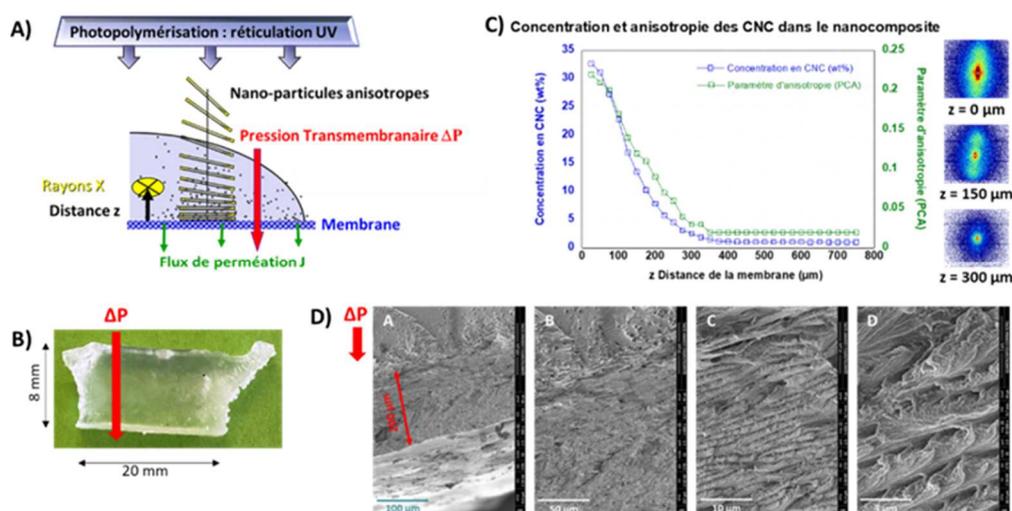


Figure 1. (A) Schéma de la méthode de fabrication par ultrafiltration tangentielle combinée à la réticulation UV (B) Image d'un nanocomposite NCC/PEGDA (C) Profil de concentration en NCC et d'anisotropie dans le nanocomposite (Figure 1B) déduit de l'analyse des mesures de SAXS (D) Images MEB du dépôt de NCC formé proche de la membrane. Filtration à 1,2 bar pendant 24h d'un mélange 70/30 wt% PEGDA/CNC avec $C_{cnc} = 0,7$ wt%.

Les résultats montrent qu'il a été possible d'organiser/orienter les NCC et de maintenir cette organisation dans le film composite fabriqué (Figure 1B). Des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont permis de quantifier ce niveau d'orientation en lien avec la concentration en NCC atteinte dans le film (Figure 1C). Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 1D) ont révélées une structuration en forme de feuillets régulièrement espacés de type lamellaire, possédant une orientation préférentielle des NCC dans le sens de l'écoulement.

Références

[1] Semeraro E. and al, Colloids and Surfaces A, 2020, 584, 124030

*Auteur/s à qui la correspondance devra être adressée : frederic.pignon@univ-grenoble-alpes.fr

P4 - Evaporation du CO₂ en microcanal : simulations numériques et microfabrication de puces de refroidissement

VACHER Maxime^a, COLOMBET Damien^a, AYELA Frédéric^a, DELEBECQUE Pierre^b, JEZEQUEL Stéphane^b, KOSSAKOWSKI Roman^b

^aLaboratoire d'Écoulements Géophysiques et Industriels, 1209 Rue de la Piscine 38610 Gières

^bLaboratoire d'Annecy-le-Vieux de Physique des Particules, 9 chemin de Bellevue 74940 Annecy-le-Vieux

En raison de ses bonnes propriétés thermo-physiques, en particulier une chaleur latente élevée, le CO₂ est considéré comme un fluide pertinent pour refroidir par écoulement bouillant des appareils électroniques. La prochaine génération de détecteurs de traces au LHC (CERN) sera refroidie à des températures comprises entre +10°C et -40°C, en évaporant du CO₂ liquide circulant dans des mini-canaux en titane attachés aux capteurs PIXEL en silicium de 4cm². Pour la prochaine génération de détecteurs PIXEL qui seront installés sur le Future Circular Collider (FCC), une nouvelle solution développée par l'équipe LEGI-LAPP est de faire circuler le CO₂ dans des micro-canaux intégrés dans le silicium, couvrant toute la surface des détecteurs. Pour la décennie en cours, leurs performances thermiques seront évaluées pour valider ce choix. Pour ce faire, la simulation numérique d'écoulements diphasiques devrait aider à prédire l'efficacité du transfert de chaleur au sein de micro-canaux, sur une large gamme de conditions opératoires (température de saturation, flux thermique, diamètre hydraulique et rugosité des canaux, débits massiques, etc.). Jusqu'à maintenant, des simulations numériques 2D ont été réalisées sur des bulles isolées avec le logiciel Fluent, en utilisant la méthode VOF (Volume Of Fluid), et ont permis de comprendre comment mieux contrôler les courants parasites induits par la modélisation de la tension de surface, et d'autre part d'élaborer un premier modèle d'évaporation capable de déterminer la vitesse de croissance de bulle correspondante à une surchauffe de liquide donnée. En parallèle de ce travail de simulation, des premiers échantillons de micro-canaux en silicium scellés avec du pyrex ont été réalisés en salle blanche. Les premiers échantillons testés en pression résistent largement à la pression opératoire maximale du banc d'essai CO₂ du LAPP, à savoir 45 bars. En amont de ces essais, un long travail a consisté à tester la résistance à la pression des connectiques utilisées pour raccorder les tubes d'alimentation en CO₂ aux échantillons. Des tubes en laiton brasés à l'étain sur des rondelles de cuivre ont été validés à des pressions proches de 80 bars, contrairement à des connectiques collées directement sur le Silicium, qui ont présenté de nombreuses fuites ou décollements lors des essais. Récemment, des premiers prototypes de multicanaux ont été réalisés sur des wafers d'épaisseur 400 microns, et seront testés prochainement sur banc d'essai du LAPP. Une des puces réalisées est visible sur la figure 1 ci-dessous. La visualisation de l'écoulement par caméra rapide devra permettre d'accéder à des informations utiles sur les régimes d'écoulement, et les caractéristiques de la nucléation, qui pourront être injectées dans nos modèles numériques. La finalité de ce travail de thèse consistera à comparer les résultats issus des simulations numériques avec les données expérimentales.

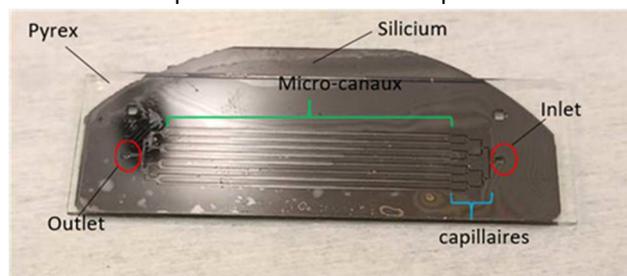


Figure 1. Puce de refroidissement avec 8 canaux en parallèle

Références

BARROCA Pierre, Modeling CO₂ cooling of the ATLAS ITk Pixel Detector, Thèse, Laboratoire d'Annecy de Physique des Particules, 2019. <https://hal.univ-smb.fr/tel-02956226>.

P5 - Modélisation de la désactivation des cellulases à l'interface air-liquide

CACHAFEIRO Laura, HUDEBINE Damien, BLANQUET Senta

IFP Energies Nouvelles, Solaize / Rueil-Malmaison, France

Une des voies possibles de production de bioéthanol utilise comme matière première les ressources lignocellulosiques, qui constituent la biomasse la plus répandue sur la planète. Au cours de cette production, l'étape d'hydrolyse enzymatique de la cellulose est l'étape la plus limitante cinétiquement avec des temps de réaction de plusieurs jours, ce qui demande des volumes réactionnels élevés et donc des investissements importants. Lors d'études mécanistiques réalisées par IFPEN en hydrolyse enzymatique (Huron et al.), une désactivation globale des enzymes a été observée, sans que la cause en soit clairement définie. Parmi les phénomènes physico-chimiques potentiellement mis en avant pour expliquer la désactivation, la perte d'activité à l'interface air-liquide est un candidat plausible, en supposant que les enzymes s'adsorbent à cette interface, exposent leurs groupements hydrophobes et se réarrangent, diminuant ainsi leur activité propre. Bien que ce phénomène ait été démontré dans des travaux antérieurs (Bhagia et al.), aucune étude n'a jusqu'à présent proposé un modèle mécanistique permettant de décrire ce phénomène de désactivation à l'interface air-liquide. Pour atteindre cet objectif, la stratégie a donc consisté à isoler expérimentalement le phénomène de désactivation des enzymes à l'interface tout en contrôlant l'activité enzymatique (via l'activité FPase) et la concentration en protéines (via la méthode de Lowry) du surnageant afin d'obtenir une cinétique de désactivation. Un système Infors avec agitation orbitale (à 150 rpm avec une amplitude de 5 cm) a été employé pour les essais, où la température était maintenue à 50°C. Des flacons Schott de 100 mL (remplis avec différents volumes de solution) ont été utilisés avec un système de baffles internes. Le cocktail utilisé était la Celluclast de Sigma-Aldrich diluée dans du tampon citrate-phosphate 50 mM à pH 4,8. Toutes les conditions testées ont été réalisées en doublon sur une durée de 5 jours.

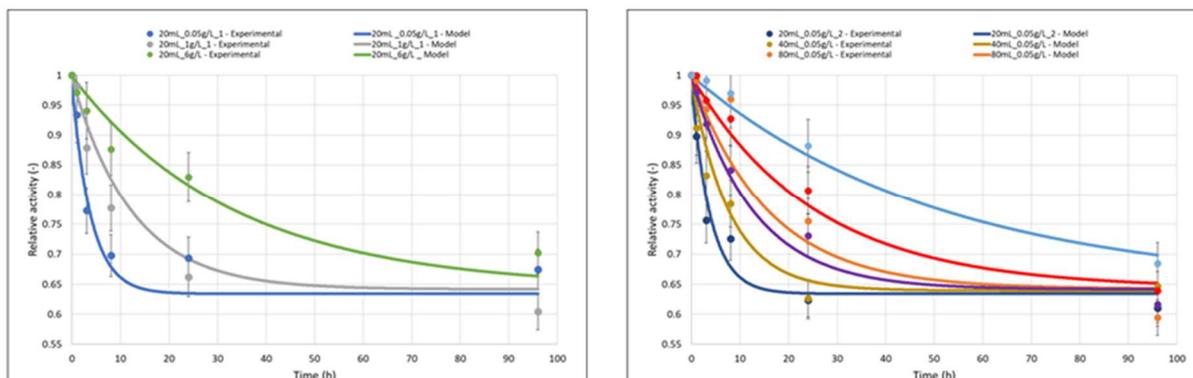


Figure 1 - Résultats expérimentaux et de modélisation pour des différentes conditions expérimentales

Les résultats obtenus à partir des expérimentations réalisées au laboratoire ont permis de construire un modèle mécanistique qui décrit la désactivation des cellulases en fonction du ratio surface/volume, de la concentration initiale en enzyme et du temps. Bien que les conditions d'agitation utilisées dans cette étude ne soient pas représentatives des systèmes d'agitation industriels, ce modèle permet de relier une partie de la perte d'activité enzymatique au phénomène se déroulant à l'interface air-liquide, ce qui est essentiel pour des études ultérieures à l'échelle du laboratoire concernant la désactivation des enzymes associée aux interactions avec le substrat.

Références

Huron M., Hudebine D., Lopes Ferreira N., Lachenal D., *Biotechnology and bioengineering*, 2016, 113, 5, 1011-1023
 Bhagia S., Dhir R., Kumar R., Wyman C. E., *Scientific reports*, 2018, 8, 1, 1350. DOI: 10.1038/s41598-018-19848-3

P6 - Production d'hydrogène en photoréacteur : Étude des propriétés radiatives de photocatalyseurs

FOIN Guillaume^a, CORNET Jean-François^a, GROS Fabrice^a, DAUCHET Jérémie^a, VOUREC'H Thomas^a, YAACOUB Daniel^a, BRUNEL Laurent^b

^aUniversité Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont–Ferrand, France

^bPhotonLyX Technology SL, Vargas 65 2E, S-39010 Santander, Espagne

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 (particules de sulfure de cadmium dans ce travail). Différents procédés permettent de mettre en œuvre cette réaction, notamment les photoréacteurs. Ces procédés photoréactifs sont limités et gouvernés par le transfert de rayonnement ; l'optimisation de la vitesse de production d'hydrogène en photoréacteur requiert une modélisation fine des propriétés radiatives des particules et du transfert de rayonnement. Le domaine de la spectrophotométrie est ici utilisé pour investiguer ces étapes de modélisation radiatives indépendamment du procédé photoréactif dans son ensemble (validation expérimentale intermédiaire du modèle).

La résolution des équations de Maxwell pour une onde plane incidente sur une particule photocatalytique de forme, de taille et d'indice complexe de réfraction effectif connu permet de déterminer les propriétés radiatives (problème de Mie) : la section efficace d'absorption, la section efficace de diffusion et la fonction de phase des particules. Une fois ces propriétés connues, la résolution de l'équation du transfert radiatif permet de calculer la transmittivité normale hémisphérique (TNH) d'une lame 1D de la suspension de particules, qui pourra être comparée à la valeur expérimentale obtenue par spectrophotométrie.

En présence de diffusion l'expérience de spectrophotométrie est délicate à réaliser car il faut capter le rayonnement sortant à toutes les positions de la face arrière de la cuve et dans toutes les directions. Pour ce faire, cette étude est menée sur un banc optique composé d'une lampe xénon pulsé, d'une cuve de 4 cm x 4cm de côté pour 1 cm d'épaisseur et d'une sphère d'intégration de 6 pouces.

Malgré cela, nous montrons qu'en fonction de l'épaisseur optique de diffusion, un nombre significatif de photons peuvent rater le capteur : sortie par les côtés et sortie en face arrière hors de la sphère d'intégration. Dans ce cas, les spectrophotomètres ne parviennent pas à mesurer la TNH et il est alors nécessaire de décrire la géométrie complète du système 3D pour en exploiter les résultats.

Afin de mettre en place une démarche de spectrophotométrie quantitative basée sur le modèle 3D de transfert de rayonnement, nous avons utilisé des particules de référence. Ce sont des billes de latex (polystyrène) de 3, 5 et 10 μm de diamètre. Ces particules sont sphériques, ce qui permet de correctement modéliser les propriétés radiatives en résolvant les équations de Maxwell par la théorie de Mie. Le modèle de transfert radiatif en géométrie 3D complexe est résolu par la méthode de Monte Carlo. Les particules sont mises en suspension aqueuse dans la cuve de spectrophotométrie afin de réaliser les mesures.

L'écart entre la mesure prédite par le modèle 3D et la TNH prédite par un modèle 1D est donné sur la figure 1. L'écart peut aller jusqu'à 30 % pour une épaisseur optique de diffusion de 1,25, cependant, le banc optique est pertinent pour mesurer la TNH dans les limites suivantes : milieux optiquement mince ($\tau_s < 0,25$) et optiquement épais ($\tau_s > 4,5$).

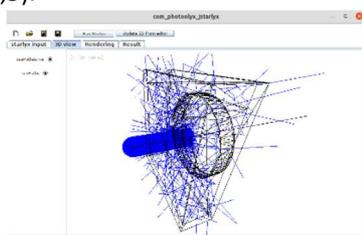


Figure 1. Modèle 3D

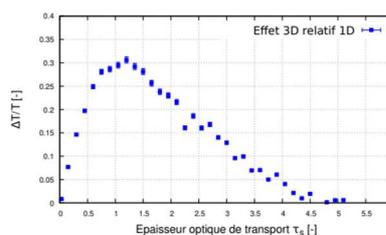


Figure 2. Écart de transmittivité entre les modèle 1D et 3D, relatif au 1D, en gris entre 550 et 700 nm.

P7 - Méthodologie simplifiée pour la modélisation de la mobilité des éléments traces métalliques au sein d'une matrice anthropique chargée en matière organique

DAI Wen, LUPSEA-TOADER Maria, GAUTIER Mathieu, BLANC Denise et GOURDON Rémy

Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 69621 Villeurbanne, France

Dans le cadre de la gestion des eaux usées (par les filtres plantés de roseaux) ou des eaux pluviales (par les bassins d'infiltration), les particules en suspensions contenues dans les eaux sont retenues à la surface des ouvrages et génèrent des couches de boues, appelés dépôts de surface. Ces matrices anthropiques sont notamment chargées en éléments majeurs (Ca, Fe, P, Al, Mg), en nutriments (K, P, N), en éléments traces métalliques (Cu, Cd, Cr, Zn, Pb, As) et en matière organique (MO) selon l'origine des eaux. En fin de vie, après évacuation, ces dépôts de surface deviennent des déchets à gérer. Des alternatives à la gestion classique existent, tel que l'utilisation comme amendement agricole des matrices plus organiques, ou la valorisation en construction pour les matrices minérales. Pour aider les collectivités locales dans la gestion de ces matrices, une meilleure compréhension des risques associés au relargage des polluants (minéraux ou organiques) s'impose.

Des études précédentes (Kania et al., 2019, Banc et al., 2021) ont montrés que la teneur non-négligeable et parfois élevée en MO dans les dépôts considérés joue un rôle important dans la mobilisation des polluants métalliques. D'un côté, la MO particulaire est capable de limiter les émissions de polluants en les rendant, par adsorption, moins disponibles à la lixiviation. D'un autre côté, la MO soluble ou colloïdale, peut faciliter le transfert en solution. La mobilité et la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques de ces matrices environnementales complexes peuvent être modélisées grâce à un modèle déterministe mécaniste s'appuyant sur des lois thermodynamiques.

Dans cette étude, un échantillon de sédiment issu du bassin d'infiltration des eaux pluviales de Parilly (métropole de Lyon) a été lixivié selon la norme CENTS/TS 14429, pour mettre en évidence la remobilisation de polluants métalliques en fonction du pH (entre 2 et 14). Les résultats obtenus ont servi comme données d'entrée pour un modèle géochimique multi-surfacique couplé au modèle VII (Tipping et al., 2011), méthodologie développée par Banc et al. (2021). Pour rendre le modèle plus flexible aux données d'entrées, le relargage de la MO a été modélisé par des équations empiriques simplifiées, issues des essais de lixiviation et d'ultrafiltration (selon Banc et al., 2021). De plus, pour modéliser le comportement à la lixiviation dans des scénarios d'exposition variable, le logiciel PhreeqC® a été couplé au logiciel Matlab. Cela permet d'ajuster facilement les différents paramètres d'entrée, tel que le pH et/ou la composition chimique de la solution de lixiviation, ou bien le ratio liquide-solide, et de réduire considérablement le temps de calcul.

Le modèle développé dans cette étude pourrait s'appliquer à un large spectre de matrices anthropiques et de scénarios de valorisation de matière par retour dans le milieu naturel. Il peut représenter la base indispensable au développement d'outils d'aide à décision pour de nombreuses activités économiques, telles que l'aménagement urbain, la construction routière, l'entretien des cours d'eau et des voies navigables et des ports maritimes, les écotechnologies (épuration des eaux usées, assainissement urbain etc.).

Références

- Banc C., Gautier M., Blanc-Biscarat D., Lupsea-Toader D., Marsac R. et Gourdon R., 2021, Influence of pH on the release of colloidal and dissolved organic matter from Vertical Flow Constructed Wetland surface sludge deposits. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129353.
- Kania M., Gautier M., Blanc D., Lupsea-Toade M., Merlot L., Quaresima M.-C. et Gourdon R., 2019, Leaching behavior of major and trace elements from sludge deposits of a French vertical flow constructed wetland. *Science of The Total Environment*, 649, 544–553.
- Tipping E., Lofts S. et Sonke J.E., 2011, Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cationbinding by humic substances. *Environmental Chemistry*, 8(3), 225-235.

P8 - Etude d'un nouveau procédé de couplage réaction-séparation par distillation réactive enzymatique

CHAUSSARD Nicolas*, NIKITINE Clémence, FONGARLAND Pascal

CP2M, UMR 5128, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, CPE Lyon, Villeurbanne, France

Ce projet de thèse s'inscrit dans une démarche d'intensification des procédés avec le développement d'un procédé couplant la distillation et la réaction à la catalyse enzymatique hétérogène. Ainsi, il est possible de séparer les produits in situ en cours de réaction, permettant de repousser les limites en conversion/sélectivité en cas de réaction réversible et de réduire l'effet inhibiteur de certains composés sur la réaction. Alors que l'on trouve des applications industrielles en distillation réactive (RD) « enzymatique » homogène, l'utilisation de la catalyse enzymatique hétérogène en RD n'a été étudiée que de manière marginale du fait des nombreuses contraintes de mise en œuvre liées à l'hétérogénéisation des enzymes, de leur dépôt ou des fortes limitations thermiques et mécaniques qu'elles imposent. L'objectif de la thèse est donc de surmonter le défi que représente le couplage RD/catalyse enzymatique hétérogène afin de pouvoir mener à bien des réactions énantiosélectives dans une colonne de laboratoire (\varnothing 3cm). Une modélisation de la colonne permettra de mieux comprendre le procédé dans son ensemble en vue de son application industrielle.

L'étude de la transestérification énantiosélective du (R)-2-pentanol et de l'éthylbutyrate (formant de l'éthanol et du (R)-2-pentylbutyrate) a déjà été étudiée en distillation réactive enzymatique hétérogène et est choisie comme réaction modèle pour l'étude. Avant une étude en RD, le travail réalisé au cours d'une première année de thèse se concentre sur l'étude cinétique et thermodynamique de cette réaction en réacteur batch.

Un réacteur Spinchem Vessel V2 et un agitateur Spinchem RBR S2 sont employés. L'enzyme utilisée est la lipase Novozym 435, une enzyme CALB immobilisée sur une résine acrylique. Une analyse par chromatographie gazeuse (GC) a été développée et permet de quantifier les composés (même les énantiomères) en utilisant une colonne Chirasil CB DEX. Des expériences préliminaires ont permis de vérifier l'absence de limitations diffusionnelles externes pour des vitesses de rotation supérieures à 400 rpm et l'enzyme peut être réutilisée jusqu'à 3 fois (resp. 5 fois) après lavage à l'acétone avant qu'une perte d'activité de 20% (resp. 35%) ne soit observée. Pour une température allant de 30°C à 60°C les conversions à l'équilibre obtenues varient de 56,8% à 57,9%, la réaction est donc athermique avec une enthalpie de réaction expérimentale de 4,66 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est nettement plus faible que la valeur prédite par contribution de groupes (21,3 kJ.mol⁻¹). Cela peut s'expliquer par l'absence de données thermodynamiques pour le 2-pentylbutyrate qui rendent les estimations peu fiables.

Un modèle cinétique ping-pong couplé à la loi d'Arrhenius a été choisi pour calculer la vitesse de réaction. Les dix paramètres cinétiques ont été optimisés sous Matlab grâce à la minimisation d'une fonction objective représentant la somme des écarts entre les activités calculées par résolution des bilans matières et expérimentales. La réaction étant limitée par la diffusion interne, l'efficacité catalytique est calculée par la méthode des collocations orthogonales afin de pouvoir à terme déterminer les paramètres intrinsèques de la réaction. Les paramètres obtenus permettent de représenter la réaction avec une déviation standard inférieure à 5 % sur 19 expériences (813 points expérimentaux). Les énergies d'activation intrinsèques directe et indirecte ont pu être estimées à 8.54 kJ.mol⁻¹ et 11.68 kJ.mol⁻¹.

En parallèle de ces études thermodynamique et cinétique, une étude de faisabilité a été réalisée afin de vérifier les conditions dans lesquelles le système peut être appliqué en RD. Un outil a été dimensionné (75 cm de hauteur pour 33 mm de diamètre) et a été commandé auprès de Deltalab, attendu pour début 2023. La seconde année de thèse sera donc portée vers la caractérisation de cette colonne et l'acquisition de données expérimentales en continu avec le milieu réactionnel, soit en présence de Novozym 435 en "sachet de thé", soit avec des internes fonctionnalisés par dépôt sol-gel contenant l'enzyme. La modélisation de la colonne sera réalisée sous Matlab et Prosim afin de simuler son hydrodynamique couplé aux phénomènes de réaction-diffusion.

Références

Heils, R. et al. Enzymatic Reactive Distillation: Kinetic Resolution of rac -2-Pentanol with Biocatalytic Coatings on Structured Packings. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 9458–9467 (2015).

* Auteur à qui la correspondance devra être adressée : nch@lgpc.cpe.fr

P9 - Valorisation de la liqueur noire - Développement du procédé catalytique RD

Laura REYES Laura^{*a}, VILCOQ Léa^a, ZANOTA Marie-Line^a, MEILLE Valérie^b, NIKITINE Clémence^a, FONGARLAND Pascal^a

^aUniversité Claude-Bernard Lyon 1, CPE, CP2M -UMR5128, 3 Rue Victor Grignard, 69100 Villeurbanne, France

^bUniversité Claude-Bernard Lyon 1, CNRS, Université Claude-Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON-UMR 5256, 2 Av. Albert Einstein, 69626 Villeurbanne

Dans la production industrielle de pâte à papier, les résidus solubles résultant de la dégradation de la biomasse forment la liqueur noire (LN), cette solution est brûlée et valorisée comme énergie. Les acides carboxyliques représentent une fraction importante de la LN (~30%), pouvant représenter une alternative intéressante pour la valorisation chimique de la LN et la chimie biosourcée (Bajpai, 2018) Pour la récupération des acides carboxyliques de la LN, 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 LN 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 (Reyes et al., 2020). Dans ce projet, l'utilisation d'internes de colonnes structurées catalytiques 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 procédé peut être compromise par l'hydrodynamique de la colonne et la désactivation du catalyseur.

Dans ce cadre, l'acide glycolique a été sélectionné comme acide carboxylique représentatif de LN et étudié sur la réaction d'estérification avec l'éthanol, réaction modèle (Reyes et al., 2022). Un criblage de catalyseurs a été effectué et $\text{TiO}_2\text{-WO}_x$ a été sélectionné comme catalyseur avec un bon compromis entre activité et compatibilité avec les méthodes de dépôt. Des mousses d'aluminium macroporeuses avec des porosités de 10, 20 et 30 ppi ont été sélectionnées comme garnissage de colonne et support de catalyseur. La morphologie et la structure de ces matériaux ont été étudiées par microscopie et tomographie. Ces mousses présentent des surfaces superficielles entre 1000-300 m^2m^{-3} avec des fractions de vide supérieures à 0,9. L'optimisation des paramètres de la méthode de revêtement a abouti à une charge de garnissage catalytique allant jusqu'à 234 $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (mousse 20 ppi) avec un taux de vide supérieur à 0,83, très intéressant pour RD.

Des tests d'activité et de réutilisation ont été effectués pour vérifier la stabilité et la préservation des propriétés acides et catalytiques du catalyseur. Finalement, les mousses catalytiques ont été incorporées dans une colonne RD. Cette unité compte 3 étages de 32 mm de diamètre intérieur, avec une hauteur de remplissage maximale de 15 cm chacun et un bouilleur avec une capacité de 700 mL. Un premier essai de la réaction modèle a été réalisé en RD à pression atmosphérique, alimenté à 0.24 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (rapport molaire acide/alcool 1/10) dans la partie catalytique (2^{ème} étage) et un reflux de 1. En régime stationnaire, on a obtenu une conversion de 42 % d'acide glycolique correspondant au rendement en esters, soit une augmentation de 12 % par rapport au même système sans les mousses catalytiques à des conditions identiques. Une optimisation des paramètres de fonctionnement dans le RD catalytique hétérogène est en cours. Dans un futur proche, le catalyseur structuré sera mis en œuvre en colonne RD pour la transformation d'un flux réel de BL prétraité.

Références

- P. Bajpai, Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Volume 1: Raw Material and Pulp Making, Elsevier, 3rd edn, 2018, vol. 1.
Reyes, L., Nikitine, C., Vilcoq L., et Fongarland, P., Green Chem., 2020, 22, 8097-8115.
Reyes, L., Nikitine, C., Vilcoq L., et Fongarland, P., Chem. Eng. 2022, 24–27.

* Auteur à qui la correspondance devra être adressée : lrv@lgpc.cpe.fr

P10 - Optimisation de procédés de bioconversion énergétique des tiges de sorgho (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) sucré

HAMADOU Bakari^{a,b,c*}, DJOMDI Djomdi^b, ZIEBA FALAMA Ruben^{c,d}, DJOULDE DARNAN Roger^b, DELATTRE Cedric^a,
PIERRE Guillaume^a, DUBESSAY Pascal^a, MICHAUD Philippe^a et CHRISTOPHE Gwendoline^a

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

^bDepartment of the Renewable Energies, The National Advanced School of Engineering of Maroua, University of Maroua, Maroua, P.O. Box 46, Cameroon

^cEnergy Research Laboratory, Renewable Energy Section (LRE/SENC), Institute for Geological and Mining Research (IRGM), Nlongkak Yaounde, P.O. Box 4110, Cameroon

^dFaculty of Mines and Petroleum Industries, University of Maroua, Maroua, P.O. Box 46, Cameroon

La valorisation énergétique des tiges de sorgho sucré constitue une voie de valorisation pour ce sous-produit agricole dans un contexte de diminution des ressources fossiles et de réchauffement climatique. Le bioéthanol et le biométhane sont des vecteurs énergétiques produits à partir de la bioconversion de tige de sorgho sucré. Toutefois, pris séparément, un seul procédé de bioconversion ne permet d'aboutir qu'à une conversion partielle de cette biomasse. Par ailleurs, les procédés actuels et notamment ceux de production d'éthanol s'avèrent économiquement peu rentables du fait de l'extraction du jus qui est très consommatrice d'eau et d'énergie. Cette étude expérimente la fermentation directe de broyats de tiges entières couplée à la méthanisation des résidus solides afin d'augmenter le rendement global de bioconversion énergétique. A cet effet, une caractérisation physico-chimique de la biomasse a été effectuée. Ensuite des essais de fermentation (*saccharomyces cerevisiae*) ont été réalisés sur différentes fractions (jus, broyat de la moelle et broyat de la tige entière) afin de déterminer le procédé le plus performant. La composition biochimique des tiges de sorgho étudiées (31,74 % de MS) a révélé la présence de fibres (63,50 %), d'hémicelluloses (16,96 %), de cellulose (18,25 %) et de lignines (28,60 %). Les teneurs en sucres totaux, solubles et réducteurs étaient de respectivement 731,69 ; 538,22 et 377,68 g/kg MS. Les rendements de bioconversion de la tige effeuillée, de la moelle et du jus par fermentation ont été de 261,18 ; 280,02 et 274,85 g Eth/kg MS, respectivement ce qui équivaut à des rendements énergétiques de respectivement 6921,27 ; 7420,53 et 7283,52 kJ/kg MS. Les potentiels méthanogènes ont été de 279 ± 10 et 256 ± 20 L_{CH4}/kg de biomasse brute respectivement pour la tige effeuillée brute et les résidus de la fermentation, soit un rendement énergétique de 10013,31 et 9187,84 kJ/kg de biomasse brute respectivement. La tige du sorgho sucré constitue une source de matière première pour la production d'énergies alternatives viables et durables. Ces résultats démontrent la possibilité de s'affranchir de l'étape d'extraction du jus et de coupler la fermentation à la méthanisation afin d'améliorer significativement la performance, l'efficacité et la rentabilité de procédé de bioconversion énergétique de cette biomasse.

Mots clés :

Sorghum bicolor ; Fermentation ; Bioéthanol ; Biométhane ; Efficacité énergétique.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : bakari.hamadou@doctorant.uca.fr

P11 - Etude comparative sur l'efficacité des électrodes en aluminium et en fer pour la dénitrification des eaux souterraines par procédé discontinu d'électrocoagulation

BEN ARFA Maha^{a,b,c,*}, URSU Alina-Violeta^a, ATTOUR Anis^c, AUDONNET Fabrice^a, ELFIL Hamza^c, VIAL Christophe^a

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

^bUniversité de Carthage, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, Tunis, Tunisie

^cLaboratoire de Dessalement et Valorisation des Eaux Naturelles, CERTE, Borj-Cédria, Tunisie

En Tunisie, l'utilisation massive des engrais en agriculture a entraîné la dispersion d'azote dans les nappes phréatiques. La forme la plus répandue d'azote dans les eaux souterraines est le nitrate dont la teneur peut atteindre 200 mg.L⁻¹ dans certaines régions, dépassant ainsi le seuil de 50 mg.L⁻¹ exigé par l'OMS. Au cours de cette étude, l'électrocoagulation (EC) en mode discontinu a été appliquée sur une eau souterraine Tunisienne en utilisant deux matériaux différents d'électrodes afin de démontrer son efficacité pour éliminer les nitrates.

La dénitrification a été réalisée dans une cellule discontinue d'EC. Elle est placée sous agitation magnétique et traite 500 mL d'effluent liquide. L'effluent traité est une eau synthétique de même composition ionique que l'eau souterraine Tunisienne à 148 mg.L⁻¹ en nitrates. Deux électrodes métalliques en aluminium ou en fer ont servi pour circuler le courant électrique dans l'électrolyte. La chromatographie ionique (Metrohm AG) a été utilisée pour étudier la spéciation de l'azote (nitrates, nitrites et azote ammoniacal).

Après 160 minutes d'EC, pour une densité de courant de 42,85 mA.cm⁻², à un pH initial de 7 et à une concentration initiale en nitrates de 148 mg.L⁻¹, le taux d'abattement des nitrates a atteint 100% avec des électrodes Fe/Fe, mais seulement 85% pour Al/Al. Sachant que la dénitrification est essentiellement un processus d'électro-réduction des nitrates en nitrites puis en ions ammonium sur la cathode, les résultats montrent que les électrodes en fer donnaient les valeurs les plus faibles en nitrites produits (0,03 mg.L⁻¹) et les plus élevées en ammonium résiduel (29,1 mg.L⁻¹). Ceci est en accord avec l'élimination élevée des nitrates. Néanmoins, bien que le matériau de la cathode influence à la fois les performances de dénitrification et la distribution des composés azotés, le matériau anodique pourrait également jouer un rôle clé sur l'élimination des ions ammonium générés à la cathode. L'aluminium conduit à une meilleure efficacité d'élimination des ions ammonium par rapport au fer en raison de l'affinité plus élevée des coagulants d'aluminium pour adsorber l'azote ammoniacal (Govindan et al., 2015). Sur 148 mg.L⁻¹ de nitrate initial, ils sont produits 18,5 mg.L⁻¹ des ions ammonium en solution et 7,17 mg.L⁻¹ ont été adsorbés sur la phase solide avec des électrodes en aluminium.

Cette étude a prouvé l'efficacité de l'EC en mode discontinu pour la dénitrification d'une eau souterraine à 148 mg.L⁻¹ en nitrates. Les résultats ont montré qu'après 60 minutes de traitement, les nitrates ont une concentration inférieure à 50 mg.L⁻¹ en appliquant une densité de courant de 42,85 mA.cm⁻² à travers deux électrodes en fer espacées de 1 cm et de 42 cm² de surface active. Cependant, l'ammonium résiduel était de 20 mg.L⁻¹, dépassant le seuil de 0,5 mg.L⁻¹ exigé par l'OMS. En perspective, nos travaux de recherche s'orientent vers l'utilisation d'autres matériaux d'électrodes qui favorisent l'oxydation d'ammonium en diazote gazeux.

References

K. Govindan, M. Noel, R. Mohan, 2015, Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches, Journal of Water Process Engineering, 58-63.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : maha.ben_alfa2@doctorant.uca.fr

P12 - Effet du potentiel d'oxydo-réduction initial sur la production d'hydrogène par fermentation sombre

FLEITAS GARCÍA Ana Rosa, BRAGA-NAN Lucia, GUEZ Jean-Sébastien, DUSSAP Claude-Gilles, FONTANILLE Pierre
FONTANILLE, CHRISTOPHE Gwendoline

Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, Actuellement, la production d'énergie se fait principalement à partir de combustibles fossiles. Cependant, l'épuisement des ressources naturelles et l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre dus à la dépendance à ces combustibles fossiles est une préoccupation majeure. Pour cette raison, des voies alternatives de production d'énergie, plus respectueuses de l'environnement, ont émergé. Dans ce contexte, le biohydrogène (H_2) est présenté comme un vecteur d'énergie alternative, propre et prometteur. Le H_2 présente un contenu énergétique élevé (142 MJ/kg) et sa combustion ne génère aucun gaz à effet de serre (Singla et al., 2021).

Parmi les méthodes biologiques de production de H_2 , la fermentation sombre permet de transformer via des consortia microbiens anaérobies, des matières organiques complexes en acides organiques et en biogaz dont la teneur en H_2 varie entre 40 et 60 %. Ces microorganismes synthétisent de l'hydrogène grâce à des hydrogénases qui permettent d'éliminer l'excès d'éléments réduits à l'intérieur de la cellule pour le maintien de l'homéostasie du potentiel redox interne. Cette méthode de production d' H_2 utilise des cultures mixtes qui permettent la valorisation de nombreux types de déchets tels que les résidus agricoles, la biomasse lignocellulosique, les déchets urbains, les effluents industriels et domestiques (Noblecourt et al., 2018).

Au fil des années, de nombreuses études ont vu le jour sur l'influence des paramètres opératoires sur la production d'hydrogène par fermentation sombre. Toutefois peu s'intéressent finement à l'influence du potentiel d'oxydo-réduction sur le contrôle de la diversité microbienne, des interactions inter-espèces et de l'orientation d'un métabolisme microbien permettant d'intensifier la production d'hydrogène et de limiter les voies métaboliques compétitrices. Les processus intervenant dans la fermentation sombre constituent une cascade de réactions d'oxydo-réduction qui doivent être à l'équilibre. L'ORP extracellulaire est principalement affecté par la température, la composition chimique du milieu et la réduction des métabolites produits au cours du processus. Cet ORP extracellulaire est important car il affecte directement l'ORP intracellulaire. Il a également été montré que l'expression des gènes et la synthèse enzymatique intracellulaire sont modifiées, impactant ainsi l'activation des différentes voies métaboliques (Moscoviz et al., 2016). La plage de valeurs située entre -380 et -500 mV est celle retrouvée généralement dans les procédés de fermentation sombre producteur d'hydrogène. Toutefois ces valeurs de potentiel ne sont atteintes qu'après une phase de réduction du milieu de plusieurs heures qui se fait naturellement par des microorganismes anaérobies facultatifs (Vesga-Baron et al., 2021). Cette phase est alors favorable à l'implantation de populations microbiennes possédant des voies fermentaires compétitrices de la production d'hydrogène qui impactent les rendements de production d'hydrogène.

L'objectif de cette étude est de déterminer finement les valeurs de potentiel d'oxydo-réduction initiales permettant l'implantation rapides de communautés microbiennes et l'activation de voies métaboliques favorables à la production d'hydrogène parmi les populations présentes dans le consortium microbien au démarrage de l'expérience.

Dans ce travail, une série de cultures discontinues a été réalisée en bioréacteur (volume utile de 3 L), où seul l'ORP initial varie. Trois valeurs de potentiel ont été imposées. Ces expériences ont été réalisées avec un substrat modèle (le glucose) mais également à partir de biodéchets provenant d'une usine de déconditionnement. Le pH (5,5), la température (37°C) et l'agitation (100 rpm) sont contrôlés et régulés. La concentration en métabolites produits est analysée par HPLC et la composition des gaz par CPG. Les résultats obtenus semblent indiquer que certaines des valeurs de potentiel imposées en début d'expérience favorisent la croissance des bactéries productrices d' H_2 et stimulent les voies métaboliques autorisant une plus grande productivité d'hydrogène.

References

- Moscoviz, R., Toledo-Alarcón, J., Trably, E., & Bernet, N., 2016, Trends in Biotechnology, 34(11), 856 865.
Noblecourt, A., Christophe, G., Larroche, C., & Fontanille, P., 2018, Bioresource Technology, 247, 864 870.
Singla, M. K., Nijhawan, P., & Oberoi, A. S., 2021, Environmental Science and Pollution Research, 28(13), 15607 15626.
Vesga-Baron, A., Etchebehere, C., Schiappacasse, M. C., Chamy, R., & Tapia-Venegas, E., 2021, International Journal of Hydrogen Energy, 46(7), 5074 5084.

P13 - Valorisation du soufre issu de fumées d'incinération de déchets dangereux

VAUTHERIN Rodolphe^{a,b}, BENBELKACEM Hassen^a, METIVIER Hélène^a, REGUER Anne^b

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

^bSUEZ IWS Chemicals, 1 rue Buster Keaton, 69290 Saint-Priest

SUEZ IWS CHEMICALS a la volonté d'apporter une dimension de valorisation matière à l'un des sites de son périmètre, en favorisant l'économie circulaire. IWS souhaite ainsi produire une solution soufrée commercialisable. Le schéma de principe du procédé imaginé est présenté dans la Figure 1 ci-dessous :

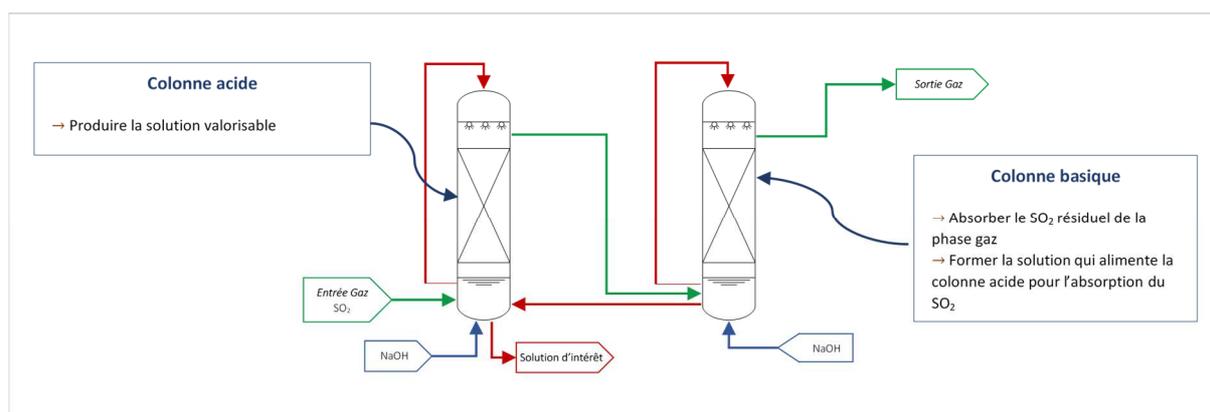


Figure 1 : Schéma de principe du procédé de récupération et de valorisation du soufre

Un pilote industriel a été dimensionné pendant la première année de la thèse avec pour objectif son l'implantation sur l'unité existante lors de l'année 2023 pour le traitement de quelques centaines de Nm³/h de fumées. Tout d'abord, les colonnes d'absorption ont été dimensionnées. Des simulations de procédé ont permis d'établir la liste des équipements nécessaires pour atteindre les objectifs de performance. Par exemple, un échangeur de chaleur, disposé en amont des colonnes, aura pour objectif de condenser les fumées chargées en eau ce qui permettra d'atteindre les concentrations cibles en moins de 48 heures. Les schémas de procédé (PFD et PID) ont ensuite été réalisés, ainsi que l'analyse fonctionnelle du pilote ce qui a permis d'élaborer un cahier des charges complet. Finalement, un prestataire capable de construire ce pilote clé en main a été trouvé.

En parallèle, une étude paramétrique de l'absorption du SO₂ a été menée en laboratoire à l'aide d'un montage expérimental simple sur un gaz synthétique. Tout d'abord, il a été observé que l'absorption du SO₂ par la solution d'absorption est dépendante du pH : les rendements d'absorption sont excellents (> à 95 %) lorsque le pH varie de 9 à 6 puis commencent à diminuer jusqu'à devenir relativement faibles (< à 60 %) à pH 4. De plus, des rendements d'absorption similaires sont obtenus à un même pH pour des concentrations initiales de réactifs dans la solution d'absorption comprises entre 0,1 et 1,5 mol/L. Enfin, la température semble avoir un impact non négligeable : plus elle est faible et plus les rendements d'absorption sont élevés. Par exemple, une différence de 11 % est observée au niveau du rendement d'absorption entre les essais à 40 et 60 °C à un pH de 5. Compte tenu de ces premiers résultats, le montage expérimental va être complété par un dispositif de régulation de pH pour la suite de l'étude paramétrique, au cours de laquelle seront notamment étudiées l'influence de l'humidité du gaz ainsi que celle des réactions non désirées qui peuvent se produire dans la solution d'absorption en raison de la complexité des fumées.

P14 - Effet du mode de connexion électrique sur la défluoration des eaux de Mélaoui par un procédé continu d'électrocoagulation

DHIFALLAH Sirin^{a,b,c,d,e,*}, ATTOUR Anis^{b,d}, VIAL Christophe^c, AUDONNET Fabrice^c, ZAGROUBA Fethi^{d,e}

^aÉcole nationale d'ingénieurs de Gabès, Université de Gabès, Gabes, Tunisie

^bLaboratoire de dessalement et de traitement des eaux, Centre de recherche et de technologie de l'eau, Borj-Cedria, Tunisie

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

^dInstitut supérieur des sciences et technologies de l'environnement de Borj-Cédria, Université de Carthage, Tunisie

^eLaboratoire de recherche en sciences et technologies de l'environnement, Université de Carthage, Tunisie.

Les fluorures présents dans l'eau potable sont rapidement absorbés par le tube digestif et affectent la santé humaine [1]. Ainsi, une concentration en ions F⁻ supérieure à 1,5 mg/L, la valeur limite fixée par l'OMS pour les eaux potables, provoque des problèmes au niveau de la dentition et peut induire des maladies osseuses (OMS, 1998). Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de défluoration de l'eau de Mélaoui (3,5 mg/L d'ions F⁻) par un réacteur continu d'électrocoagulation (EC). Les performances de l'EC dépendent du nombre d'électrodes utilisées, de la densité de courant et du mode de connexion électrique (Ben Grich et al., 2019). Ce travail vise à étudier l'effet du mode de connexion électrique sur la défluoration de l'eau de robinet de la région de Mélaoui (sud tunisien). Les électrodes ont été connectées selon les trois modes de connexion électrique possibles : mono polaire parallèle (MPP), bipolaire (BP) et mono polaire série (MP Série) (Figure 1).

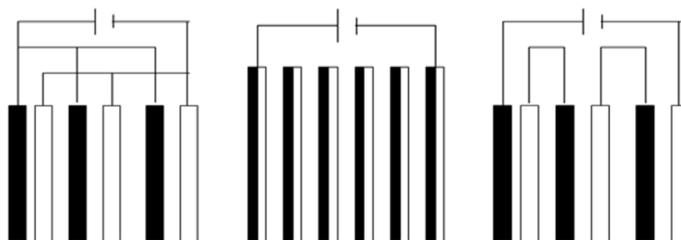


Figure 1 : Modes de connexion électrique : MPP (a), BP (b) et MP Série (c)

Des prélèvements à la sortie du réacteur d'EC ont été collectés au cours du temps, filtrés, puis analysés à l'aide d'une électrode spécifique au fluor (ThermoFisher). Les quantités d'aluminium dissous au cours de l'électrocoagulation sont déterminées par pesée des électrodes avant et après le traitement en utilisant une balance de précision (Mettler Toledo). Les résultats obtenus en utilisant les différents modes de connexion électrique d'une part à même densité de courant (4,7 mA/cm²) et à même nombre d'électrodes d'aluminium (N), montrent que la connexion électrique de 6 électrodes à même densité de courant donne le même rendement de défluoration pour les deux modes de connexion MPP et BP. Ceci est expliqué par une même quantité d'aluminium dissous par ces deux modes de connexion, alors que le mode MP série conduit à une dissolution plus faible. D'autre part, l'utilisation du même nombre de cellules électrolytique et de la même densité de courant permet de dissoudre la même quantité de coagulant (aluminium) donc d'avoir le même rendement de défluoration avec les trois modes.

Références bibliographiques

OMS, 1998, <https://www.lenntech.fr/francais/norme-eau-potable-oms-ue.htm>.

Ben Grich, N.; Attour, A.; le Page Mostefa, M.; Tlili, M.; Lapique, F., Fluoride removal from water by electrocoagulation with aluminium electrodes: effect of the water quality, *Desalination and Water Treatment* 2019, 144, 145–155.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : sirin.dhifallah@doctorant.uca.fr

P15 - Étude d'une installation pilote de coproduction de froid et électricité

BRACCIO Simone^{a,b}, PHAN Hai Trieu^a, TAUVERON Nicolas^a, LE PIERRÈS Nolwenn^b

^aUniv. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTCH. F-38000 Grenoble, France

^bLaboratoire LOCIE, Université Savoie Mont Blanc, CNRS UMR 5271, 73376 Le Bourget du Lac, France

Compte tenu de la demande mondiale d'énergie toujours croissante et de l'attention portée aux questions environnementales et au changement climatique, des recherches se développent de plus en plus sur de nouvelles technologies de production de froid plus efficaces basées sur des sources renouvelables ou de récupération (Mission Innovation, Commission européenne, Ragwitz et al.) Cette demande de refroidissement et rafraîchissement est actuellement principalement couverte par les technologies conventionnelles, notamment les très énergivores machines à compression mécanique de vapeur, ce qui entraîne une forte augmentation de la demande d'électricité. Au total, environ 1,6 milliard de systèmes de refroidissement à compression de vapeur sont installés dans le monde, consommant plus de 2000 térawattheures (TWh) d'électricité par an soit près de deux fois et demie la consommation d'électricité de l'Afrique et environ 4 fois l'énergie électrique utilisée en France en 2018 (RTE).

L'industrie du froid joue un rôle de plus en plus important dans l'économie mondiale, notamment dans les domaines de l'alimentation, du bâtiment ou de la santé. Elle est également au cœur des transitions écologique et digitale. Dans ce contexte les systèmes à absorption (Herold et al.) ont toute leur place. Jusqu'à présent limité à des applications de niche, leur marché est en croissance, notamment grâce à une réduction de leurs coûts. L'avantage de ces machines est que la compression mécanique est remplacée par une compression thermochimique qui utilise de la chaleur. Le seul apport d'électricité se situe au niveau d'une pompe, mais il est inférieur d'environ 10 à 30 fois par rapport à celui nécessaire pour un compresseur d'un cycle à compression mécanique. L'intérêt de ces machines est également dû à leur grande fiabilité, leur longue durée de vie et leur faible besoin de maintenance en raison de l'absence de pièces mobiles (à l'exception de la pompe à solution) ce qui signifie également une absence de vibrations et de bruit. De plus, les machines à absorption permettent la production de froid à partir de fluides frigorigènes non émetteurs de gaz à effet de serre, comme l'ammoniac ou l'eau. Les deux couples de fluides de travail les plus courants sont effectivement l'eau/ammoniac et l'eau/bromure de lithium, ce dernier dominant largement le marché des machines à absorption en raison de sa simplicité et de ses performances supérieures. En fait, l'ammoniac et l'eau étant deux fluides très volatils, la séparation des deux phases vapeur est compliquée et nécessite l'utilisation d'un composant supplémentaire (le rectifieur) réduisant l'efficacité du cycle. Cependant, des travaux récents ont conduit au développement de composants combinés de production et purification de vapeur d'ammoniac (Wirtz et al.) qui simplifient l'architecture des machines à absorption ammoniac/eau et améliorent leurs performances. Ceci est très important car le couple ammoniac/eau permet (contrairement au couple l'eau/bromure de lithium) de produire du froid à des températures négatives. De plus, étant donné que la vapeur de réfrigérant produite au générateur est dans des conditions de pression et de température relativement élevées, elle peut être détendue dans un organe pour produire du travail mécanique. Cela ouvre la porte au développement de systèmes combinés très ambitieux, basés sur l'exploitation de l'énergie thermique à basse température, dans lesquels les puissances électrique et de refroidissement sont produites dans le même cycle (Ragwitz et al.). Un tel système permettrait d'augmenter l'efficacité énergétique globale par rapport à une production séparée et de mutualiser certains composants.

L'étude se base sur une machine à absorption eau-ammoniac de puissance thermique du générateur de 10 kW à laquelle une turbine a été intégrée pour la production d'électricité. L'organe de détente sélectionné pour le prototype est une turbine axiale à action supersonique, fortement partialisée à cause de la petite échelle. Cependant, le choix de ce type de technologie permet de réfléchir à des extrapolations technologiques à plus grande échelle. Les résultats obtenus fournissent donc des informations fiables sur l'intégration de ce type d'organe de détente dans un cycle à absorption, très utiles pour l'évaluations des performances atteignables par cette technologie et pour une future application à une échelle dépassant celle du laboratoire.

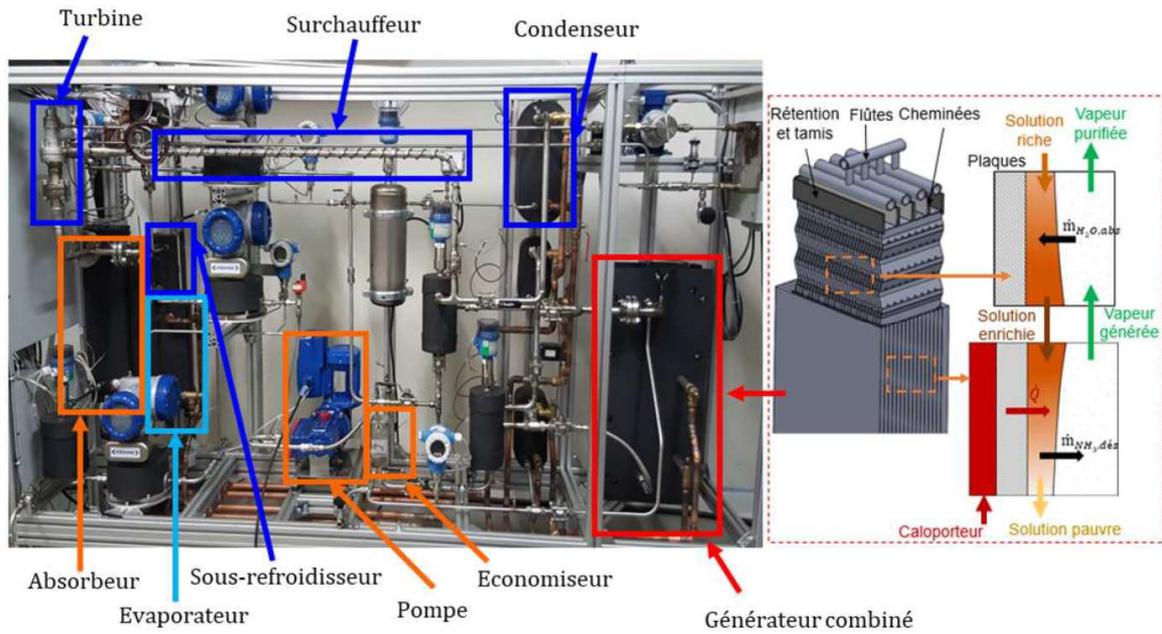


Figure 1. Installation pilote de production combinée de froid et d'électricité.

Références

- Mission innovation, <http://mission-innovation.net/>, 2020.
- European Commission, Clean energy for all Europeans, Euroheat Power (English Ed., 2019, doi: 10.2833/9937).
- M. Ragwitz et al., European commission directorate-general for energy directorate c. 2 – new energy technologies, innovation and clean coal, 2016.
- RTE : bilan électrique 2018, <https://bilan-electrique-2018.rte-france.com/wp-content/uploads/2019/02/BE-PDF-2018-1.pdf>, 2019.
- K. E. Herold, R. Radermacher, S. A. Klein, Absorption Chillers and Heat Pumps. 2016.
- F. B. M. Wirtz, B. Stutz, H.T. Phan, Numerical modeling and integration of a falling film plate generator/rectifier in a NH_3/H_2O absorption machine prototype.