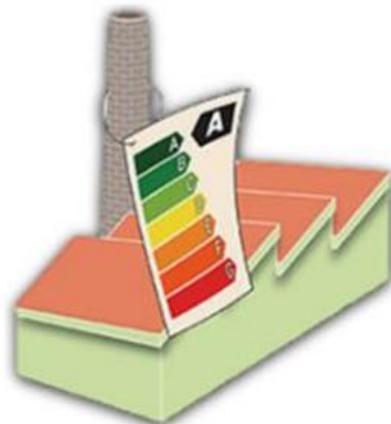




Innovations de rupture pour la décarbonation de l'industrie chimique



Un webinaire ... pourquoi ?

Faire mieux connaître les projets d'innovation de rupture en cours dans les laboratoires de recherche académique



Favoriser l'émergence de projets partenariaux

Contribuer à la stratégie d'accélération de la décarbonation de l'industrie



Informar les participants des dispositifs de soutien MESRI, ADEME, ANR...

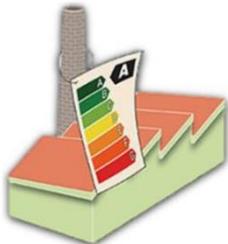


Fédérer une communauté d'acteurs



Le planning

14h00 - 14h10	Introduction ANCRE (L. FORTI) / MESRI (X. MONTAGNE)	
14h10 - 15h00	Session 1 - Renouvelables et Procédés innovants (#1) Présentations pitches et Q/R	Aller vers session 1
15h00 - 15h10	Pause	
15h10 - 15h55	Session 2 - Equipements en rupture Présentations pitches et Q/R	Aller vers session 2
15h55 - 16h05	Pause	
16h05 - 16h50	Session 3 - Procédés de séparation Présentations pitches et Q/R	Aller vers session 3
16h50 - 17h00	Pause	
17h00 - 17h45	Session 4 - Procédés innovants (#2) Présentations pitches et Q/R	Aller vers session 4
17h45 - 18h00	Synthèses, conclusions et perspectives	Aller vers Conclusion



Innovations de rupture pour la décarbonation de l'industrie chimique

Introduction

MESRI-DGRI-SSRI

Xavier Montagne

Un cadre très structurant

Neutralité Carbone à l'horizon 2050

Contrôles des rejets de gaz à effet de serre

Plan de relance et PIA 4

Le PIA 4 : un outil adapté au présent
et à la hauteur des grands enjeux de transformation

INVESTIR L'AVENIR

20 Md€
sur la période
2021-2025

dont 11 Md€
d'ici à 2022 dans
France Relance



Le PIA 4 double l'effort d'investissement public par
rapport à ses deux prédécesseurs.

PIA4 : 20 milliards d'€
d'investissements dans l'innovation,
en faveur des générations futures.

L'innovation « dirigée » 
12,5 Md€
pour construire des stratégies
d'accélération ciblées sur des secteurs et des
technologies prioritaires

 L'innovation structurelle
7,5 Md€
pour irriguer les écosystèmes
d'enseignement supérieur, de recherche et d'innovation

L'innovation dirigée : les stratégies d'accélération

- Pour soutenir des secteurs, des marchés ou technologies prioritaires sélectionnés
- Pour financer des investissements exceptionnels sur quelques filières industrielles ou technologies d'avenir

Des Stratégies d'accélération avec une gouvernance spécifique et une structure décisionnaire

Pour chacune d'entre elles : Un / des pilotes, une task-force

L'une d'entre elles : la décarbonation de l'industrie

La stratégie d'accélération « Décarbonation de l'industrie »

La stratégie se focalisera sur 4 axes :

- L'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés
- La décarbonation du mix énergétique des industriels en particulier en matière de chaleur
- Le déploiement de procédés décarbonés
- Le captage du carbone et son stockage ou sa valorisation

En considérant les industries énérgo-intensives et le tissu industriel diffus

Mandat validé par le Comex

Pilotage de la stratégie : SGPI, MTE-DGEC, MENF – DGE,

La Stratégie est en cours de rédaction, avec des consultations et en s'appuyant sur les réflexions et apports de 3 groupes de travail

La stratégie doit être validée en avril 2021

Différents outils pour accompagner ces stratégies, pour le volet Recherche : 2 outils

Les PEPR, programme et équipements prioritaires de recherche

- pour construire ou consolider un leadership français dans des domaines scientifiques liés ou susceptibles d'être liés à des transformations, technologiques, économiques, sociétales
- Opérateur : ANR

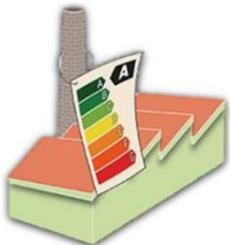
La maturation technologique

- Pour soutenir des programmes d'Innovation de rupture
- Pour accompagner des projets de R&D portés par des entreprises en partenariat avec des laboratoires de recherche publique
- Avec une attention particulière sur le transfert de technologie sur des secteurs clés prioritaires
- Opérateurs : ANR, ADEME, BPI, CDC

Session 1 – Renouvelables & Procédés en rupture (#1)

- **Animateur : F. Lemoine (ANCRE – CPU) - Rapporteur : A-C. Houdon (ADEME)**

14h10-14h15	Introduction
14h15-14h25	Jack Legrand - GEPEA - UMR CNRS 6144 - Biomasse vers la chimie et la chimie verte
14h25-14h30	Sylvain Rodat - PROMES - Utilisation de l'énergie solaire à concentration pour Procédés solaires de reformage/craquage /gazéification /métallurgie /décarbonatation
14h30-14h35	Catherine Davy - UCCS UMR CNRS 8181 - Ciment à bas carbone incorporant des liquides organiques, pour la fabrication additive dans le bâtiment (ou pour l'encapsulation de déchets liquides organiques pollués)
14h35-14h40	Stéphane Manuel - Univ. D'Artois - UCCS - CASU - Mécanochimie : de la modification de substances naturelles à la catalyse supramoléculaire
14h40-14h45	Marc Visseaux - UCCS - Univ. Lille - Projet KICKCAT : système catalytique REDOX pour le procédé de polymérisation radicalaire en suspension du chlorure de vinyle
14h45-15h00	Q/R



Biomasse vers la chimie et la chimie verte

GEPEA – UMR CNRS 6144

Jack LEGRAND

Avec l'amicale collaboration de Eric FAVRE (LRGP

– UMR CNRS 7274



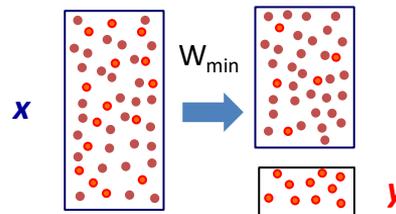
Stratégies de décarbonation/limitation des émissions de CO₂

1. Diminuer la consommation d'énergie
2. Améliorer l'efficacité énergétique
3. Promouvoir les énergies renouvelables

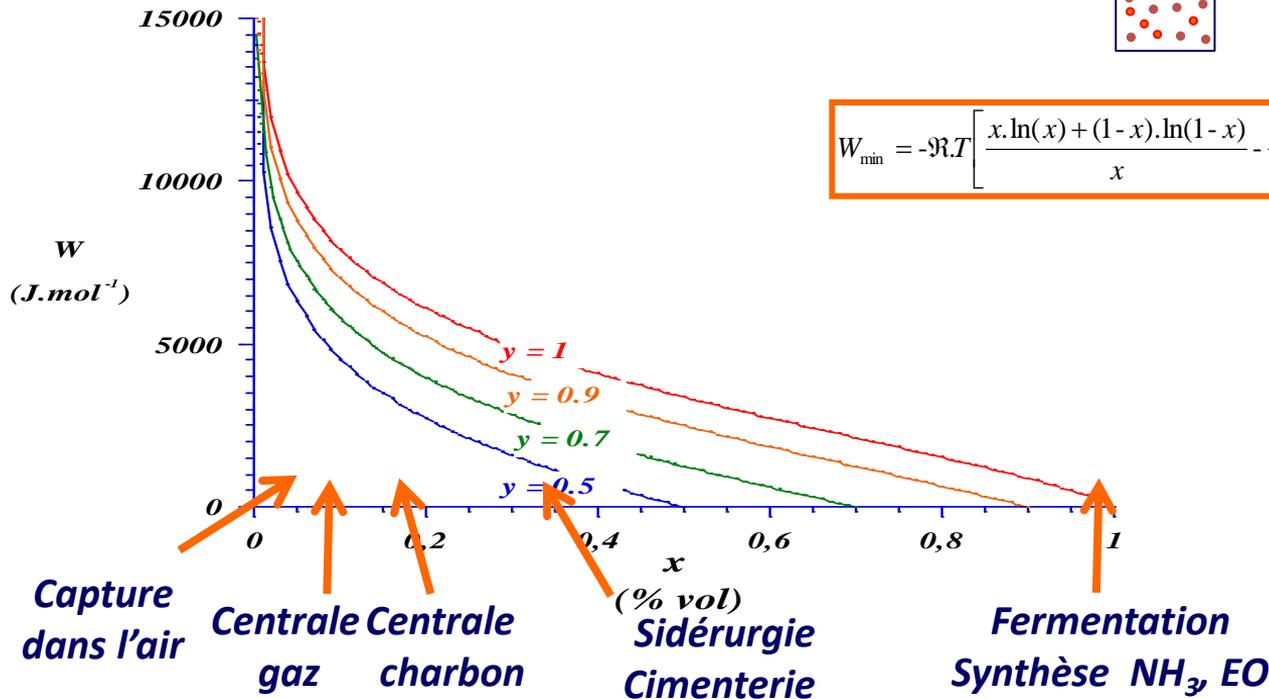
4. Utiliser la biomasse
5. Capturer et stocker le CO₂ (CCS)
6. Transformer et utiliser le CO₂ (CCU)



Coût énergétique : fonction de la source

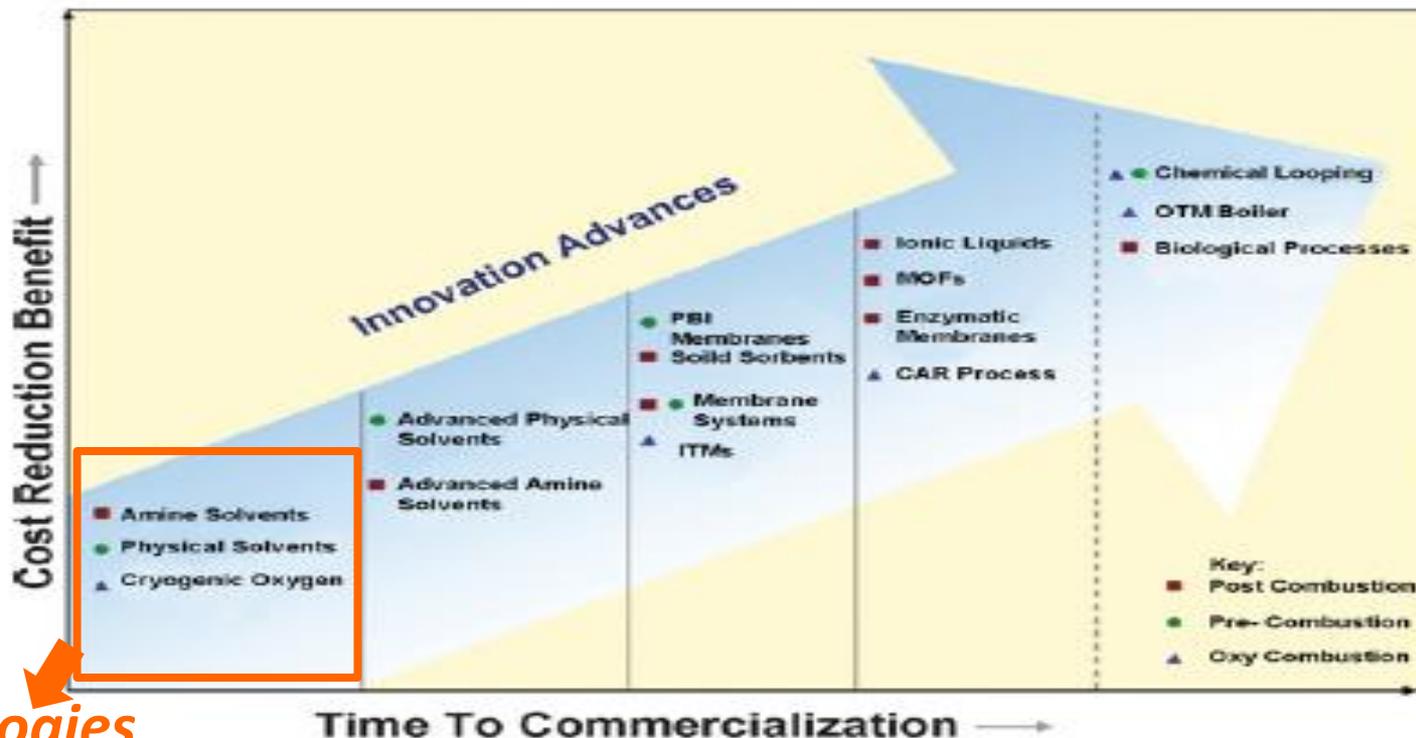


$$W_{\min} = -\mathcal{R}.T \left[\frac{x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)}{x} - \frac{y \cdot \ln(y) + (1-y) \cdot \ln(1-y)}{y} \right]$$



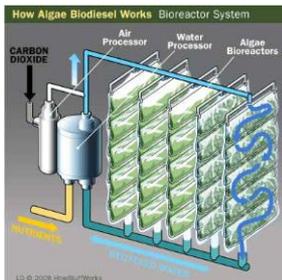
$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{\text{réel}}}$$

Procédés de captage

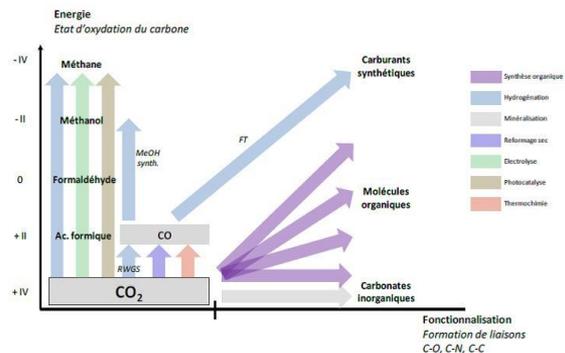


Source: Figueirao J. et al. DOE(2007) Int. J. Greenhouse Gas Control

Captage et valorisation du CO₂ (CCU)



Ashkelon (2007)



- Une thématique récente
- Un foisonnement d'approches:
 - chimique
 - photocatalytique
 - plantes (serres)
 - algues
 - microrganismes
- Un paysage complexe
- Un manque d'indicateurs de performances
- Une tendance: Power to gas (lien ENR, H₂)

Contexte pour la biomasse

- **La biomasse est en France la première ressource d'énergie renouvelable** En 2014 elle a représenté de l'ordre de 14 Mtep (586TJ) de consommation d'énergie finale brute, soit 54,2% du mix énergétique renouvelable français (22,4 Mtep au total, 937,8 PJ).
- Chimie biosourcée : Elaborer des produits de substitution aux synthons d'origine fossile.
- Le développement de la « chimie biosourcée » s'appuie sur deux axes, une chimie de substitution isomoléculaire des produits d'origine pétrolière (stratégie drop-in) et une chimie de substitution isofonctionnelle ou innovante par de nouvelles fonctions (stratégie emerging).
- La chimie utilise environ 10 % de ressources issues de la biomasse pour ses approvisionnements, 90 % provenant encore de bases fossiles. Le secteur est en pleine croissance.

- La stratégie « drop-in », s'est développée pour les bio-oléfines (éthylène, propylène, marché du polyéthylène et polypropylène), les bio-dioléfines (butadiène, isoprène, marché des caoutchoucs synthétiques) et les bio-aromatiques (essentiellement p-xylène pour le marché du polyéthylène-téréphtalate PET). Cette stratégie s'intègre et utilise les infrastructures existantes de la pétrochimie. Elle concerne des marchés matures.
 - Glucose – acide succinique (enzyme) - 1,4-butanediol (BDO)/Polybutylène succinate (PBS)/Substitution de l'acide adipique et de l'anhydridephtalique (phtalates)
 - Production d'isobutène par fermentation du glucose ou xylose (Global Bioénergies)
 - Recyclage enzymatique du PET (Carbios)
 - Tubes en polyamide 11 issu de l'huile de ricin (Arkema)
- La stratégie « emerging » consiste à développer de nouveaux produits avec de nouvelles fonctionnalités et des propriétés différenciantes par rapport aux produits issus des ressources fossiles et concerne un marché émergent. Par exemple :
 - Isosorbide (Roquette)
 - Acide succinique (BioAmber, Rever-dia, Succinity et Myriant)
 - FDCA(acide furane dicarboxylique), produit par catalyse chimique à partir de sucres C6). Intermédiaire qui pourrait se substituer à l'acide téréphtalique pour le polyester pour produire un nouveau polymère, le PEF (polyéthylène furanoate) (Avantium et BASF).

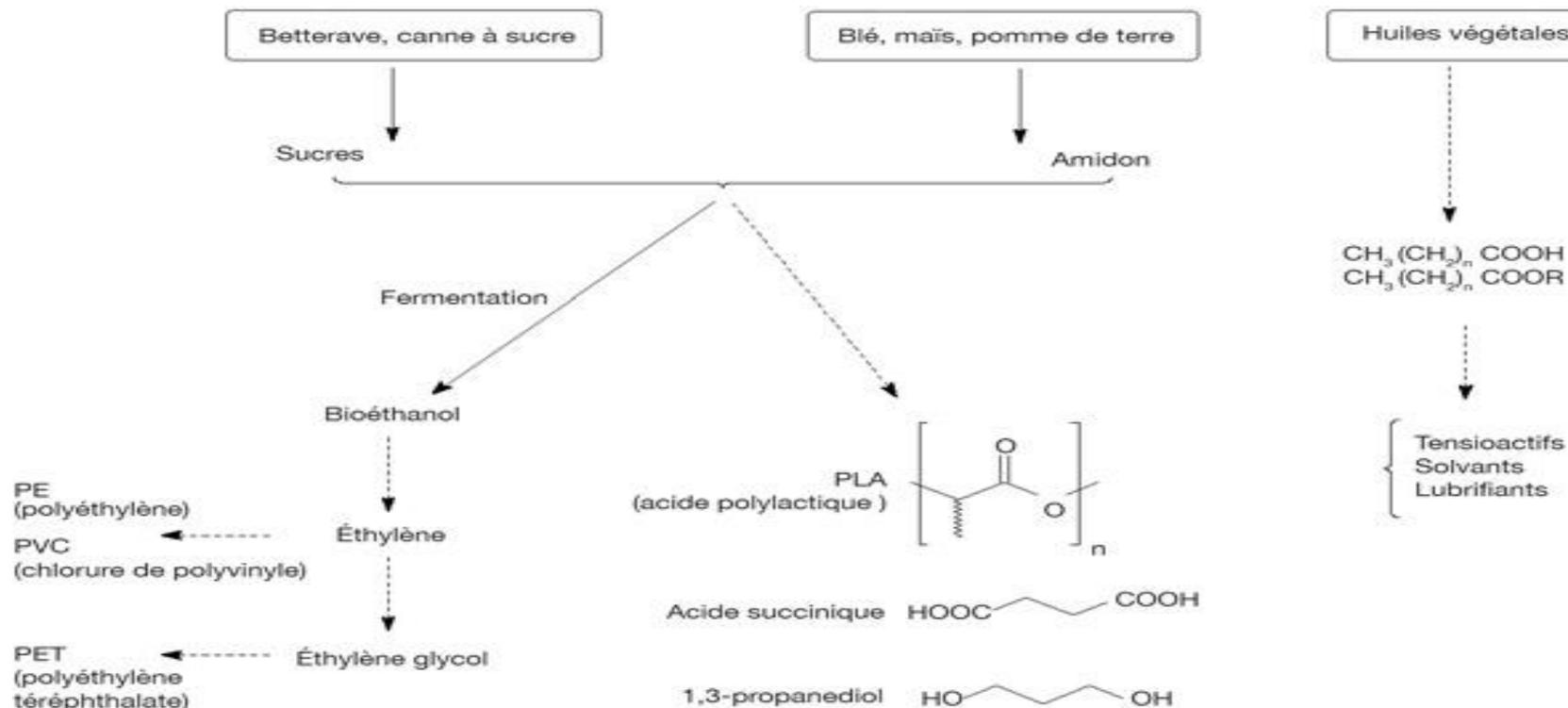


Figure 2. Principaux produits biobasés issus du bioraffinage de première génération — *Main biobased products from the first generation biorefineries.*

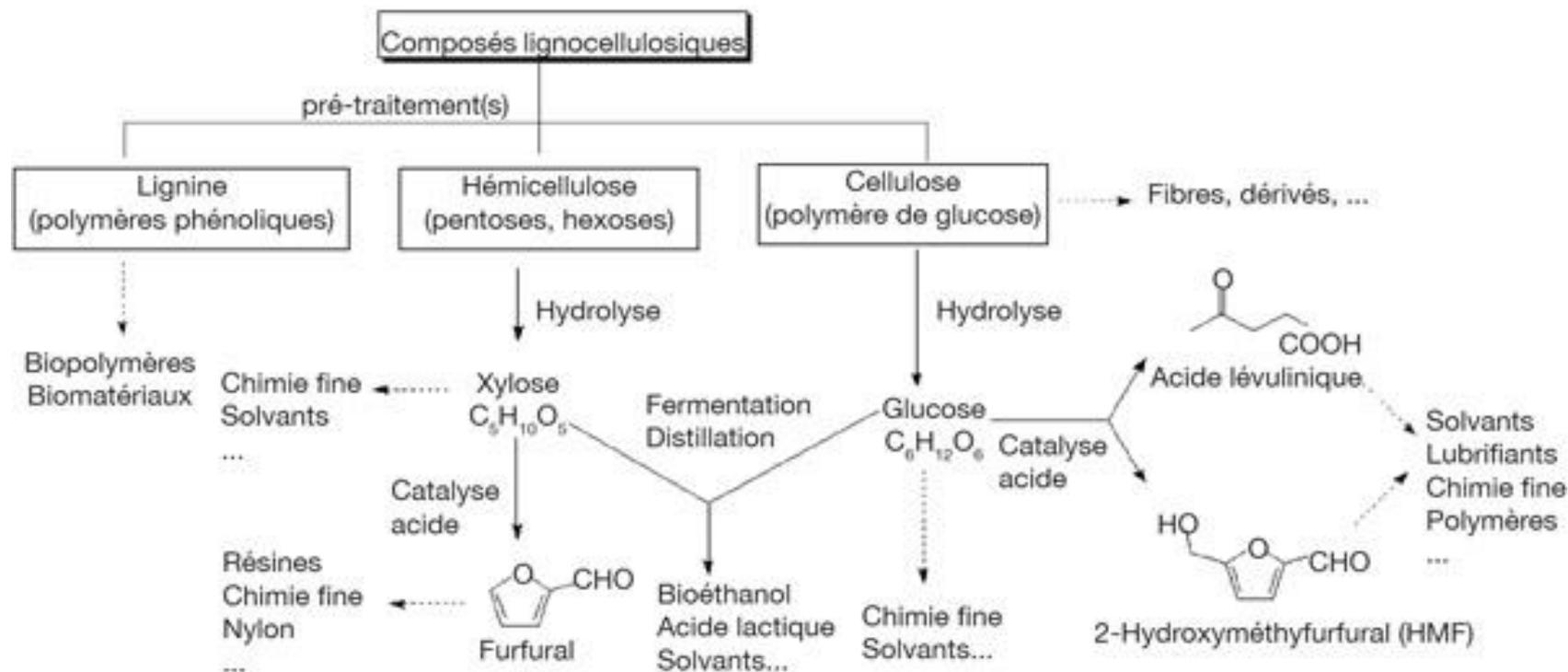
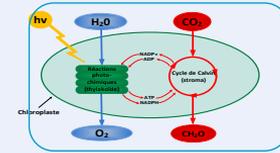


Figure 1. Schéma général d'une bioraffinerie lignocellulosique — *Lignocellulosic biorefinery general scheme.*

Croissance des microorganismes photosynthétiques en condition autotrophe ...



... synthèse de carbone organique à partir de carbone inorganique

Stoichiométriquement : 1,5-1,8kg de CO_2 \longrightarrow 1kg de biomasse

- *Protéines*
- *Sucres*
- *Pigments*
- *Lipides...*



Phytoplancton

- A l'origine de l'atmosphère (production primaire)
- Acteur majeur du cycle du carbone sur Terre (puits de carbone)
- A la base de la chaîne alimentaire des océans (ω -3)



Intensification de la production nécessaire à la valorisation

Cimenterie



Symbiose industrielle

Terrain Industriel



Economie circulaire

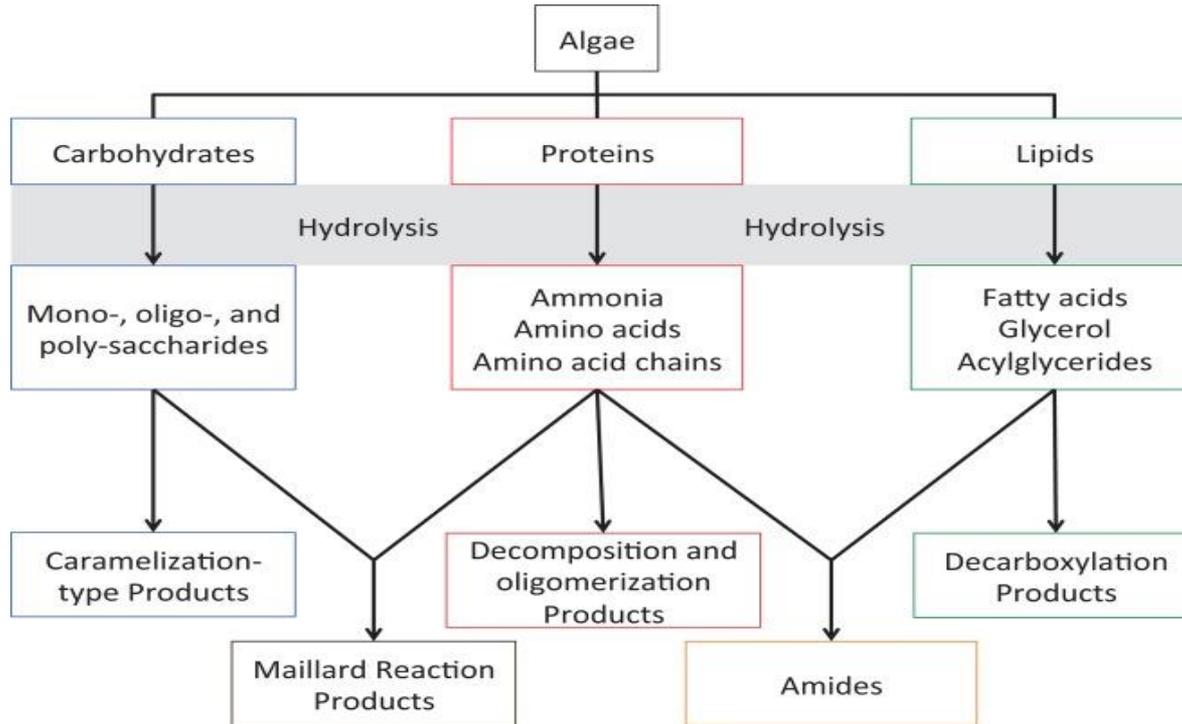
CO₂

Minéraux

NO_x

Chaleur fatale





- Alcanes et alcènes (réaction de décarboxylation des AGs)
- Esters d'Ag
- Amides : réaction entre AGs et composés azotés
- Composés azotés hétérocyclés (pipérazinediones) : réaction de dimérisation des acides aminés. Dérivés de pyrrole, indole et pyridine issus de réactions de Maillard entre sucres et acides aminés.

Biobitume : Projet Algoroute

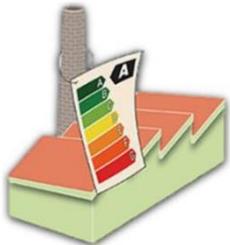
- Fabrication de matériau visco-élastique thermo susceptible à partir de microalgues : biobitume
- Liquéfaction hydrothermale

Algeneans



Conclusion

- La biomasse végétale est une ressource très sollicitée : elle répond à des besoins en termes d'alimentation, elle peut être une source d'énergie, être utilisée pour fertiliser les sols, et elle permet de stocker du carbone. La **concurrence de la chimie du végétal avec ces autres usages** de la biomasse peut représenter un frein à son développement.
- L'un des facteurs décisifs influant sur le prix est le fait que le produit biosourcé soit **adapté aux procédés de l'outil industriel existant**, qui a représenté des investissements lourds.



Utilisation de l'énergie solaire à concentration pour les procédés solaires de reformage/craquage /gazéification /métallurgie /décarbonatation

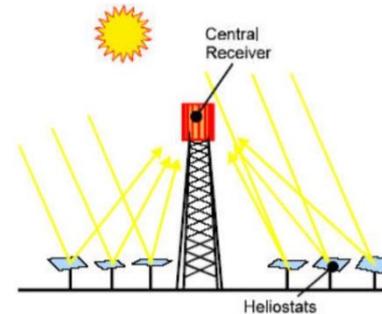
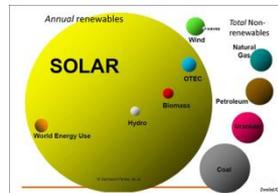
CNRS-PROMES

Sylvain RODAT-Stéphane ABANADES



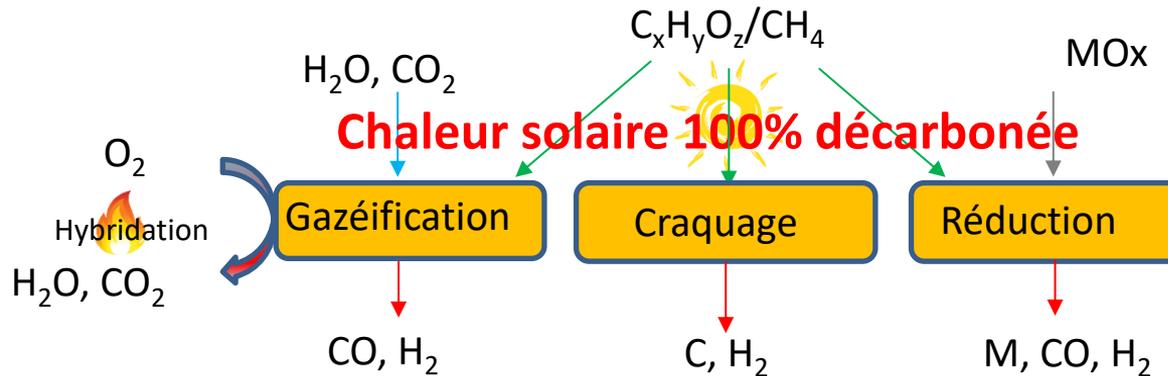
sylvain.rodats@promes.cnrs.fr

- Enjeux : demande en chaleur >> demande en électricité
- Besoin : fournir de la chaleur renouvelable
- Solution : énergie solaire concentrée

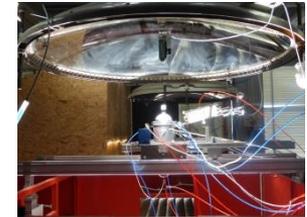


- Energie solaire : la plus abondante source d'énergie renouvelable
- Rendement solaire à chaleur 3X supérieur au rendement photovoltaïque
- La chaleur peut être stockée
- L'énergie solaire peut fournir la chaleur à l'industrie par production de vapeur, apport d'énergie direct pour les réactions endothermiques (reformage, métallurgie, gazéification...) et production de carburants (H₂...)
- Ressource locale (emplois locaux, indépendance énergétique)

- Solutions matures pour la chaleur $T < 400^{\circ}\text{C}$ (24h/24).
- R&D nécessaire pour aborder les procédés à plus haute température et la production de carburants solaires (TRL4).



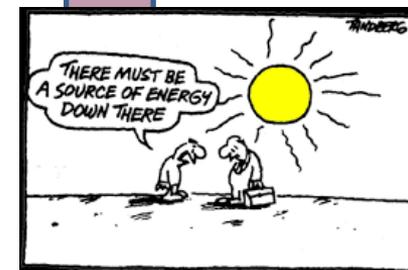
Développement de récepteurs/réacteurs solaires



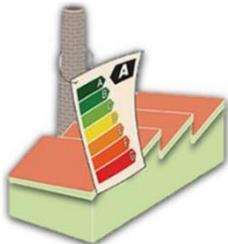
Projet ANR SUNFUEL (2016-2020) → hydrogène solaire
Projet ANR METASOL (2021-2025) → métallurgie solaire
Projet Européen SFERAIII (2020-2023) → procédés solaires continus (gazéification)
Financements de thèses Région Occitanie, CEA, Labex SOLSTICE...

- Il faut déployer l'utilisation de la chaleur solaire ($T < 400^{\circ}\text{C}$)
- Il faut développer (R&D) l'utilisation de la chaleur solaire HT ($T > 400^{\circ}\text{C}$) : **besoins spécifiques de l'industrie chimique (batch?) ? Applications de niche ?**
- L'énergie solaire peut aussi permettre de décarboner le CH_4 (craquage)
- Il faut étudier la production de carburants solaires (H_2 , carburants liquides...) afin de stocker durablement et de transporter cette énergie

Aujourd'hui



2030



Ciment à bas carbone incorporant des liquides organiques, pour la fabrication additive dans le bâtiment (ou pour l'encapsulation de déchets liquides organiques pollués)

UCCS UMR CNRS 8181, Villeneuve d'Ascq

Prof. Catherine A. Davy



- **Quels sont les grands enjeux auxquels vous vous adressez ?**
 - Enjeux de l'économie circulaire et de la valorisation de déchets industriels
 - Enjeux de la construction (fabrication additive) et de l'isolation thermique des bâtiments (revêtements incorporant des matériaux à changement de phase et des bulles d'air)
- **A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?**
 - Valorisation de déchets (plutôt que stockage potentiellement coûteux)
 - Nouveaux débouchés industriels

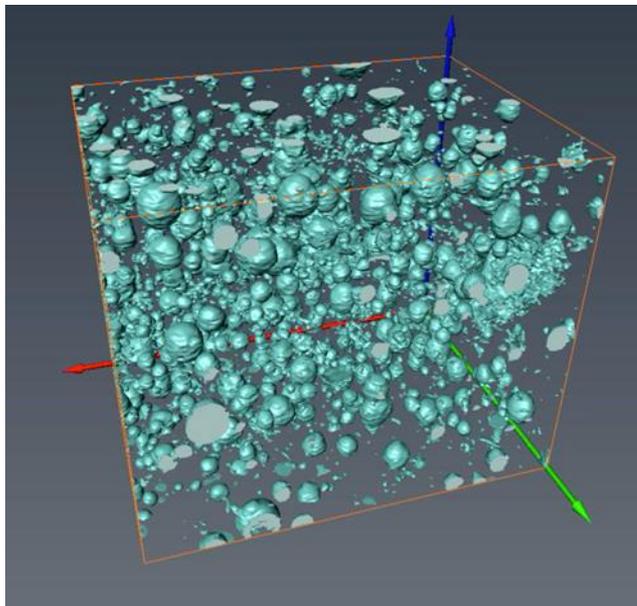
- Description de la solution : matrice cimentaire incorporant des liquides organiques à changement de phase combinés à des bulles d'air stabilisées au moyen de déchets industriels, facilitant la fluidité du matériau pour la fabrication additive, et permettant un confort thermique amélioré (PCM) et une isolation thermique (bulles d'air)
- Degré de maturité de la solution (TRL) : 2-3
- Domaine(s) d'application : construction/bâtiment
- Partenariat actuel : confidentiel
- Impact décarbonation de la solution : à quantifier

Avantages	Limites
Valorisation de déchets, nouveaux matériaux à propriétés améliorées pour la fabrication additive dans la construction	Développements nécessaires pour une solution industrialisable

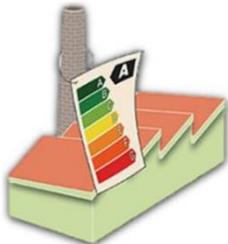


Solution proposée

- Description de la solution : **matrice cimentaire incorporant des liquides organiques** à changement de phase combinés à des bulles d'air stabilisées au moyen de déchets industriels, facilitant la fluidité du matériau pour la fabrication additive, et permettant un confort thermique amélioré (matériau à changement de phase) et une isolation thermique (bulles d'air)



- **Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels**
 - Développement de prototypes pluri-centimétriques puis de l'ordre du mètre
 - Détermination de l'impact environnemental des solutions développées
 - Calcul du coût des solutions et de leur avantage concurrentiel
 - Etude de marché et analyse marketing produit
- **Partenariat(s) attendu(s)**
 - Industriels recherchant des innovations avec un impact environnemental réduit et permettant de contribuer à l'économie circulaire
- **Autre(s) besoin(s)**
 - Etude marketing et business plan éventuel (selon le niveau de TRL atteint)



Mécanochimie : de la modification de substances naturelles à la catalyse supramoléculaire

Université d'Artois – UCCS – équipe CASU

Stéphane MENUÉL

stephane.menuel@univ-artois.fr

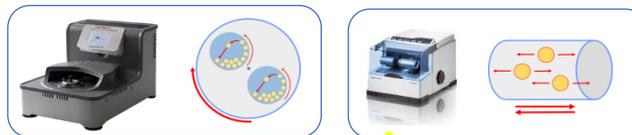


Enjeux / Besoins industriels ciblés

- ***Quels sont les grands enjeux auxquels vous vous adressez ?***
 - Réduction de l'empreinte carbone
 - Procédés plus éco-efficients
 - Diminution de l'usage des solvants

- ***A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?***
 - Compétitivité énergétique et transition écologique
 - Chimie verte comme levier de développement durable
 - Procédés de productions plus rapides
 - Rupture technologique pour les procédés de conversion et d'équipements

- Domaine(s) d'application**



- Modifications sélectives de molécules naturelles et compréhension des phénomènes mis en jeu

modifications de la face secondaire de cyclodextrines / J. Org. Chem. 2015, 80, 6259-6266
modifications de la face primaire de cyclodextrines / B. J. Org. Chem. 2020, 16, 2598-2606

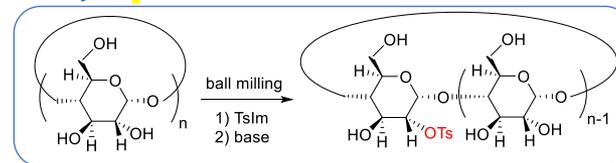
- Préparation de catalyseurs et applications en catalyse :

Nanoparticules métalliques :

nanoparticules d'or et réduction de nitroarènes en anilines / Green Chem. 2016, 18, 5500-5509

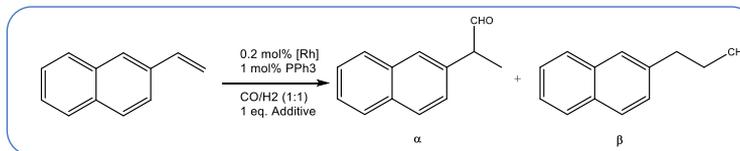
Complexes organométalliques :

complexes phosphines/Rhodium et hydroformylation sous pression de syngaz / Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 10564-10568

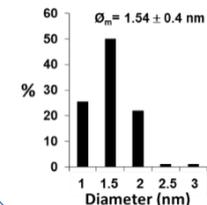
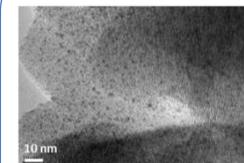


- Impact décarbonation de la solution**

- Réduction drastique des temps de réactions
- Augmentation des rendements et sélectivités
- Diminution du chauffage
- Simplification des purifications / limitation des sources potentielles d'impuretés

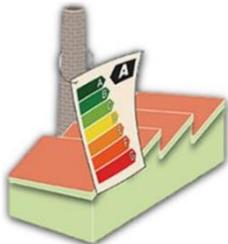


a) AuNPs/ β -CD



Plan de développement - Besoins

- ***Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels***
 - Augmenter la productivité, notamment via la **mécanochimie en flux continu** sous atmosphère et pression contrôlée
 - Viser des réactions d'intérêts industriels et des synthons clefs
 - Utiliser des réactifs industriels (types et puretés)
- ***Partenariat attendu***
 - Industriels désireux d'explorer une réaction catalysée sous pression en rupture technologique
 - Industriels désireux de développer de nouvelles voies d'accès à des catalyseurs solides sous atmosphère et pression contrôlés



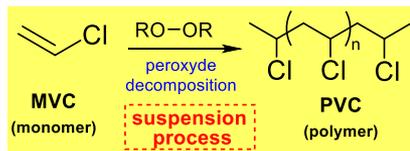
Projet KICKCAT : système catalytique REDOX pour le procédé de polymérisation radicalaire en suspension du chlorure de vinyle

Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, Univ Lille / VYNOVA - Mazingarbe)
Y. Zourhi, Y. Champouret, T. Lasuye, M. Visseaux

Marc.Visseaux@univ-lille.fr / Yohan.Champouret@univ-lille.fr



- **Contexte** : Procédé de synthèse industrielle de la résine **PVC** (polychlorure de vinyle)



PVC = polymère de grande diffusion
(35 MT/an, croissance 4%/an)

Applications : bâtiment, santé...

- **Objet** : optimisation du procédé de synthèse du PVC en suspension (85 % des procédés de synthèse de ce polymère)
- **Intérêt** : réduction de la consommation énergétique liée au procédé de synthèse actuel du PVC en diminuant le temps de cycle du process pour une réduction correspondante importante en émissions de CO₂
- Projet réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE avec la société VYNOVA-Société Artésienne de Vinyle située à Mazingarbe (62) qui produit sur site 300 KT/an de PVC



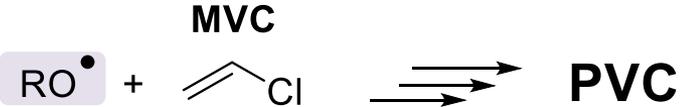
Solution proposée :

Procédé industriel actuel de synthèse : **chauffage**



- Temps de cycle = 3 h
- Consommation énergétique élevée

Amorceur
RO-OR
Peroxyde



Solution : utilisation d'un catalyseur
Catalyseur = système **Kicker**



Avantages

- ↗ de la vitesse de décomposition RO-OR
- Temps de cycle = **2 h** ⇒ gain de **1/3** de temps
- Economie énergétique (**50%**) ⇒ Gain de 18000 MWh pour 300 kT/an ⇒ **30000 T/CO₂ par an**

Limites (1^{ère} génération de kicker)

- Baisse qualité PVC (nature du co-composant kicker) (granulométrie et propriétés thermiques)



Kicker 2^{ème} génération

- **Catalyse redox** impliquant du Fer + co-composant (ppm/MVC)
- **Fer** : élément abondant, non toxique
- **Co-composant** : idéalement biosourcé + compatible / applications alimentaires - médicales du PVC

brevet européen EP3342788A1 (2018)

- Degré de maturité de la solution (TRL) : **4-5**
- Domaine(s) d'application : **tous grades de PVC** + applicable à la synthèse d'**autres résines** (radicalaires : acrylates...)
- Partenariat actuel : **Vynova - SAV**
- Impact décarbonation de la solution : **18000 MWh pour 300 kT/an**, soit un équivalent de **30000 T/CO₂ par an**

Développements

- Nouvelles générations de **kickers**
- Mise en œuvre d'**autres amorceurs peroxydes** (plusieurs options)
- Optimisation du process : mode d'introduction du kicker (meilleur contrôle de la synthèse)

Perspectives connexes

- Synthèses à plus basse T → **nouveaux grades de PVC** : PVC flexible, élastomère (haute masse molaire, applications contraintes thermiques)
- Aspect **sécurité industrielle** : retombées concernant la chimie des peroxydes = utilisation possible de peroxydes plus stables, nécessitant des conditions de stockage moins drastiques

Partenariats attendus

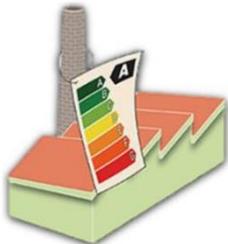
- Application du procédé/concept :
 - **autres résines polymères / autres procédés** : vinyliques, acryliques, copolymères de spécialités
 - en **chimie organique radicalaire** avec peroxydes
- **Réacteur thermo-calorimétrique** acquis dans le cadre du projet : collaborations ??



Session 2 – Equipements

- Animateur : L. Forti (ANCRE – IFPEN) - Rapporteur : J-M. Most (ANCRE / CNRS)

15h10 - 15h15	Introduction	
15h15 - 15h20	David Rouzineau - LGC - Colonne de distillation concentrique intégrée énergétiquement dite HIDiC	➔
15h20 - 15h25	David Rouzineau - LGC - Réacteur-Echangeur de type monolithe en écoulement de Taylor	➔
15h25 - 15h30	Christophe Josset - LTEN - Approche générique d'optimisation topologique des transferts thermiques, massiques et réactifs	➔
15h30 - 15h35	Thierry Brousse - LTEN - Capacités SAS - Procédé innovant de modification et de contrôle des propriétés de mouillabilité des matériaux	➔
15h35 - 15h40	Mael Penhoat - Univ Lille - Technologie de chimie en flux continu pour la transition énergétique	➔
15h40 - 15h55	Q/R	



Colonne de distillation concentrique intégrée énergétiquement dite HIDiC

*Laboratoire de Génie Chimique, Université de
Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France*

David Rouzineau

david.rouzineau@ensiacet.fr



- Quels sont les grands enjeux auxquels vous vous adressez ?

Efficacité énergétique des distillations

- Opération unitaire incontournable

- Centaines de milliers de colonne à distiller dans le monde
- Energie alternative au pétrole : biomasse, requiert une bioraffinerie

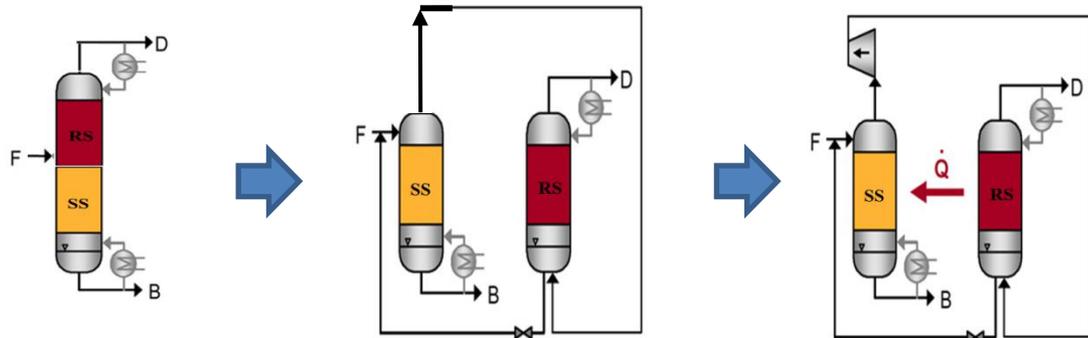
- Besoins énergétiques importants

- Plus de **50%** du coût d'exploitation d'une usine de transformation de la matière
- Représente à elle seule **40%** de l'énergie totale de l'industrie chimique
- Environ **3%** de la demande énergétique mondiale

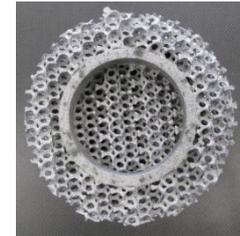
- A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?

- Séparation du pétrole brut (diesel , kérosène, essence, etc.)
- Séparation solvant produit chimique
- Dessalement et purification de l'eau
- Distillation de l'air (oxygène, azote, et argon)
- Produit fermenté (alcool)
- Filière fermentaire (alcool, acide carboxylique, molécule plateforme)

- Colonne de distillation concentrique intégrée énergétiquement dite HIDiC



Quelle technologie ?



Brevet (Ensemble monobloc pour dispositif apte à réaliser un transfert thermique) - n°FR1901686

- TRL7 (pilote 150mm + démonstrateur pré industriel 2022 250mm multitube)
- Application : toute distillation difficile (Téb proche)

Mélange standard (cyclohexane/n-heptane) : **60% gain**

Bioéthanol : **40 % attendu**

- Partenariat actuel



TOTAL

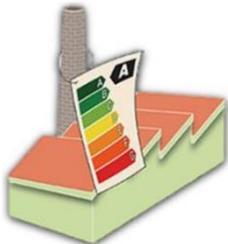
Avantages

Gain
énergétique

Limites

Technologie
Fabrication
Additive métal

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels
 - Outil de design et stratégie d'extrapolation
 - Développement de la fabrication additive métal
- Partenariat(s) attendu(s)
 - Industriel de la transformation de la matière tout secteur d'activité confondu (chimie, pétrochimie, agroalimentaire, Filière fermentaire, etc...)
 - Imprimeur 3D métal (alu, cuivre..)



Réacteur-échangeur de type monolithe en écoulement de Taylor

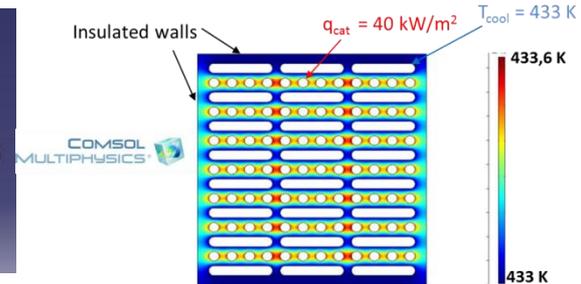
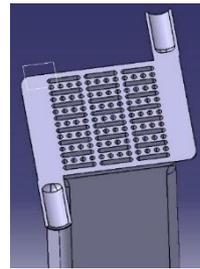
Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

David Rouzineau



Auteurs:
annemarie.billet@ensiacet.fr
carine.julcour@ensiacet.fr

- **Enjeux** : améliorer la performance de réacteurs gaz-liquide (éventuellement catalytiques) et de contacteurs gaz-liquide par l'intensification des transferts de masse et de chaleur, grâce à :
 - la structuration de l'écoulement : écoulement de Taylor
 - L'utilisation de canaux pour l'échange *in situ* avec un caloporteur :



- **Besoin industriel** :
 - conversion et sélectivité accrues pour la réaction visée,
 - contrôle thermique précis pour les réactions fortement exothermiques (sécurité accrue du procédé),
 - diminution du coût opératoire (pertes de charges modérées).

- **Solution** : réacteur-échangeur (ou contacteur) structuré de type monolithe, fabriqué additivement (ex: aluminium).
- **Degré de maturité de la solution** : TRL 3
- **Domaines industriels d'intérêt**:
 - traitement (hydrogénations, oxydations) d'hydrocarbures pétro- ou bio-sourcés : pétrochimie, industrie agro-alimentaire (hydrogénation des huiles végétales)
 - lavage de gaz : 'sweetening' du gaz naturel
- **Partenariat actuel** : TOTAL, Carnot 3BCar, ITERG
- **Impact décarbonation de la solution** :
 - minimisation des sous-produits de réaction
 - économie d'énergie



Pilote d'hydrogénation mono-canal (20 bar, 200°C)
LGC Toulouse

Avantages

Transferts intensifiés,
économie d'énergie

Limites

Distribution des fluides homogène nécessaire

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels :

- Développement d'un distributeur de fluides performant

- Invention protégée « DISTRIGAZLI » (extension à l'international en cours)

- Preuve de concept en pilote réactif avec blocs monolithes :

- Partenariats attendus :

- Industriels de la pétrochimie

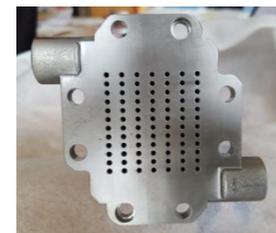
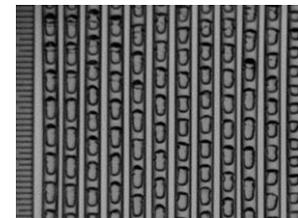
- Région Occitanie : AAP « FEDER REACT » Défi Hydrogène vert

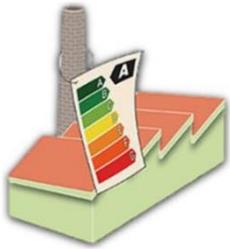
- Autres besoins : soutien financier pour :

- Optimisation et réalisation de l'équipement (distributeur, blocs monolithe)

- Etudes spécifiques : influence de la rugosité des objets obtenus par FabAd sur les transferts; techniques de dépôt de catalyseur en paroi

- Bourses ou salaires de collaborateurs





Approche générique d'optimisation topologique des transferts thermiques, massiques et réactifs



LTEN

Yann FAVENNEC, Christophe JOSSET

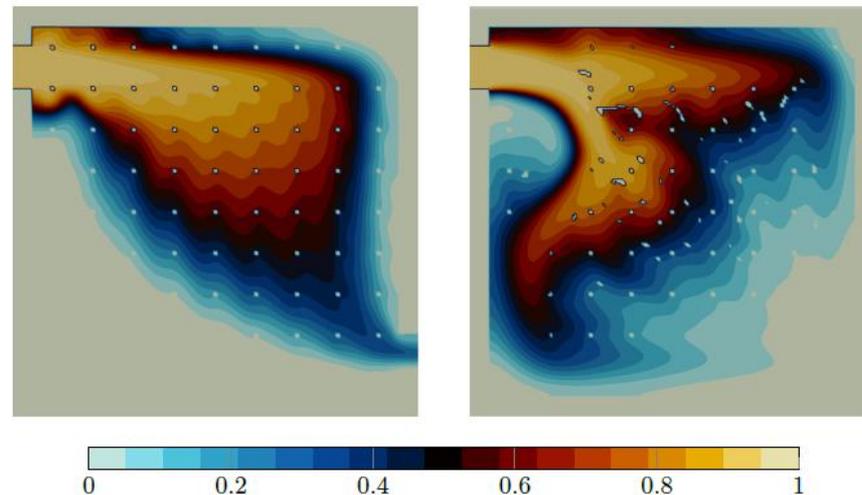
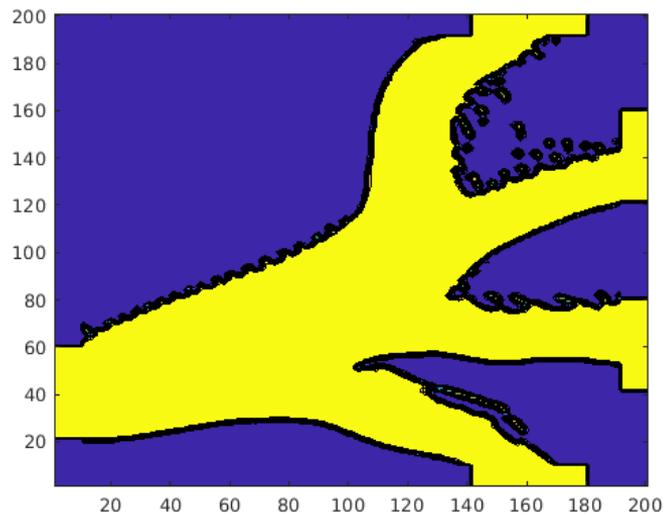


Christophe.josset@univ-nantes.fr



UNIVERSITÉ DE NANTES

- Besoins: optimisation multi-échelle
 - Optimiser la qualité et le rendement de procédés réactifs (cœur)



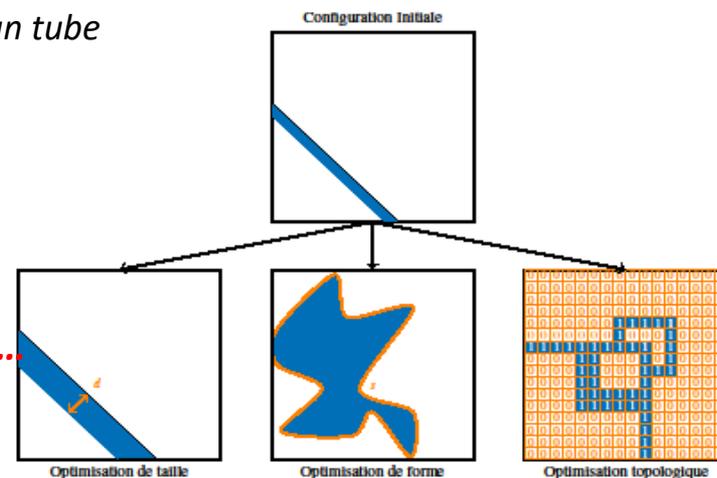
- Optimiser des composants du process : échangeurs thermiques, distributeurs fluidiques...

Solution proposée: l'optimisation topologique

Différents types d'optimisation:

ici écoulement dans un tube

Type	taille	Forme	topologique
n inconnues	<10	<100	>10000 !! (200*200 ci après)



Optimisation topologique: répartition optimale de la matière...
mais pas que !! (propriétés spatiales cf pitch T. Brousse...)

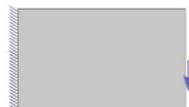
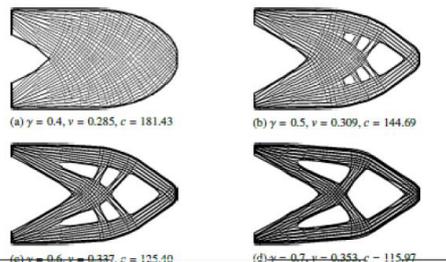
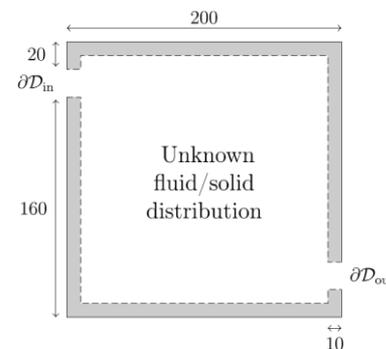


Figure 10: The design domain and boundary condition of the cantilever beam.



Proposition:

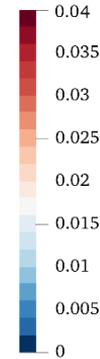
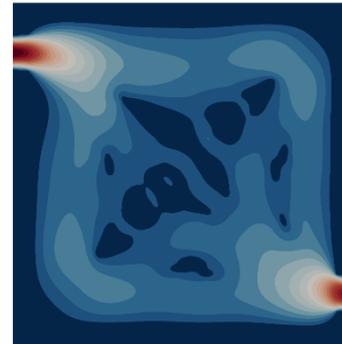
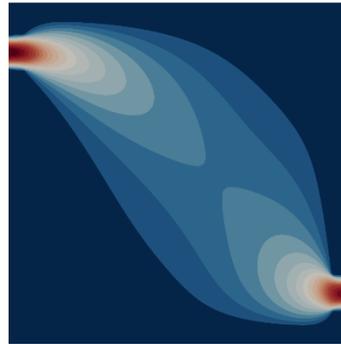
Écoulements
/transferts
thermiques/
réactions



Genèse:
Méca.
Structure

objectif: maximiser la réaction + contrainte de pdc ($Re=100$)

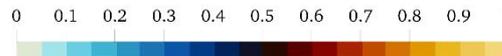
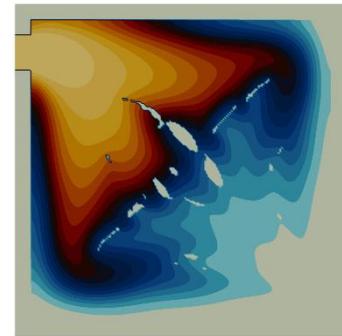
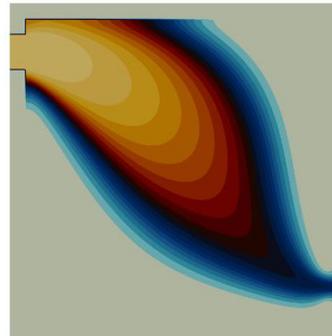
vitesse



Avant (initiale):

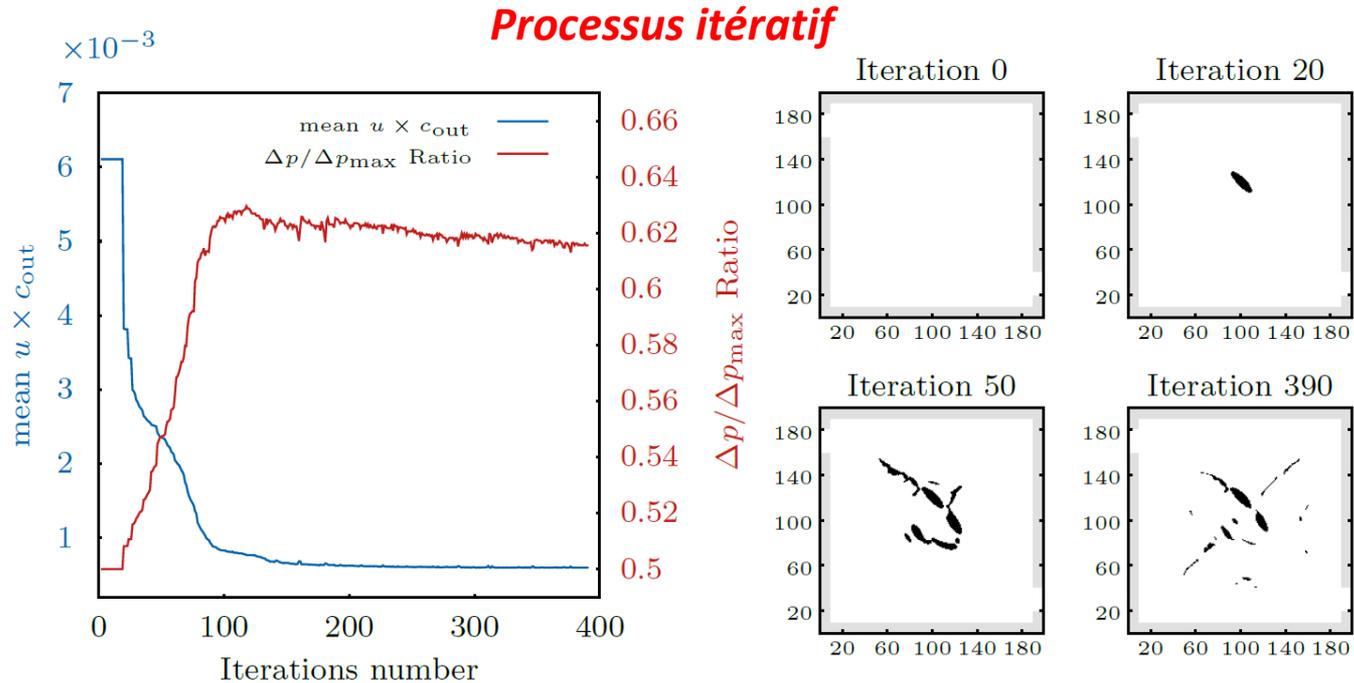
- Zones non productives
- Réactif en sortie (qm_{ini})

$C_{réactif}$



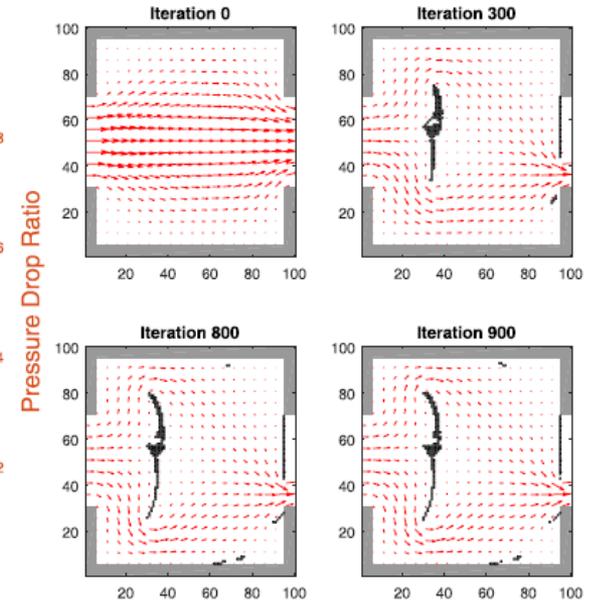
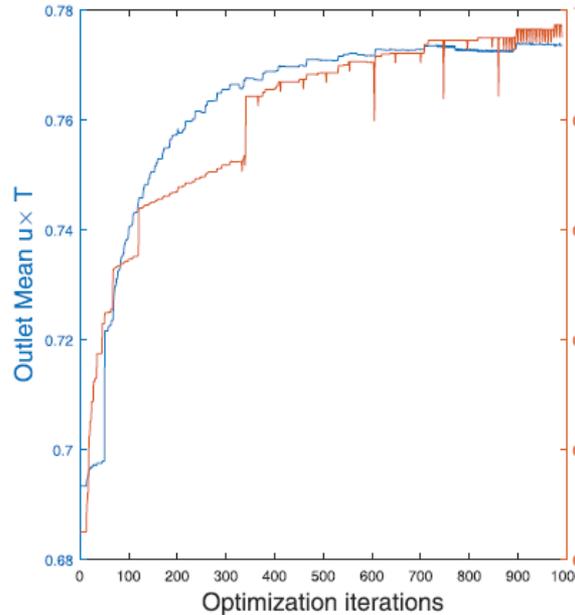
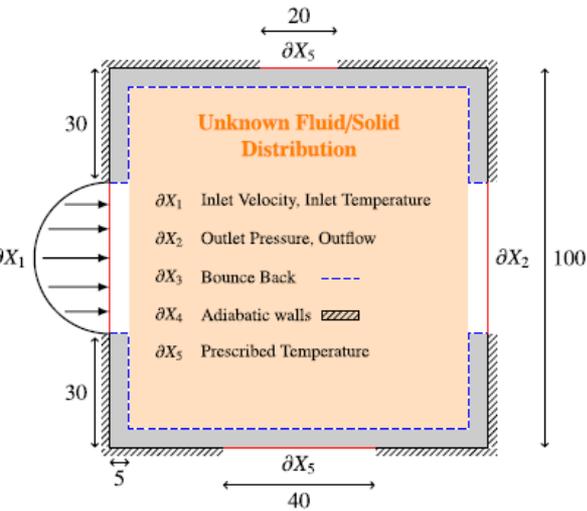
Solution optimisée

- Écoulement contrôlé
- Réaction optimisée:
 $qm_{optimale} > qm_{ini} / 10 !!$
- Contrainte respectée



Dugast F., Favennec Y., Josset C. "Reactive fluid flow topology optimization with the multi-relaxation time lattice Boltzmann method and a level-set function" *Journal of Computational Physics*, Vol 409, 2020

objectif: maximiser la puissance thermique+ contrainte de pdc (T_{parois} imposées)

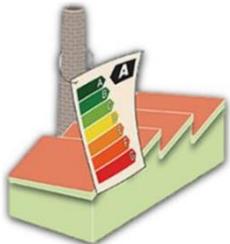


Dugast F., Favennec Y., Josset C., Fan Y., Luo L. " *Topology optimization of thermal fluid flows with an adjoint Lattice Boltzmann Method*" Journal of Computational Physics, Vol 365,, 2018

- diminution de la consommation d'énergie totale (différentes déclinaisons: gain de productivité, amélioration du rendement, diminution de l'énergie grise.....)

Avantages	Limites (inconvenients)
T calcul & parallélisable	Multi-objectif ?
LBM: multiphysique	
Technique...	...numérique
adéquation avec Technologie additive	
Efficacité...	...adaptation à chaque cas

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels
 - Appréhender et qualifier des problématiques industrielles
 - 3D
- Partenariat(s) attendu(s)
 - ADEME: soutien thèse (AAC 2021)
 - Entreprises souhaitant innover avec des partenariats scientifiques et technologiques
- Autre(s) besoin(s)
 - Ressources (humaine, calcul,...)



Procédé innovant de modification et de contrôle des propriétés de mouillabilité des matériaux



LTeN/Capacités SAS



Thierry Brousse



Thierry.brousse@capacites.fr

- Enjeux

- Optimiser la qualité et le rendement de procédés (cf pitch Christophe Josset)
- Contrôler les propriétés de surface des matériaux

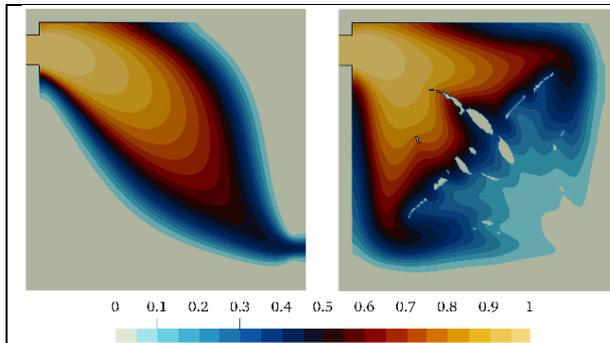


Figure 1 concentration en réactif initiale / optimisée

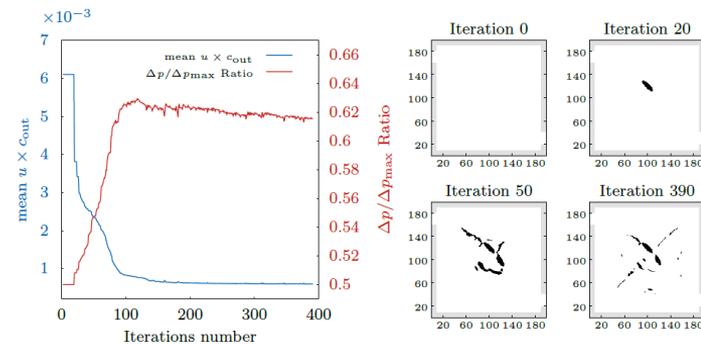


Figure 2 objectif vs itération & topologie vs itération [10]

- A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?
 - Tout type d'industries requérant des flux d'énergie thermique: condensateurs, évaporateurs (qq W à quelques MW), transfert de liquides, energy facilities,...
 - Pour les produits ou les process

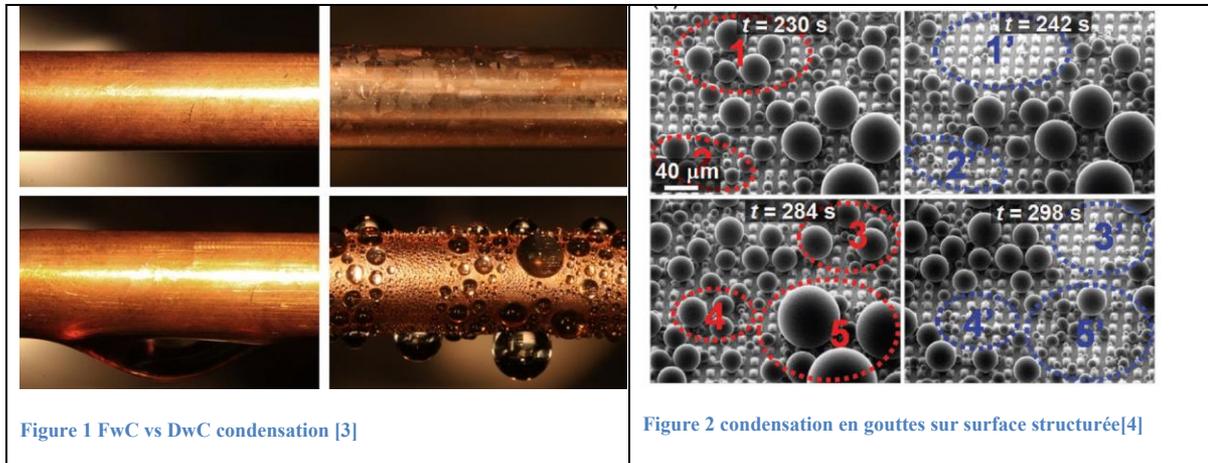


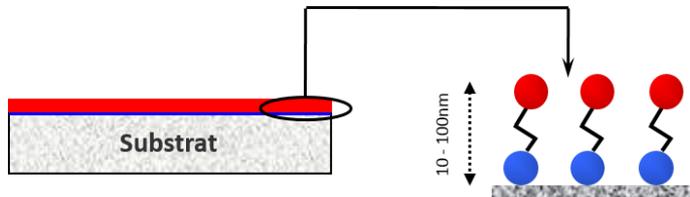
Figure 1 FwC vs Dwc condensation [3]

Figure 2 condensation en gouttes sur surface structurée[4]

[3] Preston D. J. et al, *Scalable Graphene Coatings for Enhanced Condensation Heat Transfer* Nano Letters 2015 15 (5), 2902-2909

[4] Chen, X. et al, *Nanograsped Micropyramidal Architectures for Continuous Dropwise Condensation*. Adv. Funct. Mater., vol 21:pp 4617-4623,2011

- Fonctionnalisation de surfaces par chimie moléculaire, éventuellement couplée à une texturation



- Groupement fonctionnel pour conférer une propriété à la surface
- Groupement réactif pour se lier chimiquement à la surface

Voie liquide donc facilement industrialisable

Un traitement applicable à tout type de surface (TRL4 à 9 sur matériaux conducteurs électroniques)

Des fonctionnalités multiples pour contrôler la mouillabilité des surfaces



- Degré de maturité de la solution: TRL 4 à 9 (commercialisation de poinçons de compression pour l'industrie pharmaceutique, lessiviel et alimentaire)

LESSIVIEL ET ALIMENTAIRE

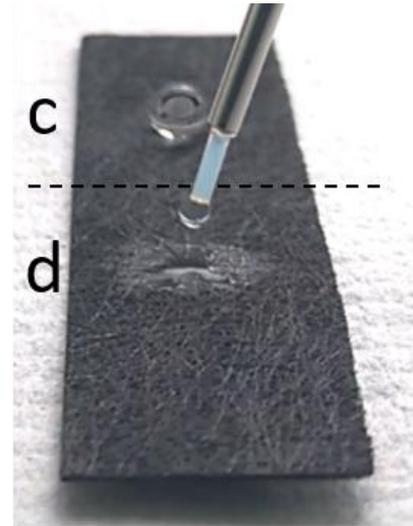
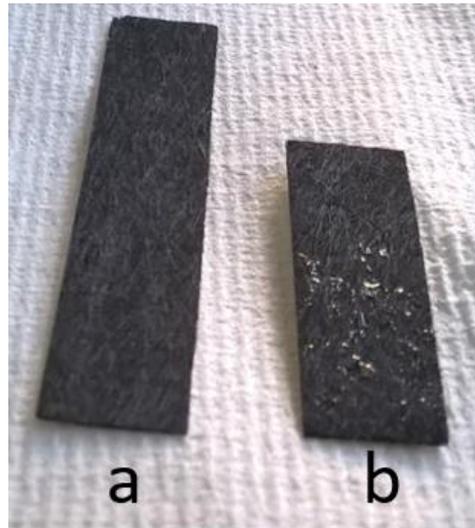


PHARMACEUTIQUE



CAPACITES/ERIMAT réalise des prestations de service pour la mise en œuvre des traitements sur 3000 poinçons de compression par an

- Domaine(s) d'application: échangeurs, filtres (pare-gouttelettes), gestion des effluents (PACs, réacteurs diphasiques)...



- Partenariat actuel: LTeN, SATT Ouest Valorisation, Elizabeth Europe, ... et partenaires sous NDA ou MTA



Projet de maturation COMOCO

Patents:

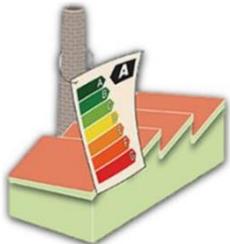
ES2765230 (T3) - FUNCTIONALIZED CURRENT COLLECTOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES, WITH INCREASED RESISTANCE TO CORROSION

WO2013050664 (A1) - COMPRESSION PRESS FOR A PULVERULENT MATERIAL WITH A NON-STICK SURFACE AND A PRESS FITTED WITH SUCH A PUNCH

- Impact décarbonation de la solution: diminution de la consommation d'énergie totale (amélioration du rendement, diminution de l'énergie grise)

Avantages	Limites
Procédé versatile	Application sur les matériaux isolants?
Approche transdisciplinaire	Scaling-Up?

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels
 - Appréhender et qualifier des problématiques industrielles
 - Apporter des solutions ad-hoc et les évaluer sous forme de démonstrateurs, en lien avec les simulations numériques
- Partenariat(s) attendu(s)
 - ADEME (comment se positionner sur les AMI?)
 - Entreprises souhaitant innover avec des partenariats scientifiques et technologiques
- Autre(s) besoin(s)



Merci de votre attention

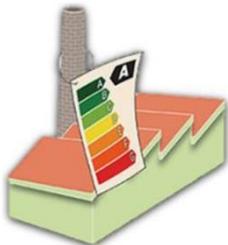
Capacités SAS (filiale de l'Université de Nantes)



<https://capacites.fr/>

Thierry.brousse@capacites.fr





Technologie de chimie en flux continu pour la transition énergétique

Miniaturisation pour la Synthèse, l'Analyse et la Protéomique – USR CNRS/ULille 3290



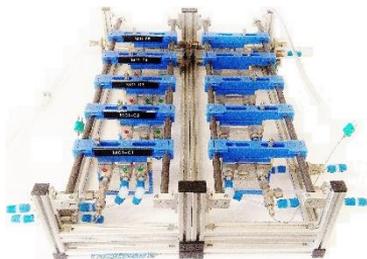
Maël PENHOAT

mael.penhoat@univ-lille.fr



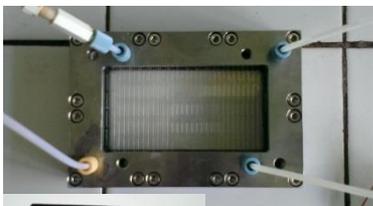
- Quels sont les grands enjeux auxquels vous vous adressez ?
 - Réduire la consommation énergétique des procédés chimiques par miniaturisation et passage en procédés continus. Electrification des procédés.
 - Photochimie « solaire »
 - Stockage des énergies intermittentes
- A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?
 - Intensification des procédés et passage en procédé continu
 - Stockage eco-compatible et à bas coût des énergies intermittentes

- 3 axes sont développés au sein de notre équipe :



- Transposition de la chimie organique/inorganique de synthèse en réacteur micro- et millifluidiques (TRL élevé) – *Réseau Français structuré (GDR CNRS SynthFlux 2053)*.

→ **Transfert thermique et massique améliorés, montée en échelle simplifiée (cf. CORNING), production à la demande possible. 15 ans d'expérience.**



- Photochimie en flux continu en réacteur micro- millifluidiques (TRL élevé) – cf. technologie CORNING passage à la tonne

→ **Accélération de la vitesse d'absorption des photons par miniaturisation du chemin optique du réacteur et introduction de LEDs haute puissance/basse consommation. 12 ans d'expérience.**



- Electrosynthèse en réacteurs micro- et millifluidiques (TRL \approx 3)

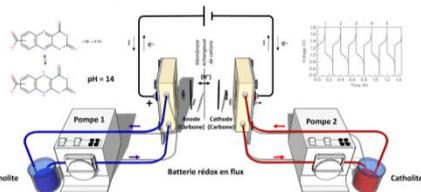
→ Accélération des réactions par diffusion plus rapide des électrons dans des réacteurs miniaturisés. Rendements faradiques plus élevés. 5 ans d'expérience.



- Batteries rédox en flux organique aqueux (AQRFB)

Réseau Français structuré (GDR CNRS RedoxFlow 2070) (TRL = 3 – 9)

→ Technologie similaire à l'électrosynthèse en flux – Capacité de stockage massif beaucoup plus grande que les batteries Lithium et à moindre coût. 4 ans d'expérience.



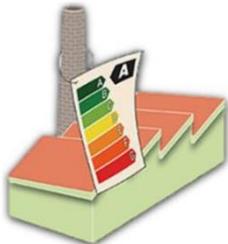
Limitations communes : limité aux réactions rapides + coût élevé

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels :
 - Technologie pluridisciplinaire : besoin très important en formation de spécialité au niveau Français
 - Réduction du coût de la technologie. Seule la Chine investit massivement.
 - Développement des « Smart Process » pour l'optimisation et le suivi des procédés avec « monitoring » spectroscopique en ligne couplé à la metaheuristique et le data learning (IA).
- Autres Besoins :
 - Adaptation des méthodes analytiques classiques à la chimie en flux.

Session 3 – Séparations

- **Animateur : J. Legrand (ANCRE – Univ. Nantes) - Rapporteur : F. Patisson (Univ. Lorraine)**

16h05 - 16h10	Introduction
16h10 - 16h15	Jean-François Lahitte - LGC - Contacteurs membranaires nanocatalytiques innovants duals : capture et transformation intensifiée du CO ₂ ou de biomasse en molécules d'intérêt par nanocatalyse et photocatalyse
16h15 - 16h20	Jean-Christophe Remigy - LGC - Couplage de procédés membranaires et des procédés au CO ₂ supercritique pour des procédés économes en énergie
16h20 - 16h25	Murielle Rabiller-Baudry - Univ. Rennes -La nanofiltration organique (OSN) : procédé de séparation à privilégier pour diminuer la consommation énergétique (et la décarbonation associée) dans le secteur de la chimie fine
16h25 - 16h30	Georg Dietze - Laboratoire FAST - Contrôle d'ondes interfaciales au sein de films liquides tombants pour optimisation de procédés de distillation
16h30 - 16h35	Jean-François Portha - LRGP - Optimisation de procédés pour la valorisation thermochimique du CO ₂
16h35 - 16h50	Q/R



Contacteurs membranaires nanocatalytiques innovants duals : capture et transformation intensifiée du CO₂ ou de biomasse en molécules d'intérêt par nanocatalyse et photocatalyse

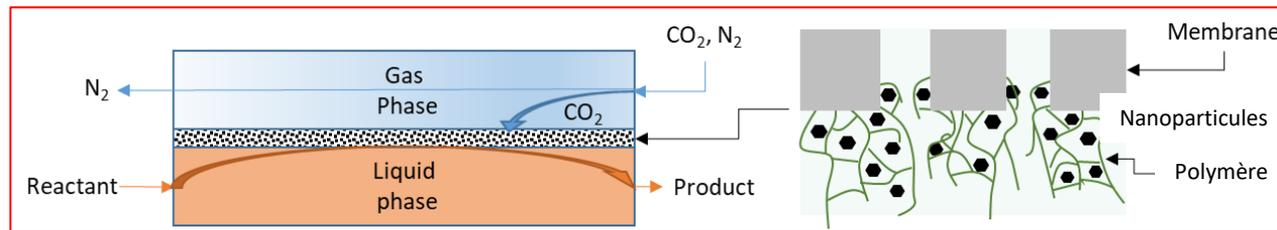
Laboratoire de Génie Chimique-UMR5503

Jean-François Lahitte



jean-francois.lahitte@univ-tlse3.fr

- Quels sont les grands enjeux auxquels vous vous adressez ?
 - Captage et transformation du CO₂
 - Intensification des procédés continus
 - Procédé économe en énergie
 - Chimie verte
- A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?
 - Procédés continus (Flow chemistry)
 - Diminution de l'empreinte environnementale et des coûts des procédés de séparations par diminution des étapes
 - Changement d'échelle non problématique
 - Relocalisation de la production en France en particulier dans le secteur pharmaceutique



- Conditions de chimie douce
30-60°C, 1-3 bar
- Grande réactivité

- Degré de maturité de la solution (TRL) : 2-3
- Domaines d'application: chimie fine, production d' H_2 , valorisation de la biomasse
- Partenariat actuel: collaborations avec le LHFA
- Impact décarbonation de la solution:
 - Captage et Valorisation directe du CO_2
 - Diminution du cout énergétique des synthèses
 - Diminution du nombres d'étapes

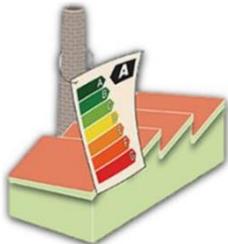
Avantages

- + Procédé continu
- + Synthèses séquentielles
- + Changement d'échelle
- + Modularité
- + Réaction/Séparation en une étape
- + Faible dépendance aux solubilités des gaz

Limites

- Tenue en milieu agressif (solvant, température)
- Solubilité/Cristallisation des produits
- Utilisation de métaux nobles

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels
 - amélioration de la tenue des membranes aux environnements agressifs
 - production d'un pilote de démonstration
 - confrontation/adaptation de l'approche aux synthèses industrielles
 - comparaison sur un procédé industriel existant
- Partenariats attendus
 - industriels de la chimie (chimie fine, pharmaceutique)
 - intérêt de développement de la technologie
 - confrontation à des problématiques de synthèse
 - partenariat pour le développement de réacteur
- Autres besoins
 - identification de partenaires pertinents



Couplage de procédés membranaires et des procédés au CO₂ supercritique pour des procédés économes en énergie

Laboratoire de Génie Chimique – UMR 5503

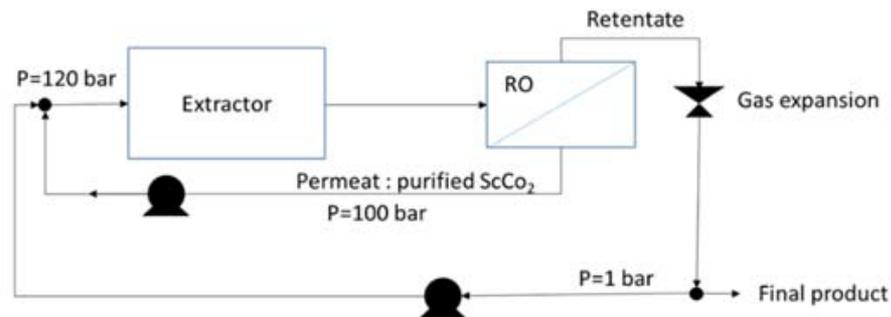
Jean-Christophe Remigy / Séverine Camy



jean-christophe.remigy@univ-tlse3.fr

- Quels sont les grands enjeux auxquels vous vous adressez ?
 - Enjeux de la chimie verte :
 - Remplacement de solvants pétrochimiques
 - Diminution du nombre d'étape : séparation solvant/produit et recyclage du solvant
 - Eviter les étapes coûteuses en énergie et fortement impactantes sur l'environnement
- A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?
 - Diminution du cout énergétique des procédés ScCO₂ (31°C/74 bars, 160 kJ/kg de CO₂)
 - Remplacement de solvants pétrochimiques
 - Pureté des produits (traces solvants)
 - ...

- Décrire votre solution:
 - Approche générique → 80% de baisse de la consommation d'énergie
 - Recyclage du ScCO₂ sous haute pression par l'insertion d'un procédé membranaire
- Degré de maturité de la solution (TRL) : 2-3
- Domaine(s) d'application :
 - Nettoyage ou purification de matériaux
 - Extraction de molécules biosourcées : huiles, ...
 - Production de molécules de synthèse, principes actifs : hydrogénation, oxydations
 - Recyclage d'huiles
- Partenariat actuel : aucun – LGC/LGC
- Impact décarbonation de la solution :
 - Baisse de 80% de la consommation d'énergie de l'utilisation du ScCO₂
 - Remplacement de solvants pétrochimiques



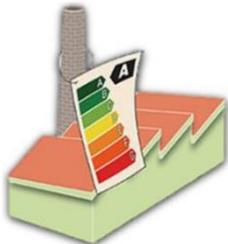
Avantages

Solvant vert
Faible consommation
d'énergie
Concept générique
Pureté des produits

Limites

Matériaux
membranaires non
optimisés

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels
 - Montrer la faisabilité du couplage et la baisse des coûts énergétiques
 - Gestion du colmatage potentiel
 - Durée de vie des membranes / développement de membranes optimisées.
- Partenariat(s) attendu(s)
 - Applications à des cas réels
 - Récupération d'huile oléagineuse
 - Extraction de molécules désirables ou indésirables
 - Nettoyage de matériaux
 - Développement de la technologie / procédé de taille industrielle
 - Fabricants membranes / intégrateurs-équipementiers
- Autre(s) besoin(s)



La nanofiltration organique (OSN) :

procédé de séparation à privilégier

*pour diminuer la consommation énergétique (et la décarbonation associée)
dans le secteur de la chimie fine*

Université de Rennes 1- Institut des Sciences Chimiques de Rennes

Prof. Murielle Rabiller-Baudry

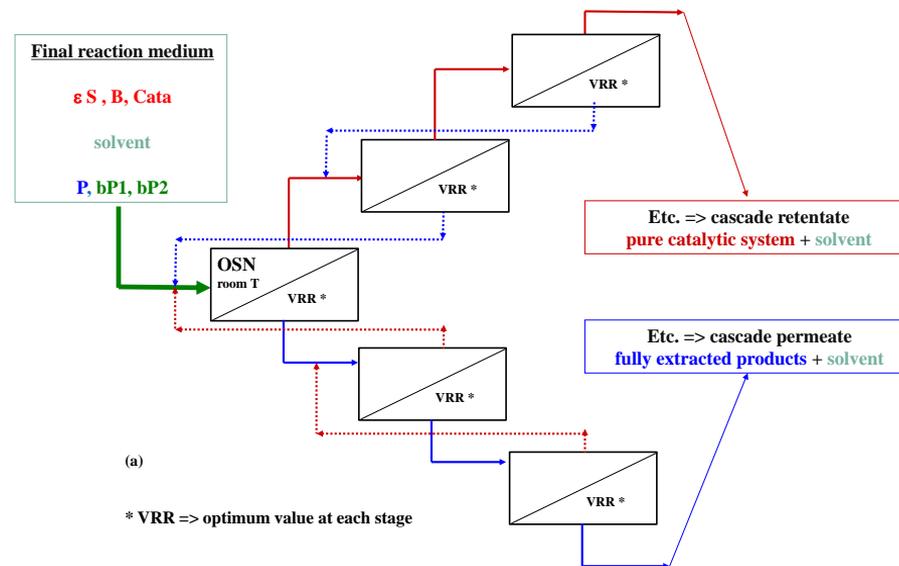
murielle.rabiller-baudry@univ-rennes1.fr

- Les grands enjeux : dans le domaine de la chimie fine
 - Les étapes de purification/séparation à partir des mélanges bruts de synthèse
 - (distillation, extraction liquide-liquide)
 - # 40% à 70% des coûts de production
 - # 45% de la consommation énergétique
- Tous secteurs confondus la distillation est privilégiée car
 - bien connue et maîtrisée
 - scale-up industriel à partir de simulation fondées sur des données thermodynamiques
 - Mais : distillation → 10% de la consommation énergétique mondiale
- A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?
 - Réduction de la consommation énergétique des procédés de séparations
 - Consommation énergétique des procédés à membrane \leq 10% de la consommation énergétique de la distillation
 - Souplesse pour ajuster la qualité des fractions :
 - ajustable à la fonction recherchée vs course à la pureté à tout prix
 - Limitation des impacts environnementaux de l'usine du futur
 - Réduction de la consommation des solvants, Recyclage des catalyseurs homogènes...

- Réactions étudiées : transformation par catalyse homogène
 - Métathèse des oléfines / Hydroformylation, principalement dans le toluène
 - 2 projets ANR: NanoRemCat 2(2009 -2013) & MemChem (2014-2019)

Mise en œuvre de cascades de membranes avec recyclages internes

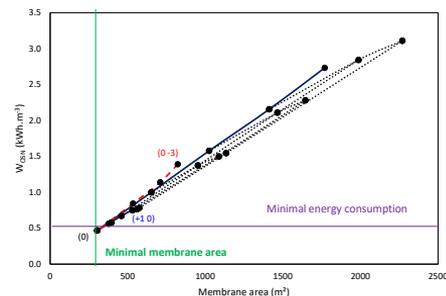
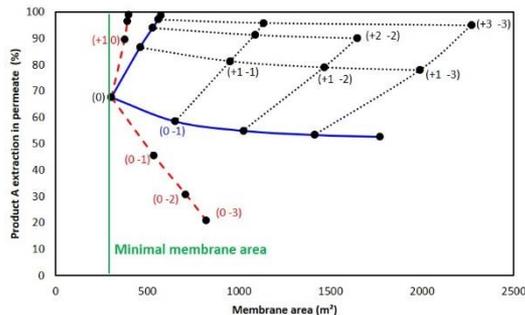
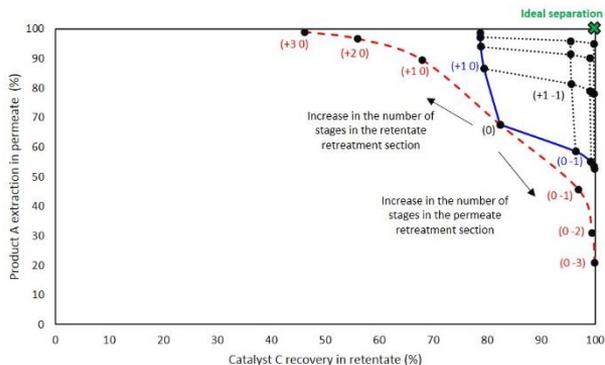
cf distillation fractionnée vs distillation simple



Conception et simulation de cascades de membranes

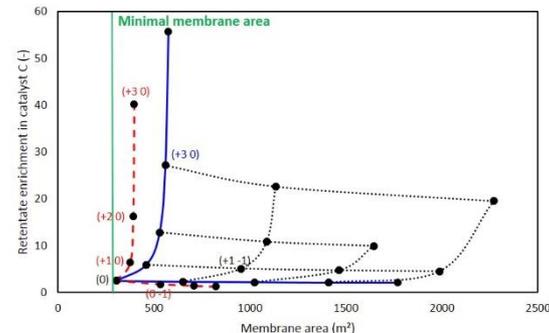
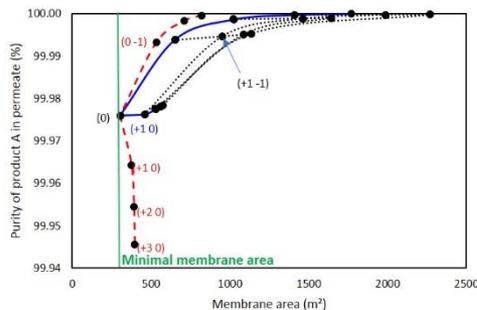
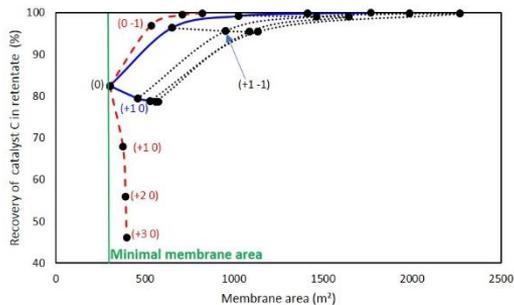
Développement d'outils de simulation fondés sur les flux et rétentions réelles (sous excel)

Proposition/discussion scenarii selon objectifs → qualité produits, coût énergétique, etc.

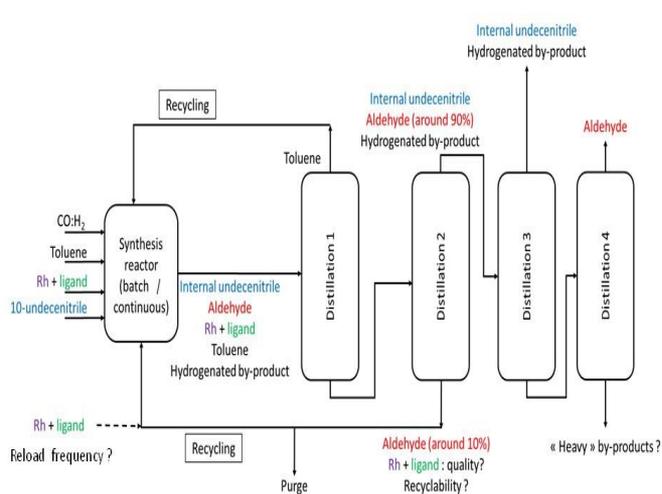


Un point = une architecture de cascade
 → simulation pour aide à la décision (multicritère)

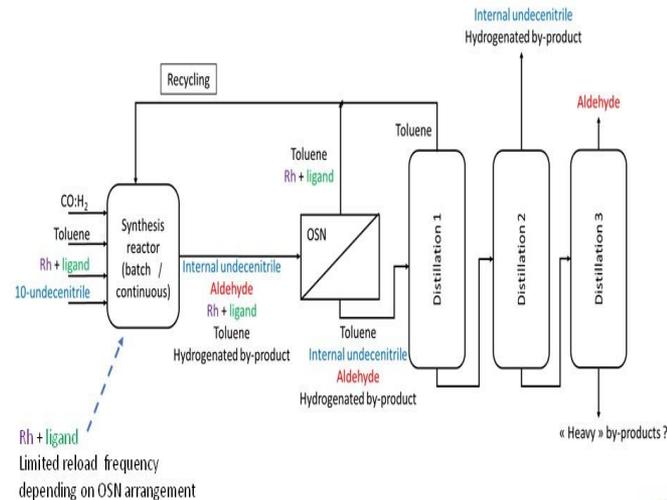
A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, T. Renouard, et al. Chem. Eng. Sci. 183 (2018) 240–259.
 A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, T. Renouard, Sep. Purif. Technol. 195 (2018) 339–357.
 T. Renouard, A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, Sep. Purif. Technol. 194 (2018) 111–122.



Hydroformylation → couplage OSN et distillation



ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY



Institut des
**Sciences Chimiques
de Rennes**
UMR CNRS
6226



A. Lejeune, L. Le Goanvic, T. Renouard, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, M. Rabiller-Baudry, ChemPlusChem, 84 (2019)1744-1760.

Avantages

OSN : solution modulable
Approche globale universelle de simulation avec
fiabilisation par jeu d'expériences « a minima »

Limites

Actuel: solution à déterminer au cas par cas
d'où le besoin de simulation sécurisée
Couplage procédés plutôt que tout OSN (économie ?)

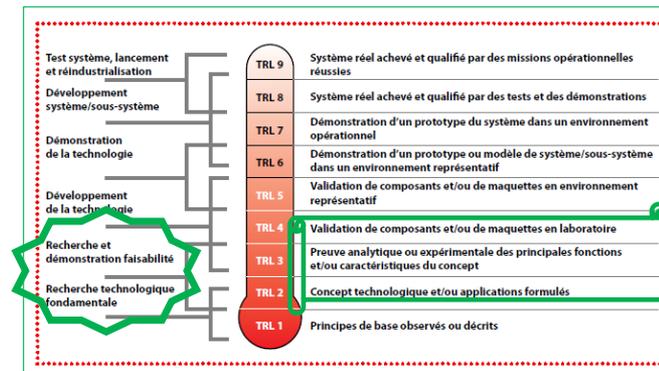
Session 3

TRL: 2/3



→ 3/4 *en cours*

mais avec un besoin de recherche
fondamentale pour généralisation

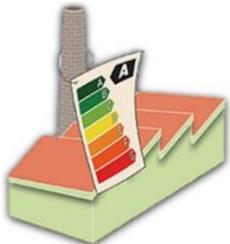


Des usines OSN existent depuis 20 ans ; 11 000 m³/jour
mais séparations plus simples (solvants) sans cascades de membranes
procédé MAX-DEWAX - Usine Exxon Mobil - Beaumont (Texas, USA)
L. S. White et al. ; J. Membrane Sci. , 2002, 205, 191



- Pour aller vers l'adoption par les industriels, il faut développer une capacité plus importante de « simulation sécurisée » accessible aux industriels pour comprendre les possibilités dans le cadre de leurs problématiques propres → continuité du projet « OSN » développé à ISCR depuis 15 ans
 - Partenariats ISCR actuels (*développements sous réserve de l'obtention des financements demandés*)
 - Prosim: développer un logiciel de simulation
 - TIA: conception d'un pilote cascade pour disposer d'un démonstrateur échelle pre-pilote industriel
 - Evéa conseil: ACV comparative distillation vs solution OSN ou OSN & distillation proposée
 - Partenariat(s) attendu(s)
 - Industriels du secteur de la chimie fine et/ou des biotechnologies
 - Milieux réels de complexité variable (toluène, alcools, etc.) , dont milieux de catalyse homogène

...Être conscient que la solution n'est pas à court terme mais plutôt à moyen terme si aucune étude antérieure n'est disponible et qu'il faut s'engager dès maintenant pour construire ensemble les solutions...



Contrôle d'ondes interfaciales au sein de films liquides tombants pour l'optimisation de procédés de distillation

Laboratoire FAST (CNRS, Université Paris-Saclay)

Georg DIETZE

georg.dietze@universite-paris-saclay.fr



Séparation de l'air par voie cryogénique

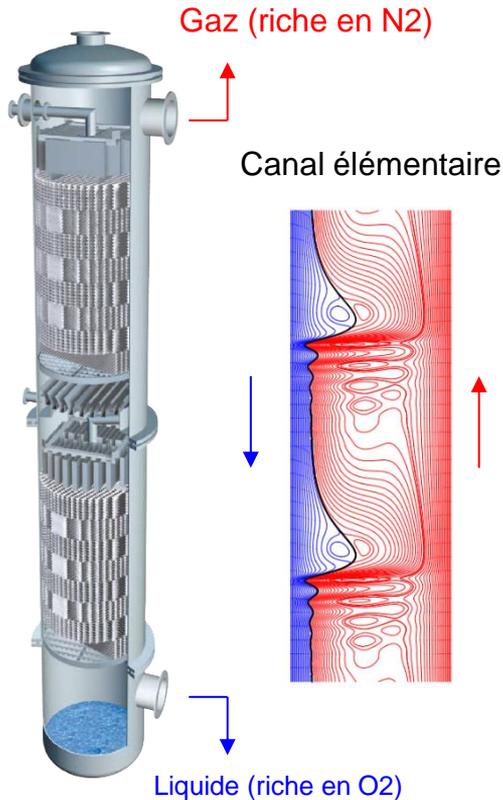


<https://youtu.be/J1UreS6GsA4>

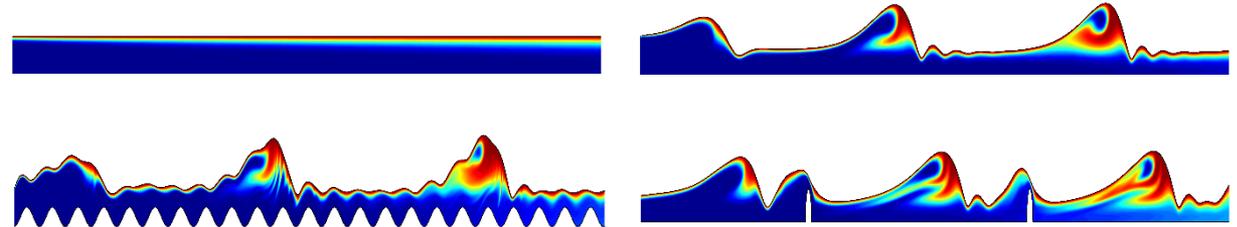
Enjeux :

- Optimisation du transfert de masse liquide/gaz dans la colonne
- Autres échangeurs diphasiques (refroidisseurs à absorption, ORC)

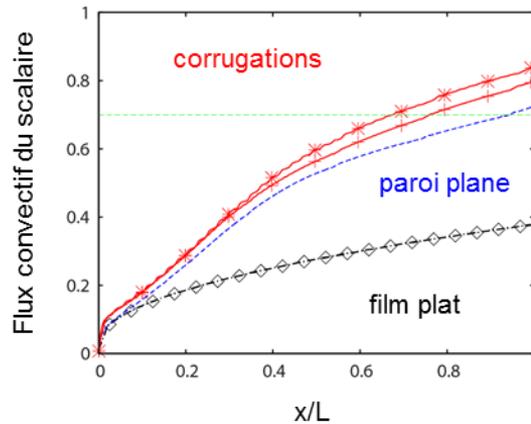
- Produit de départ : air ambiant
- Produits de sortie : oxygène, azote, argon, gaz rares
- Consommation électrique mondiale (unités Air Liquide) : 3 GW
- Efficacité du procédé : 30 %
- Colonne de distillation : transfert de masse entre phase liquide (plus riche en O₂) et phase gazeuse (plus riche en N₂)
- L'efficacité du procédé est sensible au transfert de masse dans la colonne de distillation



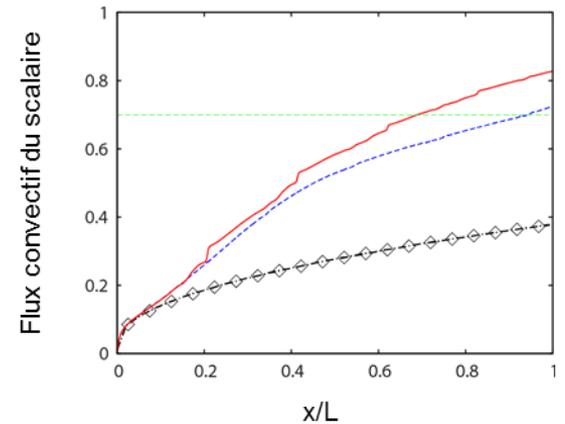
Intensification du transfert par contrôle d'ondes de surface



Corrugations sinusoïdales



Bosses isolées

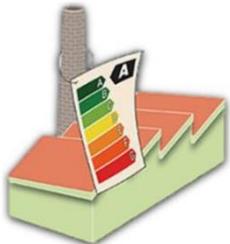


Ce qui a été fait

- Projet ANR « wavyFILM » (2016-2020)
→ ondes optimales : forte intensification du transfert; perturbation des ondes par corrugations pariétales ou contre-courant de gaz; mécanismes d'engorgement
- Degré de maturité de la solution : TRL 1-2
- Avantages : apport d'énergie minimal (exploitation d'une instabilité)
- Limites : effets antagonistes des ondes sur le transfert et l'engorgement

Ce qui reste à faire

- Validité sous conditions réelles (cryogénie; turbulence; effets tridimensionnels)
- Quel système de forçage dans un procédé réel ?
- Projet de thèse CIFRE avec Air Liquide : banc d'essai cryogénique



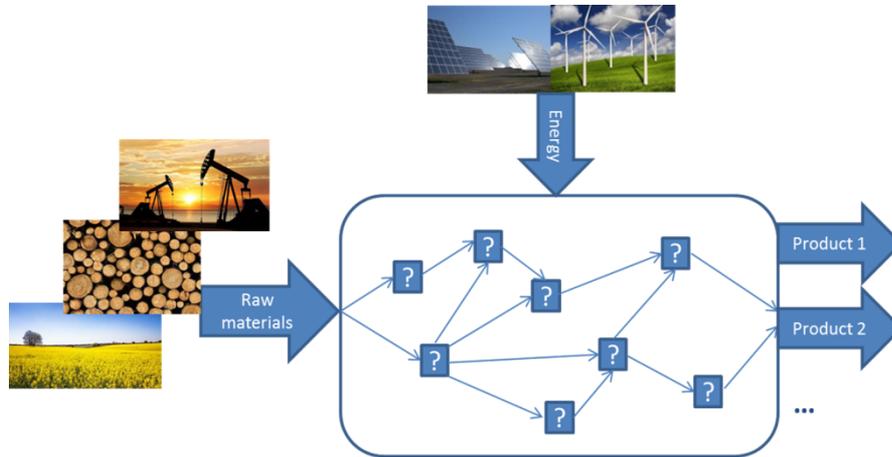
Optimisation de procédés pour la valorisation thermochimique du CO₂.

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
J.-F. Portha, J.-M. Commenge, C. Castel, E. Favre, L. Falk



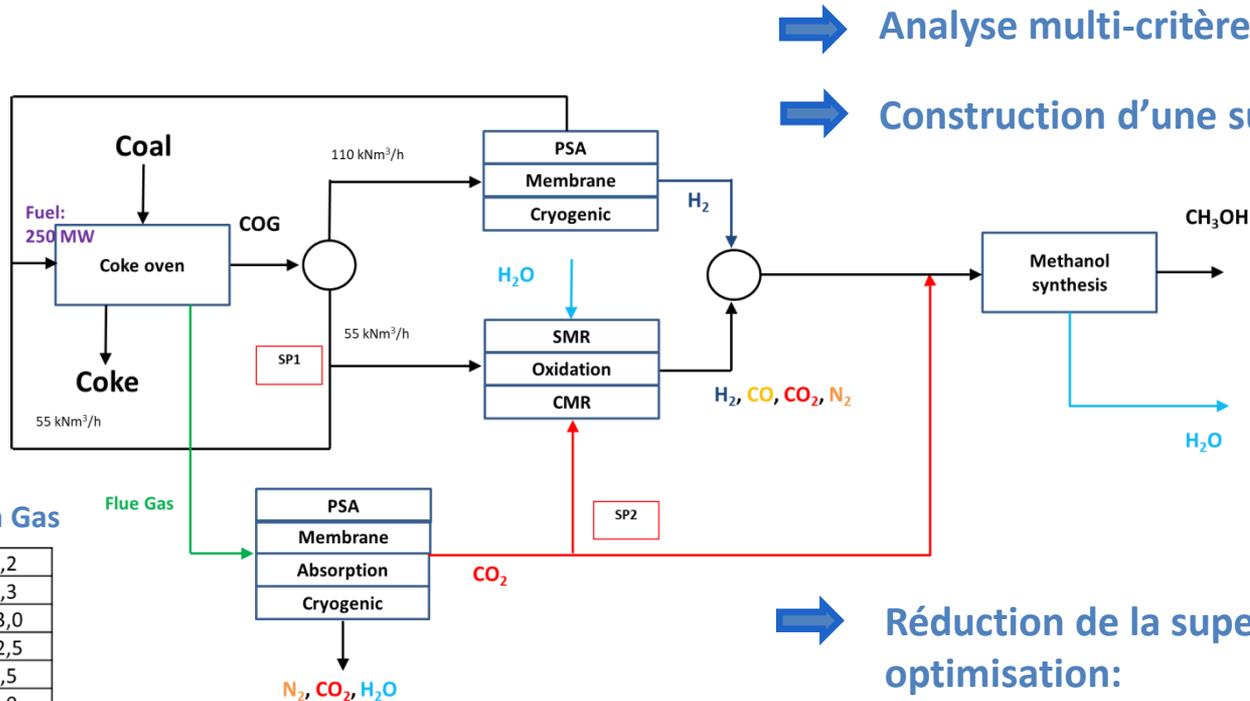
- Mise en commun de compétences sur l'optimisation, les procédés de séparation et les réacteurs (structurés) pour développer une approche méthodologique :
 - Conception optimale d'une usine innovante, réactive et évolutive et pour l'adaptation des usines existantes,
 - Usine flexible pouvant adapter sa configuration aux flux entrants susceptibles d'être intermittents,
 - Co-valorisation de CO₂ et éventuellement d'autres flux de matière et d'énergie,
 - Evaluation de la possibilité d'inclure un équipement intensifié ou multifonctionnel dans le procédé dès la phase de conception (réacteur-séparateur, réacteur-échangeur...).

- Développement d'une méthodologie pour identifier l'architecture et les conditions opératoires et les dimensions optimales des unités d'un procédé
 - Optimisation de superstructures de procédés
 - Utilisation d'une ou plusieurs fonction(s) objectif(s) économique, énergétique ou environnementale



Avantages	Limites
<ul style="list-style-type: none">- Solution puissante pouvant conduire à des solutions non intuitives- Solution générique pouvant être appliquée à tout type de procédé	<ul style="list-style-type: none">- Temps de calcul important- Importance de la construction de la superstructure

Solution proposée: exemple



Coke Oven Gas

CO ₂	1,2
CO	4,3
H ₂	63,0
CH ₄	22,5
C _x H _y	2,5
N ₂	6,0
Ar + O ₂	0,2

➔ Analyse multi-critères: méthanol

➔ Construction d'une superstructure:

72 alternatives

➔ Réduction de la superstructure par optimisation: 2 alternatives

➔ Intégration énergétique

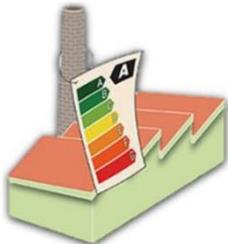
- Degré de maturité de la solution (TRL): ne s'applique pas!
- Domaine(s) d'application: de nombreux domaines mais en particulier les secteurs d'activité fortement émetteurs en GES (aciéries, cimenteries)
- Partenariat actuel: Arcelor Mittal, EDF, Engie, Projet ADEME Valorco
- Impact décarbonation de la solution: potentiellement important mais dépendant de la nature du secteur d'activité et de la nature de la fonction objectif utilisée.

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels :
Développement de projets communs entre laboratoire public et entreprise(s) privée(s)
- Partenariat(s) attendu(s)
Idem
- Autre(s) besoin(s)

Session 4 – Procédés en rupture (#2)

- Animateur : P. Bain (ANR) - Rapporteur : F. Lemoine (ANCRE - CPU)

17h00 - 17h05	Introduction	
17h05 - 17h15	Marc Robert - LEM - U. Paris - Recyclage du CO ₂ par électrolyse Production de méthane par photoréduction du CO ₂	➔
17h15 - 17h20	Marie Boutignon - LHFA – UMR CNRS 5069 - Couplage électrochimie-catalyse pour la production durable d'ammoniac	➔
17h20 - 17h25	Grégory Chatel - Laboratoire EDYTEM - Univ. Savoie Mont-Blanc - Projet ANR SONOPHOTOCHEM - Comment contrôler et industrialiser l'oxydation sélective par activation sono/photochimique ?	➔
17h25 - 17h30	Jean-François Blanco - Toulouse INP - LGC UMR 5503 - Projet ANR PICPOSS - Procédé Intensifié Continu de Photo-Oxygénation avec Sensibilisateur Supporté pour une production durable et sûre de molécules d'intérêt pour la chimie fine et l'industrie pharmaceutique	➔
17h30 - 17h35	Jacques Lalevée - UHA - Projet ANR PHOTOREDOX - Systèmes Photoamorceurs de Polymérisation : la catalyse PhotoRedox comme un outil de choix	➔
17h35 - 17h45	Q/R	



Recyclage du CO₂ par Electrolyse

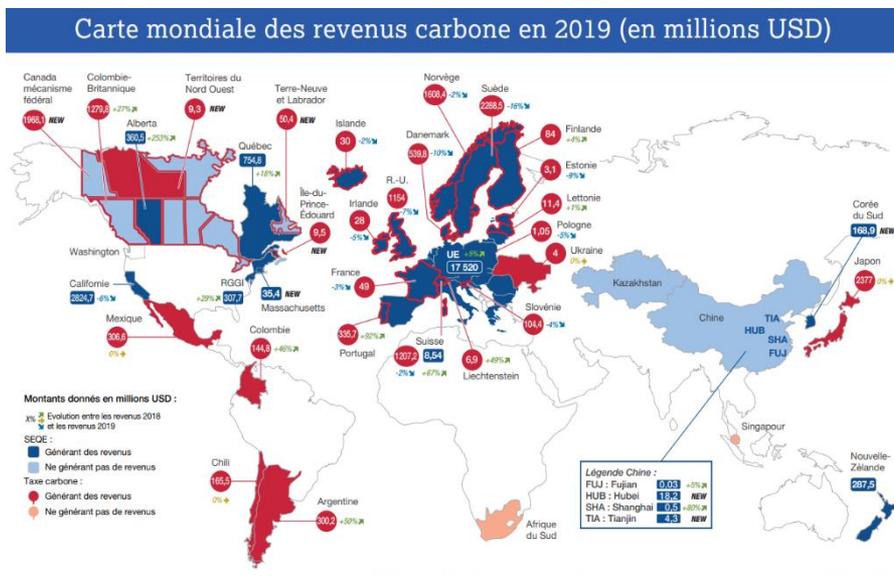
Laboratoire Electrochimie Moléculaire
Marc Robert



robert@u-paris.fr



Notre maison brûle: le coût environnemental et le coût économique du CO₂ deviennent des enjeux majeurs pour les industriels



Sidérurgie
Traitement de minerais



Industrie chimique
Fabrication de polymères



Industrie pharmaceutique
Fabrication de médicaments



Chaudières industrielles
Chauffage

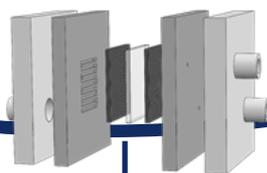


Solution proposée

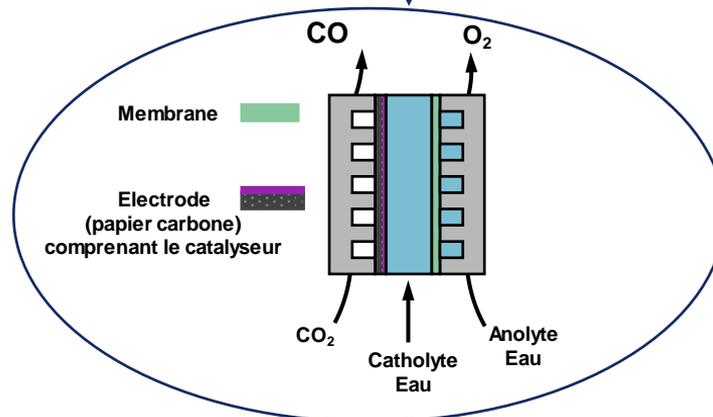
Electricité propre



Dioxyde de carbone



Monoxyde de carbone
+
Dioxygène

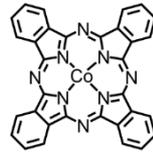


POC : Notre technologie
fonctionne sur 1 cm²

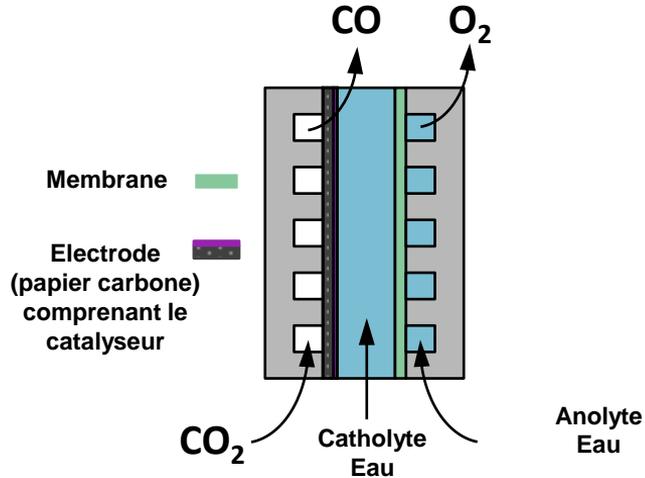


Science **2012**, 338, 90
Science **2019**, 365, 367
Nature Commun. **2019**, 10:3602
5 brevets protègent la technologie

Catalyseurs moléculaires



Modulable
Métal abondant
Haute sélectivité
Haute vitesse
Stabilité



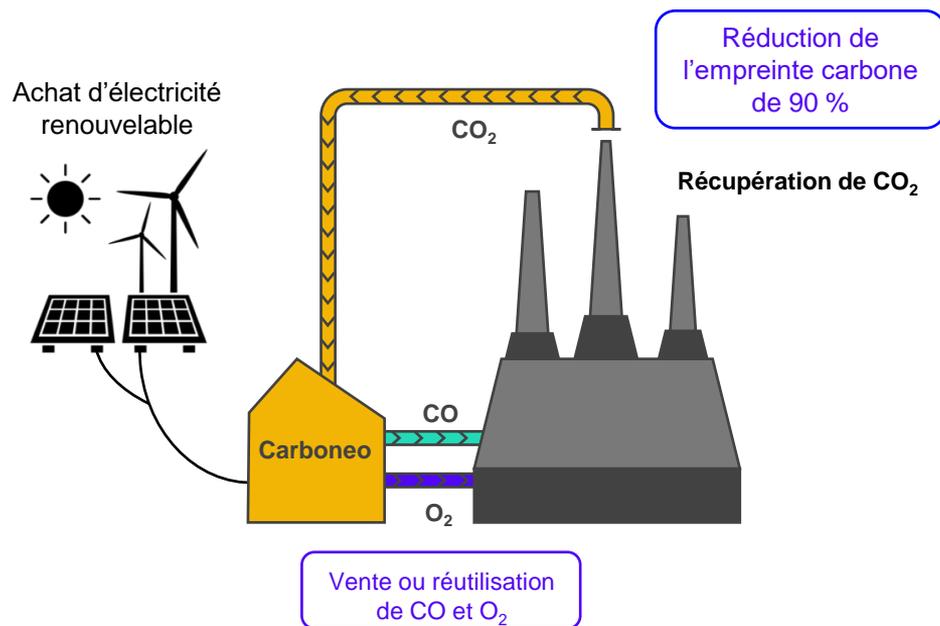
- T et P ambiantes -

- Alimenter l'électrolyseur avec de l'électricité renouvelable permet de réduire l'empreinte carbone de plus de 90%.

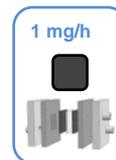
- Une preuve de concept (POC pré-industriel) est en cours de conception (TRL 4/5)

- Plus de 4000 usines pourraient être équipées en France

⇒ D'autres produits que CO peuvent être obtenus (CH₃OH, CH₄ par exemple) avec la même technologie



<https://carboneo.wordpress.com/>

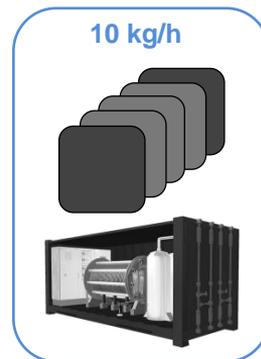


1 mg/h

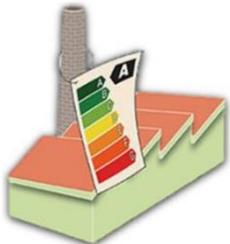
- Etapes d'agrandissement successives



- Endurance du système
- Tests en environnement réel



(incubateur **ACCEL** AIR)
by Air Liquide



Production de méthane par photoréduction du CO₂

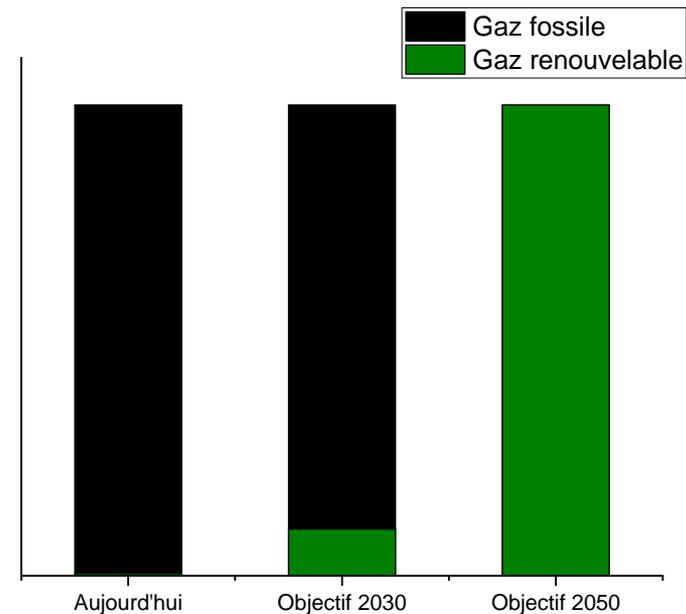
Laboratoire Electrochimie Moléculaire
Marc Robert



robert@u-paris.fr

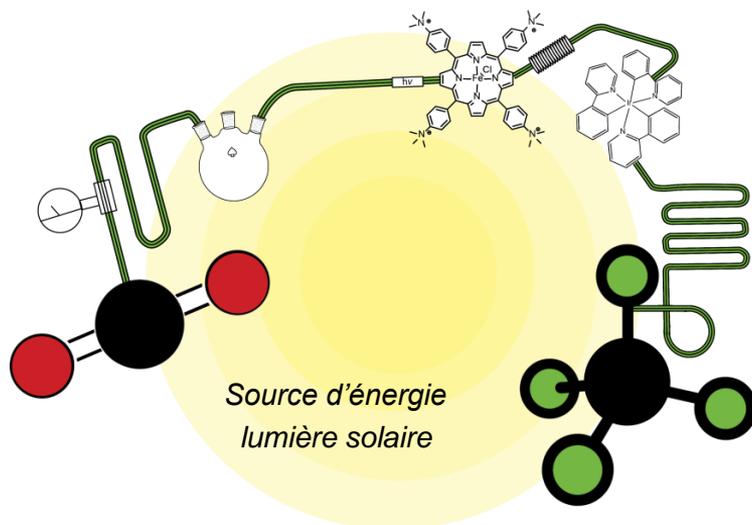


La production de biométhane est limitée : de nouvelles sources de gaz renouvelables sont nécessaires.



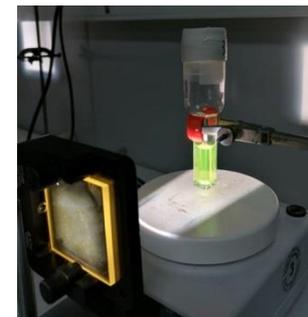
Loi transition énergétique horizon 2030 : 10% de gaz renouvelable dans le mix énergétique français

Catalyseur moléculaire incluant
un métal abondant : le Fer

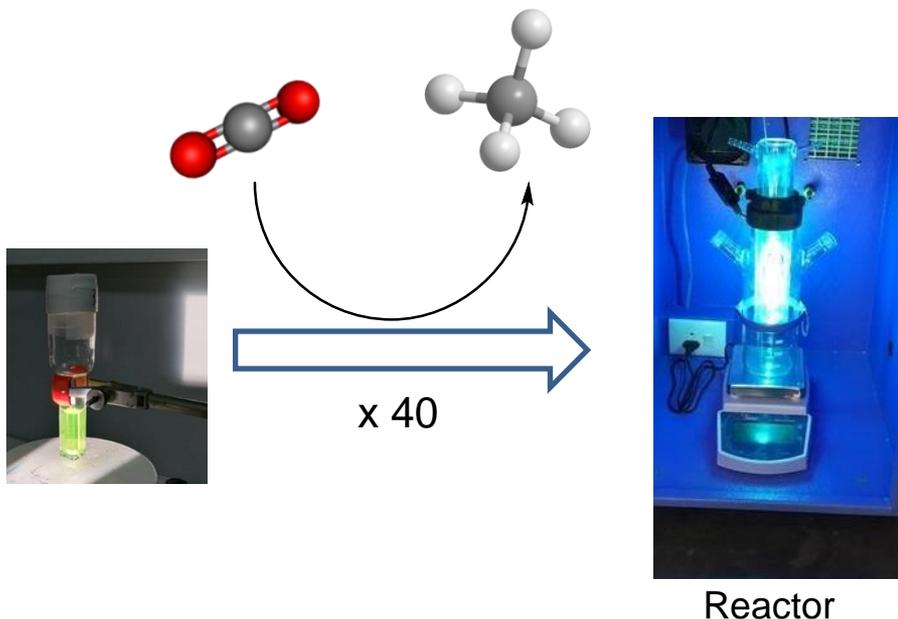


Nature, 2017, 548, 74
1 brevet protège la technologie

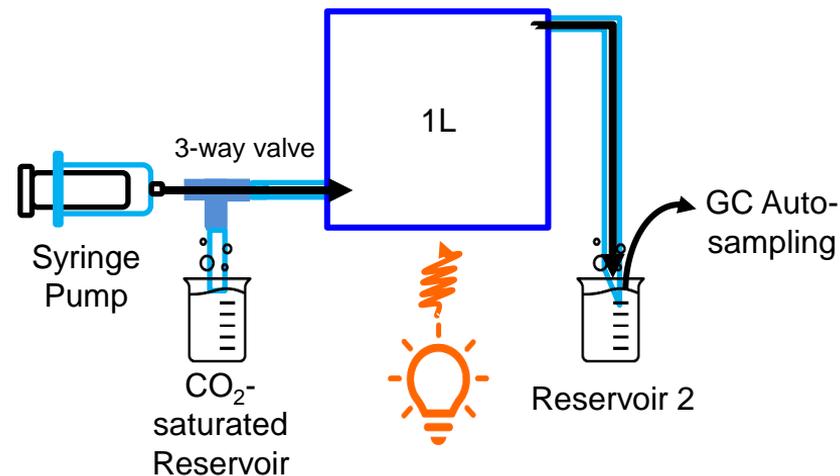
Démonstrateur de laboratoire
opérationnel (TRL 3,5)



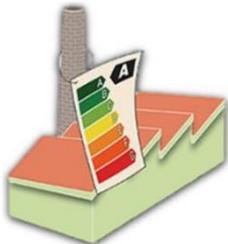
Consortium d'industriels du gaz partenaires
du projet (contrat de collaboration)



Réacteur (POC) intermédiaire entre l'échelle labo et l'échelle préindustrielle en cours de conception



Objectif : réacteur de 1L permettant de multiplier la production de méthane par 40



Couplage électrochimie-catalyse pour la production durable d'ammoniac.

LHFA – UMR CNRS 5069 / LGC – UMR CNRS5503

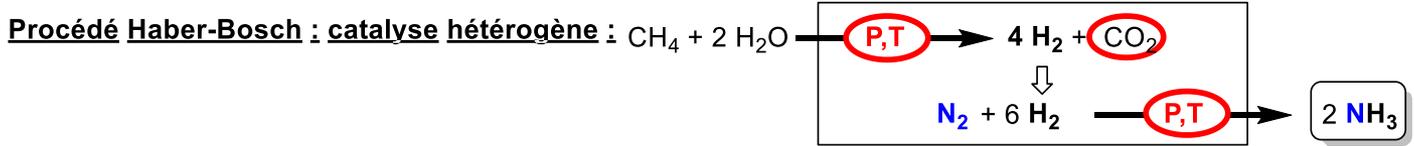
Marie Boutignon - Fabien Chauvet - Nicolas Mézailles



mezailles@chimie.ups-tlse.fr

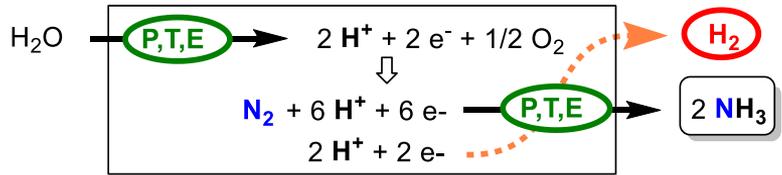
Enjeux / Besoins industriels ciblés

- Quels sont les grands enjeux auxquels vous vous adressez ?
 - Synthèse décarbonée de NH_3 à partir de N_2 .
 - Stockage/transport de l'énergie électrique / du dihydrogène.
- A quels besoins d'industriels de la chimie vous répondez ?
 - Synthèse **sélective** de NH_3 à partir de N_2 atmosphérique **en conditions douces**.
 - Production délocalisée, potentiel d'intégration sur site (solaire, éolien)



1% de la consommation
énergétique mondiale
500 MT CO_2/an

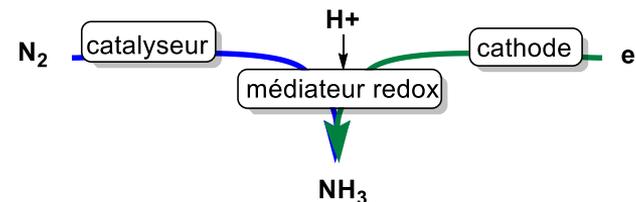
Synthèse électrochimique :



Faible rendement
faradique (10%)

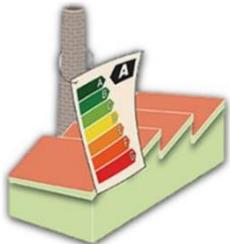
Solution proposée

- Notre solution :
 - Coupler un catalyseur moléculaire à un médiateur rédox spécifique immobilisé sur la cathode assurant la sélectivité de la réduction de N_2 .
 - Intensification du procédé (micro/nano structuration de l'électrode).
- Degré de maturité : TRL 0
- Domaine(s) d'application
 - Stockage de H_2 / d'électricité sous forme de NH_3
 - Synthèse locale de NH_3 .
- Partenariat industriel actuel : aucun
- Impact décarbonation de la solution
 - Pas de production préliminaire de H_2 par WGSR, pas de température / pression élevées.
 - Production locale : réduction des émissions dues au transport.



Plan de développement - Besoins

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels
 - Développer notre système pour évoluer du TRL0.
- Partenariat(s) attendu(s)
 - Industriels de l'énergie.
 - Industriels de l'agriculture.
 - Tout partenaire industriel rencontrant des problématique d'approvisionnement vert en NH_3 , de stockage/transport de NH_3 ou H_2 .
 - Toute fondation ou organisme impliquée dans la transition énergétique.
- Autre(s) besoin(s)
 - Expertises croisées pour l'industrialisation à TRL ultérieur.



Comment contrôler et industrialiser l'oxydation sélective par activation sono/photochimique ?

*Laboratoire EDYTEM, Université Savoie Mont Blanc
Dr. Grégory CHATEL*



gregory.chatel@univ-smb.fr

Exploration de la sono(photo)catalyse
Identification de nouvelles réactivités
Compréhension des mécanismes associés

Chimie verte, conditions plus douces, amélioration des rendements, changement de sélectivité, diminution des temps de réaction, fonctionnalisation *in-situ* de molécules

Réactions d'oxydation



Chimie fine

Oxydation sélective d'alcools

Extraction sonochimique en continu



Valorisation de biomasse

Extraction, fonctionnalisation et
pré-purification de molécules d'intérêt



- Sono/photocatalyse : prototype (200 mL à 5 L, dépôt de brevet en cours)
- Echelle laboratoire
- Oxydation sélective, production d'acides carboxyliques d'intérêt
- Chimie fine
- Collaboration avec SINAPTEC



- Procédé d'extraction sous ultrasons
- Echelle semi-pilote
- Molécules biosourcées (propriétés antioxydantes,...)
- 2 licences de savoir-faire + 1 brevet
⇒ Transfert vers start-up Rhizomex



« Un fort potentiel de développement industriel,
cependant peu d'applications industrielles ont vu le jour »

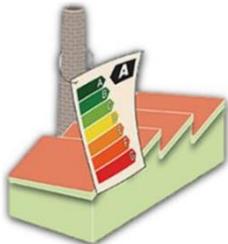
Rapport du Conseil Général de l'Economie, Sept. 2020

Innovater avec les ondes non ionisantes électromagnétiques et acoustiques

- ◆ **Concevoir des réacteurs optimisés ;**
- ◆ **Développer des transducteurs** de puissance élevée et plus résistants à l'érosion ;
- ◆ **Développer des réacteurs hybrides** faisant intervenir en synergie plusieurs technologies ;
- ◆ **Développer des paramètres d'intensification** à différentes échelles de fonctionnement ;
- ◆ **Effectuer des simulations numériques** pour prédire les effets chimiques attendus ;
- ◆ **Poursuivre les recherches fondamentales** afin de mieux comprendre et connaître les systèmes.

➤ **Financement de la Recherche :**

projets supplémentaires à financer + pluridisciplinarité à favoriser



Procédé Intensifié Continu de Photo-Oxygénation avec Sensibilisateur Supporté pour une production durable et sûre de molécules d'intérêt pour la chimie fine et l'industrie pharmaceutique PICPOSS - ANR-15-CE07-0008-01



CNRS - Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC UMR 5503)

Coordinateur : Karine Loubière [karine.loubiere@ensiacet.fr]

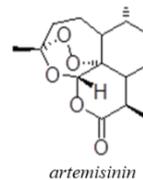
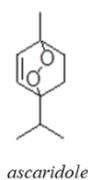
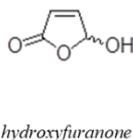
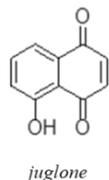
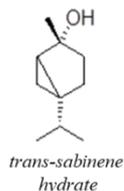
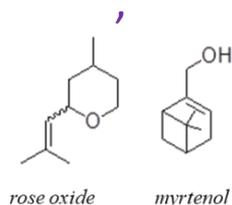
Présentateurs : Jean-François Blanco (LGC, jeanfrancois.blanco@ensiacet.fr)

Maud Save (IPREM, maud.save@univ-pau.fr)



- Durabilité : Intensification des procédés & Procédés verts
 - Procédés innovants économes en matière et en énergie , minimisant les rejets
 - Voies de synthèse vertes : **photochimie**
 - Photon = réactif sans trace + Conditions douces + Solvants éco-compatibles
- Chimie fine et industrie pharmaceutique
 - (Nouvelles) molécules actives. Complexité moléculaire (cycle tendu)

→ Oxygène singulet (1O_2) = oxydations très sélectives



Applications: Parfum & Arôme,
Molécule plateforme (biosourcée)
Substances actives (API.)

Technologies industrielles:
Réacteurs batch, solvants chlorés,
lampe à Hg polychromatique et énergivores

Procédé continu intensifié permettant de produire, de manière durable, des molécules d'intérêt pour la chimie fine et l'industrie pharmaceutique, par photooxygénation sensibilisée

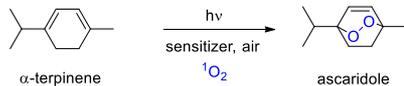
Technologies microstructurées continues
 éclairées par des **LEDs**
 Sûres et économes en énergie.
 Conditions opératoires parfaitement contrôlées (irradiation)

+

Photosensibilisateur (PS) (*Rose de Bengale*)
 greffé sur des colloïdes polymère
 Recyclage + Réduction des opérations de séparation aval.
 Utilisation d'éthanol

TRL = 3-4

Partenaires académiques



Méthodologie raisonnée de changement d'échelle
 Preuve de concept de faisabilité industrielle

de 0,03 à 0,1 L.h⁻¹



de 0,5 à 5 L.h⁻¹

Méso-échelle

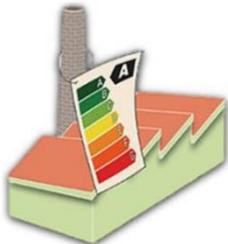


Compatible avec une production industrielle pour la chimie fine

Avantages	Limites
<ul style="list-style-type: none"> Air, éthanol, PS dans λ_{visible} Sélectivité accrue Efficacité énergétique (LED) Stabilité photochimique Réutilisation du PS supporté 	<ul style="list-style-type: none"> Dualité entre stabilité colloïdale et séparation du support Productivité requise industriellement (> ou > t/an)

Retour Session 4

- Prochaines étapes pour aller vers l'adoption par les industriels
 - Valider sur d'**autres systèmes réactionnels** (transformation de la biomasse)
 - Optimiser la **synthèse, les propriétés et la récupération des PS supportés**
 - **Coupler en continu les procédés de réaction et de séparation**
 - Intégrer l'évolution de la réglementation sur l'utilisation du mercure (lampe Hg vs LED)
- Partenariat(s) attendu(s)
 - **Industriels chimie fine / pharmaceutique:**
valider le concept sur des réactions d'intérêt industriel (batch, continu)
 - **Industriels de l'éclairage et de la photonique de haute technologie:**
panneau de LEDs (approvisionnement des composants, cycle de vie)
- Autre(s) besoin(s)
 - **Compétences multi-disciplinaires** → Formation au niveau universitaire et industriel
ex: Ecole thématique CNRS 2018: <https://photochem.sciencesconf.org/>



Systemes Photoamorceurs de Polymérisation : la catalyse PhotoRedox comme un outil de choix

Institut de Science des Matériaux de Mulhouse

Prof. Jacques Lalevée

(jacques.lalevee@uha.fr)



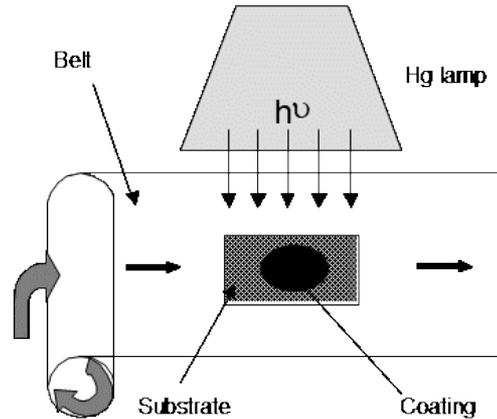
Institut de Science
des Matériaux de Mulhouse



Contexte: la photopolymérisation une approche déjà mature

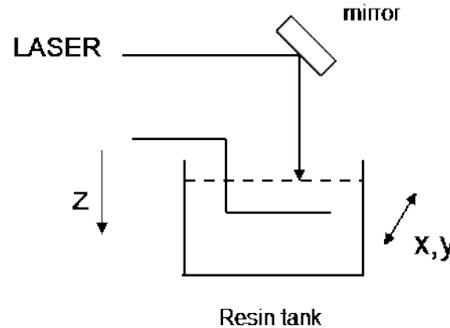
Applications:

Coatings, inks, paints, composites...



Applications:

3D-polymerization ... (stereolithography, LDI, CTP ..., Holography ...)



Advantages:

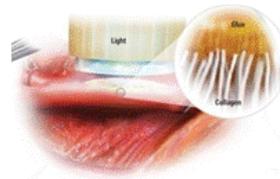
- 1- spatial and time control for the process
- 2- No VOC
- 3- Very fast reactions (s)

(Bio)medical applications:

Dental Materials:



surgical glue/sealant:



Mais?

- Besoin de systèmes plus efficaces (faible consommation énergétique, monomères biosourcés...)
- Polymérisation en conditions douces
- Problèmes de pénétration de la lumière (composites, adhésifs....)



Les LEDs, une technologie de choix:

Faible consommation énergétique

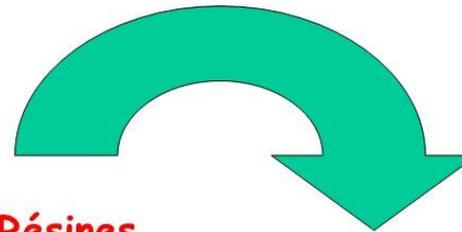
Efficacité d'émission

Compact (robotisé ...)

Non-nocif (Lampe Hg, Δ)

Lumière visible

Choix des longueurs d'onde...

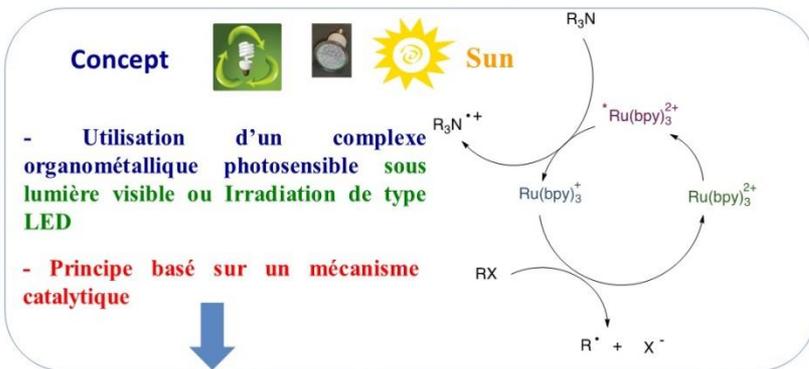


**Résines
photosensibles**

**Polymères
Matériaux
Composites ...**

**MAIS FAIBLE
REACTIVITE DES
SYSTEMES
CHIMIQUES SOUS
LED !**

Principe de la catalyse photoredox



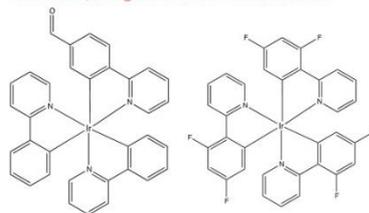
Avantages

Faible énergie d'irradiation
Système hautement efficace

Limitations

Coût de revient élevé à cause de l'utilisation d'Ir ou Ru

J. Lalevée, D.Gigmes et al. *Chem A Eur J.* 2011



Bilan:

- ✓ Nouveaux catalyseurs, nouvelles polymérisations, transposition industrielle en cours (PnP)
- ✓ 1 Brevet déposé (SATT Conectus Alsace)
- ✓ 9 publications

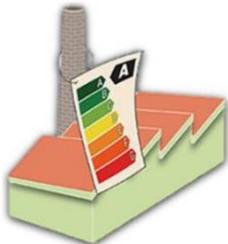
Réponse: ANR Photoredox

Développement de catalyseurs de Cu ou Fe (bas coût)

- Accès à d'autres domaines (composites, impression 3D, revêtements, adhésifs...)
- Production des catalyseurs?
- Autres approches pour résoudre les problèmes de pénétration de la lumière (dual-cure)
- NIR

Synthèses

- **Session 1** : Aude-Claire Houdon – ADEME
- **Session 2** : Jean-Michel Most – CNRS - ANCRE
- **Session 3** : Fabrice Patisson – Univ. Lorraine
- **Session 4** : Fabrice Lemoine – Univ. Lorraine



Innovations de rupture pour la décarbonation de l'industrie chimique

Conclusion

ADEME

Samira KHERROUF

Suites de ce Webinaire

SNBC  objectifs de décarbonation ambitieux pour les industriels

Technologies actuelles insuffisantes  conception de procédés innovants efficaces
répondant aux impératifs économiques des filières

 Véritable défi pour les industriels et les chercheurs

Exploitation des échanges du webinaire
« Innovations de rupture pour la décarbonation
de l'industrie chimique »  Alimentation des réflexions de R&D :

- Stratégie d'accélération et la task force décarbonation de l'industrie (Participation de l'ADEME à cette Task Force)
- Refonte stratégie de recherche ADEME en cours, AAP générique de l'ANR, ...
- Voire une éventuelle révision de la SNRE
- Accompagnement des industriels pour l'atteinte des objectifs ambitieux fixés par la SNBC

Articulation des différents outils de soutien

- Outils du PIA 4 avec PEPR, la maturation technologique, démonstration en conditions réelles
- Appel à projet Energie Durable ADEME (5^{ème} sessions en cours)
- Appel à candidatures thèses ADEME (session 2021, en cours)

