

# PROPRIETES INTERFACIALES ET TRANSFERT DE MASSE DE L'HYDROGENE : INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES ET DES AGENTS DE SURFACE

## CONTEXTE

L'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique décarboné du futur car il peut être utilisé non seulement pour le stockage à moyen terme (stratégie Power-to-H<sub>2</sub>) ou à long terme (stratégies power-to-CH<sub>4</sub> et power-to-NH<sub>3</sub>) de l'énergie électrique par électrolyse, mais aussi facilement réemployé soit sous forme d'énergie électrique (pile à combustibles), soit sous forme de chaleur par combustion comme combustible pur ou en mélange en fonction des besoins. De plus, il peut aussi être utilisé pour le réemploi du CO<sub>2</sub>, du CO ou du méthane par réaction chimique ou biologique pour former d'autres vecteurs énergétiques ou des matériaux biosourcés. L'obtention d'hydrogène bas carbone constitue un enjeu fort de la transition énergétique, en particulier dans un objectif de mobilité durable et principalement pour la mobilité lourde et la mobilité longue distance. Si l'électrolyse de l'eau demeure la voie principalement envisagée pour produire de l'hydrogène en grande quantité, des voies complémentaires comme le biohydrogène obtenu par fermentation des déchets sont également étudiées et semblent prometteuses.

## PROBLEMATIQUE

Si la formation de bulles d'hydrogène par électro-génération a déjà été étudiée en détail dans la littérature, la formation des bulles de H<sub>2</sub> dans l'eau et les milieux biologiques, de même que la dispersion du H<sub>2</sub> dans les milieux aqueux restent encore peu étudiées. Quant au comportement de l'hydrogène aux interfaces gaz-liquide en présence de tensioactifs (systèmes chimiques) ou de protéines (milieux biologiques), il n'y a pas de travaux publiés sur ces sujets, de même que sur le transfert de matière gaz-liquide dans ces milieux. Or, ces phénomènes ont un impact fort aussi bien sur la production de biohydrogène (fermentation) ou sur sa consommation (méthanation biologique) car leur productivité est fortement impactée par des phénomènes de moussage. Or, nos expériences ont démontré dans les deux cas que si l'ajout d'agent antimousse permet de réduire la formation de mousse, il s'accompagne d'un effondrement de la production (fermentation) ou de la consommation (méthanation) de H<sub>2</sub> dans les bioréacteurs.

## OBJECTIFS

Les objectifs de la thèse sont de répondre aux questionnements scientifiques sur le comportement des interfaces gaz-liquide H<sub>2</sub>-milieux aqueux en déterminant les influences de la température, de la pression et de la présence d'agents de surface de type tensioactifs et protéines afin d'intensifier la production de biohydrogène ou la consommation d'hydrogène dans le cas de la méthanation biologique. Les méthodes de mesure utilisées dans ce cadre seront la tensiométrie statique et dynamique, ainsi que la rhéologie interfaciale. A titre de comparaison, l'air sur lequel il existe une littérature abondante (pouvant servir de référence) et le CO<sub>2</sub> (gaz très soluble, à l'opposé de H<sub>2</sub>) pourront être comparés au H<sub>2</sub>. Ensuite, le travail consistera à des études de dispersion de H<sub>2</sub> avec plusieurs systèmes de dispersion gaz-liquide (orifices uniques, frittés, etc.). La formation et les tailles de bulles formées seront étudiées dans les mêmes conditions de température et de pression par caméra rapide en fonction du débit de gaz et des mesures de transfert de masse ( $k_L a$ ) seront conduites

au moyen d'électrodes de Clark et du bilan gaz dans ces mêmes conditions de façon à pouvoir dissocier les effets des conditions opératoires et de la composition (dont tensioactifs et protéines) sur  $k_L$  et sur  $a$ . L'utilisation de méthodes colorimétriques, permettant la visualisation du transfert de masse au moyen d'une caméra rapide, est également envisagée. L'objectif est d'obtenir des corrélations robustes qui pourront être utilisées sur les procédés réels qui font l'objet de travaux parallèles au sein du laboratoire dans le cadre de thèses et de postdocs, à la fois sur les volets expérimentaux et modélisation. En particulier, les résultats sur les protéines devront être reliés au phénomène de moussage dans les bioréacteurs mettant en jeu de l'hydrogène et permettront d'ouvrir des voies permettant de minimiser les risques de moussage. De même, dans le cadre de la méthanation biologique, ils permettront d'orienter le choix d'un distributeur de gaz plus efficace permettant d'intensifier la réaction limitée actuellement par la cinétique de transfert de masse.

### **LABORATOIRE d'ACCUEIL**

Ce projet de thèse sera réalisé au sein de l'axe GePEB (Génie des Procédés, Energétique et Biosystèmes) de l'Institut Pascal (UMR UCA CNRS 6602) au sein de Clermont Auvergne INP à Clermont-Ferrand, France (<http://www.institutpascal.uca.fr>). L'axe GePEB conduit des recherches sur le génie des procédés et des bioprocédés appliqués à la production de vecteurs énergétiques, à la production de biomolécules et de bioproduits, ainsi qu'à la valorisation des déchets et à la préservation de la qualité des effluents aqueux. Il s'inscrit dans un ensemble de travaux sur la fermentation sombre qui produit du biohydrogène à partir de déchets organiques débutés dès 2008 et de travaux sur la méthanation biologique initiés dès 2017 et qui font l'objet de projets ANR, européens et d'une collaboration dans la cadre d'un laboratoire partagé avec une entreprise.

### **PROFIL DU/DE LA CANDIDAT.E**

Le/la candidat.e devra avoir des compétences en génie des procédés et/ou des bioprocédés. Des connaissances en physico-chimie seraient également appréciées. Un gout prononcé pour l'expérimentation est requis.

### **CONTACTS**

Christophe VIAL  
Professeur en génie des procédés à Polytech Clermont  
[christophe.vial@uca.fr](mailto:christophe.vial@uca.fr)

Alain MARCATI  
Maître de conférences en génie des procédés à Sigma Clermont  
[alain.marcatti@sigma-clermont.fr](mailto:alain.marcatti@sigma-clermont.fr)

### **CANDIDATURE**

Merci d' adresser votre candidature à [recrutements@clermont-auvergne-inp.fr](mailto:recrutements@clermont-auvergne-inp.fr)

# **SURFACE PROPERTIES AND MASS TRANSFER OF HYDROGEN: INFLUENCE OF OPERATING CONDITIONS AND SURFACE-ACTIVE AGENTS**

## **CONTEXT**

Hydrogen is considered to be one of the main decarbonized energy vectors for the future. Hydrogen can, indeed, be utilized for mid-term (Power-to-H<sub>2</sub> strategy) or long-term (Power-to-CH<sub>4</sub> and Power-to-NH<sub>3</sub> strategies) storage of the electrical power by electrolysis. It is also easy to reuse either in terms of power (fuel cell), or thermal energy by combustion as a pure fuel or in a mixture if needed. Furthermore, it can also be combined with CO<sub>2</sub>, CO, or methane by chemical or biological reaction to form other energy vectors or biosourced materials. The production of low-carbon hydrogen, thus, is a key challenge of the energy transition, particularly linked to the aim of heavy load and long-distance transport. If water electrolysis remains the main path to produce hydrogen on a massive scale, biohydrogen obtained by wastes' fermentation is a complementary pathway that is under investigation and seems promising.

## **CHALLENGE**

If the formation of hydrogen bubbles by electro-generation has been extensively studied in literature, the H<sub>2</sub>-bubbles generation in water or biological media and the dispersion of hydrogen in aqueous remain poorly studied. Moreover, there are no published articles related to hydrogen behavior at gas-liquid interface in the presence of surfactants (chemical systems) or proteins (biological systems) and the gas-liquid mass transfer of hydrogen in these media. These phenomena have, however, a strong impact on the production of biohydrogen (fermentation) or its consumption (biological methanation) because their productivity is severely affected by foaming phenomena. Our experiments have demonstrated that in both cases, the addition of anti-foam agents is efficient to reduce foam formation, but it also provokes the collapse of production rates (fermentation) or hydrogen consumption rates (methanation) in bioreactors.

## **OBJECTIVES**

The objective of this thesis is to answer scientific questions related to the behavior of gas-liquid interfaces H<sub>2</sub>-aqueous media by determining the influences of temperature, pressure, and presence of surface-active agents such as surfactants and proteins in order to intensify biohydrogen production or consumption of hydrogen in the case of biological methanation. The measurement methods used in this work will be static or dynamic surface tension and interfacial rheology as well. For comparison, measurements on air that has abundant literature (potential reference) and CO<sub>2</sub> (very soluble gas in contrast to H<sub>2</sub>) will also be conducted. The work will then be dedicated to H<sub>2</sub> dispersion in various systems of gas-liquid dispersion (single orifice, sintered spargers, etc.). Bubble formation and bubble size

distributions as function of gas flow rate will then be investigated in the same conditions of pressure and temperature by high-speed camera. Mass transfer measurements ( $k_L a$ ) will also be performed with Clark electrodes and gas balance method under the same operating conditions with the aim to disentangle the effect of operating conditions and composition (surfactants and proteins) on transfer coefficient  $k_L$  and interfacial area  $a$ . Colorimetric methods, allowing the direct visualization of mass transfer through high-speed camera will also be considered. The aim is to build reliable correlations that will further be used in real process units run in parallel in experimental or modeling thesis or postdoctoral contracts in the laboratory. The results on proteins in particular will be related to foaming phenomena in bioreactors involving hydrogen opening insights to minimize the risks of foaming occurrence. In the case of biological methanation, these results should lead towards the choice of more efficient spargers for gas dispersion in order to intensify reactions rates currently limited by mass transfer kinetics.

### **HOSTING LABORATORY**

This thesis project will be carried out in the GePEB axis (Chemical engineering, applied thermodynamics and biosystems) of the Institut Pascal laboratory (UMR UCA CNRS 6602) within Clermont Auvergne INP in Clermont-Ferrand (<http://www.institutpascal.uca.fr>). The GePEB axis conducts research in chemical and biochemical engineering with applications on the production of energy vectors, biomolecules and bioproducts, the valorization of wastes and the preservation of the quality of liquid effluents. The thesis is related to research works on dark fermentation to produce biohydrogen from organic wastes ongoing since 2008 and biological methanation started in 2017 that have been funded by the French National Research Agency (ANR) and European projects and that are done in collaboration with a company in the framework of a shared laboratory.

### **APPLICANT PROFILE**

The applicant must have strong competences in chemical engineering and/or bioprocess engineering. Knowledge in physical chemistry would also be appreciated. A strong taste for experimentation is required.

### **CONTACTS**

Christophe VIAL  
Full Professor in Chemical Engineering at Polytech Clermont  
[christophe.vial@uca.fr](mailto:christophe.vial@uca.fr)

Alain MARCATI  
Associate Professor in Chemical Engineering at Sigma Clermont  
[alain.marcatti@sigma-clermont.fr](mailto:alain.marcatti@sigma-clermont.fr)

### **CANDIDATURE**

Please send your application to [recrutements@clermont-auvergne-inp.fr](mailto:recrutements@clermont-auvergne-inp.fr)