



HAL
open science

LES PROCÉDÉS D'ADSORPTION FACE AUX ENJEUX DU CHANGEMENT CLIMATIQUE

Marc Clausse

► **To cite this version:**

Marc Clausse. LES PROCÉDÉS D'ADSORPTION FACE AUX ENJEUX DU CHANGEMENT CLIMATIQUE. Génie des procédés. Université de Lorraine, INPL, 2011. tel-01869346

HAL Id: tel-01869346

<https://hal.science/tel-01869346>

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

présentée devant

NANCY UNIVERSITE - INPL

Par

Marc CLAUSSE

Maître de Conférences - CNAM Paris

LES PROCEDES D'ADSORPTION FACE AUX ENJEUX DU CHANGEMENT CLIMATIQUE

Soutenue le : 10 novembre 2011

Jury

Rapporteurs

J. BONJOUR	Professeur, INSA de Lyon
P. LE CLOIREC	Professeur, École Supérieure de Chimie de Rennes
P. NEVEU	Professeur, Université de Perpignan

Examineurs

E. FAVRE	Professeur, ENSIC – INPL
C. GOURDON	Professeur, ENSACIET
G. GREVILLOT	Directeur de Recherche, LRGP
M. MAZZOTTI	Professeur, Institut Fédéral de Technologie de Zürich
F. MEUNIER	Professeur, CNAM

AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire de Génie des Procédés pour l'Environnement, l'Énergie et la Santé (LGP2ES – EA 21) du CNAM dans l'équipe Génie des Procédés Énergétiques dont le Professeur Francis Meunier avait la responsabilité. Je souhaite lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son équipe lors de la préparation de mon doctorat puis en tant que Maître de Conférences.

Je tiens à remercier Jocelyn Bonjour, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Pierre Le Cloirec Professeur et Directeur de l'École Supérieure de Chimie de Rennes et Pierre Neveu, Professeur à l'Université de Perpignan, rapporteurs de ce mémoire ainsi que Christophe Gourdon, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Georges Grévilot, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés de Nancy et Marco Mazzotti, Professeur à l'Institut Fédéral de Technologie de Zürich, examinateurs. Ils m'ont chacun permis de progresser dans mon approche de la recherche que ce soit au travers d'échanges formels, informels, de conférences ou la publication de leurs travaux.

Je souhaite vivement remercier Eric Favre, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy qui m'a fait l'amitié de me parrainer au sein de l'INPL. Ces nombreux conseils tant pour la rédaction du manuscrit que pour des choix d'orientation professionnelle m'auront été d'une aide précieuse au cours de ces derniers mois.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des collègues et acteurs du LGP2ES avec qui j'ai eu de nombreuses occasions de travailler ou tout simplement d'échanger. J'ai une pensée plus particulière pour Jérôme Mérel, Cyril Toublanc, Fatma Makni et François Guilhamassé dont les travaux de thèse sont au centre des travaux présentés dans ce manuscrit. Les discussions que nous avons eues au cours de ces années ont toujours été source de réflexion et d'avancées sur le plan scientifique et humain.

J'ai une pensée plus particulière pour Annick, ma compagne, qui suit mes travaux depuis le doctorat et pour nos deux filles qui ont fait, je n'en doute pas, leur maximum pour épargner mes nuits ces derniers temps.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	9
MODELISATION DU CHANGEMENT CLIMATIQUE	13
NOMENCLATURE.....	15
1 CONTEXTE.....	17
2 MODELISATION.....	17
3 RESULTATS	20
3.1 Réponse a un variation en échelon de γ et ρ	21
3.2 Augmentation lineaire de ρ et γ entre deux paliers	22
3.3 Augmentation continue de ρ et γ	23
3.4 Etude de scenarios de contrôle des emissions	25
4 CONCLUSION	26
CAPTAGE DU CO₂ PAR ADSORPTION	27
NOMENCLATURE.....	29
1 CONTEXTE.....	31
2 RAPPELS SUR LES PROCEDES DE SEPARATION PAR ADSORPTION	31
2.1 Adsorption modulée en pression (AMP ou PSA)	32
2.2 Adsorption modulée en température (AMT ou TSA)	33
3 PROBLEMATIQUES LIEES AU CAPTAGE DU CO ₂	35
3.1 Contexte reglementaire et objectifs.....	35
3.2 Les différents schémas de captage	36
3.2.1 Captage en post-combustion	36
3.2.2 Captage en pré-combustion	36
3.2.3 Oxy-combustion	37
3.3 Quels procedes pour le captage du CO ₂ en post-combustion ?.....	38
4 EVALUATION D'UN PROCEDE TSA INDIRECT	40
4.1 Description du procédé TSA indirect.....	40
4.2 Etude Expérimentale	41
4.2.1 Installation.....	41
4.2.2 Sélection des adsorbants.....	42
4.2.3 Résultats en opérations unitaires	44
4.2.4 Résultats en cycle	47
4.3 Etude Numerique.....	49
4.3.1 Présentation du modèle	49
4.3.2 Validation du modèle	50
4.3.3 Influence de la température de chauffage et du débit de purge.....	52

5	CONCLUSION	55
INTEGRATION DES SYSTEMES DE PRODUCTION DE FROID PAR ADSORPTION		57
NOMENCLATURE.....		59
1	CONTEXTE.....	61
2	PROBLEMATIQUES LIEES A LA PRODUCTION DE FROID PAR SORPTION ...	61
2.1	Contexte et enjeux	61
2.2	Présentation des cycles à adsorption pour la production de froid	62
3	Intégration d'un système ferme dans un habitat.....	65
3.1	Description du cas étudié et de son modèle mathématique.....	65
3.2	Résultats en mode rafraîchissement	69
3.3	Résultats en chauffage.....	73
4	Cas d'une installation avec récupération d'énergie fatale.....	74
4.1	Présentation des enjeux	74
4.2	Modélisation.....	76
4.3	Résultats	81
5	CONCLUSION	83
PERSPECTIVES		85
NOMENCLATURE.....		87
1	INTRODUCTION.....	89
2	IMPACT DE LA PRESENCE D'HUMIDITE DANS LES PROCEDES DE CAPTAGE DE CO ₂ PAR ADSORPTION	89
2.1	Nouveaux adsorbants pour le captage de CO ₂	89
2.1.1	Etude expérimentale d'une silice imprégnée par une polyamine.....	90
2.1.2	Etude avec un oxyde basique	94
2.1.3	Conclusion et poursuite des travaux.....	96
2.2	Etude d'un adsorbant composite	96
3	AMÉLIORATION DES COMPOSANTS DES PROCÉDÉS DE PRODUCTION DE FROID PAR ADSORPTION	97
3.1	Etude 3D des adsorbants pour la production de froid	98
3.1.1	Objectifs	98
3.1.2	Développement d'un modèle 3D.....	98
3.1.3	Premiers résultats	100
3.2	Evaporateurs compacts pour la production de froid par sorption -	103
3.2.1	Approche expérimentale	103
3.2.2	Etude expérimentale de l'ébullition sous vide en milieu confiné	107
4	INTÉGRATION ÉNERGÉTIQUE	110
5	CONCLUSION	111

CONCLUSION GENERALE	113
BIBLIOGRAPHIE	117
ANNEXE A1 NOTICE INDIVIDUELLE	127
ANNEXE A2 AMELIORATION DE L'EFFICACITE ENERGETIQUE DE LA COMPRESSION DE VAPEUR	145

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les enjeux liés au changement climatiques ont pris une place importante voire prépondérante dans les activités de recherche en Génie des Procédés et en Génie Energétique. Les réponses à ces enjeux s'appuient principalement sur deux leviers : l'efficacité énergétique, c'est à dire fournir la même qualité de service avec une consommation réduite et l'emploi d'énergies décarbonées. Par énergie décarbonée, on entend énergies renouvelables (EnR), l'énergie nucléaire et les énergies fossiles associées à un captage et un stockage du CO₂ émis.

Les travaux que j'ai menés au cours de ces six dernières années, se sont inscrits dans ce contexte avec de plus une demande forte des partenaires industriels ou des institutions de financement (ANR, PCRD) pour prendre en compte les contraintes industrielles et prouver leur viabilité/faisabilité. Aussi, à côté d'une approche classique de la Recherche visant à proposer des solutions de rupture ou à approfondir la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu, une approche plus appliquée revêt une importance accrue. Ce manuscrit tentera d'illustrer ce propos au travers des différents travaux et perspectives présentés ici.

La détermination des conséquences du déploiement de solutions énergétiques innovantes l'évolution du climat, passe par l'emploi de modèles numériques complexes difficilement accessibles aux acteurs de terrain ou aux chercheurs non climatologues. Il nous est apparu intéressant de pouvoir bénéficier d'un outil simple permettant d'obtenir une estimation. Nous avons ainsi collaboré avec le Professeur Bejan à l'élaboration d'un modèle simple qui fait l'objet du chapitre 1.

Les deux chapitres suivants sont consacrés aux procédés à adsorption qui peuvent apporter des réponses à différentes échelles aux enjeux du changement climatique. Ils peuvent notamment être utilisés pour la séparation de gaz et pour la production de froid. Ainsi, leur application à échelle industrielle pour le captage de CO₂ dans les fumées centrales thermiques est abordée dans le chapitre 2. Nous nous sommes appuyés sur une approche expérimentale et numérique pour étudier la compétitivité de ces procédés par rapport au procédé de référence à amines. Le chapitre 3 est consacré à leur application à l'échelle domestique pour la climatisation à base d'énergie solaire ou fatale. Si ces procédés sont aujourd'hui bien connus, les verrous se situent dans leur intégration avec le bâtiment, les différentes sources d'énergie, etc. Cette problématique est illustrée à travers deux cas que nous avons eus à étudier lors de projets de recherche.

Des perspectives de recherche sur ces différents thèmes sont présentées dans le chapitre 4. A court terme, nous avons engagé des actions sur l'emploi de nouveaux adsorbants pour le captage de CO₂. Une réflexion sur la conception des adsorbants destinés aux machines de production de froid est également en cours, avec pour objectif d'isoler des critères simples permettant un dimensionnement aisée en fonction de l'application visée. A plus long terme, nous envisageons l'emploi de lit composite pour permettre de capter le CO₂ directement dans les fumées humides issues de la combustion. Nous avons également identifié l'étude de l'ébullition sous vide dans les échangeurs compacts comme un point clef pour le développement de systèmes à adsorption à faible encombrement pour la climatisation. Nous concluons ce chapitre par une réflexion sur l'intégration énergétique en s'appuyant sur l'exemple d'une centrale de poly-génération fonctionnant à la biomasse.

Enfin, l'annexe A1 présente ma notice individuelle résumant mes différentes activités d'enseignement, de recherche et administratives. Un CV sur portant mon parcours académique et professionnel est également inclus.

L'annexe A2 comporte deux publications sur une autre activité de recherche à laquelle je participe mais que je ne présente pas dans ce manuscrit. Elle consiste en l'amélioration de l'efficacité énergétique de la compression mécanique des vapeurs pour les circuits frigorifiques. Cet axe de recherche a constitué le support de la thèse de Cyril Toublanc (soutenue en 2009) dont j'ai assuré une partie de l'encadrement.

N.B. Les notions abordées dans ce manuscrit recouvrant des nombreux domaines, les références à différents travaux n'ont pas été regroupées au sein d'un chapitre de synthèse bibliographique. Elles sont abordées distinctement au sein de chaque chapitre. De même, une nomenclature spécifique au chapitre est référencée à chaque fois. Les références bibliographiques sont par contre regroupées en fin de manuscrit.

CHAPITRE 1

MODELISATION DU CHANGEMENT CLIMATIQUE

NOMENCLATURE

Notations latines

A	surface de la Terre	m^2
c_p	capacité calorifique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
C	constante adimensionnelle	
f	facteur de forme	
g	accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
h	épaisseur de la couche océanique équivalente	m
H	hauteur de la couche de mélange de l'air	m
M	masse d'eau	kg
q	flux de chaleur	W
\tilde{q}	flux de chaleur adimensionnel	-
R	rayon de la Terre	m
t	temps	s
\tilde{t}	temps adimensionnel	-
T	température	K
u	vitesse moyenne	$m.s^{-1}$
x	facteur de répartition des zones	-

Notations grecques

β	coefficient thermique de dilatation	K^{-1}
γ	coefficient d'effet de serre	-
θ	latitude	°
ρ	masse volumique	kg/m^3
ρ	albedo	-
σ	constante de Boltzmann	-

Indices

H	zone équatoriale
L	zone polaire
p	aire projetée
s	solaire
scale	échelle
∞	espace

1 CONTEXTE

Le changement climatique est un de ces enjeux de société majeurs qui impacte fortement les besoins de R&D dans le domaine de l’Energie et du Génie des Procédés. L’évaluation des conséquences des politiques énergétiques de diminution ou du contrôle des émissions de CO₂ passent aujourd’hui par l’utilisation de modèles climatiques complexes (Hansen et al., 2005, Wigley, 2005). Ces modèles sont complexes et nécessitent des moyens informatiques importants. Ils ne sont donc pas accessibles facilement aux chercheurs en Génie des Procédés/Energétique qui souhaiteraient avoir une estimation de l’impact de l’implantation de solutions énergétique innovantes dans l’industrie ou le bâtiment. L’idée est donc de proposer une alternative à ces modèles complexes en développant un modèle numérique simple, permettant de connaître les grandes tendances et non de caractériser finement les mécanismes mis en jeu dans le réchauffement climatique terrestre. Il est basé sur la théorie constructale du Professeur Bejan, qui souhaitait étudier la possibilité d’appliquer sa théorie pour la problématique du changement climatique.

Ces travaux sont donc issus d’une collaboration avec le Professeur Bejan de l’Université de Duke et le Professeur Reis de l’Université d’Evora au Portugal. Ils ont donné lieu à une conférence (Meunier et al., 2011) et à la soumission d’un article au journal Earth System Dynamic, actuellement en cours de révision (Clause et al., 2011a)

2 MODELISATION

Le modèle a été développé sur la base du travail précédent d’une partie des collaborateurs (Reis et Bejan, 2006) auquel des modifications ont été apportées.

En moyenne, bien que variant quotidiennement et annuellement, la température de surface de la terre est quasi-stable et ces variations dépendent principalement des changements de propriétés radiatives de l’atmosphère. Cependant, la surface n’est pas considérée comme isotherme mais divisée en deux zones : une zone équatoriale de surface A_H et de température $T_H(t)$, et une zone polaire de surface A_L et de température $T_L(t)$ comme l’illustre la Figure 1.1.

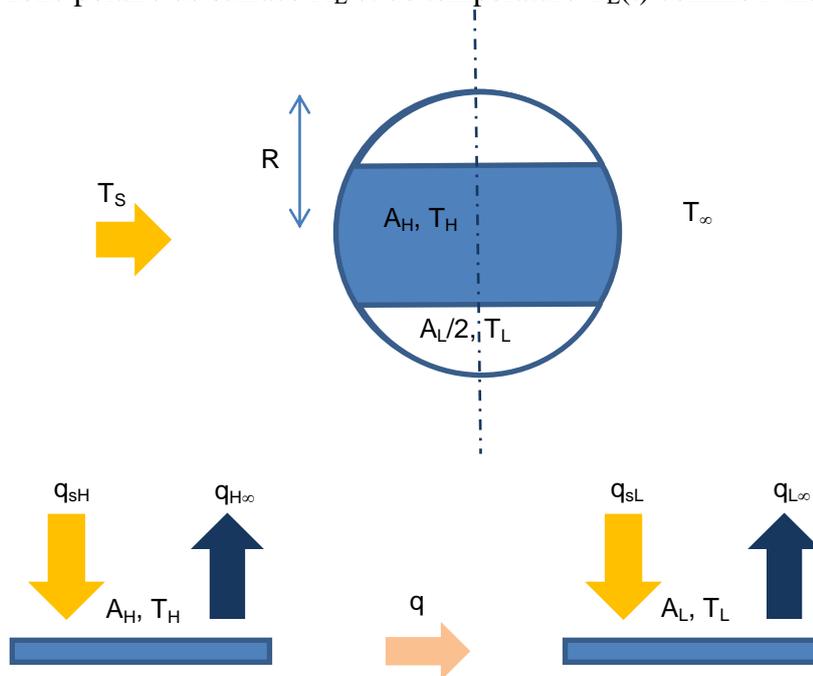


Figure 1.1. Représentation schématique du modèle à deux zones de températures

La surface totale est fixée par la relation :

$$A_H + A_L = A = 4\pi R^2 \quad (1.1)$$

Où R est le rayon terrestre. Par la suite le rapport adimensionnel des surfaces, x , sera utilisé. Il est défini par les relations suivantes :

$$x = A_H/A \quad (1-x) = A_L/A \quad (1.2)$$

Seule la contribution des océans est considérée pour la prise en compte de l'inertie thermique de la croûte terrestre. Sa répartition est homogène sur toute la surface terrestre et correspond donc à une couche de profondeur, h , égale à 2750 m. Cette valeur provient de la division du volume total des océans du globe par la surface terrestre totale. Cette représentation est appuyée par différents travaux qui ont montré par le biais de l'observation de l'excès d'énergie de la Terre, que ce surplus était au final stocké dans les océans (Domingues et al., 2008, Murphy et al., 2009). Compte tenu de la différence d'échelle entre le rayon terrestre et la profondeur de la couche océanique, la masse d'eau contenue dans la zone équatoriale peut être approximée par $M_H = \rho_{\text{eau}} A_H h$ avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau. La masse totale est donnée par $M = M_H + M_L$ et en considérant que la masse volumique est constante nous obtenons également le rapport suivant : $M_H/M = x$.

Le bilan énergétique de la zone équatoriale se met sous la forme suivante :

$$M_H c_{p,\text{eau}} \left(\frac{dT_H}{dt} \right) = q_{sH} - q_{H\infty} - q \quad (1.3)$$

où $c_{p,\text{eau}}$ est la capacité calorifique de l'eau (prise constante et égale à 4180 J/kg.K) et q le transfert thermique convecté entre les zones équatoriales et polaires (Figure 1.1).

Le modèle utilisé pour les transferts radiatifs est identique à celui proposé par différents auteurs : De Vos, 1992 et De Vos and Van der Wel, 1993. La surface équatoriale reçoit le flux solaire donné par :

$$q_{sH} = A_{Hp} (1-\rho) f \sigma T_o^4 \quad (1.4)$$

où T_o , σ , f et ρ sont respectivement la température de corps noir du soleil (5762 K), la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-4}$), le facteur de forme terre/soleil ($2,16 \times 10^{-5}$), et l'albedo de la Terre ($\rho = 0,299$, Trenberth et al., 2009). La surface A_{Hp} représente la projection de la surface A_H sur un plan perpendiculaire à l'axe Terre/Soleil. Le rapport A_{Hp}/A_H décroît de $1/\pi$ lorsque A_H représente une bande fine près de l'équateur, à $\frac{1}{4}$ lorsque A_H recouvre complètement le globe :

$$\frac{A_{Hp}}{A_H} = f_H = \frac{\theta + \sin \theta \cos \theta}{2\pi \sin \theta} \quad (1.5)$$

où θ est la latitude de coupure entre A_H et A_L , $\theta = 0$ à l'équateur et $\theta = \pi/2$ aux pôles. La

surface A_H rayonne le flux suivant vers l'espace :

$$q_{H\infty} = A_H (1 - \gamma) \sigma T_H^4 \quad (1.6)$$

où $\gamma = 0,4$ représente la contribution de l'effet de serre de la Terre, soit le coefficient de réflexion dans l'infra-rouge ($\gamma = 0,397$ Trenberth et al., 2009).

Pour la zone polaire, on obtient un bilan énergétique semblable à celui de la zone équatoriale :

$$M_L c_{p,\text{eau}} \left(\frac{dT_L}{dt} \right) = q_{sL} + q - q_{L\infty} \quad (1.7)$$

où q_{sL} est le flux solaire reçu par cette surface :

$$q_{sL} = A_{Lp} (1 - \rho) f \sigma T_O^4 \quad (1.8)$$

$q_{L\infty}$ étant le flux rayonné vers l'espace :

$$q_{L\infty} = A_L (1 - \gamma) \sigma T_L^4 \quad (1.9)$$

La surface projetée de la zone polaire est donnée par :

$$\left(\frac{A_{Lp}}{A_L} \right) = f_L = \frac{\pi/2 - \theta - \sin \theta \cos \theta}{2\pi(1 - \sin \theta)} \quad (1.10)$$

Les équations 1.6 et 1.9 ont été établies en négligeant le terme T_∞^4 par rapport aux termes T_H^4 et T_L^4 , respectivement.

Le flux de chaleur q est de nature convective. Il dépend de la différence de température entre les zones équatoriales et polaires qui induisent une différence de masse volumique de l'air de l'atmosphère. La démarche permettant l'obtention de l'équation permettant de relier q aux températures des zones ne sera pas développer ici. Pour plus de détails, le lecteur est invité à se reporter au travail antérieur explicité dans Bejan et Reis (2005). Ces auteurs ont obtenu au final l'équation suivante :

$$q \approx \rho c_{p,\text{air}} (g\beta)^{1/2} H^2 R^{1/2} (T_H - T_L)^{3/2} \quad (1.11)$$

Où $c_{p,\text{air}}$ représente la capacité calorifique de l'air humide, H la hauteur de la zone de convection dans l'air atmosphérique, et β le coefficient de dilatation thermique.

Pour adimensionnaliser les équations, les échelles de temps et de température suivantes sont utilisées :

$$T_{\text{scale}} = f^{1/4} T_s = 392,8 \text{ K} \quad (1.12)$$

$$t_{\text{scale}} = \frac{\rho_{\text{eau}} h_{\text{inertie}} c_{p,\text{eau}}}{\sigma T_{\text{scale}}^3} \quad (1.13)$$

où h_{inertie} est la profondeur de la couche d'océan prise en compte pour décrire l'effet de l'inertie thermique. Elle correspond à une fraction de la profondeur totale h définie précédemment. Les variables adimensionnalisées s'écrivent :

$$(\tilde{T}_H, \tilde{T}_L) = (T_H, T_L) / T_{\text{scale}} \quad (1.14)$$

$$\tilde{t} = t / t_{\text{scale}} \quad (1.15)$$

$$\tilde{q} = q / (\sigma T_{\text{scale}}^4 A) \quad (1.16)$$

On peut donc écrire les équations (1.3), (1.7) et (1.11) sous la forme suivante :

$$x \left(\frac{d\tilde{T}_H}{d\tilde{t}} \right) = x f_H (1 - \rho) - x(1 - \gamma) \tilde{T}_H^4 - \tilde{q} \quad (1.17)$$

$$(1 - x) \left(\frac{d\tilde{T}_L}{d\tilde{t}} \right) = (1 - x) f_L (1 - \rho) + \tilde{q} - (1 - x)(1 - \gamma) \tilde{T}_L^4 \quad (1.18)$$

$$\tilde{q} \approx C (\tilde{T}_H - \tilde{T}_L)^{3/2} \quad (1.19)$$

où C est le groupement suivant :

$$C = \left(\rho c_{p,\text{air}} (g\beta)^{1/2} H^2 R^{1/2} \right) / (\sigma A T_{\text{scale}}^{5/2}) \quad (1.20)$$

D'après les travaux précédents (Bejan et Reis, 2005), la valeur de C est constante et égale à 0,181, valeur qui a été conservée dans les travaux présentés ici.

Au final nous obtenons trois équations (1.17), (1.18) et (1.19) pour quatre inconnues $(\tilde{T}_H, \tilde{T}_L, \tilde{q}, x)$, qui sont fonction du temps. L'équation de bouclage correspond à la maximisation du flux de chaleur convecté entre les zones équatoriale et polaire. Cette maximisation est imposée par le principe de la théorie constructale (Bejan et Reis, 2005). On obtient donc l'équation supplémentaire suivante :

$$\partial \tilde{q} / \partial x = 0 \quad (1.21)$$

Le système d'équations obtenu est résolu à l'aide du solveur DASPK 2.0. La configuration optimale correspondant au flux convecté maximum, est recherchée à chaque pas de temps.

3 RESULTATS

Nous avons utilisé le modèle présenté au paragraphe 2 pour tester l'évolution des paramètres décrivant le climat $(\tilde{T}_H, \tilde{T}_L, x)$ en fonction de différentes sollicitations, c'est-à-dire de changement dans les valeurs du coefficient décrivant l'effet de serre (γ) et l'albedo (ρ).

Pour ce faire, nous avons tout d'abord établi un état de référence. Il correspond à l'état permanent obtenu pour les valeurs $\rho = 0,3$ et $\gamma = 0,4$:

$$\begin{aligned} \rho &= 0,3 & x &= 0,8401 \\ \gamma &= 0,4 & \tilde{T}_H &= 0,7471 (T_H = 293,5 \text{ K}) \\ & & \tilde{T}_L &= 0,6577 (T_L = 258,4 \text{ K}) \end{aligned} \quad (1.22)$$

A partir de ces résultats, on peut déduire une température moyenne de surface. Elle est donnée par $\bar{T} = 293,5 \times 0,8401 + 258,4 \times (1 - 0,8401) = 288,3 \text{ K}$ (15,2 °C), ce qui est proche de la valeur actuelle (~ 18 °C).

La valeur trouvée pour x correspond aux latitudes 57° N et 57° S. Aussi, la zone nommée polaire dans ce travail couvre une surface bien plus grande que les surfaces délimitées par les deux cercles polaires, leurs limites se trouvant aux latitudes 66° 33' 44" N et S.

3.1 RÉPONSE A UN VARIATION EN ÉCHELON DE γ ET ρ

Deux changements de type échelon ont été étudiés : (A) $\delta\rho = 0,002$ avec $\delta\gamma = 0,011$, et (A1) $\delta\rho = 0,002$ avec $\delta\gamma = 0,005$. Ces valeurs ont été choisies, car représentatives de variations traduisant l'évolution actuelle des propriétés radiatives de l'atmosphère. Les variations de température des deux zones et l'évolution de l'excès d'énergie en fonction du temps sont présentées sur la Figure 1.2.

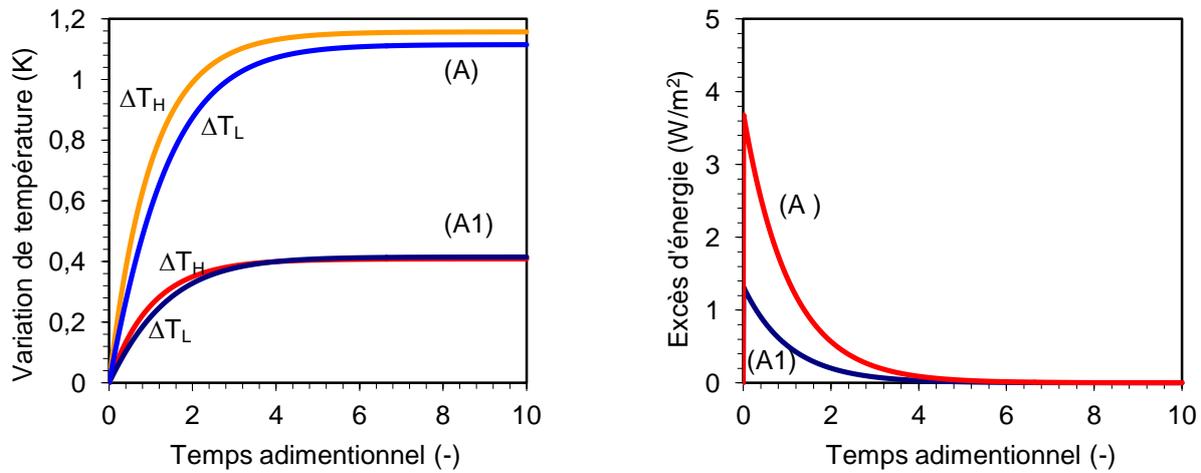


Figure 1.2. Evolution des températures de la zone équatoriale (T_H) et de la zone polaire (T_L) ainsi que de l'excès d'énergie pour un changement de type échelon :

(A)	$\gamma = 0,411$	(A1)	$\gamma = 0,405$
$\rho = 0,3$	$\rho = 0,302$	$\rho = 0,3$	$\rho = 0,302$
$\gamma = 0,4$	$\gamma = 0,4$	$\gamma = 0,4$	$\gamma = 0,4$
$\tilde{t} = 0$		$\tilde{t} = 0$	

Pour le cas (A) le nouvel état d'équilibre est donné par :

$$\begin{aligned} \rho &= 0,302 & x &= 0,8398 \\ \gamma &= 0,411 & \Delta T_H &= 1,16 \text{ K} \\ & & \Delta T_L &= 1,11 \text{ K} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Tandis que pour le cas (A1), on obtient :

$$\begin{aligned} \rho &= 0,302 & x &= 0,8395 \\ \gamma &= 0,405 & \Delta T_H &= 0,41 \text{ K} \\ & & \Delta T_L &= 0,41 \text{ K} \end{aligned} \quad (2.24)$$

La variation globale de température moyenne est de 1,15 K pour le cas (A) et de 0,41 K pour le cas (A1). Le temps nécessaire pour que la température moyenne atteigne 60% de sa variation totale est $\tilde{t} = 0,98$ pour le cas (A) et $\tilde{t} = 0,91$ pour le cas (A1). Pour le cas A, ce temps correspond à 104, 57 et 35 années respectivement suivant que 100%, 50% ou 33% de la masse océanique est pris en compte dans le terme d'inertie.

L'évolution de l'excès d'énergie est également reportée sur la Figure 1.2. Cet excès est défini comme la différence entre le flux radiatif reçu du soleil ($q_{sH} + q_{sL}$) moins le flux net rejeté dans l'espace ($q_{H\infty} + q_{L\infty}$), le tout étant divisé par la surface totale du globe terrestre pour obtenir une valeur par m^2 :

$$q_{ex}'' = [(q_{sH} + q_{sL}) - (q_{H\infty} + q_{L\infty})] / A \quad (2.25)$$

Bien qu'issus d'un modèle simple, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux provenant de modèles climatiques complexes. En effet, les valeurs trouvées pour le cas (A) avec une inertie égale à 33% sont proches de celles trouvées par Hansen et al. (2005) à partir du modèle climatique développé au Goddard Institute of Space Study de la NASA. Ainsi, sur la période 1880-2003 étudiée par ces auteurs, 85 % du stockage de chaleur se produit dans la couche océanique correspondant à une profondeur de 750 m, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur prise pour le cas à 33 % (917 m). Dans leur calcul, l'augmentation globale de température moyenne est de 1,2 K, ce qui est proche de la valeur trouvée pour le cas (A). Par contre, les résultats diffèrent pour l'excès d'énergie, notamment du fait que nous avons considéré un changement de type échelon qui n'est pas représentatif de l'évolution des propriétés radiatives de l'atmosphère. Hansen et al. trouvent un déséquilibre maximum de $1,8 \text{ W.m}^{-2}$ par rapport à leur année initiale 1880, alors que nous trouvons une valeur de $3,6 \text{ W.m}^{-2}$ pour le cas (A).

3.2 AUGMENTATION LINEAIRE DE ρ ET γ ENTRE DEUX PALIERS

Pour améliorer le modèle, nous avons considéré une variation linéaire de ρ et γ d'une durée de 120 ans entre l'état initial indiqué au début du paragraphe 3 et les états finaux décrits au paragraphe 3.1. Les évolutions des températures et de l'excès d'énergie sont représentées sur la Figure 1.3 en ne considérant que le cas 3 (33% de la masse océanique intervient dans l'effet d'inertie thermique), cette hypothèse conduisant aux résultats les plus probants (cf. paragraphe 3.1). Pour faciliter la comparaison avec les résultats de Hansen et al., l'année 1880 a été choisie comme origine des temps.

Dans les travaux d'Hansen et al. (2005), la variation de température de 0,6 K constatée en 2000 est liée à un déséquilibre énergétique de $+0,8 \text{ W.m}^{-2}$, cependant cette augmentation se produit essentiellement à partir de 1950, les variations entre 1880 et 1950 étant proches de zéro. Avec notre modèle, l'augmentation de 0,6 K est liée avec un excès d'énergie de $1,04 \text{ W.m}^{-2}$ (cas B) ou jamais atteinte (cas B1). La durée nécessaire pour atteindre ces valeurs dépend bien entendu de la profondeur d'océan prise en compte dans le terme d'inertie. Pour

retrouver la valeur de 50 ans de Hansen, la profondeur devrait être d'environ 450 m (1/6 de la profondeur totale de 2750 m) soit deux fois moins que la valeur retenue à partir des résultats du paragraphe 3.1.

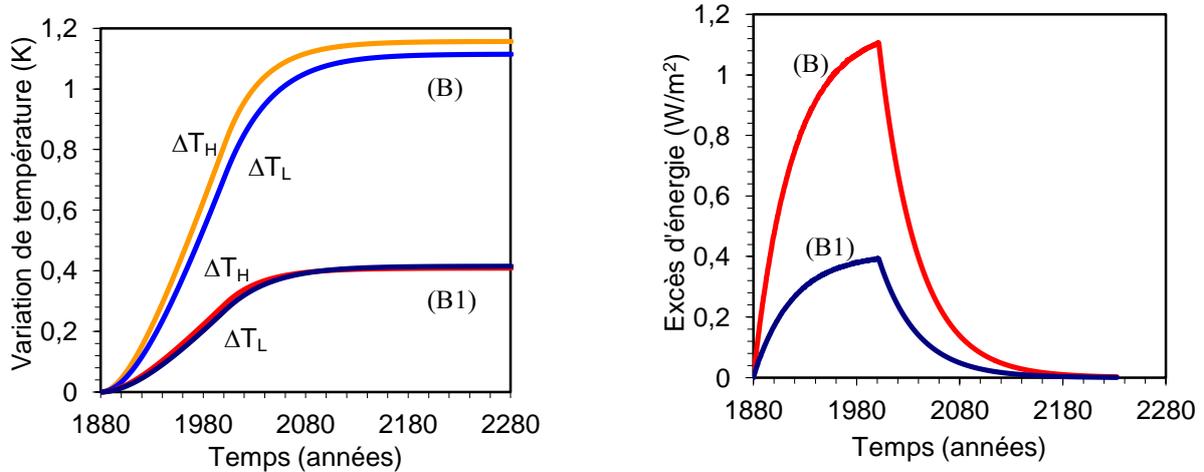
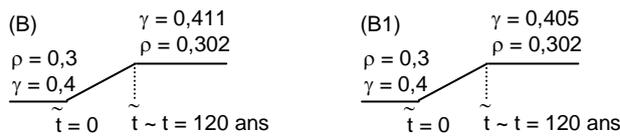


Figure 1.3. Evolution des températures de la zone équatoriale (T_H) et de la zone polaire (T_L) ainsi que de l'excès d'énergie pour une évolution linéaire des propriétés radiatives de la Terre avec 33% de la masse océanique intervenant dans l'inertie thermique :



Nous avons également comparé nos résultats avec ceux trouvés par Wigley (2005). Les valeurs de γ et ρ étant gardées constantes après une augmentation linéaire sur 120 ans, nous pouvons nous référer aux résultats que Wigley a trouvés pour son scénario CC (constant concentration) qui repose sur le même type d'évolution (stabilisation des teneurs en CO_2 dans l'atmosphère après une augmentation).

En prenant les valeurs de température à l'année 2000 comme référence, et en comparant les variations de température constatées en 2200, notre modèle donne des résultats cohérents avec ses résultats. Ainsi, le cas B est proche du scénario de sensibilité moyenne du climat aux augmentations de CO_2 (+0,36 K dans notre cas à comparer avec +0,33 K dans le sien) tandis que le cas B1 s'approche de son scénario de faible sensibilité (0,13 K comparé à 0,15 K).

Ces comparaisons ont montré la validité de notre démarche et du modèle ainsi développé, les résultats trouvés étant cohérents vis-à-vis d'autres trouvés à partir de modèle plus complexes. Les paragraphes suivants sont consacrés à une première exploitation du modèle pour évaluer différents scénarios.

3.3 AUGMENTATION CONTINUE DE ρ ET γ

Dans ce paragraphe nous comparons les évolutions obtenues au paragraphe 3.2 avec celles qui seraient obtenues avec une augmentation continue des propriétés radiatives. Cette augmentation est représentative du scénario « Business as usual ». Deux cas sont considérés, l'inertie thermique s'inscrivant toujours dans le cas 3 (33% de la masse océanique est mise en jeu).

- cas (C), les taux de variation de γ and ρ restent constants et égaux à leur valeur utilisée dans le cas (B). On obtient donc les équations suivantes : $\gamma = 0,4 + \frac{0,011 \cdot \tilde{t}}{3,45}$ et $\rho = 0,3 + \frac{0,002 \cdot \tilde{t}}{3,45}$. La valeur de $\tilde{t} = 3,45$ correspond à une durée de 120 ans avec le cas 3 choisie pour l'inertie.
- le cas (D) est identique au cas (C) pour $\tilde{t} \leq 3,45$ (~ 120 an à partir de 1880) et au-delà le taux d'augmentation de γ est multiplié par 2, celui de ρ restant constant soit:

$$\gamma = 0,411 + \frac{0,022 \cdot (\tilde{t} - 3,45)}{3,45} \text{ et } \rho = 0,3 + \frac{0,002 \cdot \tilde{t}}{3,45} \text{ pour } \tilde{t} > 3,45$$

Le cas C représente une vision optimiste pour la variation de γ . En effet, les émissions de CO₂ ont plus fortement augmenté ces dernières années que lors des années 50 à 80. Ainsi, l'IEA (2008) rapporte que les émissions globales de CO₂ étaient de 20 945 Mton/an en 1990, 27 889 Mton/an en 2006 mais qu'une valeur de 40 553 Mton/an est prévue pour l'année 2030. Pour traduire cette accélération des émissions, le scénario (D) prévoit un doublement du taux d'augmentation de γ à partir de l'année 2000. Les évolutions de la température moyenne de la Terre et de l'excès d'énergie sont reportées sur la Figure 1.4.

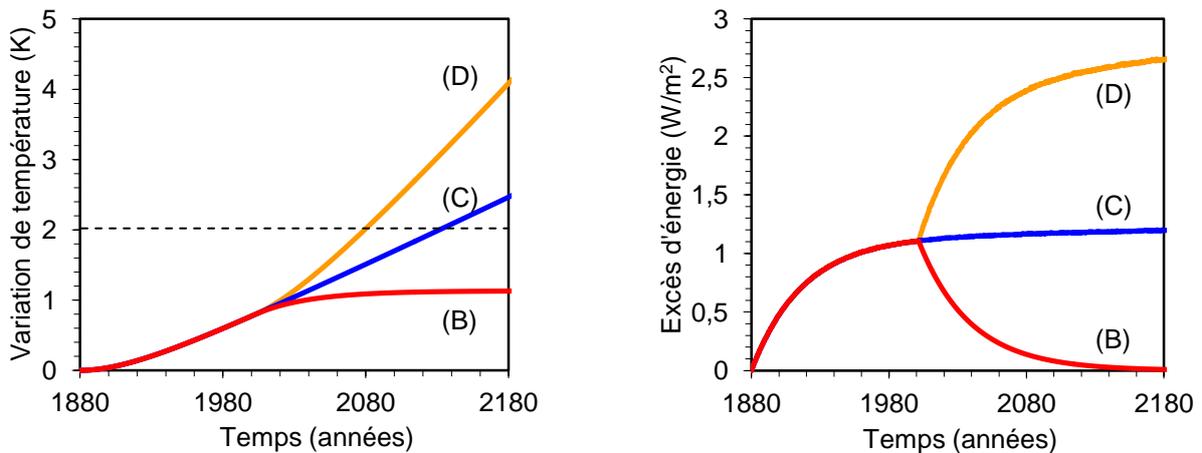


Figure 1.4. Evolution de la température moyenne de la Terre et de l'excès d'énergie en réponse à différents scénarios d'évolution de l'albedo (ρ) et du coefficient d'effet de serre (γ): (B) augmentation linéaire et stabilisation à l'année 2000, (C) augmentation linéaire avec les mêmes pentes qu'en (B), (D) augmentation linéaire avec doublement du taux de variation pour γ après 2000

La Figure 1.4 montre qu'après 300 ans, l'augmentation de la température moyenne de la Terre vaut à peu près 2,4 K pour le cas (C) et 4,2 K pour le cas (D). Pour la période comprise entre 120 et 320 ans, cela correspond à une augmentation de 1,88 K et 3,75 K respectivement pour ces mêmes cas. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des valeurs d'augmentation prédites par les modèles de l'IPCC qui aboutissent à des augmentations comprises entre 1 et 4 K en 2100.

En se référant au scénario CE (émissions constantes) de Wigley (2005) et à l'année 2200, on trouve que le cas (D) donne des prédictions de variation de température supérieures au

scenario correspondant à une haute sensibilité du climat à un doublement du taux de CO₂ (3,3 K) tandis que le cas (C) est proche du scenario correspondant à une sensibilité moyenne (+2,1 K).

Wigley trouve un excès d'énergie de 3,7 W.m⁻² pour un doublement de la concentration en CO₂. Notre modèle aboutit quant à lui à des valeurs de 1,2 ou 2,7 W.m⁻² suivant les scenarios comme on peut le voir sur la Figure 1.4. Cependant, la comparaison directe n'est pas aisée puisque Wigley donne ses résultats pour un doublement de la teneur en CO₂ alors que notre modèle dépend des évolutions des propriétés radiatives.

La Figure 1.4 permet également d'évaluer le temps restant avant d'atteindre une augmentation de 2 K, valeur au-delà de laquelle les conséquences sur le climat sont souvent jugées irréversibles (IPCC, 2005). Ce palier est atteint en 2130 et 2080 respectivement pour les cas (C) et (D). Aussi, dans le cas le plus défavorable, l'augmentation de 2 K sera atteinte dans 70 ans tandis qu'une diminution du taux d'émission à une valeur proche de celle avant 2000 aboutirait à un délai supplémentaire de 50 ans.

3.4 ETUDE DE SCENARIOS DE CONTRÔLE DES EMISSIONS

Comme il a été montré dans le paragraphe 3.3, l'absence de contrôle des émissions conduit à des augmentations de température inacceptables. Aussi, nous avons également étudié deux scenarios représentatifs d'une politique volontariste de diminution des émissions (Figure 1.5).

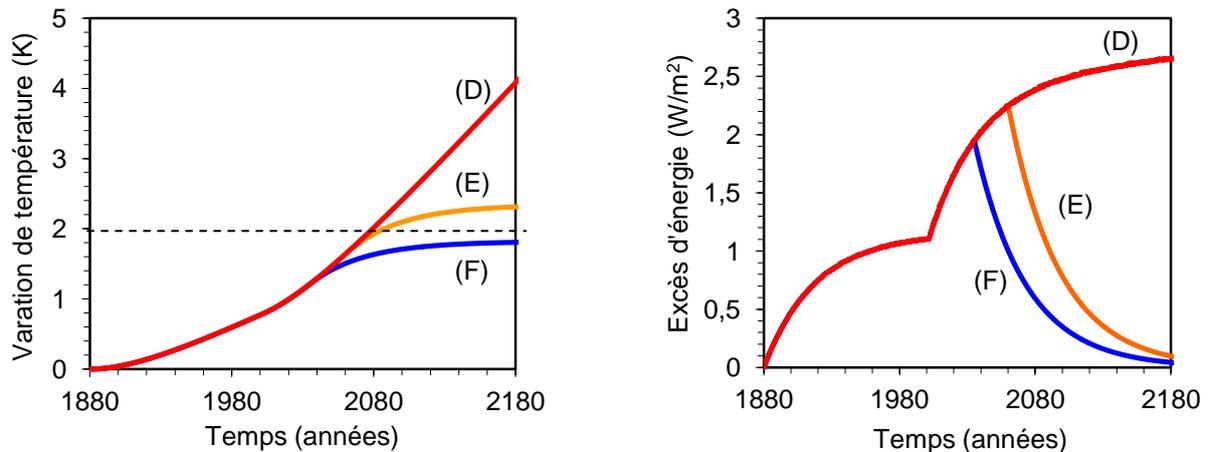


Figure 1.5. Evolution de la température moyenne de la Terre et de l'excès d'énergie en réponse à une augmentation continue de l'albedo (ρ) et du coefficient d'effet de serre (γ) pour trois scenarios: (D) doublement du taux d'augmentation de γ à $t = 2000$, (E) idem que (D) mais avec stabilisation de γ et ρ à $t = 2060$, (F) équivalent au cas (E) avec une stabilisation à $t = 2030$.

Le cas (D) est identique à celui reporté au paragraphe 3.3. Le scenario (E) prend pour hypothèse que les propriétés radiatives sont stabilisées à horizon 2060, le scenario (F) étant plus contraignant avec une stabilisation à l'horizon 2030.

Pour les cas (E) et (F), on constate que la température continue d'augmenter après les dates de stabilisation. Cette augmentation a pour origine la résorption de l'excès d'énergie qui atteint sa valeur maximale au moment de la stabilisation des émissions comme on peut le voir sur la Figure 1.5. L'augmentation globale de température reste inférieure à 2 K si les paramètres

sont stabilisés en 2030, cette valeur étant dépassée dans le cas d'une stabilisation à l'horizon 2060. Ce résultat confirme que le maintien du réchauffement à une valeur maximale de 2 K passe par des actions rapides de contrôle et de stabilisation des émissions.

4 CONCLUSION

Ces premiers travaux ont montré la possibilité de fournir un outil d'analyse simple de la problématique du changement climatique. Il n'a pas vocation à se substituer aux modèles complexes permettant une analyse plus fine des mécanismes. En revanche, il peut constituer une base intéressante pour tester, évaluer différents scénarios de politique énergétique.

Cet axe de travail, que nous souhaitons poursuivre, nécessiterait cependant des développements supplémentaires. Parmi ceux identifiés à ce jour, on retiendra notamment la recherche de lois permettant de relier directement émissions de CO₂ et coefficient d'effet de serre. La prise en compte d'un couple coefficient d'effet de serre/albedo par zone est aussi une piste intéressante pour rendre compte plus finement des différences d'évolutions entre ces deux zones.

CHAPITRE 2

CAPTAGE DE CO₂ PAR ADSORPTION

NOMENCLATURE

Notations latines

C	concentration en phase gazeuse	mol.m^{-3}
c_p	capacité thermique massique à pression constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
\bar{c}_p	capacité thermique molaire à pression constante	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
\bar{c}_v	capacité thermique molaire à volume constante	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
D_{ax}	coefficient de dispersion axiale	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
k	coefficient de cinétique	s^{-1}
\bar{M}	masse molaire	kg.mol^{-1}
n	concentration en phase adsorbée	mol.kg_{ads}^{-1}
T	température	K
t	temps	s
u	vitesse	m.s^{-1}
z	coordonnée spatiale	m

Notations grecques

$\bar{\Delta H}$	chaleur isostérique d'adsorption/désorption molaire	J.mol^{-1}
ε	porosité	-
η	rendement	-
μ	viscosité dynamique	Pa.s^{-1}
ρ	masse volumique	kg.m^{-3}
Σ	surface volumique	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$

Indices et exposants

ads	adsorbant
liq	liquide
sat	état de saturation

1 CONTEXTE

Cette thématique s'inscrit dans la poursuite de mes travaux de thèse mais pour répondre aux contraintes spécifiques du captage du CO₂ anthropique en vue de son transport et de son stockage. Elle a été le support des thèses de Jérôme Mérel (2005-2008) et François Guilhamassé (2009-2012) ainsi que de trois stages de master : Mlle Thi Le Chi (2005), Mlle Nacéra Bouazza (2008) et M. Mounir MANSOUR (2009), dont j'ai assuré une part importante de l'encadrement.

En termes de financement, nous avons reçu le soutien du MESR par le biais d'une bourse doctorale (Jérôme Mérel) et nous avons également reçu celui de l'ANR au travers du programme ACACIA31 (AAP Captage et Stockage de CO₂ 2008) dont nous sommes partenaires avec IFPEN (coordinateur), Rhodia et IRCELYON (UMR 5256). Ce projet constitue le support de la thèse de François Guilhamassé.

Ces travaux ont fait jusqu'à présent l'objet de trois articles de journaux Mérel et al. 2006 et 2008, Clausse et al. 2011b et de quatre conférences. Des résultats complémentaires peuvent être trouvés dans la thèse de Jérôme Mérel (Mérel, 2009). Ceux de François Guilhamassé, actuellement en cours, seront évoqués dans le chapitre consacré aux perspectives de recherche.

Dans ce chapitre, après un rappel rapide sur les procédés d'adsorption, la problématique spécifique au captage du CO₂ sera présentée avec une définition des objectifs et un résumé des études menées sur l'application des procédés d'adsorption au captage du CO₂. Les résultats expérimentaux sont ensuite présentés, une cartographie des performances étant obtenue par simulation numérique.

2 RAPPELS SUR LES PROCÉDES DE SEPARATION PAR ADSORPTION

Par le terme adsorption, on désigne la fixation de molécules d'un fluide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption, où les forces liant l'adsorbat à l'adsorbant sont intermoléculaires (Van Der Waals) ou électrostatiques, et l'adsorption chimique ou chimisorption où il se produit une réaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant (force de covalence). La fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant s'accompagne d'un dégagement de chaleur appelé chaleur d'adsorption. L'opération de libération de l'adsorbat, appelée désorption, est quant à elle endothermique.

Pour la séparation/purification des gaz, on utilise l'adsorption physique car, l'énergie de liaison étant plus faible, la désorption (ou régénération) de l'adsorbant est facilitée. Cela permet d'utiliser l'adsorbant de manière cyclique (une phase d'adsorption et une phase de désorption), on parle alors d'adsorption en cycle. Ces procédés sont alors définis par leur mode de régénération. Il existe quatre méthodes :

- l'Adsorption Modulée en Température (AMT ou TSA, Temperature Swing Adsorption). La régénération est effectuée par chauffage du lit, classiquement par la circulation d'un gaz de purge pré-chauffé. Dans ce cas, à l'action du chauffage s'ajoute une réduction de la pression partielle de l'adsorbat.
- l'Adsorption Modulée en Pression (AMP ou PSA, Pressure Swing Adsorption). La régénération est effectuée par diminution de la pression totale dans le lit. Dans

le cas où la pression est inférieure à la pression atmosphérique on parle de procédé VSA (Vacuum Swing Adsorption)

- l'utilisation d'une purge inerte froide. La désorption est due à la réduction de la pression partielle du composé adsorbé.
- l'Adsorption Modulée en Concentration (AMC ou DPA, Displacement Adsorption). Un composé s'adsorbant plus fortement que l'adsorbat est utilisé. La désorption est alors due à la réduction de la pression partielle et à l'adsorption compétitive.

Les trois premiers modes sont représentés qualitativement sur la Figure 2.1. entre deux isothermes fictives (une isotherme donne la variation à température constante de la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour un composé donné en fonction de la concentration de celui-ci)

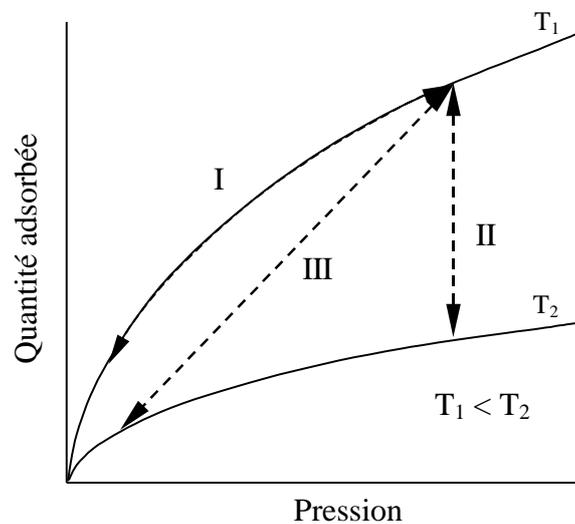


Figure 2.1. Représentation d'isothermes montrant différents modes de régénération : (I) PSA ou purge inerte, (II) TSA et (III) TSA par gaz chaud

Les procédés TSA et PSA sont les plus couramment rencontrés pour la séparation ou la purification de gaz. La régénération par purge inerte froide conduit à des temps de régénération trop longs et/ou à une dilution importante de l'adsorbat, tandis que le cycle DPA impose des traitements supplémentaires (distillation par exemple) du fait de l'utilisation d'un composé adsorbable comme désorbant.

2.1 ADSORPTION MODULÉE EN PRESSION (AMP OU PSA)

Dans ce paragraphe, l'adsorption modulée en pression est brièvement introduite. Une étude complète peut par exemple être trouvée dans l'ouvrage de Yang (1997).

L'adsorption modulée en pression est fréquemment utilisée pour la séparation fractionnée de mélanges de gaz. Le procédé PSA utilise à la fois les modifications de la pression totale et de la composition de la phase gazeuse pour effectuer les opérations d'adsorption et de désorption. La pression d'alimentation des procédés PSA est généralement égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La pression de régénération peut, quant à elle, être inférieure à la pression atmosphérique, le procédé étant alors nommé Adsorption Modulée sous Vide (AMV ou VSA, Vacuum Swing Adsorption). La Figure 2.2 montre les différentes

étapes du cycle PSA de Skarstrom à deux adsorbeurs. Lors des phases de production (étape 2 pour l'adsorber 1 et étape 4 pour l'adsorber 2), une partie du produit alimente le lit en phase de régénération (ce débit de purge est à contre-courant par rapport à la phase d'adsorption) permettant ainsi de réduire la composition en phase gaz du produit en cours de désorption et donc de faciliter celle-ci.

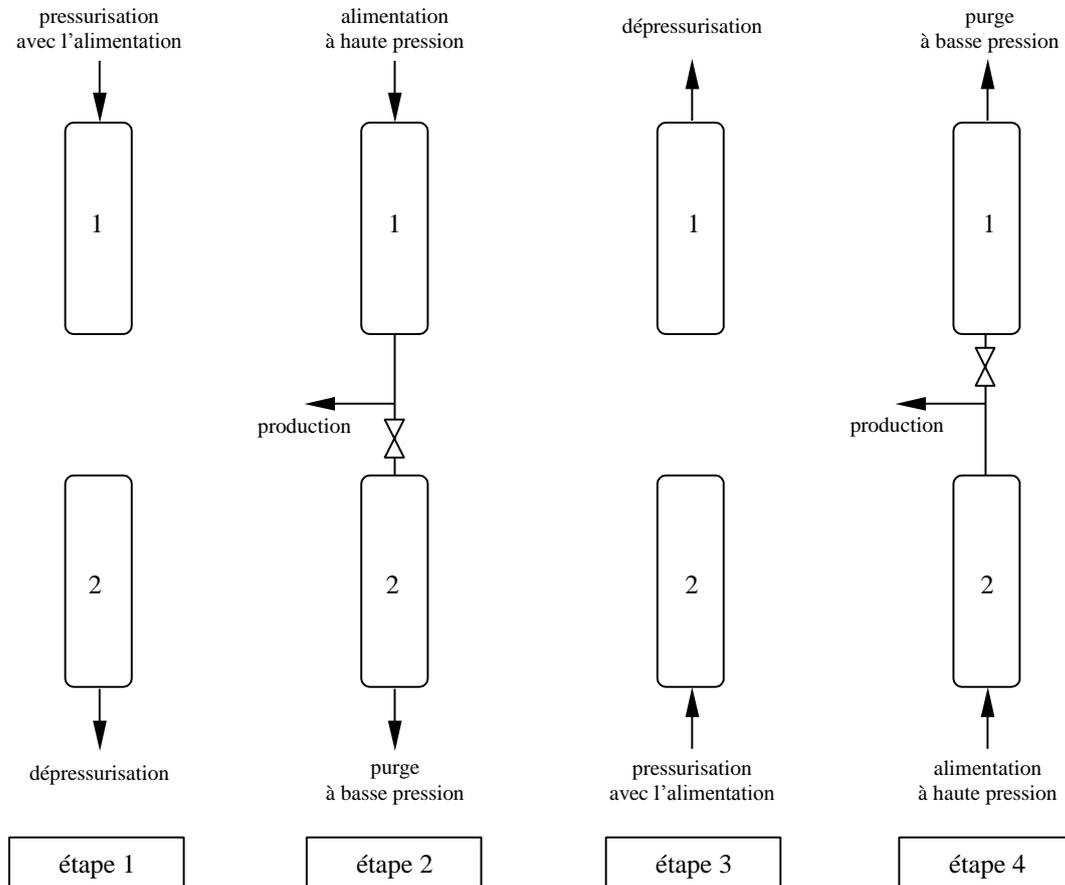


Figure 2.2. Cycle PSA de Skarstrom pour la purification de gaz

Depuis le brevet de Skarstrom, les procédés PSA ont connu de nombreuses évolutions et sont aujourd'hui les plus couramment utilisés pour les opérations de séparations de gaz, notamment pour la séparation des gaz de l'air ou la séparation de mélanges hydrogène/CO₂.

2.2 ADSORPTION MODULÉE EN TEMPÉRATURE (AMT OU TSA)

L'adsorption modulée en température est le procédé le plus ancien d'adsorption en cycle. Elle comporte deux phases principales : la phase d'adsorption et la phase de régénération qui correspond au chauffage de l'adsorbeur. Une phase dite de pré-refroidissement est couramment ajoutée après la phase de régénération. Durant celle-ci, l'adsorbeur est refroidi afin que sa température soit à nouveau proche de celle désirée pour l'adsorption.

La Figure 2.3 représente ces différentes phases dans le cas du traitement d'un effluent comportant un composé adsorbable (A) présent dans un gaz inerte (G). Cet exemple a été choisi car il illustre l'utilisation principale des procédés TSA : la purification de gaz comportant un composé non-adsorbable (air) pollué par un composé fortement adsorbable en faible concentration (vapeur de solvant, etc.).

Durant la phase d'adsorption, le gaz inerte (G) est récupéré avec une pureté élevée. La phase de régénération est opérée à contre-courant de la phase d'adsorption afin de garantir que l'entrée de l'adsorbent (qui est la sortie au cours de l'adsorption) est parfaitement régénérée, évitant ainsi toute pollution de l'effluent lors du passage à l'étape d'adsorption suivante. Pour le chauffage du lit, deux méthodes par chauffage direct (contact direct entre le fluide caloporteur et l'adsorbant) sont principalement utilisées. La première consiste à chauffer le lit par balayage d'un gaz chaud appelé gaz de purge (Figure 2.3). Le débit de gaz de purge doit être important afin de permettre un chauffage rapide de la colonne ce qui peut conduire à une dilution importante des composés désorbés. La deuxième méthode emploie de la vapeur d'eau surchauffée comme moyen de chauffage. Le débit de purge à mettre en œuvre est plus faible que pour la purge par gaz du fait de la plus grande capacité calorifique de la vapeur. Cependant, les produits désorbés ne doivent pas être miscibles avec l'eau sinon leur éventuelle récupération devient plus complexe et coûteuse. De même, l'adsorbent devra être séché avant la phase d'adsorption pour éviter une adsorption compétitive entre l'eau résiduaire et les produits à traiter, ce qui aurait pour conséquence de diminuer les performances de la phase d'adsorption. Il est également possible d'utiliser un mode de chauffage indirect. Dans ce cas, le fluide caloporteur n'est pas en contact avec l'adsorbant, l'échange de chaleur se faisant alors par l'intermédiaire d'un échangeur.

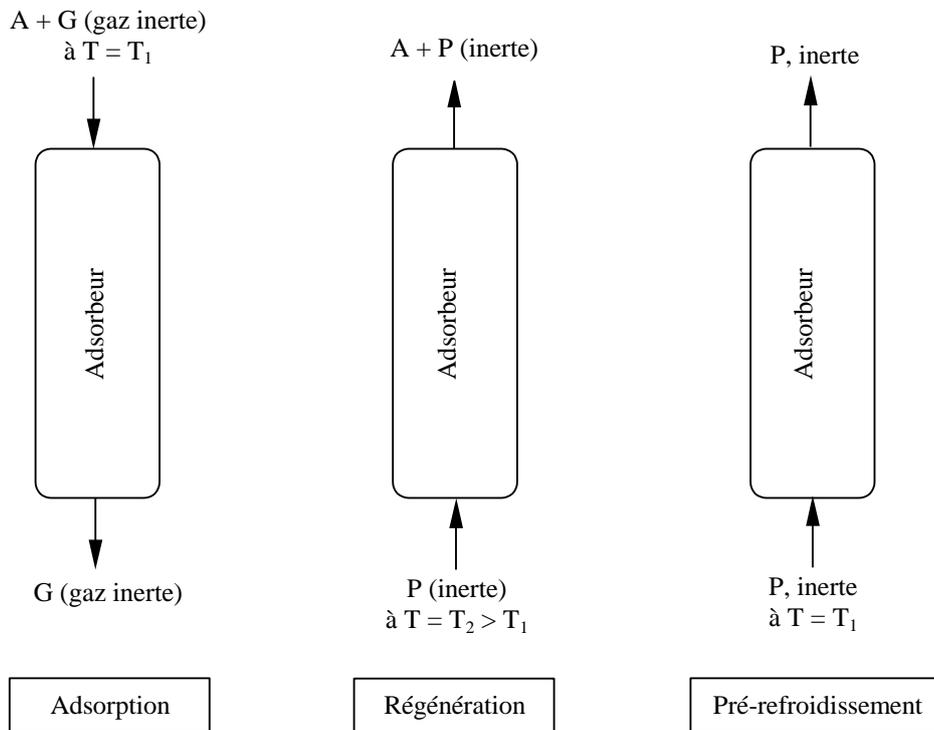


Figure 2.3. Les différentes phases du cycle TSA

Dans un système à deux lits, les temps d'adsorption et de désorption (régénération et pré-refroidissement) doivent être égaux ce qui réduit la flexibilité. Cette contrainte peut éventuellement réduire l'efficacité avec laquelle la capacité de l'adsorbant est utilisée et donc aboutir à des longueurs de lit inutilisées (LUB, Length of Unused Bed) importantes. Une utilisation plus efficace peut être obtenue en utilisant des procédés multi-lits. Par exemple, un troisième lit, appelé lit de garde, peut être intercalé entre celui en phase d'adsorption et celui en phase de régénération. Lorsque la concentration en sortie du lit en phase d'adsorption atteint pratiquement sa valeur en entrée, les lits sont permutés : le lit de garde devient l'adsorbent principal, celui-ci passant en phase de régénération. Le lit précédemment en phase

de régénération devient le lit de garde. En utilisant un tel système, le LUB est toujours contenu dans le lit de garde et l'adsorbent principal est toujours saturé à quasiment 100 % de sa capacité quand la régénération débute permettant ainsi une meilleure utilisation de l'énergie de désorption. Cependant, ce procédé peut ne pas être rentable du fait du coût supplémentaire engendré par le troisième lit.

3 PROBLEMATIQUES LIEES AU CAPTAGE DU CO₂

3.1 CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET OBJECTIFS

L'intérêt du captage et du stockage du CO₂ provient d'un double constat. La prédominance écrasante des combustibles fossiles dans le paysage énergétique mondial et la lenteur des évolutions industrielles vers des sources d'énergie de remplacement laissent prévoir à court terme un maintien des rejets de CO₂ à un niveau élevé. Dans ce contexte, l'émergence rapide de technologies de captage des rejets de CO₂ permet de gagner du temps. A plus long terme, le captage du CO₂ autorise la poursuite de l'exploitation des réserves mondiales de charbon, gaz et pétrole dont il serait de toute façon pénalisant de se priver.

Le captage de CO₂ représente la première étape des technologies à mettre en œuvre pour diminuer les émissions de CO₂ d'un émetteur (centrale thermique, cimenterie, etc.). Ce CO₂ capté doit être ensuite comprimé pour pouvoir être transporté puis stocké sur des sites appropriés : aquifères, champs pétrolifères, etc. De ce fait, en raison des technologies à mettre en œuvre et des coûts qui en résultent, seuls les gros émetteurs sont éligibles. Dans la suite de ces travaux, nous nous focaliserons sur les centrales thermiques qui représentent l'enjeu majeur.

Les centrales munies d'un système de captage du CO₂ nécessitent un supplément d'énergie dû à la perte d'efficacité globale des centrales et à l'énergie nécessaire pour la phase de captage. Ceci entraîne donc une augmentation de la quantité de CO₂ généré par unité de produit par rapport à la centrale de référence sans unité de captage du CO₂. On distingue alors le CO₂ rejeté, capté et évité (Figure 2.4).

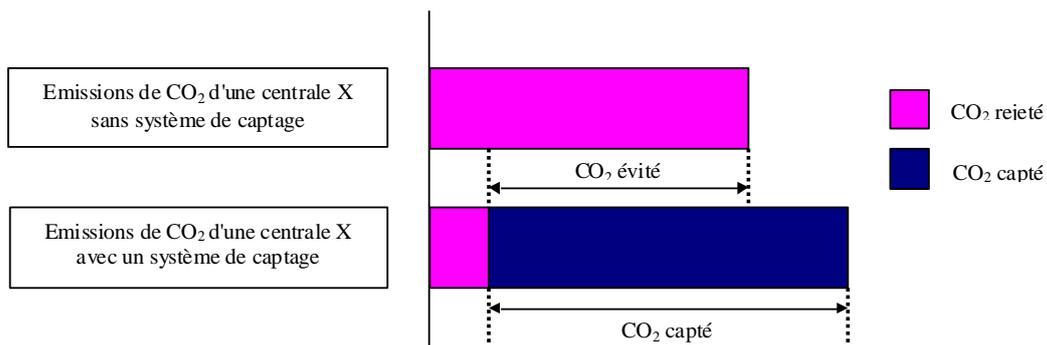


Figure 2.4. Schéma illustrant les différentes définitions du CO₂

On retient les cibles suivantes pour caractériser les performances d'un procédé de captage de CO₂ :

- La pureté du CO₂ avant l'étape de transport doit être au moins égale à 95% afin de limiter le surcoût lié à la compression d'autres gaz, l'azote notamment mais aussi pour limiter les risques de réaction au niveau du puits d'injection.
- Le taux de récupération doit être supérieur ou égal à 90%

- La consommation énergétique du procédé de captage doit être inférieure à 2 MJ/kg_{CO₂}
- La productivité (quantité de produit récupéré par unité de volume ou de masse et par heure) doit être également élevée afin de minimiser la taille de l'ensemble

3.2 LES DIFFÉRENTS SCHEMAS DE CAPTAGE

Il existe différents schémas de captage du CO₂ pour lesquels la connaissance des conditions imposées en entrée et sortie du dispositif (température, pression, composition) est déterminante dans le choix des technologies à mettre en œuvre. Les informations générales relatives à cette partie proviennent du rapport de l'IPCC (2005) et des articles de Jean-Baptiste et Ducroux (2003), Drage et al. (2006), et Simpson et Simon (2007).

3.2.1 Captage en post-combustion

Avec un schéma de captage en post-combustion, le CO₂ est capté après combustion du combustible fossile dans l'air, c'est-à-dire dans les fumées (Figure 2.5). Dans cette configuration les fumées sont proches de la pression atmosphérique et le CO₂ est fortement dilué. Sa concentration molaire varie ainsi de 4% dans le cas des centrales NGCC (Natural Gas Combined Cycle) à 14-15% pour les centrales fonctionnant au charbon pulvérisé ou PC (pulverized coal).

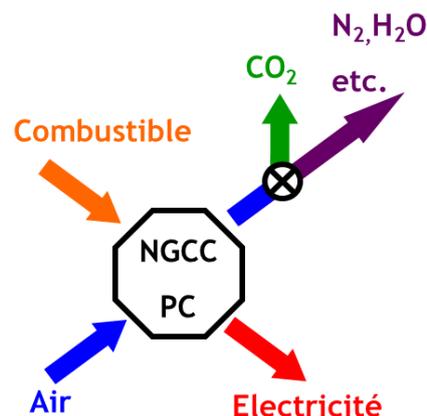


Figure 2.5. Schéma de principe du captage en post-combustion

Bien que coûteuse et consommatrice d'énergie (10% à 30% de pertes sur le rendement électrique d'une centrale selon Plouchart et al., 2004), cette solution possède l'avantage de s'adapter aux installations existantes. De ce fait, le captage en post-combustion est actuellement la principale voie pour réduire les émissions de CO₂.

3.2.2 Captage en pré-combustion

Afin de s'affranchir de la difficulté liée à la dilution du CO₂ dans l'azote, on va chercher à décarboner le combustible avant l'étape de combustion dans l'air. Pour ce faire, le combustible fossile (principalement du charbon ou de la biomasse dans ce cas) subit un reformage à la vapeur. On produit ainsi un gaz de synthèse contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ce gaz de synthèse subit ensuite une réaction de shift afin d'augmenter la teneur en hydrogène : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Une fois cette étape réalisée, on sépare le CO₂ de l'hydrogène avant d'envoyer ce dernier vers la chambre de combustion (Figure 2.6).

Par rapport à la précombustion, la séparation du CO₂ est beaucoup plus aisée puisqu'il est à teneur élevée (entre 35 et 40%) et à haute pression (supérieure à 20 bar).

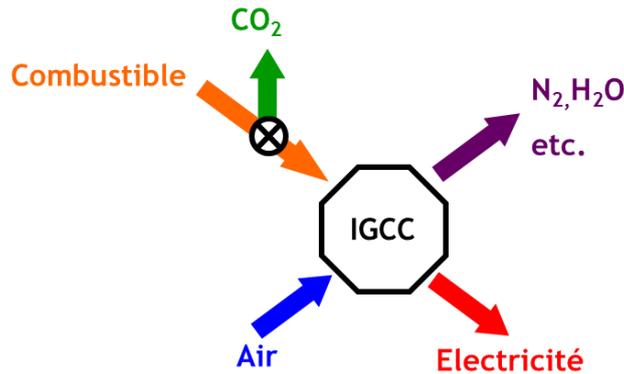


Figure 2.6. Schéma de principe du captage en précombustion

La précombustion, associée à des centrales à cycle combiné avec gazéification intégrée couramment nommé IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), est depuis peu utilisée dans le secteur de la production d'électricité à partir du charbon (sans la partie captage). Cette technique est adaptée pour de nouvelles unités.

3.2.3 Oxy-combustion

Cette technologie se base en fait sur un captage en post-combustion pour lequel on a préalablement enlevé l'azote pour faciliter la récupération du CO₂. L'idée est alors d'effectuer une combustion sous oxygène pur, celui-provenant de l'air dont on a retiré l'azote par un procédé de séparation. Avec une combustion sous oxygène pur, les fumées sont composées majoritairement d'eau et de CO₂, ce qui rend ainsi la séparation aisée puisqu'il suffit de condenser la vapeur d'eau (Figure 2.7).

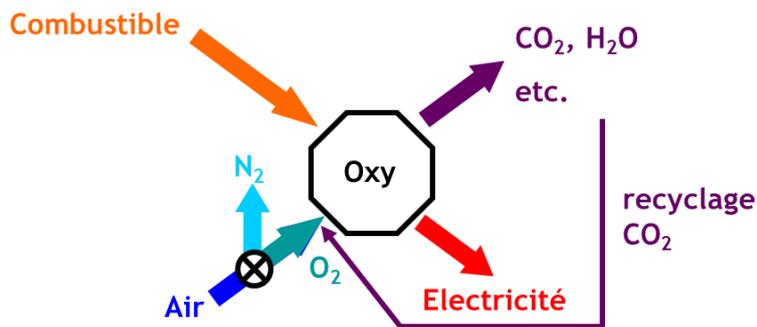


Figure 2.7. Schéma de principe du captage en oxy-combustion

Bien que séduisante cette technologie est pénalisée par le coût énergétique de la séparation de l'oxygène qui doit être pur à 95%-99% environ afin de limiter la présence d'azote dans les fumées. En effet, dans le cas contraire, une étape supplémentaire de séparation serait nécessaire pour satisfaire au critère de pureté du CO₂ (95% au minimum). A titre d'exemple, la consommation d'énergie résultant de cet apport en oxygène pur représenterait 15% de la production électrique annuelle d'une centrale à charbon de 500 MW_{el} fonctionnant 8000 heures par an. De plus, la combustion sous oxygène pur engendre des températures de combustion élevées obligeant à utiliser des brûleurs et des turbines spécifiques.

Pour éviter le coût de séparation de l'oxygène de l'air, une technologie prometteuse est envisagée : la combustion dite « chemical looping ». Elle consiste à séparer l'oxygène de l'air par oxydation d'un support métallique (poudre) et à apporter l'oxygène dans la combustion par circulation du support : un premier réacteur à lit fluidisé circulant permet l'échange air/oxyde métallique ; le métal oxydé est ensuite réduit (libère l'oxygène) par l'apport du carburant et de vapeur dans un deuxième réacteur à lit fluidisé circulant.

Par la suite, nous nous intéresserons uniquement au captage en post-combustion qui constitue l'un des enjeux majeurs à court terme du fait du large spectre d'application et notamment aux centrales thermiques existantes ou en cours de construction.

3.3 QUELS PROCÉDES POUR LE CAPTAGE DU CO₂ EN POST-COMBUSTION ?

L'absorption chimique utilisant la mono-éthanol-amine (MEA) comme solvant est à jour le procédé de référence pour le captage de CO₂ en post-combustion. La pureté du CO₂ obtenu est supérieure à 99% pour un taux de récupération dépassant les 90%. L'énergie nécessaire était évaluée aux alentours de 4,2-4,4 MJ/kg_{CO2} mais les derniers développements ont permis d'abaisser cette valeur dans une fourchette comprise entre 2,5 et 3,5 MJ/kg_{CO2} (Abu-Zahra et al., 2007, Le Moullec et Kanniche, 2011). La pénalité énergétique étant encore importante par rapport aux valeurs souhaitées, le développement de procédés alternatifs est donc toujours d'actualité. Il existe différentes alternatives aux procédés par absorption. On nommera notamment les procédés membranaires, cryogéniques et par adsorption. Par la suite, seuls ces derniers sont présentés.

Les procédés de séparation de gaz par adsorption peuvent représenter une alternative intéressante que ce soit les procédés modulés en température (TSA pour Temperature Swing Adsorption), les procédés modulés en pression (PSA pour Pressure Swing Adsorption ou VSA pour Vacuum Swing Adsorption) ou les procédés hybrides : PTSA, VTSA, VPSA. Malgré leur utilisation répandue dans d'autres applications de séparation (purification d'hydrogène, récupération des COV, etc.), ils ont été initialement jugés peu adaptés à la problématique du captage du CO₂ (IPCC, 2005). Néanmoins, différents groupes ont travaillé sur l'application de ce procédé au captage de CO₂ et on approche aujourd'hui de solutions pouvant être compétitives avec la solution MEA. Quelques travaux marquants sont résumés ci-après. Les consommations énergétiques sont données par défaut en en MJ de chaleur. Le cas échéant le symbole « el » est utilisé si la consommation est donnée en MJ électrique soit MJ_{el}.

- Ishibashi et al. (1996) ont présenté l'une des premières études sur le captage de CO₂ par adsorption. Ils ont utilisé un cycle PTSA et ont atteint des puretés de 99% avec un taux de récupération de 90%, l'adsorbant utilisé étant une zeolithe développée ad-hoc. Cependant, la pénalité énergétique était relativement importante, 2 MJ_{el}/kg_{CO2} soit environ 5 MJ/kg_{CO2} grevant ainsi la compétitivité du procédé.
- Suzuki et al. (1997) ont quant à eux proposé un cycle PSA à deux lits et deux étapes. Les performances atteintes sont relativement faibles avec une pureté de seulement 18% pour un taux de récupération de 90%. Les auteurs expliquent ces faibles performances par l'absence d'utilisation d'un recyclage du produit (CO₂) qui aurait permis d'enrichir sa pureté.
- Chue et al. (1995) ont comparé la zeolithe 13X et un charbon actif dans un procédé VPSA. Ils ont conclu à la supériorité de la 13X dans leurs conditions avec une pureté atteignant 99% et un taux de récupération entre 53 et 70% suivant les concentrations

en CO₂ dans l'alimentation. On notera néanmoins que les valeurs retenues par les auteurs sont assez élevées pour être représentatives du contenu en CO₂ de fumées de post-combustion : 16%-84% CO₂-N₂ et 26%-74% CO₂-N₂.

- Na et al. (2001) ont également utilisé un procédé VPSA fonctionnant avec trois lits et sept étapes dont une mettant en jeu un recyclage du produit. Leur taux de récupération était assez faible (34%) mais la pureté (99,8%) dépassait la valeur requise.
- Chou et Chen (2004) ont étudié l'influence du recyclage sur les performances d'un procédé VSA utilisant de la zeolithe 13X. Ils ont notamment montré qu'une configuration à deux lits sans recyclage ne peut atteindre les spécifications nécessaires en terme de pureté : entre 43 et 48% pour un taux de récupération compris entre 88 et 94%. Avec une configuration trois lits et un fort recyclage, ils ont obtenu une pureté de 63% avec une diminution du taux de récupération à 70%.
- S'ils obtiennent une pureté supérieure (70%), Park et al. (2002) restent pénalisés par un taux de récupération de seulement 30% avec leur procédé PSA. Pour améliorer ces résultats et atteindre une pureté de 99%, ces mêmes auteurs proposent l'utilisation de deux procédés PSA en série.
- L'équipe du CO₂CRC a effectué un travail approfondi sur l'application des procédés VSA au captage de CO₂ (Zhang et al., 2008, Li et al., 2008). A partir d'une zeolithe 13X et d'un procédé VSA à trois lits, ils ont obtenu des puretés s'échelonnant de 90 à 95% avec un taux de récupération compris entre 60 et 70%. Ils ont également étudié l'impact de la présence d'humidité dans le flux d'alimentation. L'eau s'adsorbant fortement sur la zeolithe 13X, il se produit une adsorption compétitive avec le CO₂ qui réduit fortement la capacité d'adsorption pour ce dernier.
- Reynolds et al. (2005 et 2006) ont quant à eux évalué un procédé PSA fonctionnant à haute température (i.e. pour des températures d'alimentation proches de 200 °C). L'adsorbant retenu est une hydrotalcite qui est moins sensible à la présence d'humidité qu'une zeolithe classique comme la 13X. Ils ont obtenu une pureté de 83% pour un taux de récupération de 17% avec un procédé à quatre lits et un fort recyclage du produit.
- La possibilité d'utiliser un procédé ESA (Electrical Swing Adsorption) a également été étudiée, notamment par Grande et Rodrigues (2008). Ces auteurs ont utilisé un charbon actif mis en forme de monolithe, permettant d'assurer une bonne conductivité thermique et électrique. Un fort taux de récupération est obtenu (89%) mais la pureté est de 16% seulement. Ils suggèrent l'utilisation d'un adsorbant alternatif au monolithe de carbone car sa capacité d'adsorption est trop faible pour conduire à des résultats satisfaisants.
- Tlili et al. (2009) ont travaillé sur l'emploi d'un procédé VTSA. Le chauffage est obtenu par le biais d'un cordon chauffant enroulé autour de la paroi extérieure de l'adsorbant. Ils ont atteint des puretés proches de 99%, le taux de récupération variant en fonction des températures de désorption et des débits de purge.

Comme le montre ce résumé bibliographique, différents travaux ont été entrepris sur les procédés par adsorption et ont montré que cette voie pouvait être prometteuse, même si des efforts de R&D supplémentaires sont nécessaires aujourd'hui pour aboutir à une solution compétitive avec le procédé MEA. C'est dans cette optique que nous avons travaillé sur ce sujet depuis 2004.

4 EVALUATION D'UN PROCÉDE TSA INDIRECT

4.1 DESCRIPTION DU PROCÉDÉ TSA INDIRECT

Notre laboratoire a développé un procédé TSA original permettant de minimiser deux désavantages principaux des procédés TSA à savoir leur faible productivité et la dilution du désorbat du fait de l'utilisation d'un gaz de purge chauffé pour régénérer l'adsorbeur (Bonjour et al., 2002, Clausse et al., 2003). L'originalité du procédé provient de l'utilisation d'un échangeur interne qui permet de chauffer et de refroidir indirectement l'adsorbant durant les phases de régénération et d'adsorption. Le chauffage est obtenu par condensation de vapeur d'eau ce qui garantit un chauffage homogène et rapide de l'adsorbeur. Un débit de purge minimale (typiquement entre 1/100 ou 1/200 du débit d'alimentation) peut être utilisé pour favoriser la désorption sans que la pureté du produit en sortie en soit trop pénalisée. Le refroidissement par circulation durant la phase d'adsorption permet quant à lui d'évacuer la chaleur d'adsorption et donc de préserver la capacité d'adsorption du lit à des valeurs proches de celles qui seraient obtenues dans le cas d'une adsorption isotherme. Les différentes étapes du cycle TSA indirect sont présentées sur la Figure 2.8.

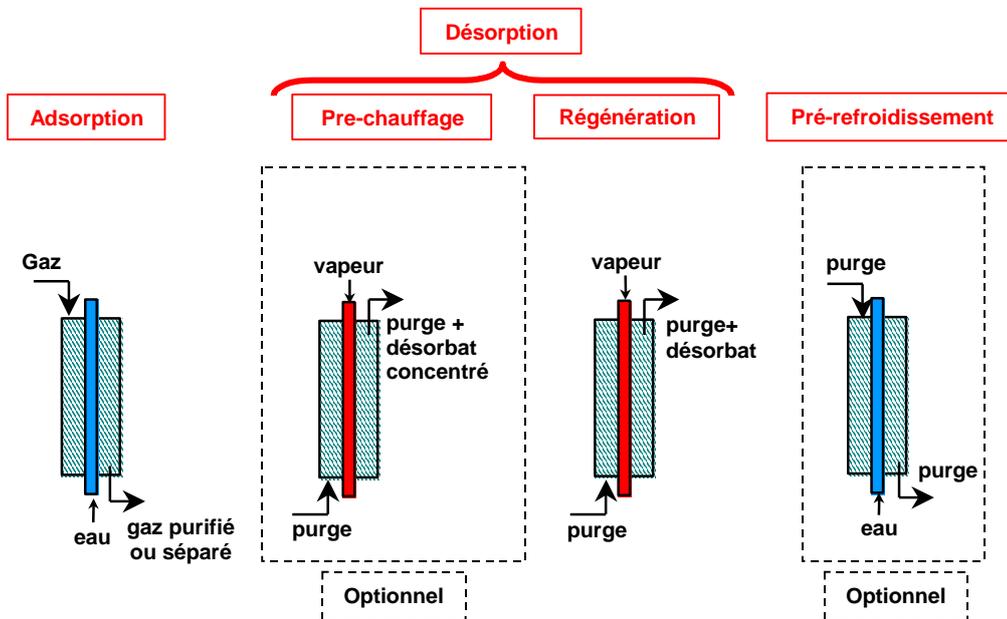


Figure 2.8. Les différentes phases du procédé TSA indirect

l'adsorption

Durant cette phase la colonne est alimentée par le flux gazeux que l'on souhaite purifier ou séparer. En sortie, le gaz purifié ou le composé le moins adsorbé (pour les opérations de séparation) est récupéré. De l'eau est en circulation dans l'échangeur. Elle permet un refroidissement de la colonne et donc de limiter l'augmentation de la température due à l'adsorption des composés.

le préchauffage

Durant cette étape, de la vapeur circule dans l'échangeur afin de chauffer la colonne. Une purge est mise en circulation à contre sens par rapport à l'alimentation durant la phase d'adsorption. Le débit de purge est faible par rapport aux procédés TSA à régénération par gaz chaud car sa fonction est uniquement d'assurer un débit minimum et non de chauffer la

colonne. Ce faible débit permet d'obtenir une sortie fortement concentrée en composés désorbés. Ce fonctionnement à débit réduit est optionnel.

la régénération

Cette étape est généralement déclenchée lorsque le débit en sortie de la phase de préchauffage devient faible. Le débit de purge est alors augmenté afin de faciliter la fin de la désorption. Le chauffage est quant à lui maintenu. En sortie, on obtient un flux moins concentré en composés désorbés que pour la phase de préchauffage du fait de l'augmentation du débit de purge et de la moindre quantité de produits désorbés. Cette étape et celle de préchauffage sont regroupées sous le terme désorption.

le prérefroidissement

Une fois la désorption terminée, l'eau est mise en circulation dans l'échangeur afin de refroidir le lit. Comme pour les TSA classiques, une purge circule dans le lit, mais avec un débit plus faible, sa fonction étant alors d'éviter la mise en dépression du lit du fait du refroidissement, et non de refroidir le lit. Cette phase peut être optionnelle et un critère d'omission a été établi (Clausse et al., 2004).

4.2 ETUDE EXPÉRIMENTALE

4.2.1 Installation

La Figure 2.9 présente un schéma simplifié de l'installation expérimentale.

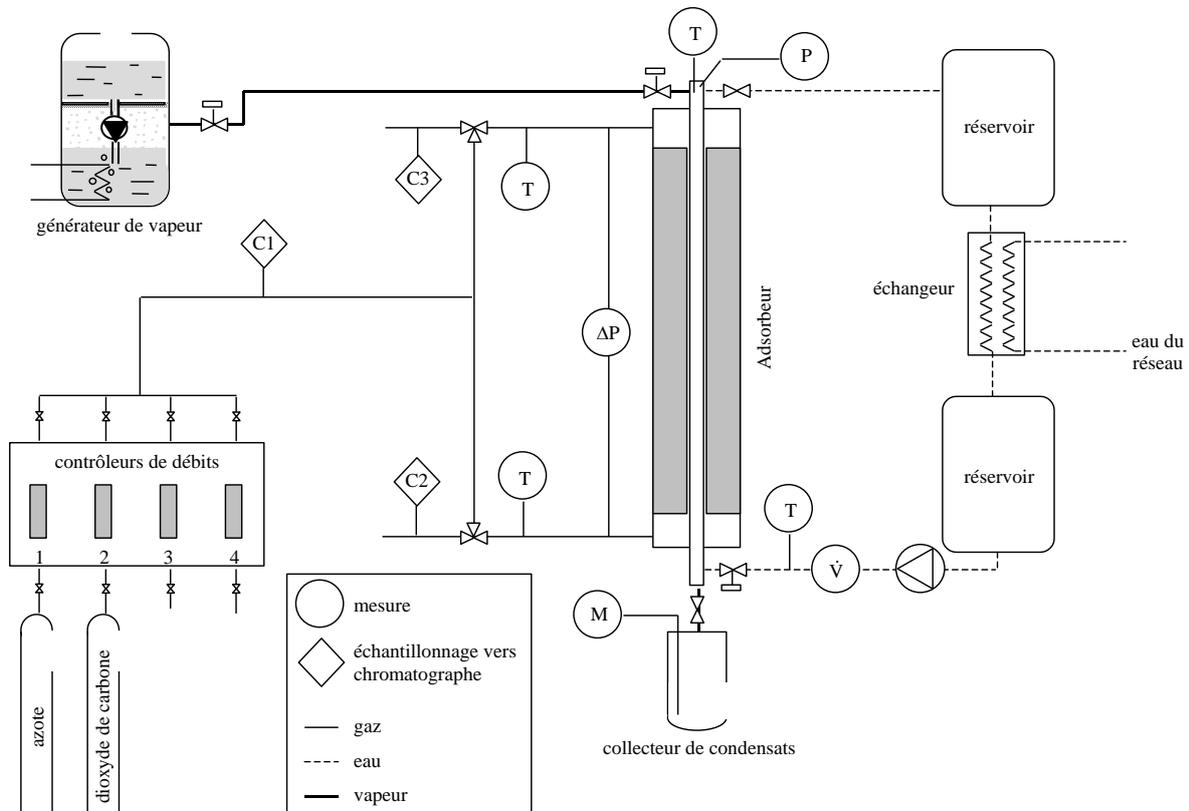


Figure 2.9. Installation expérimentale du procédé de TSA indirect

Un générateur de vapeur permet de fournir la vapeur d'eau nécessaire à l'étape de régénération. La vapeur d'eau condensée est recueillie dans un collecteur de condensats

permettant la mesure de la masse condensée et donc de la consommation énergétique par déduction. Un circuit d'eau équipé d'un échangeur avec le réseau d'eau de ville permet quant à lui le refroidissement de l'adsorbeur. Des contrôleurs de débit permettent de préparer l'alimentation avec la composition désirée. L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie TCD, différents points d'échantillonnage étant répartis sur le circuit gaz.

L'adsorbeur est une colonne de 1 m de hauteur (Figure 2.10). Cette colonne est constituée de deux tubes concentriques en acier. Le diamètre interne du tube externe est de 72 mm et le diamètre externe du tube interne est de 19 mm. La surface externe du tube externe est recouverte d'isolant afin de limiter les déperditions thermiques lors des phases de chauffage. Le tube interne est équipé de 12 ailettes en acier réparties selon la géométrie visible sur le schéma en coupe de la Figure 2.11.

A l'intérieur du tube interne, de l'eau ou de la vapeur d'eau peuvent être mises en circulation selon les besoins (chauffage ou refroidissement). Le volume disponible pour l'adsorbant est d'environ 3,65 dm³

La colonne est équipée de thermocouples répartis axialement sur les emplacements P1 à P5. Sur chacun de ces plans, les thermocouples sont également répartis radialement en différentes positions notées de A à E. Sur les plans 2 et 4, seules les positions C et D sont équipées. De plus, différents thermocouples sont placés le long du tube interne et en différents emplacements au centre et au bord sur des ailettes.

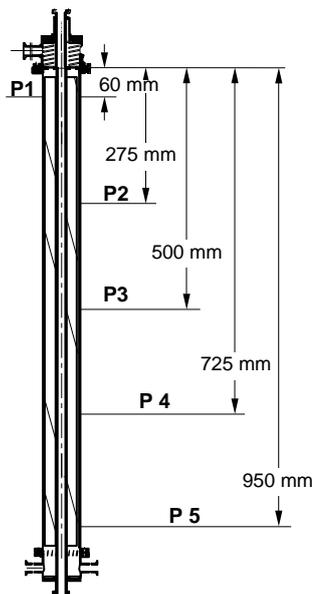


Figure 2.10. Schéma de l'adsorbeur avec emplacement des thermocouples

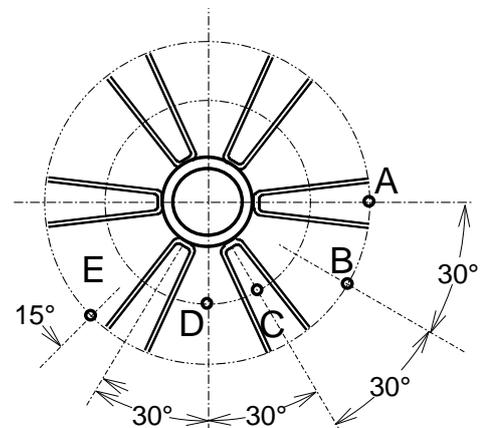


Figure 2.11. Vue en coupe du plan P3 de la colonne avec emplacement des thermocouples

4.2.2 Sélection des adsorbants

Les zeolithes 13X et 5A sont les adsorbants commerciaux le plus souvent utilisés dans l'évaluation de solutions de captage de CO₂ par adsorption. Nous les avons donc retenus a priori. Les lots nous ont été fournis par la société AXENS. Les grains se présentent sous la forme de billes blanches de diamètre moyen égal à 2 mm. La masse volumique est de 0,63 kg.dm⁻³ pour la 13X (soit une masse chargée de 2,31 kg dans l'adsorbeur) et de 0,73 kg.dm⁻³ pour la 5A (soit une masse chargée de 2,66 kg dans l'adsorbeur).

Les données d'équilibre d'adsorption ont été recherchées dans la littérature. Les fumées sont constituées d'azote, de CO₂, d'oxygène, d'eau et d'autres impuretés comme des SO_x ou des NO_x (Tableau 2.1). Ces impuretés et plus particulièrement la vapeur d'eau (Li et al., 2008, Wang et LeVan, 2010) ont des effets négatifs sur la capacité d'adsorption des zéolithes. On supposera donc que ces composés ont été traités avant l'arrivée des fumées dans l'unité de récupération du CO₂ : mise en place de procédés DeNO_x et DeSO_x, condensation de l'eau, séchage des fumées etc. Il est à noter que ces opérations existent aussi pour un procédé MEA, les amines étant également empoisonnées par les impuretés et le CO₂ produit devant être déshumidifié. Pour les deux zéolithes, l'azote a une affinité plus forte que l'oxygène (Mathias et al., 1996 et Park et al., 2006) si bien que, suite à ces différentes hypothèses, les fumées peuvent être correctement modélisées par un mélange azote/CO₂.

Tableau 2.1 : Exemples de compositions d'effluents gazeux (Tondeur, 2004)

Composition (% _{vol.})	ChP DES	Ch LFC	FL DES	LFP	NGCC
CO ₂	13,1	14,3	11,8	13,3	3,7
N ₂ + Ar	75	74,5	74,7	72,4	75,5
O ₂	4,5	3,2	3,1	3,6	12,7
H ₂ O	7,5	8,0	10,3	10,5	8,1
SO _x	0,016	0,018	0,014	0,016	traces
NO _x	0,032	0,014	0,014	0,017	0,0018

ChP : Charbon Pulvérisé ; DES : présence d'une unité de désulfuration ; LFC : Chaudière à Lit Fluidisé Circulant ; FL : Fuel Lourd ; LFP : Lit Fluidisé sous Pression ; NGCC : Gaz Naturel, Cycle Combiné ;

Zeolithe 13X

Les données d'équilibre d'adsorption pour le CO₂ et le N₂ sur la zeolithe 13X sont issues des travaux de Cavenati et al. (2004). Les données pour le CO₂ sont reportées sur la Figure 2.12 et celles pour l'azote sur la Figure 2.13. A partir de ces données et en supposant l'absence d'adsorption compétitive, on peut déduire que l'affinité de la zeolithe 13X pour le CO₂ est bien supérieure à celle pour l'azote ce qui permet d'espérer une sélectivité finale élevée. Ainsi, pour un mélange 90% N₂-10% CO₂ à pression atmosphérique et 25 °C, on obtient une quantité adsorbée à l'équilibre de 0,26 mol/kg_{ads} pour l'azote et de 2,7 mol/kg_{ads} pour le CO₂.

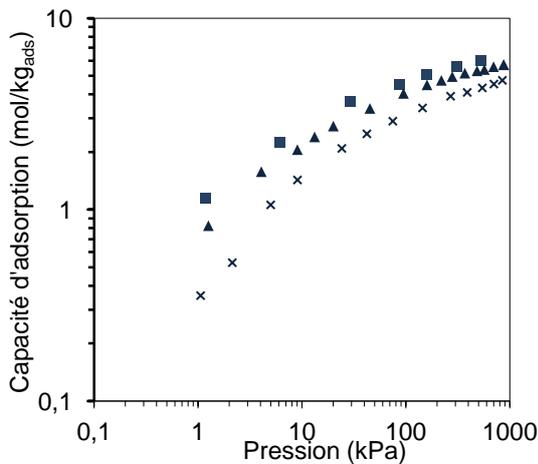


Figure 2.12. Isothermes d'adsorption du CO₂ sur la zeolithe 13X (Cavenati et al., 2004) : ■ 25°C, ▲ 35°C, × 50°C

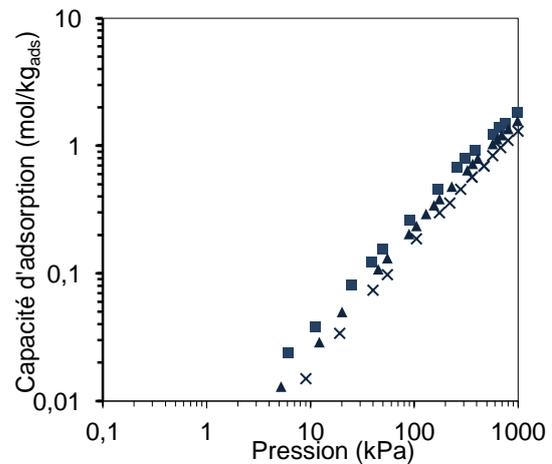


Figure 2.13. Isothermes d'adsorption du N₂ sur la zeolithe 13X (Cavenati et al., 2004) : ■ 25°C, ▲ 35°C, × 50°C

Zeolithe 5A

Les données expérimentales d'équilibre d'adsorption sont celles de Wang et LeVan (2009) pour le CO₂ (Figure 2.14) et celles de Vereist et Baron (1985) pour l'azote (Figure 2.15).

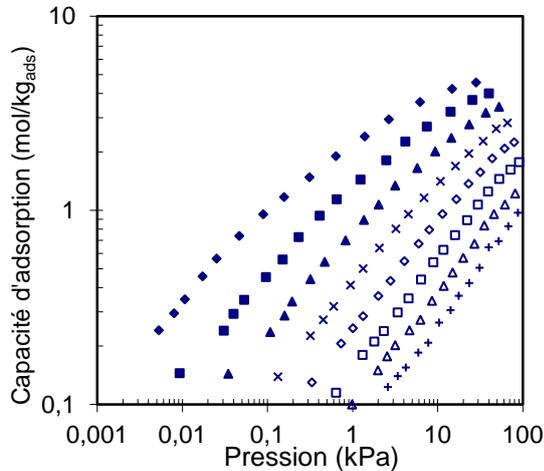


Figure 2.14. Isothermes d'adsorption du CO₂ sur la zéolithe 5A (Wang et LeVan, 2009) : ◆ 0°C, ■ 25°C, ▲ 50°C, × 75°C, ◇ 100°C, □ 125°C, △ 150°C, + 175 °C

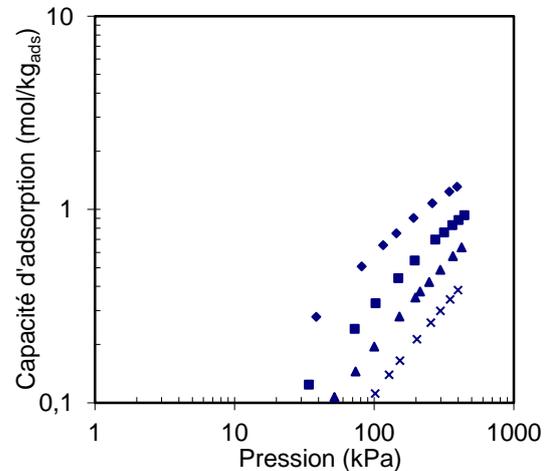


Figure 2.15. Isothermes d'adsorption du N₂ sur la zéolithe 5A (Vereist et Baron, 1985) : ◆ 0°C, ■ 25°C, ▲ 47°C, × 75°C

De ces données expérimentales, on peut conclure que comme dans le cas de la zeolithe 13X, l'affinité de la zeolithe 5A avec le CO₂ est largement supérieure à celle avec l'azote. Ainsi, en supposant l'absence d'adsorption compétitive entre ces deux adsorbats, les quantités adsorbées sont de 0,25 mol/kg_{ads} et 2,5 mol/kg_{ads} respectivement, pour un mélange constitué de 90% d'azote et de 10% de CO₂ à pression atmosphérique et pour une température de 25 °C.

Pour ces mêmes conditions opératoires, on peut chercher à estimer quelle pureté maximale il est possible d'atteindre lors de la régénération complète d'un lit totalement saturé. Ainsi pour la 13X on obtient une masse adsorbée de 0,6 mol pour l'azote et de 6,24 mol pour le CO₂. Sachant que le volume interne de la colonne est de 3,65 dm³, on en déduit les quantités de gaz présentes dans la phase interstitielle. Pour une porosité de lit estimée à 0,38, on obtient une quantité d'azote de 0,050 mol et une quantité de CO₂ de 0,0056 mol. Au final on aboutit donc une pureté en CO₂ maximale de 90,6% en l'absence d'adsorption compétitive, et de 99% si le CO₂ désorbe totalement l'azote adsorbé (adsorption compétitive). Pour la zeolithe 5A, les quantités adsorbées sont respectivement de 0,67 mol et de 6,65 mol pour l'azote et le CO₂. Soit des puretés maximales de 90,3% et de 99% proches des valeurs obtenues pour la 13X.

Ces calculs simples confirment que les procédés d'adsorption peuvent présenter un intérêt pour le captage de CO₂. Cependant, il convient de limiter l'utilisation de purge durant les étapes de désorption qui entraînerait une dilution du produit.

4.2.3 Résultats en opération unitaire

Les courbes de perçage pour un débit total de 20 Ndm³.min⁻¹ à pression atmosphérique et une composition 90% N₂ – 10% CO₂ sont reportées sur la Figure 2.16. L'eau de refroidissement est à une température de 13°C environ (eau du réseau). On peut constater que le temps de perçage à 50% est plus long dans le cas de la 5A que de la 13X (+ 13 min). Cela se traduit

bien entendu par une masse adsorbée en CO₂ plus grande : 396 g pour la 5A et 349 g pour la 13X. Les bonnes performances de la 5A, ne proviennent pas de sa capacité d'adsorption qui est légèrement inférieure à celle de la 13X (cf. paragraphe 3.1.2) mais de sa masse volumique plus importante (730 kg/m³ à comparer avec 630 kg/m³).

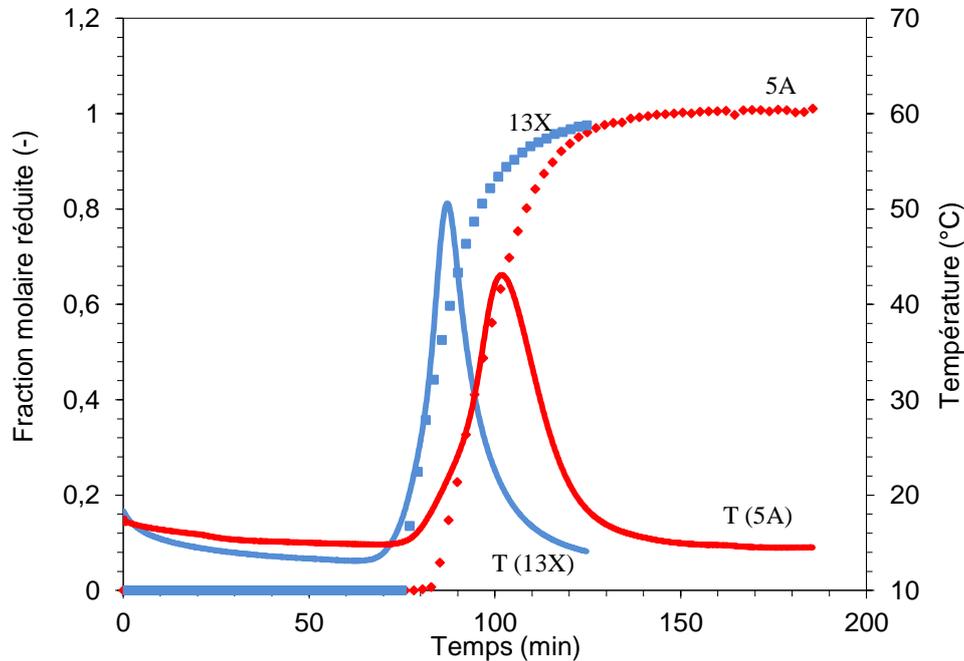


Figure 2.16. Courbes de perçage d'un mélange 90% N₂ – 10% CO₂ sur des zéolithes 13X et 5A pour un débit total de 20 Ndm⁻³.min⁻¹

On peut également constater sur la Figure 2.16 que les fronts de masse et de chaleur percent en même temps (fronts combinés) et que le pic est légèrement plus élevé dans le cas de la 13X. Ce constat confirme les résultats trouvés dans la littérature pour les valeurs de chaleur d'adsorption. Pour la 13X, les valeurs sont comprises entre 35 et 45 kJ.mol⁻¹ (Siperstein et al., 2001) tandis que pour la 5A elles sont comprises entre 20 kJ.mol⁻¹ (Pakseresht et al., 2002) et 35 kJ.mol⁻¹ (Cavenati et al., 2004). Ces premières expériences de perçage nous ont permis de privilégier a priori la zéolithe 5A par rapport à la 13X, même si ces résultats demandent à être confirmés par des expériences de désorption et en cycle.

Pour étudier la régénération nous avons choisis les protocoles opératoires décrits dans le Tableau 2.2, le lit étant initialement saturé avec un mélange 90% N₂ – 10% CO₂ à une température de 13 °C et à la pression atmosphérique.

Tableau 2.2. Protocoles de régénération

	13X(a)	5A(1a)	5A(2a)	5A(3a)
Débit de la purge d'azote (Ndm ³ /min)				
- préchauffage	0	0	*	*
- régénération	2	2	1	0,2

*pas de préchauffage la désorption démarre directement par l'étape de régénération avec purge à l'azote.

Dans tous les cas, la température de la vapeur d'eau utilisée pour le chauffage est égale à 150 °C. Dans le cas où il y a une étape de préchauffage, celle-ci se poursuit tant que le débit

en sortie est supérieur à 1,2 Ndm³.min⁻¹. Comme aucune purge n'est utilisée durant cette phase, le débit est uniquement généré par la désorption et l'expansion thermique des gaz.

Les évolutions des températures et des fractions molaires moyennes cumulées de CO₂ sont reportées sur la Figure 2.17. L'évolution des températures est relativement similaire quel que soit le protocole de désorption choisi. Seul un changement de pente léger lors de l'admission de la purge de régénération pour les expériences 13X(a) et 5A(1a) apparaît, mais l'écart reste minime. Le gaz de purge a donc un impact limité sur la montée en température de la colonne

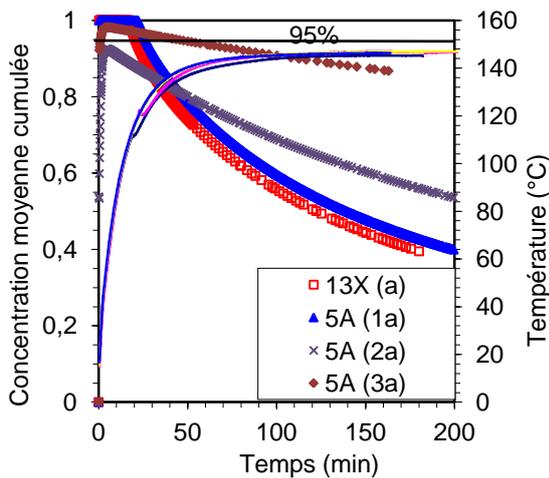


Figure 2.17. Evolution de la fraction molaire moyenne cumulée du CO₂ et de la température à mi-hauteur de colonne pour différents protocoles de régénération

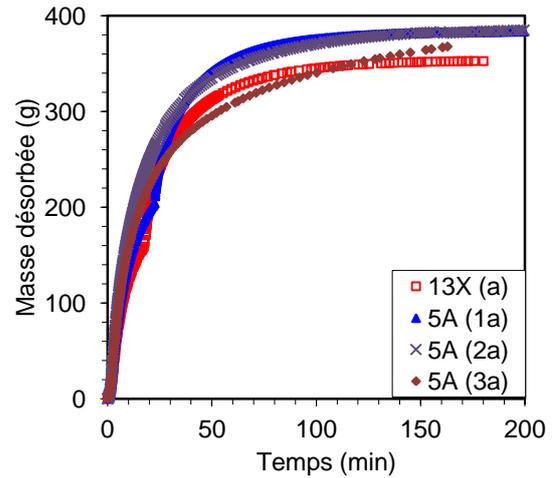


Figure 2.18. Evolution de la masse de CO₂ désorbée cumulée en fonction du temps pour les quatre protocoles opératoires

Pour les expériences 5A(1a) et 13X(a) la pureté du CO₂ se maintient à un niveau élevé proche de 99% durant la phase de préchauffage. Ce résultat est dû à l'absence de purge, seul l'azote interstitiel présent au début de l'étape de désorption explique la légère dilution du CO₂. Ces valeurs élevées confirment également que peu d'azote est présent dans la phase adsorbée car alors la pureté du CO₂ serait plus proche de 90% comme l'ont montré les calculs théoriques effectués au paragraphe 4.1.2. L'admission d'une purge lors du passage à la phase de régénération résulte en une dilution du CO₂, la pureté moyenne restant néanmoins supérieure à 95% pendant une durée de 23 min pour la 13X et 29 min pour la 5A. Pour compléter les informations obtenues sur la pureté il est également nécessaire d'avoir des informations sur les quantités désorbées.

La Figure 2.18 représente l'évolution de la masse de CO₂ désorbée en fonction du temps pour les quatre protocoles. Les durées nécessaires pour désorber 50% de la masse totale sont du même ordre de grandeur pour le cas 13X(a) et le cas 5A(1a), avec une valeur d'environ 18 min. Par contre, on note bien entendu que la masse totale est plus importante pour la 5A que la 13X ce qui confirme les résultats obtenus en perçage. L'intérêt de la 5A par rapport à la 13X étant confirmé, deux autres protocoles opératoires, 5A(2a) et (3a), ont été testés sur ce solide uniquement.

L'emploi d'une forte purge 5A(2a) conduit à une forte diminution de la pureté, la cible des 95% n'étant pas atteinte comme on peut le voir sur la Figure 2.17. Par contre, le gain en terme de masse désorbée est sensible (Figure 2.18), la durée nécessaire pour récupérer 50% du CO₂ diminuant à 12,1 min au lieu des 18 min pour les protocoles précédents.

L'emploi d'une purge réduite 5A(3a) semble aboutir à un bon compromis entre pureté et masse désorbée puisqu'on parvient à recueillir plus de 320 g à une pureté de 95% contre seulement 280 g pour les protocoles 5A(1a) et 13X(1a).

4.2.4 Résultats en cycle

Les résultats en opérations unitaires étant connus, il convient de vérifier les tendances dégagées par des expériences en cycle afin notamment d'estimer les performances qui seront atteintes à l'état cyclique permanent. Les conditions opératoires retenues sont présentées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Conditions opératoires pour les expériences en cycle

Conditions opératoires	13X(b)	5A(1b)	5A(2b)	5A(3b)
Adsorption				
Débit total (Ndm ³ /min)	20	20	20	20
Fraction molaire de CO ₂ en entrée, C ₀ (%)	10	10	10	10
Température de refroidissement (°C)	12 - 15	12 - 15	12 - 15	12 - 15
Critère de fin	0,5 C ₀	Même durée que pour 13X	0,5 C ₀	1 ^{ère} augmentation
Désorption				
Débit de purge (Ndm ³ /min)				
Préchauffage	0	0	0	*
Régénération	**	**	**	0,2
Température de chauffage (°C)	150	150	150	150
Durée de la phase (min)	16	16	22	15

* pas de préchauffage, la désorption débute directement par l'étape de régénération

** pas de régénération, la désorption s'arrête après le préchauffage

Le cycle se décompose en deux étapes : une étape d'adsorption et une de désorption qui elle-même peut être découpée en deux étapes de préchauffage et régénération. Comme l'objectif n'est pas de capter 100% du CO₂ ni de purifier l'azote, nous avons pris le parti de terminer la phase d'adsorption lorsque le perçage est déjà conséquent (50% de la concentration d'alimentation en sortie ou première augmentation de la concentration en CO₂ en sortie). Ce choix permet d'obtenir une saturation quasi-complète du lit et donc une meilleure efficacité énergétique lors de la désorption.

La Figure 2.19 présente les résultats expérimentaux pour les conditions opératoires 5A(2b). Lorsque l'état cyclique permanent est atteint, on constate que le CO₂ perce durant toute la phase d'adsorption.

En effet, l'adsorption débutant avec un adsorbent chaud (120 °C après la désorption), la capacité d'adsorption n'est pas suffisante pour adsorber totalement le CO₂ présent dans le gaz d'alimentation. La température diminuant grâce au refroidissement, la capacité d'adsorption augmente si bien que la fraction molaire de CO₂ dans la phase gaz diminue sans pour autant atteindre une valeur proche de zéro du fait de l'étalement du front de transfert de masse. Comme dit précédemment, ce perçage continu du CO₂ n'est pas néfaste aux performances du procédé si le taux de récupération reste au final supérieur à 90%.

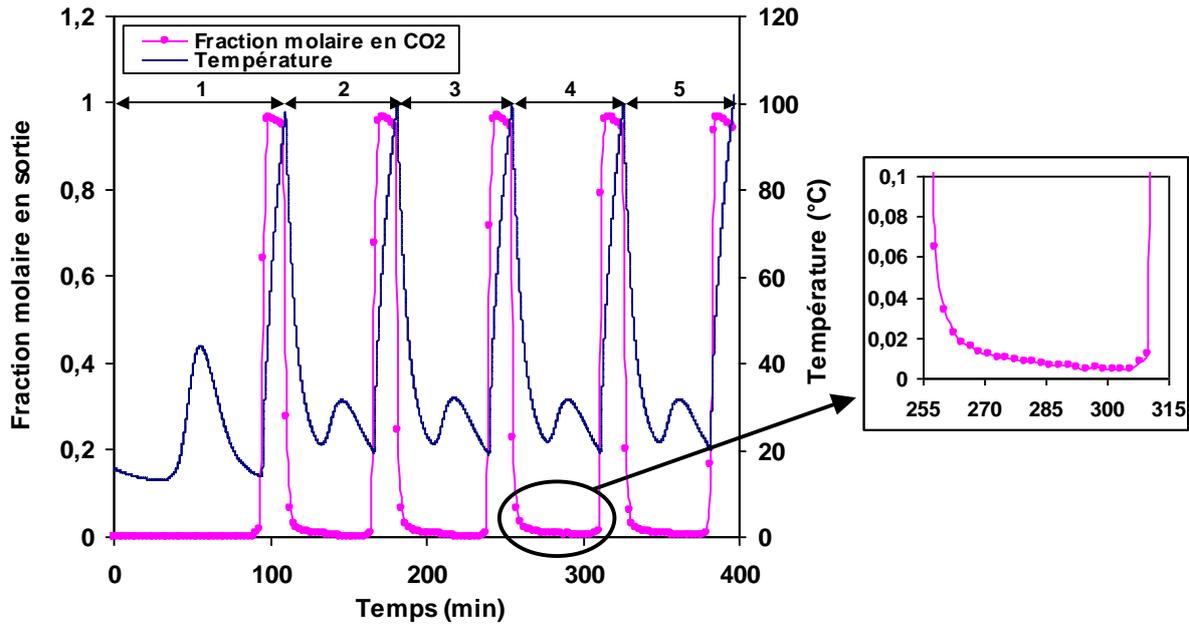


Figure 2.19. Evolution de la concentration de CO₂ en sortie et de la température à mi-hauteur de colonne en fonction du temps pour les conditions opératoires 5A(2b)

Les performances pour les quatre protocoles suivant les critères définis au paragraphe 3.1 sont présentées sur la Figure 2.20. Ils confirment les moins bonnes performances obtenues par la 13X par rapport à la 5A.

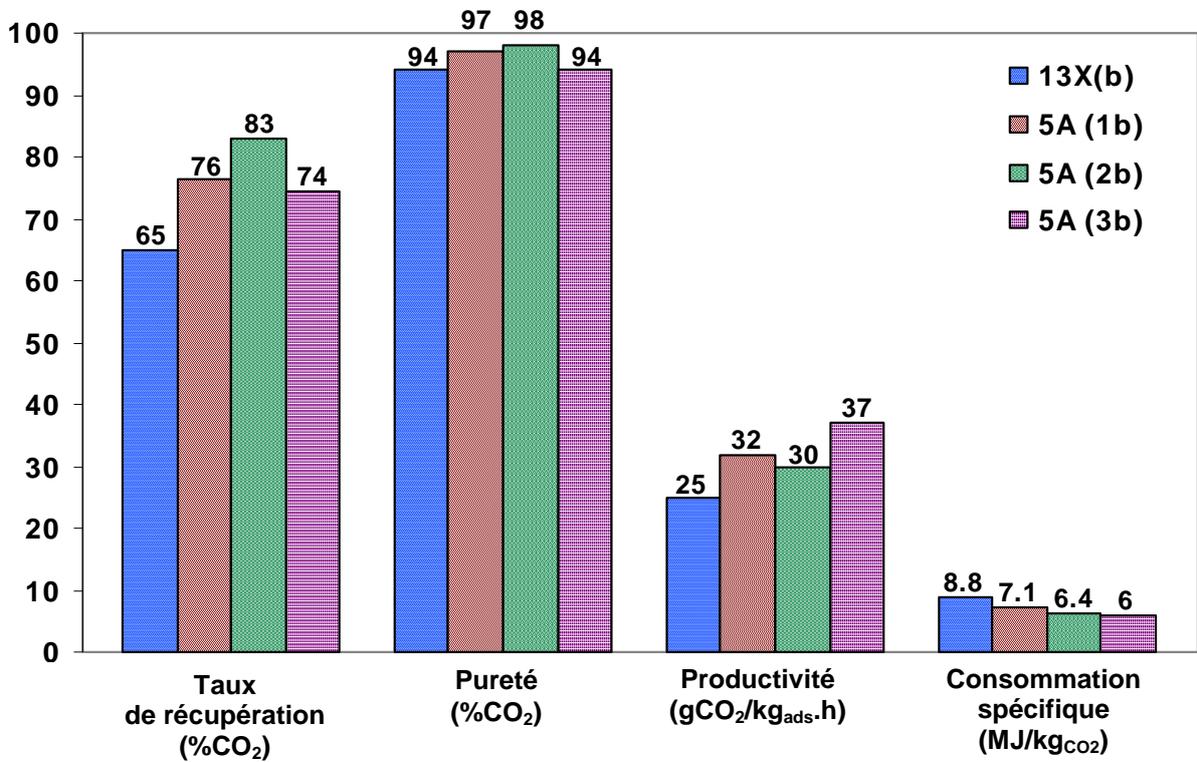


Figure 2.20. Performances en cycle pour différentes conditions opératoires

L'utilisation d'une purge permet un gain en termes de productivité et de consommation énergétique au prix d'une diminution du taux de récupération et de la pureté. Si pour la pureté, l'objectif des 95% est approché ou dépassé quelles que soient les configurations, les taux de récupération restent inférieurs à la cible des 90%, ce qui signifie que les quantités de CO₂ « perdues » lors de la phase d'adsorption du fait du perçage, sont trop grandes vis-à-vis des objectifs fixés. Les consommations énergétiques sont élevées de 6 à quasiment 9 MJ/kg_{CO2} mais ces valeurs sont à modérer, car obtenues sur un pilote de laboratoire dont les pertes vers l'ambiance représentent environ 35% de la consommation totale. Au contraire, un adsorbant industriel aura un comportement proche de l'adiabaticité.

4.3 ETUDE NUMERIQUE

4.3.1 Présentation du modèle

Le modèle mathématique est basé sur les hypothèses suivantes :

- les gaz sont supposés parfaits
- le transfert de matière gaz-adsorbant peut être décrit avec une équation de type LDF
- en première approche, les effets radiaux et angulaires (température, vitesse, concentration) sont négligés (modèle monodimensionnel)
- les pertes thermiques vers l'ambiance sont négligées (isolation thermique de la colonne garantissant un transfert de chaleur avec l'extérieur faible par rapport au transfert à travers l'échangeur)
- la température de fluide caloporteur (eau ou vapeur) est considérée comme homogène et constante
- en première approche, l'équilibre thermique local entre l'adsorbant et le gaz est supposé vérifié

Les équations régissant le problème sont les équations de continuité, de quantité de mouvement et de la chaleur. Ces équations décrivent le comportement de l'adsorbant pour les phases d'adsorption et de désorption. Le bilan masse pour le composant *i* s'écrit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial u C_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_{ads} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (2.1)$$

où C_i est la concentration en phase gazeuse du gaz *i* (mol/m³), D_{ax} le coefficient de dispersion axiale (m²/s), ε_{lit} la porosité du lit, ρ_{ads} masse volumique de l'adsorbant (kg/m³), n_i la concentration de composant *i* en phase adsorbée par kilogramme d'adsorbant (mol/kg_{ads}) et u la vitesse interstitielle de l'écoulement (m/s). La vitesse interstitielle est égale à la vitesse débitante (\bar{u}) divisée par la porosité du lit ε_{lit} . Dans le cas de l'azote (composé inerte),

l'équation s'écrit sans le terme source $\frac{\partial n_i}{\partial t}$.

Pour décrire la conservation de la quantité de mouvement, on retient l'équation de Darcy :

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2 d_p^2} \quad (2.2)$$

où P est la pression (Pa), μ la viscosité (Pa.s), d_p le diamètre des billes d'adsorbant (m).

L'équation de conservation de l'énergie se met sous la forme suivante:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\eta_{\text{fin}} h \Sigma (T_{\text{mur}} - T) - \varepsilon \sum_i \bar{c}_{p,i} \frac{\partial u_{C_i T}}{\partial z}}{(1 - \varepsilon) \rho_{\text{ads}} (c_{p,\text{ads}} + c_{p,\text{liq},\text{CO}_2} \cdot n_{\text{CO}_2} \cdot \bar{M}_{\text{CO}_2})} + \frac{\sum_i \Delta \bar{H}_i \frac{\partial n_i}{\partial t}}{\rho_{\text{ads}} (c_{p,\text{ads}} + c_{p,\text{liq},\text{CO}_2} \cdot n_{\text{CO}_2} \cdot \bar{M}_{\text{CO}_2})} \quad (2.3)$$

avec T la température de l'adsorbant (K), $c_{p,\text{ads}}$ la capacité calorifique de l'adsorbant ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), $\bar{c}_{p,i}$ la capacité calorifique molaire du composé i ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), η_{fin} le rendement d'ailettes, h le coefficient de convection entre la paroi interne et le lit ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), Σ la surface d'échange par unité de volume ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$), T_{mur} la température de paroi de l'échangeur interne (K) et $\Delta \bar{H}_i$ la chaleur isostérique molaire du composé i (J.mol^{-1}). La valeur du produit ηh a été obtenue par identification à partir d'expériences menées par Bonjour et al. (2002).

A ces équations principales sont associées des équations de bouclage. Le transfert de masse à l'intérieur de l'adsorbant est décrit par une équation de type LDF (Linear Driving Force) :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = k (n_{i,\text{sat}} - n_i) \quad (2.4)$$

où k est le coefficient de cinétique (s^{-1}) et $n_{i,\text{sat}}$ la concentration de composant i en phase adsorbée à saturation ($\text{mol/kg}_{\text{ads}}$). Le paramètre k n'est pas déterminé à partir de corrélations mais est considéré comme un paramètre numérique d'ajustement. Cette approche est courante et amène à de bons résultats dans le cas de notre procédé (Clausse, 2003). Pour le calcul des $n_{i,\text{sat}}$, nous avons supposé que l'azote était un composé inerte. Pour le CO₂, le modèle de Toth proposé par Wang et LeVan (2009) est utilisé. Les valeurs des différents paramètres du modèle sont reportées dans le Tableau 2.4

Tableau 2.4. Valeurs des paramètres utilisés dans le modèle

Paramètre	Unité	Valeur
ρ_{ads}	kg.m^{-3}	1161
$c_{p,\text{ads}}$	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	920
ε	-	0,38
Σ	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$	177,8
ΔH_{CO_2}	J.mol^{-1}	45000
k	s^{-1}	0,1
D_{ax}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	10^{-5}
h	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	20

4.3.2 Validation du modèle

Avant de mener des études paramétriques avec le modèle, nous avons validé celui-ci à partir de résultats expérimentaux en perçage, en régénération et en cycle. Cette étape s'impose particulièrement dans le cas de notre adsorbant, le modèle négligeant les effets de bords, les pertes thermiques vers l'ambiance et les aspects 3D de la géométrie. On peut constater sur la Figure 2.21 que le modèle permet de prédire correctement le comportement lors de la phase

d'adsorption que ce soit en termes de transfert de chaleur ou de transfert de matière les ondes thermiques étant correctement prédites ainsi que la courbe de perçage.

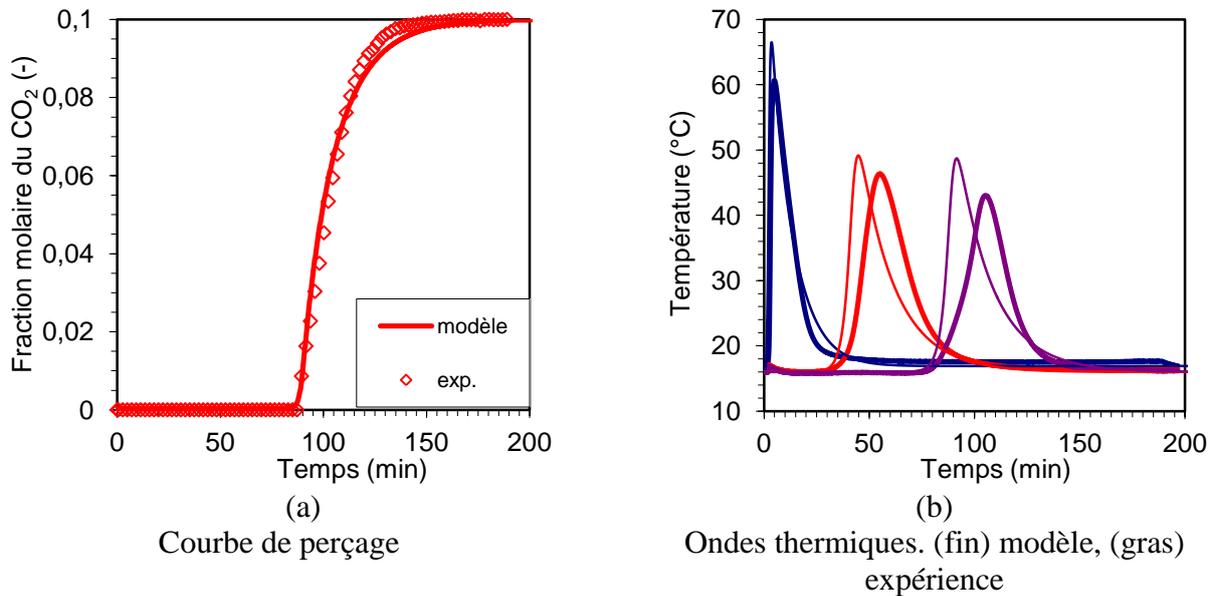


Figure 2.21. Validation du modèle numérique pour la phase d'adsorption

Les déviations constatées proviennent notamment du choix de la géométrie 1D pour le modèle (Bonjour et al., 2002, Clausse et al., 2004). Les conditions opératoires correspondent à un débit total de 20 Ndm³.min⁻¹, une fraction molaire en CO₂ de 10% en entrée avec une température de 20 °C et enfin une température de refroidissement de 16 °C.

Nous avons également validé le modèle pour l'étape de désorption pour une température de chauffage de 150 °C et un débit de purge de 0,2 Ndm³.min⁻¹ sans étape de préchauffage. (Figure 2.22). Le lit est initialement saturé par un mélange 90% N₂ – 10% CO₂.

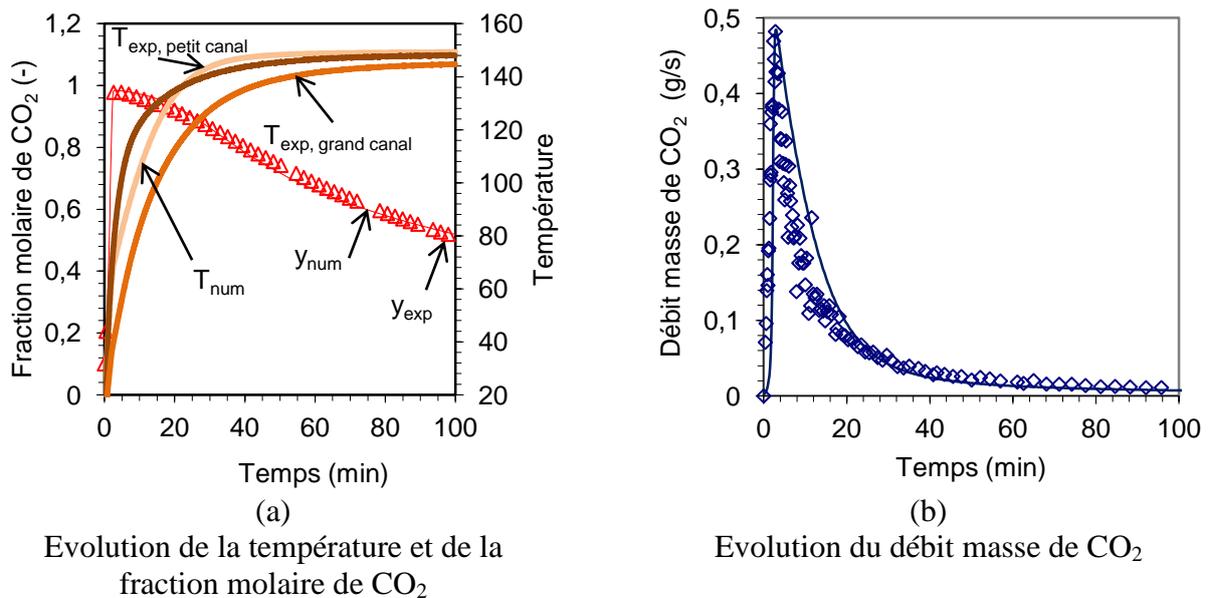


Figure 2.22. Validation du modèle pour la phase de désorption

L'évolution de la fraction molaire de CO₂ est correctement prédite tandis que pour les températures, le modèle rend compte d'une évolution intermédiaire entre la montée la plus rapide (canal étroit soit l'emplacement C sur la Figure 2.11) et la montée la plus lente (canal large, soit l'emplacement D sur la Figure 2.11). Si l'allure du débit masse du CO₂ est correctement rendue, le modèle a tendance à légèrement surestimer celui-ci. Une raison probable est l'hypothèse 1D qui rend le chauffage homogène alors que l'adsorbent du pilote expérimental est soumis à des pertes thermiques et une répartition non uniforme des ailettes.

La Figure 2.23 présente la comparaison entre les données expérimentales et les résultats du modèle en cycle. Nous obtenons également un accord satisfaisant, seules les températures prédites numériquement étant légèrement supérieures à celles relevées expérimentalement. Cette différence est une fois de plus due à la nature adiabatique du modèle. Le modèle rend également bien compte du perçage continu durant la phase d'adsorption avec une fraction molaire minimale de CO₂ égale à 0,4%.

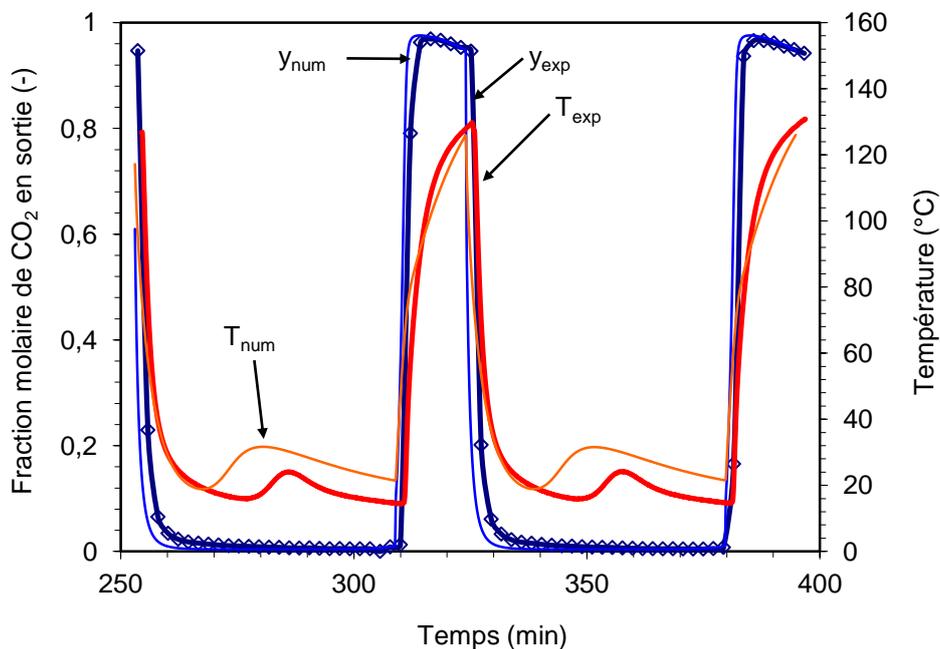


Figure 2.23. Validation du modèle en cycle

Le jeu de paramètre présenté dans le Tableau 2.4 s'est avéré suffisamment robuste pour prédire correctement différents résultats expérimentaux (Mérel, 2009), si bien qu'ils sont gardés constants pour toute l'étude paramétrique.

4.3.3 Influence de la température de chauffage et du débit de purge

Nous avons fait varier la température de chauffage de 100 à 200 °C et le débit de purge de 0,1 à 0,5 Ndm³.min⁻¹. Il faut noter que la désorption sans purge n'a pas été retenue car trop pénalisante en terme de productivité et qu'une pureté de 95% est suffisante. L'alimentation est constituée d'un mélange 90% N₂ – 10% CO₂ à 20 Ndm³.min⁻¹ à une température de 20 °C. La température de refroidissement est de 20 °C également.

La phase d'adsorption s'arrête lorsque la fraction molaire en CO₂ en sortie est égale à 50% de la valeur dans l'alimentation. De plus la dérivée de la concentration en fonction du temps doit être positive pour éviter de stopper le cycle en début d'étape d'adsorption pendant le refroidissement de la colonne (Figure 2.23). Pour la phase de désorption, nous avons choisi

comme critère de fin de phase une fraction molaire de CO₂ en sortie égale à 90%, garantissant ainsi une pureté minimale à cette valeur, avec une dérivée négative pour éviter de stopper la phase en début de désorption. Les résultats obtenus selon les quatre critères d'évaluation des procédés de captage de CO₂ sont reportés sur la Figure 2.24.

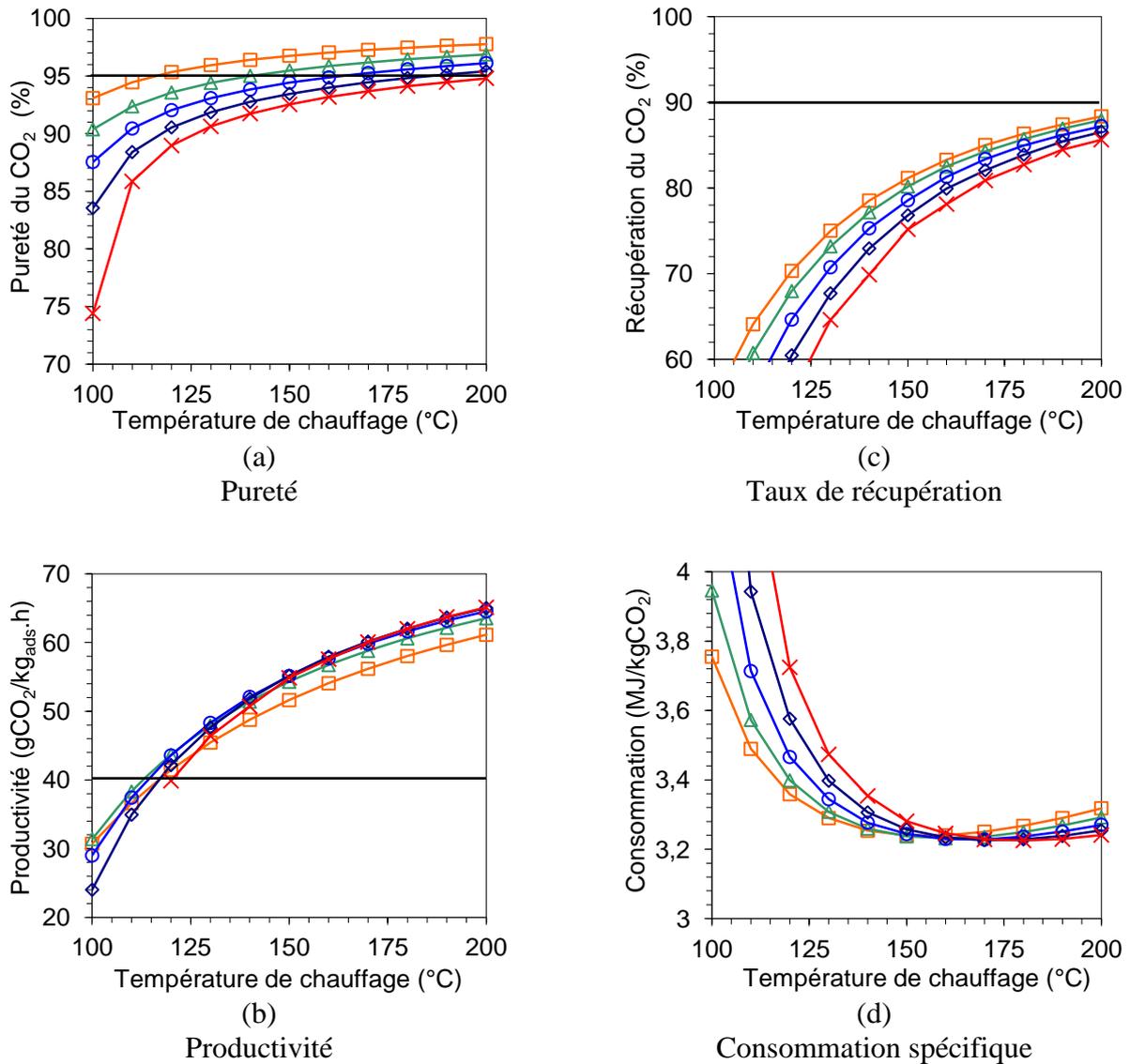


Figure 2.24. Performances du procédé en fonction de la température de chauffage et du débit de purge : □ 0,1 Ndm³.min⁻¹. △ 0,2 Ndm³.min⁻¹. ○ 0,3 Ndm³.min⁻¹. ◇ 0,4 Ndm³.min⁻¹. × 0,5 Ndm³.min⁻¹

La pureté augmente avec la température de désorption et diminue avec l'augmentation du débit de purge à température constante (Figure 2.24a). Si on retient la cible de 95%, une température de désorption minimale de 115 °C est nécessaire pour une purge à 0,1 Ndm³.min⁻¹ alors que 200 °C sont nécessaires pour un débit cinq fois plus important. Il est bien entendu plus intéressant de fonctionner aux températures les plus basses possibles afin de limiter les pénalités sur le cycle de production d'électricité de la centrale du fait de soutirages de vapeur à température élevée. Pour le procédé MEA, la température de régénération se situe dans une plage autour de 100 °C.

En ce qui concerne la productivité (Figure 2.24b), on constate que pour des températures de désorption supérieures à 150 °C la productivité devient quasi indépendante du débit de purge choisi, s'il est supérieur à 0,2 Ndm³.min⁻¹. Pour des températures plus basses, l'effet est notable, la productivité diminuant avec l'augmentation du débit de purge. Ce comportement s'explique par le critère retenu pour la fin de la désorption. En effet, à température de chauffage donnée, l'utilisation d'une purge plus élevée entraîne une dilution du flux de CO₂ si bien que le critère de fin de phase est atteint plus rapidement que dans le cas d'une purge plus faible. Par exemple, pour T_{des} = 100 °C, la désorption dure 31 min (112 g de CO₂ désorbé) pour une purge de 0,1 Ndm³.min⁻¹, tandis qu'elle ne dure que 6,8 min (25 g de CO₂ désorbé) pour une purge à 0,5 Ndm³.min⁻¹. Dans le même temps, la durée totale du cycle est également impactée avec des valeurs de 82 et 38 min respectivement. Comme la masse de CO₂ désorbée donc cyclée diminue plus fortement (-77%) que la durée du cycle (-54%), la productivité chute quand le débit de purge augmente. En comparaison, à 150 °C, pour ces mêmes débits de purge, les durées de cycle sont de 113 min et 84 min pour des masses désorbées de 258 et 205 g, respectivement. Les diminutions étant du même ordre de grandeur, on obtient des productivités proches.

Le taux de récupération du CO₂ augmente avec la température de chauffage, mais diminue avec l'augmentation du débit de purge (Figure 2.24c). La valeur cible de 90% n'est pas atteinte avec un maximum de 88% pour T_{des} = 200 °C et une purge de 0,1 Ndm³.min⁻¹. Le CO₂ non récupéré provient du choix de laisser un perçage important à la fin de phase d'adsorption afin de limiter le LUB (Length of Unused Bed) mais aussi du perçage continu durant toute la phase d'adsorption, la fraction molaire en CO₂ restant toujours supérieure à 0,4% (Figure 2.23). A purge élevée, la phase de désorption stoppe rapidement du fait de la dilution et du critère de fin de phase retenu. En conséquence, la régénération est faible et la capacité d'adsorption limitée pour la phase d'adsorption suivante, causant ainsi un perçage important. Un raisonnement équivalent explique l'augmentation du taux de récupération avec la température de chauffage à débit de purge donné. En effet, la quantité de CO₂ désorbé augmente avec la température de désorption résultant en un adsorbent mieux régénéré. Comme le refroidissement du lit est très efficace au début de la phase d'adsorption (Bonjour et al. 2002, Clausse et al., 2004), la quantité de CO₂ adsorbé en début d'adsorption augmente malgré l'augmentation de la température initiale du lit.

L'énergie spécifique minimum est de 3,22 MJ/kgCO₂ ce qui est du même ordre de grandeur que la fourchette donnée pour les procédés par amines récemment développés (2,5-3,5 MJ/kgCO₂). A des températures inférieures à 140 °C, la consommation augmente rapidement avec la diminution de la température (Figure 2.24d). L'effet du débit de purge est également notable, avec une énergie plus faible pour une purge faible. Pour des températures supérieures à 150 °C, la consommation spécifique est quasi constante, avec des valeurs comprises entre 3,22 and 3,36 MJ.kgCO₂⁻¹. Ce comportement est la conséquence d'un compromis entre l'accroissement de la masse de CO₂ désorbée quand la température augmente et l'augmentation de l'énergie requise. A basse température, la variation de température entre l'adsorption et la désorption est limitée, résultant en une faible consommation d'énergie mais aussi à une faible quantité de CO₂ désorbé. Cet effet est renforcé par la purge qui entraîne un phénomène de dilution avec pour conséquence une durée de désorption réduite et donc une masse désorbée encore plus faible. Ainsi, à T_{des} = 100 °C et pour une purge de 0,5 Ndm³.min⁻¹, on obtient une consommation spécifique de 7,72 MJ/kgCO₂ correspondant à une quantité de CO₂ cyclée de 24,77 g et une consommation énergétique de 191 kJ. Pour la même température de désorption mais avec une purge de 0,1 Ndm³.min⁻¹, on

obtient une consommation spécifique de 3,75 MJ/kg_{CO₂} correspondant à 112 g de CO₂ cyclé pour une consommation énergétique de 420 kJ.

A partir de ces résultats, nous avons finalement retenu la configuration correspondant à la consommation énergétique minimale pour une pureté de 95%. Ces performances aboutissent à une température de chauffage de 160 °C associée à une purge de 0,3 Ndm³.min⁻¹. Le taux de récupération est alors de 81%, la productivité de 57,7 g_{CO₂}/kg_{ads}.h et la consommation spécifique 3,23 MJ/kg_{CO₂}. La productivité volumique est de 41,5 kg_{CO₂}/m³.h c qui est du même ordre de grandeur que celle déduite des résultats présentés par Tobiesen et Svendsen (2006) pour une unité MEA (39 kg_{CO₂}/m³.h).

5 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons exploré la possibilité d'utiliser un procédé TSA indirect pour le captage de CO₂ en post-combustion. Le captage de CO₂ représente une des solutions pour réduire drastiquement les émissions de gaz à effet de serre tout en prenant en compte les impératifs de développement et d'accès aux ressources énergétiques.

A partir d'une approche expérimentale, nous avons pu montrer que la zéolithe 5A était plus adapté à notre procédé que la zéolithe 13X. Les performances obtenues sont encourageantes avec des valeurs proches du procédé de référence (amine MEA) pour la pureté du CO₂ (> 95%). En revanche, les consommations spécifiques obtenues (6 MJ/kg_{CO₂}) et les taux de récupération (maximum de 83%) restent en-deçà pour les conditions opératoires choisies. Cependant ces résultats sont obtenus sur notre pilote de laboratoire dont les performances sont grevées par des pertes thermiques importantes (33% de l'énergie de désorption) et de ce fait non représentatives des conditions opératoires des process industriels qui sont proches de l'adiabaticité.

Aussi, nous avons développé un modèle numérique. Nous l'avons validé à partir des expériences en opérations unitaires et en cycle. Il a permis de cartographier les performances du procédé en fonction de deux paramètres clefs : la température de chauffage (100 à 200 °C) et le débit de purge (0,1 à 0,5 Ndm³.min⁻¹).

Une augmentation de la température de désorption conduit à une augmentation de la pureté du CO₂, du taux de récupération et de la productivité. Nous avons pu également montrer que l'influence du débit de purge sur la productivité dépendait de la température de chauffage. En dessous de 150 °C la productivité augmente avec la diminution du débit de purge tandis qu'au-delà de 150 °C l'inverse est observé. Ce comportement est notamment expliqué par le choix des conditions de fin de phase.

En fixant la pureté du CO₂ à 95%, et en choisissant la consommation énergétique spécifique minimum permettant d'atteindre ce seuil (3,23 MJ.kg_{CO₂}⁻¹), nous obtenons une température de chauffage de 160 °C, et n débit de purge de 0,3 Ndm³.min⁻¹. Le taux de récupération est alors de 81 % pour une productivité de 57,7 g.kg_{ads}⁻¹.h. Si le taux de récupération est un peu en dessous de la valeur requise (90%), la productivité et la consommation sont comparables à celles obtenues pour le procédé à amines qui fait référence aujourd'hui.

Plusieurs pistes d'amélioration sont envisageables comme l'utilisation d'une étape de pré-refroidissement pour limiter le perçage du CO₂ et atteindre ainsi un taux de récupération d'au

moins 90%. Cependant, l'ajout de cette étape pourra se faire au détriment de la productivité et de la consommation énergétique si bien que la recherche du meilleur compromis sera à faire.

CHAPITRE 3

Intégration des systèmes de production de froid par adsorption

NOMENCLATURE

Notation latine

A	surface	m^2
C, c_p	capacité calorifique	$J/kg.K$
I	éclairage global	W/m^2
\dot{m}	débit masse	kg/s
M	masse	kg
P	pression	Pa
q	capacité d'adsorption	kg/kg
t	temps	s
T	température	K
U	coefficient global de transfert thermique	$W/m^2.K$
w	humidité absolue	$kg_{eau}/kg_{air,sec}$

Notation grecque

ε	humidité relative	-
Γ	débit linéique	$kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$
ρ	masse volumique	kg/m^3
μ	viscosité dynamique	$Pa \cdot s^{-1}$
ν	viscosité cinématique	$m^2 \cdot s^{-1}$

indices

ads	adsorbeur
amb	ambiante
ca	charbon actif
ch	chaud
cd	condenseur
des	desorbeur
e	électrique
ev	évaporateur
ext	extérieur
liq	liquide
MeOH	méthanol
met	métal
rec	récupération
rej	rejet
sat	saturation
sc	source chaude
sf	source froide
si	source intermédiaire
th	thermique
v	vapeur

1 CONTEXTE DE LA THEMATIQUE

Cette thématique a représenté une part importante de mes activités de recherche depuis 2004. Nous avons notamment été sollicités en soutien de projets mettant en œuvre l'adsorption pour produire du froid que ce soit par le biais d'un cycle ouvert (dessiccation puis humidification de l'air) ou d'un cycle fermé (machine frigorifique à adsorption). Ce regain d'intérêt s'explique bien entendu par la demande de systèmes de climatisation alternatifs aux cycles à compression mécanique consommateur d'électricité. Ces systèmes alternatifs utilisent « de la chaleur » pour produire du froid, cette chaleur pouvant être d'origine solaire ou fatale. La demande de nos partenaires ou les objectifs présentés dans les appels à projets portaient essentiellement sur une aide à la conception de systèmes ou sur la démonstration de leur faisabilité à échelle et contrainte de fonctionnement réelles. Les puissances frigorifiques ciblées se situaient vers 10 kW, puissance correspondant aux besoins en climatisation dans l'habitat, le tertiaire ou dans les applications mobiles. Les enjeux scientifiques ne se situent pas alors dans la compréhension fine des phénomènes physiques mis en jeu dans le système à sorption mais dans son intégration avec les différents éléments du système global. D'autre part, la prise en compte en amont des contraintes industrielles (simplicité, encombrement, coût de fabrication, etc.) constitue une contrainte supplémentaire qui amène à repenser la conception et l'intégration de ces systèmes. Dans le cadre de ce manuscrit, après un bref rappel de la problématique et des principes de fonctionnement des systèmes de production de froid par adsorption, deux cas sont présentés :

- Intégration d'un groupe de sorption solaire à un habitat, étude réalisée dans le cadre du contrat CRAFT européen SoCold. Je travaillais en collaboration avec KCA Alam qui effectuait un séjour postdoctoral d'un an au sein de notre laboratoire. Les résultats ont été présentés dans un journal (Clausse et al., 2008b) et une conférence internationale (Clausse et al., 2006).
- Valorisation d'énergie fatale issue d'une pile à combustible avec reformeur et son intégration dans un habitat. Cette recherche a été réalisée en parallèle du projet ANR GAPPAC qui portait sur une application mobile d'une climatisation par adsorption dont la source chaude provenait d'une pile à combustible embarquée (PAC). Les contraintes étant très fortes sur ce type de système, nous avons choisi de considérer également une application domestique. Les résultats ont été présentés dans un journal (Clausse et al., 2009) et une conférence internationale (Clausse et al., 2008a).

2 PROBLEMATIQUES LIEES A LA PRODUCTION DE FROID PAR SORPTION

2.1 CONTEXTE ET ENJEUX

Les systèmes à adsorption ou absorption sont l'objet de recherches intensives depuis quelques années du fait qu'ils présentent une opportunité intéressante pour la production de chaleur ou de froid à partir d'énergies renouvelables ou de chaleur fatale. Ce regain d'intérêt est lié directement aux nouvelles problématiques d'utilisation rationnelle de l'énergie.

En effet, le secteur du bâtiment est l'un des principaux émetteurs de CO₂ puisque 40% de la consommation énergétique de l'Union Européenne provient de ce secteur (Balaras et al., 2007, Camelia, 2006). La diminution des émissions dans le secteur du bâtiment se heurte à la petite taille et la dispersion géographique des sources. De plus, la demande en climatisation

des bâtiments ne cesse d'augmenter. Elle représentait 6 TJ (environ 1,7 GWh) d'énergie électrique en 1990, 40 TJ en 1996 et les prévisions étaient de 160 TJ (44 GWh) pour 2010.

L'utilisation de l'énergie solaire pour le chauffage et la climatisation des bâtiments est une voie complémentaire à la réduction des besoins pour diminuer les consommations énergétiques de ce secteur. Plusieurs technologies sont disponibles pour cet usage :

- panneaux solaires photovoltaïques couplés à une pompe à chaleur réversible,
- panneaux solaires thermiques associés à des systèmes à absorption, adsorption (cycle fermé) ou à dessiccation (adsorption avec cycle ouvert)

Nous nous intéresserons uniquement à la voie thermique. Parmi ces dernières technologies, l'absorption est la plus utilisée avec 59% des installations en Europe contre 11% pour l'adsorption et 23% pour les cycles à dessiccation (Henning 2007).

Ces systèmes ont été abondamment étudiés par le passé en particulier les machines à absorption et adsorption. Cependant, ils souffrent d'un manque de démonstration de faisabilité (échelle pilote) pour soutenir leur développement vis-à-vis de technologies plus classiques.

Ainsi, la plupart des travaux s'intéressent à l'intégration des systèmes dans les différentes applications envisagées (Kalinowki et al. 2009, Hilali et Söylemez, 2008, Zhai et Wang, 2008). Dans cet objectif, de nouveaux cycles (Uyun et al., 2009, Hirota et al., 2008) ou de nouvelles configurations d'adsorbent (Voyiatzis et al., 2008) sont proposés pour les machines à adsorption. Pour les machines à absorption, les efforts portent sur l'amélioration des performances du générateur et de l'absorbent (Cerezo et al., 2009). L'utilisation de films ruisselants dans les échangeurs à plaques pour l'absorbent et le générateur est également envisagée (Kim et al., 2008, Jeong et al., 2008).

Bien qu'identifié comme prometteur pour améliorer la compétitivité de ces machines, l'emploi d'évaporateur compact a été peu étudié jusqu'à présent (Schnabel et al., 2008, Estiot et al., 2006).

2.2 PRÉSENTATION DES CYCLES À ADSORPTION POUR LA PRODUCTION DE FROID

Cycle simple

Une machine à adsorption dédiée à la production de froid en continue est composée de quatre éléments : deux adsorbents, un condenseur et un évaporateur (Figure 3.1). Ces machines nécessitent trois sources de chaleur pour fonctionner (machine tri-thermes) : une source chaude à la température T_{sc} correspondant également à l'énergie payée, une source froide à T_{sf} et enfin une source à température intermédiaire T_{si} correspondant au rejet thermique. Ce rejet se fait classiquement dans l'air ambiant mais peut aussi avoir lieu dans le sol (géothermie) ou des cours d'eau.

Les adsorbents sont remplis d'adsorbant choisi en fonction du réfrigérant utilisé. On distingue ainsi quatre couples adsorbant/adsorbent classiquement utilisés : charbon actif/méthanol, charbon actif/ammoniacal, zeolithe/eau et gel de silice/eau. Le cyclage en température des adsorbents, opéré lors du fonctionnement de la machine, a pour conséquence de moduler les capacités d'adsorption et donc de provoquer cycliquement la désorption et l'adsorption du réfrigérant conduisant ainsi à la génération d'un débit dans l'installation. On parle donc de systèmes à compression thermique en référence aux systèmes à compression mécanique. Les

différentes étapes de chauffage/refroidissement et pressurisation/dépressurisation subies par un adsorbent sont schématisées sur la Figure 3.2. Le principe de fonctionnement du condenseur et de l'évaporateur n'est pas rappelé ici puisque similaire à celui rencontré dans un cycle classique à compression de vapeur.

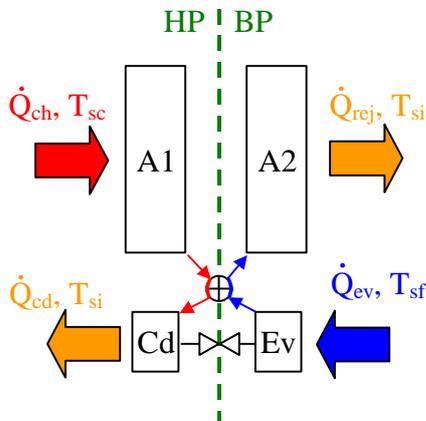


Figure 3.1. Schéma de principe du module de climatisation par adsorption

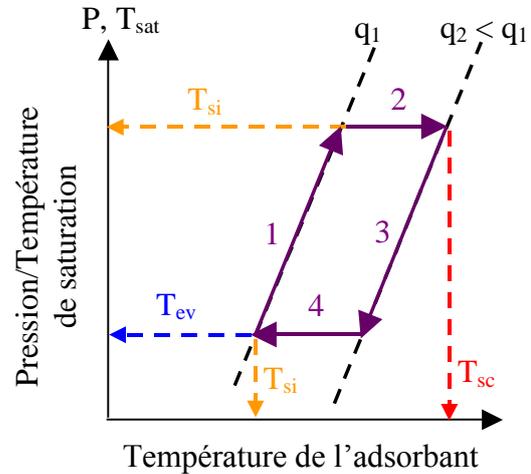


Figure 3.2. Evolution des températures et des pressions au cours des différentes étapes du cycle

1. préchauffage isostérique : l'adsorbent est déconnecté de l'évaporateur et du condenseur. Il est chauffé par le biais de la source chaude. Sa température va s'élever à capacité d'adsorption q_1 constante, les échanges de matières étant impossibles. En conséquence, la pression augmente dans l'adsorbent (pressurisation). Cette phase est stoppée lorsque la pression atteint la pression de condensation, c'est à dire la pression de saturation correspondant à T_{si} dans un cycle idéal.
2. désorption : le chauffage de l'adsorbent continue mais ce dernier est maintenant connecté au condenseur. L'évolution va donc avoir lieu à pression constante, égale à la pression de condensation. La température augmentant, l'équilibre d'adsorption est modifié avec pour conséquence une diminution de la capacité d'adsorption. Le réfrigérant est donc désorbé vers la phase gazeuse pour transiter vers le condenseur où il est condensé. La phase de désorption cesse lorsque la température maximale de chauffage est atteinte. Cette température est théoriquement égale à la température de la source chaude. Dans la pratique, on fixe une durée de phase. La somme de la durée de la phase de préchauffage et de celle de désorption est appelée temps de demi-cycle.
3. pré-refroidissement isostérique : la phase de désorption terminée, l'adsorbent est déconnecté du condenseur. Il est refroidi grâce à la source intermédiaire ce qui permet de baisser sa pression en gardant constante la quantité d'adsorbant en phase adsorbée. Lorsque la pression devient égale à la pression d'évaporation, on passe à la phase d'adsorption.
4. adsorption : le refroidissement de l'adsorbent se poursuit mais il est cette fois-ci connecté à l'évaporateur. La température diminuant à pression constante, sa capacité d'adsorption augmente, si bien que l'adsorbent va aspirer les vapeurs en

provenance de l'évaporateur. La phase d'adsorption cesse théoriquement lorsque la température de l'adsorbeur est égale à la température de la source intermédiaire. En pratique, la durée des phases de pré-refroidissement et d'adsorption est prise égale à celle des phases de préchauffage et de désorption.

Cycle à récupération de masse

L'objectif de la récupération de masse est de profiter de la différence de pression entre les deux adsorbeurs au début des phases de préchauffage et de pré-refroidissement pour transférer de la vapeur de l'un vers l'autre en les mettant en connexion directe (Figure 3.3). Cette opération permet de pressuriser/dépressuriser les adsorbeurs sans utiliser le chauffage ou le refroidissement isostérique. En conséquence, comme représenté sur la Figure 3.4, les isostères suivies lors du préchauffage et du pré-refroidissement sont différentes de celles d'un cycle sans récupération, ce qui se traduit par une augmentation de la masse de réfrigérant cyclée donc à une augmentation de la puissance frigorifique toutes choses étant égales par ailleurs.

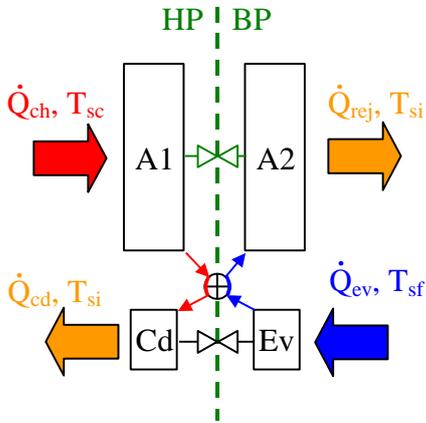


Figure 3.3. Schéma d'une installation à adsorption avec vanne de récupération de masse

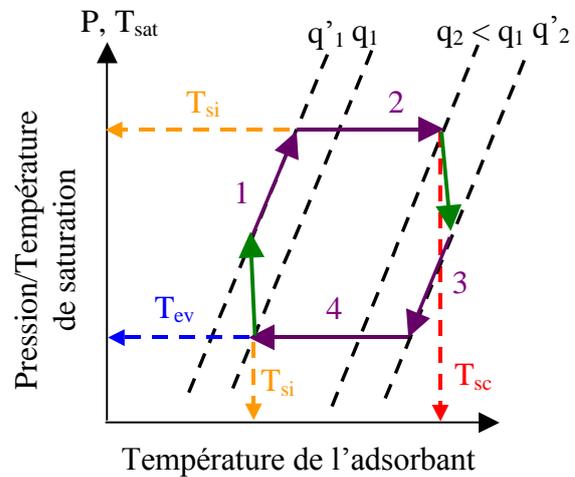


Figure 3.4. Evolution des pressions, des températures et des quantités adsorbées pour un cycle avec récupération de masse

Cycle à récupération de chaleur

Dans ce cycle, le but est d'utiliser la chaleur emmagasinée dans l'adsorbeur à la fin de l'étape de désorption pour chauffer l'adsorbeur froid au lieu d'utiliser la source chaude. Ainsi, la quantité d'énergie « payée » diminuera à production frigorifique constante ce qui conduira à une amélioration du COP (Figures 3.5 et 3.6). Pour ce faire, le fluide secondaire circule en circuit fermé entre les deux adsorbeurs dès la fin de l'étape de désorption ou après la récupération de masse si cette étape a également lieu (ceci afin de préserver une différence de pression maximale en vue de cette phase). La phase de récupération de chaleur se poursuit théoriquement jusqu'à égalité des températures entre les deux adsorbeurs. Dans la pratique, cette étape est stoppée lorsque la différence de température entre les deux adsorbeurs est suffisamment faible, l'écart choisi étant fonction du couple adsorbant/adsorbat choisi et des températures de source. On notera également que la mise en œuvre de cette phase nécessite un nombre important de vanne et un système de régulation utilisant des capteurs de température plutôt qu'une horloge pour contrôler la fin d'étape. Aussi, l'utilisation de cette étape nécessite un coût d'investissement relativement important tout en compliquant la gestion du système ce

qui ne semble pas indiqué pour des machines dédiées à la climatisation solaire de faible puissance qui se doivent d'être robuste et peu coûteuse pour être concurrentielles.

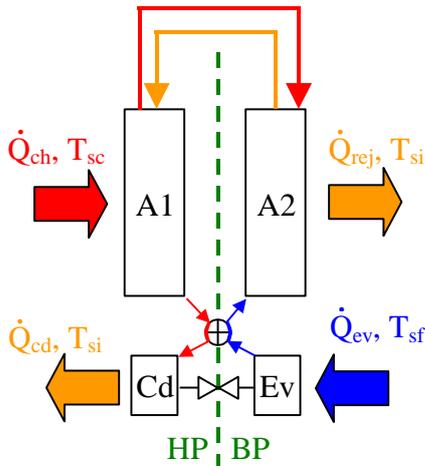


Figure 3.5. Schéma d'une installation à adsorption avec récupération de chaleur

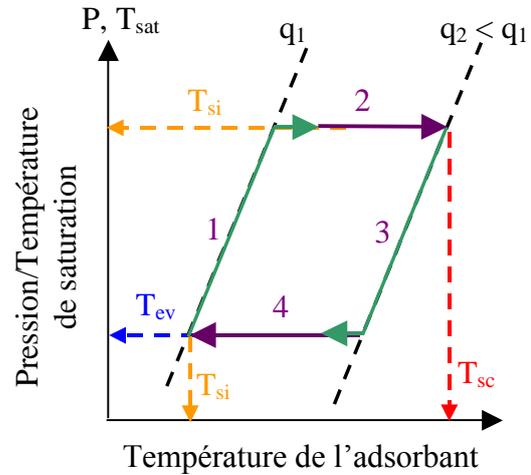


Figure 3.6. Evolution des pressions, des températures et des quantités adsorbées pour un cycle avec récupération de chaleur

3 INTÉGRATION D'UN SYSTÈME FERME DANS UN HABITAT

3.1 DESCRIPTION DU CAS ÉTUDIÉ ET DE SON MODÈLE MATHÉMATIQUE

L'objectif est d'évaluer les performances d'une petite unité de production de froid par adsorption couplée à des panneaux solaires pour climatiser une habitation. Le cadre retenu pour l'étude est le suivant :

- le bâtiment est une maison de 100 m² dont les performances sont conformes aux exigences de la RT2000 (environ 12 kWh/m².an d'énergie primaire pour le chauffage). l'habitation est située à Orly (48°43' N, 02°03' E)
- l'émetteur final est un plancher qui peut fonctionner en mode chauffage ou rafraîchissement
- pas de stockage : l'unité d'adsorption est directement connectée au plancher en été pour le mode rafraîchissement, tandis qu'en hiver les panneaux solaires sont directement connectés au plancher pour assurer le chauffage.

Les différents composants du système sont reportés sur la Figure 3.7. Comme expliqué précédemment aucun stockage chaud ou froid n'est envisagé ni même de contrôle des températures que ce soit au départ du plancher ou en entrée de l'adsorbeur en mode chauffage. Le but est d'une part de tirer parti du stockage offert par l'inertie du plancher chauffant/rafraîchissant, et d'autre part de pouvoir fonctionner à faible flux solaire. Cela suppose de ne pas utiliser de stockage ou de respecter une consigne de température d'eau, sans quoi l'utilisation d'un appoint thermique devient nécessaire pour assurer le fonctionnement.

L'unité d'adsorption est constituée de deux adsorbeurs sans utilisation de récupération de chaleur ou de masse afin de garder le système aussi simple que possible. Le couple

adsorbant/adsorbat est Charbon actif AC35/Méthanol. Ce choix est original par rapport au couple gel de silice/eau, a priori plus performant pour une utilisation en climatisation (Poyelle et al., 1999, Meunier, 1998). Il présente néanmoins l'avantage de rendre l'installation insensible au gel et d'avoir des pressions de saturation supérieures à celles de l'eau - $P_{sat,MeOH}(10^{\circ}C) = 73,9$ mbar alors que $P_{sat,H_2O}(10^{\circ}C) = 12,1$ mbar- ce qui va dans le sens d'une meilleure fiabilité (sensibilité aux incondensables diminuée). L'unité de rejet thermique est un échangeur à air.

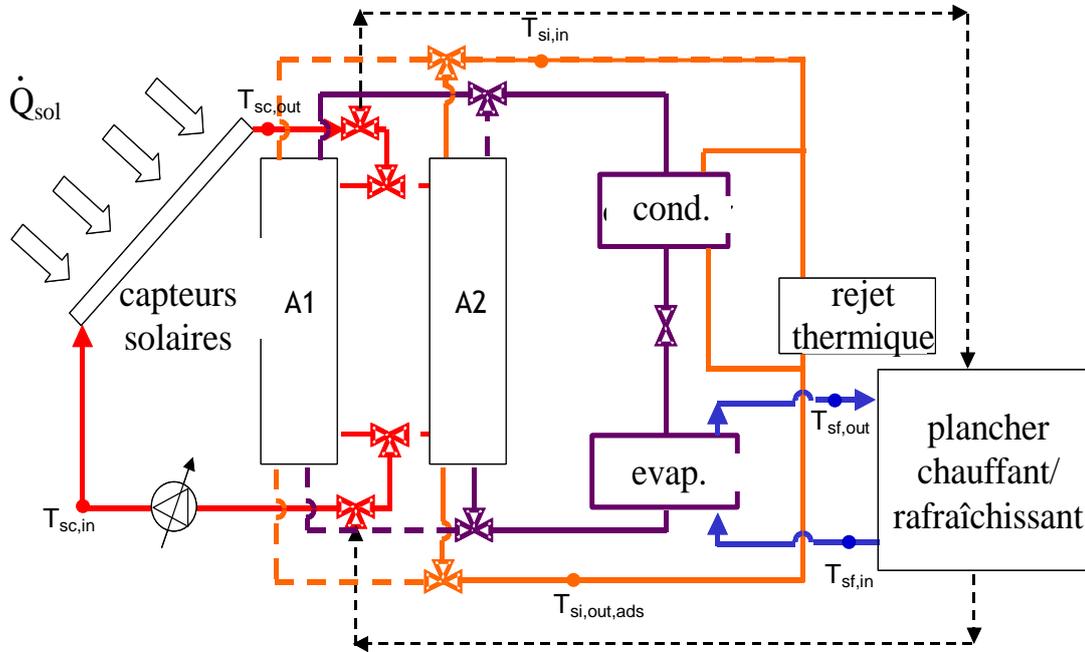


Figure 3.7. Schéma de l'installation de chauffage/refroidissement à adsorption

Les équations permettant de décrire le fonctionnement du système sont présentées ci-après. Elles sont utilisées couramment dans les modélisations de systèmes de production de froid à adsorption. On suppose notamment que chaque composant est homogène en température et pression. D'autre part, les pertes thermiques vers l'extérieur sont négligées.

adsorbours

L'équation de conservation de l'énergie pour un adsorbours en phase de désorption s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \left(MC_{met} + MC_{ca} + M_{ca} q_{p,liq,MeOH} \right) T \right\}_{des} = \Delta H \cdot M_{ca} \frac{dq_{des}}{dt} + \dot{m}_{sc} C_{p,sc} (T_{sc,out} - T_{sc,in}) \quad (3.1)$$

Durant la phase d'adsorption, l'échauffement sensible de la vapeur de la température d'évaporation à la température d'adsorption est pris en compte, ce qui conduit au bilan suivant :

$$\frac{d}{dt} \left\{ \left(MC_{\text{met}} + MC_{\text{ca}} + M_{\text{ca}} q_{\text{p,liq,MeOH}} \right) T \right\}_{\text{ads}} = \Delta H \cdot M_{\text{ca}} \frac{dq_{\text{ads}}}{dt} + MC_{\text{ca}} c_{\text{p,v,MeOH}} \frac{dq_{\text{ads}}}{dt} (T_{\text{ev}} - T_{\text{ads}}) + \dot{m}_{\text{si,ads}} c_{\text{p,si}} (T_{\text{si,in}} - T_{\text{si,out,ads}}) \quad (3.2)$$

Pour la température de retour du rejet thermique ($T_{\text{si,in}}$), un pincement de 10 K par rapport à la température d'air extérieur est appliqué afin de rendre compte de l'unité extérieure.

évaporateur

Le bilan énergétique à l'évaporateur se met sous la forme suivante. On notera que la contribution du refroidissement du liquide de T_{cd} à T_{ev} est prise en compte.

$$\frac{d}{dt} \left\{ \left(MC_{\text{met}} + M c_{\text{p,liq,MeOH}} \right) T \right\}_{\text{ev}} = -L_{\text{MeOH}} \cdot M_{\text{ca}} \frac{dq_{\text{ads}}}{dt} + M_{\text{ca}} c_{\text{p,liq,MeOH}} \frac{dq_{\text{des}}}{dt} (T_{\text{ev}} - T_{\text{cd}}) + \dot{m}_{\text{sf}} c_{\text{p,sf}} (T_{\text{sf,in}} - T_{\text{sf,out}}) \quad (3.3)$$

condenseur

Le bilan énergétique au condenseur se met quant à lui sous la forme suivante :

$$\frac{d}{dt} \left\{ MC_{\text{met}} T \right\}_{\text{cd}} = -L \cdot M_{\text{ca}} \frac{dq_{\text{des}}}{dt} + M_{\text{ca}} c_{\text{p,v,MeOH}} \frac{dq_{\text{des}}}{dt} (T_{\text{cd}} - T_{\text{des}}) + \dot{m}_{\text{si,cd}} c_{\text{p,si}} (T_{\text{si,in}} - T_{\text{si,out,cd}}) \quad (3.4)$$

Pour décrire le transfert de masse entre la phase gaz et l'adsorbant, nous avons utilisés une loi de type LDF identique à l'équation (2.4) du chapitre 2. Cette approche n'est pas courante avec ce type de modèle, les auteurs faisant souvent le choix de considérer un modèle à l'équilibre (la quantité adsorbée est égale à chaque instant à la valeur à saturation donnée par les isothermes). Le choix d'un modèle LDF s'est imposé pour faciliter la convergence du modèle malgré les variations continue des températures de source.

L'équation LDF fait intervenir la capacité d'adsorption à l'équilibre qui, pour le couple charbon actif AC35/méthanol peut être calculée à partir du modèle de Dubinin-Astakov (Passos 1986, cité par Leite et Daguenet, 2000)

$$q = q_0 \cdot \rho_1(T) \cdot \exp \left(-D \left[T \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P} \right) \right]^n \right) \quad (3.5)$$

avec q_0 égal à $0,407 \text{ dm}^3/\text{kg}_{\text{ads}}$, D to $3,22 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ et n à $2,195$

Les capteurs solaires paraboliques à concentration (CPC) ont été développés spécifiquement par Solarfocus-GmbH dans le cadre du projet SoCold. Leur surface totale est de 24,2 m² (soit 10 panneaux solaires) et le rendement est donné par la relation suivante :

$$\eta_{SC} = 0,75 - 2,57 \left(\frac{\bar{T}_{sc} - T_{ext}}{I} \right) - 4,67 \frac{(\bar{T}_{sc} - T_{ext})^2}{I} \quad (3.6)$$

où \bar{T}_{sc} est la température moyenne de l'eau circulant dans le panneau qui est supposée représentative de la température moyenne des panneaux solaires. I représente l'éclairement global. Compte tenu de ces hypothèses, le bilan énergétique sur les panneaux s'écrit :

$$\frac{MC_{sc} d\bar{T}_{sc}}{dt} = \eta_{sc} A_{sc} I + \dot{m}_{sc} c_{p,sc} (T_{sc,in} - T_{sc,out}) \quad (3.7)$$

avec $I = I_{max} \sin \left(\frac{\pi \cdot (t - t_{lever})}{t_{coucher} - t_{lever}} \right)$

Enfin, le bilan énergétique de la maison à l'exclusion du plancher chauffant/rafraîchissant se met sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} MC_{maison} \frac{dT_{amb}}{dt} &= (UA)_{mur} \cdot (T_{ext} - T_{amb}) + (UA)_{vit} \cdot (T_{ext} - T_{amb}) \\ &+ (UA)_{plancher} \cdot (T_{plancher} - T_{amb}) + (\rho c_p)_{air} \cdot \dot{V}_{air} (T_{ext} - T_{amb}) + \dot{Q}_{int} \end{aligned} \quad (3.8)$$

où \dot{V}_{air} est le débit d'air neuf requis. Son débit nominal est de 200 m³/h, pouvant passer à 3000 m³/h si la surventilation nocturne est utilisée. Le critère retenu pour activer la surventilation nocturne est $T_{amb} \geq T_{ext} + 2K$ (Argiriou et al., 2005). \dot{Q}_{int} représente les charges thermiques internes dues aux occupants et à l'équipement. Elles sont prises égales à 1500 W de 8h du matin à 10h du soir et 700 W pendant la nuit.

Le bilan pour le plancher s'écrit quant à lui :

$$\begin{aligned} MC_{plancher} \frac{dT_{plancher}}{dt} &= (UA)_{plancher} \cdot (T_{amb} - T_{plancher}) \\ &+ \dot{m}_{sf} c_{p,sf} \cdot (T_{sf,out} - T_{sf,in}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Lorsque la machine à adsorption ne fonctionne pas, le débit \dot{m}_{sf} est pris égal à zéro mais l'équation est conservée afin de continuer à prendre en compte l'effet d'inertie thermique du plancher.

Les valeurs des différents coefficients sont reportées dans la Tableau 3.1 :

Tableau 3.1. Paramètres utilisés dans le modèle

Adsorption Unit		House	
Parameter	Value	Parameter	Value
M_{ac}	20 kg/adsorbeur	Q_{int}	1,5-0,7 kW
\dot{m}_{sc}	0,47 kg/s	ρC_{air}	0,34 Wh/m ³ .K
\dot{m}_{sf}	0,5 kg/s	$UA_{plancher,raf}$	0,7 kW/K
ΔH_{MeOH}	1344 kJ/kg	$UA_{plancher,chauf}$	1,1 kW/K
L_{MeOH}	1244 kJ/kg	UA_{mur}	0,1 kW/K
UA_{ads}	0,6 kW/K	UA_{vit}	0,04 kW/k
q_0	0,407 dm ³ /kg _{ads}	MC_{maison}	16500 kJ/K
D	-3,22.10 ⁻⁷	$MC_{plancher}$	37500 kJ/K
n	2,195		

3.2 RÉSULTATS EN MODE RAFRAÎCHISSEMENT

La simulation s’effectue pour cinq jours consécutifs de chaleur, les mêmes données climatiques étant répétées. Les résultats sont donnés pour le jour n°5. Le temps de demi-cycle est de 1000 s avec une durée de préchauffage/refroidissement de 300 s. Ces durées ont été déterminées par une étude préalable sur le fonctionnement du système à adsorption seul. Les performances du système à adsorption sont reportées sur la Figure 3.8:

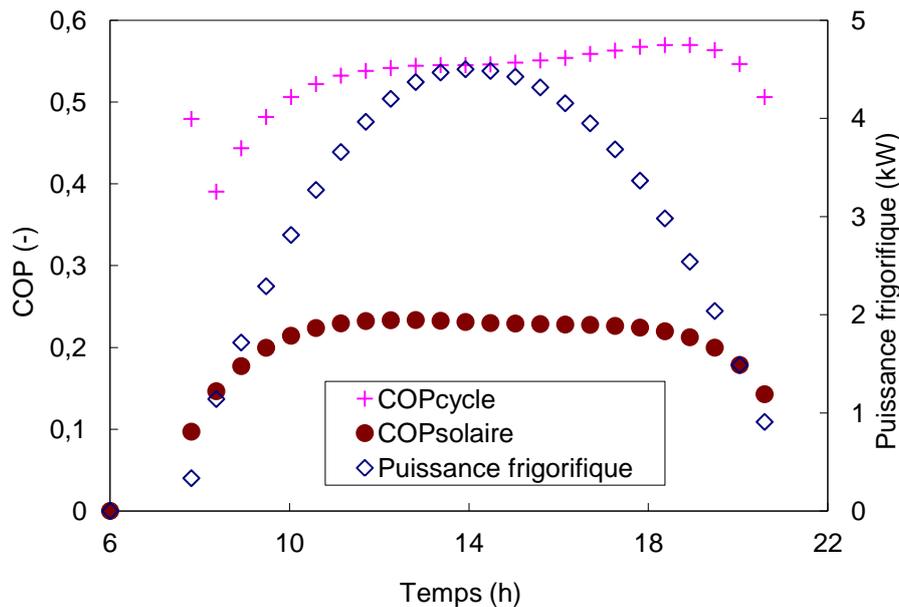


Figure 3.8. Performances du système à adsorption en fonction de l’heure de la journée

La puissance frigorifique moyenne maximale est de 4,6 kW. On peut également noter que la puissance frigorifique est égale à 1 kW dès 8h le matin pour un flux solaire de seulement 380 W/m². Ce fonctionnement à faible flux est rendu possible grâce aux panneaux CPC développés dans le cadre du projet et à l’absence de stockage et de contrôle des températures de fonctionnement du système.

Sur une journée, l’énergie solaire cumulée reçue par les capteurs s’élève à 211 kWh pour une production frigorifique de 42,7 kWh. On en déduit un COP_{solaire} moyen de 0,2 pour un rendement moyen de capteur égal à 0,41 et un COP cycle moyen de 0,49. Ces valeurs peuvent

paraître élevées (COP_{solaire} compris entre 0,08 et 0,1 dans les travaux de Yong et Sumathy, 2004), mais restent dans les plages de valeurs relevées par Henning (2007). Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation de panneaux CPC qui présentent une efficacité supérieure par rapport aux autres panneaux solaires utilisés dans ce type d'application. Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 3.9, la température maximale de l'adsorbant atteint 130 °C, alors qu'une température de seulement 70 °C est atteinte dans l'étude de Yong et Sumathy (2004). De plus, la température moyenne d'adsorbeur vaut déjà 55 °C à 8h du matin contre seulement 35 °C dans l'étude de ces mêmes auteurs.

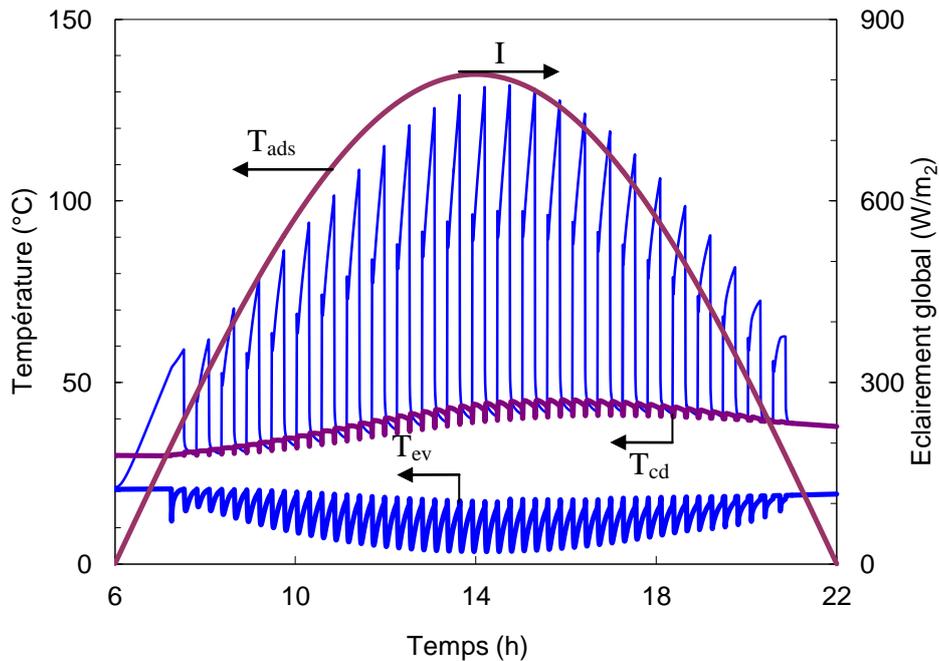


Figure 3.9. Evolution journalière de l'éclairement solaire et des températures d'adsorbant, de condenseur et d'évaporateur

Ces mêmes températures ainsi que le rendement des panneaux solaires sont reportés sur la Figure 3.10 entre 13h et 14h. On peut constater que la température des panneaux décroît rapidement lors des phases de préchauffage/prérefroidissement. Dans les deux cas, cela correspond à la mise en connexion directe des panneaux et de l'adsorbant en préchauffage : A1 et A2 alternativement, l'autre étant alors en prérefroidissement. Cette connexion directe permet au rendement des panneaux solaires d'atteindre une valeur élevée durant cette étape (0,52 au maximum) garantissant ainsi une meilleure utilisation de l'énergie solaire disponible : le rendement est maximum quand les besoins sont élevés. Un système mettant en jeu un ballon de stockage d'eau chaude à température constante entre les panneaux et les adsorbants, résultera en un rendement plus faible dans cette phase. En effet, l'emploi d'un ballon impliquerait de fonctionner tout au long du cycle avec une température de chauffage constante et égale à la température maximale souhaitée, soit ici environ 130 °C. Le rendement serait alors de seulement 0,37.

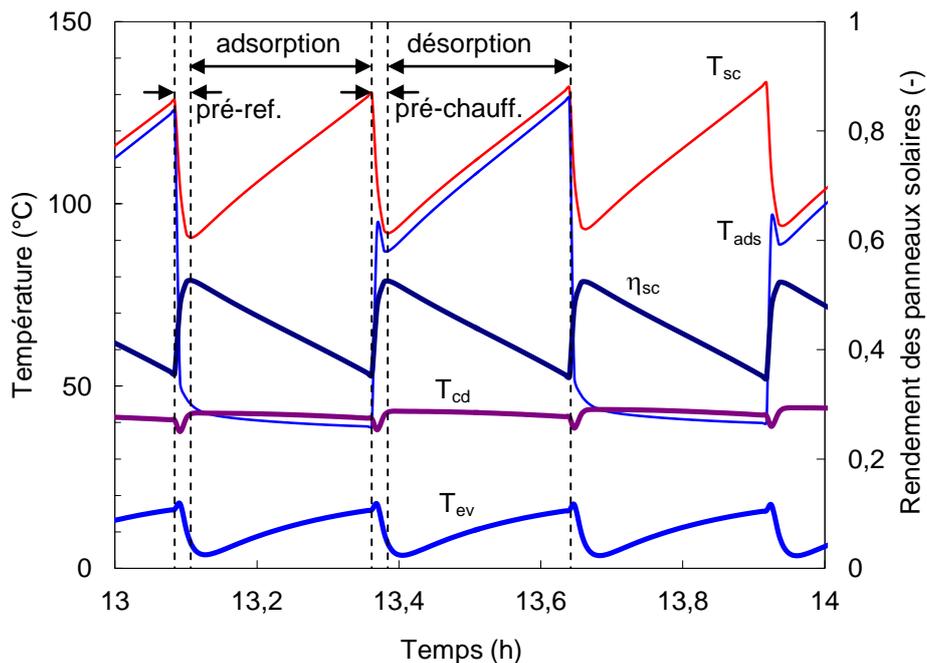


Figure 3.10. Evolutions des températures des panneaux solaires (T_{sc}), d'adsorbeur (T_{ads}), de condensation (T_{cd}) et d'évaporation (T_{ev}) ainsi que du rendement des panneaux solaires (η_{sc}) durant un cycle

Les Figures 3.11 et 3.12 représentent les évolutions de la température intérieure, de la température extérieure et de la température du plancher pendant cinq jours consécutifs de vague de chaleur (température minimale de 20 °C pour une température maximale de 31 °C) sans et avec le système de climatisation solaire, respectivement.

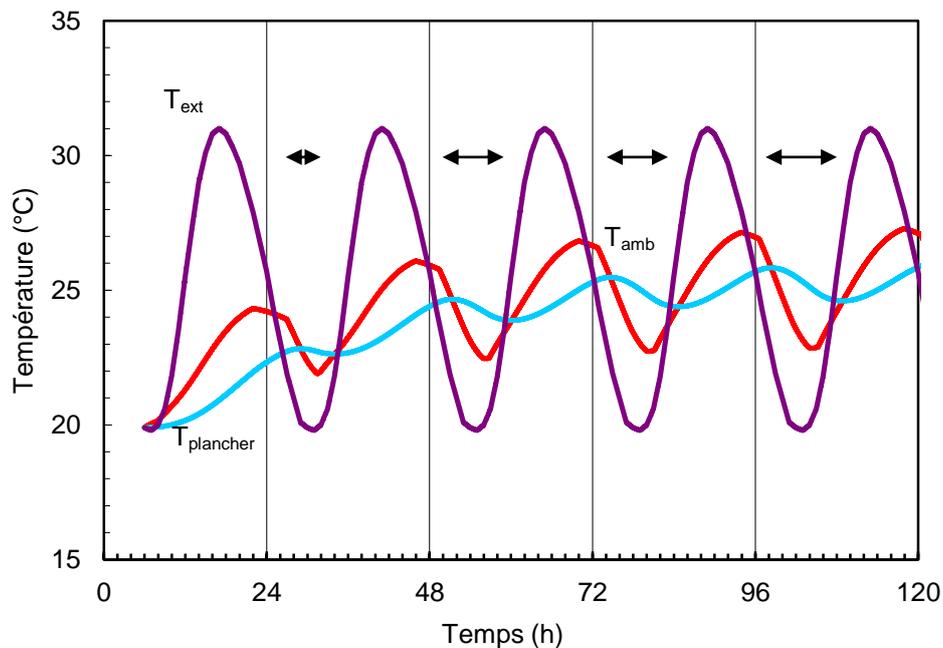


Figure 3.11. Evolution des températures d'air extérieur et intérieur, et de la température de plancher pendant cinq jours sans système de climatisation solaire. \leftrightarrow période de surventilation

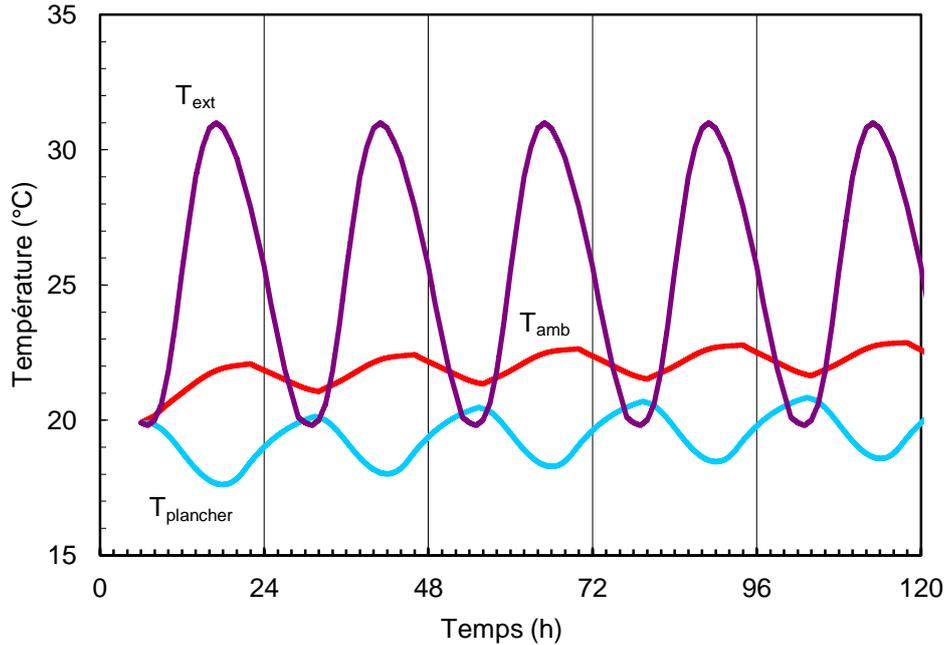


Figure 3.12. Evolution des températures d'air extérieur et intérieur, et de la température de plancher pendant cinq jours avec système de climatisation solaire

Lors des opérations sans climatisation solaire (Figure 3.11), la température intérieure atteint 27 °C à 23 h après trois jours. Cette température élevée est la conséquence de la température extérieure élevée en début de soirée (28 °C à 22h) qui empêche le rafraîchissement par ventilation ou par déperdition à travers le bâti. Quand elle est possible, la surventilation nocturne permet une diminution de la température intérieure, mais son action reste limitée avec une valeur minimale de température de 23 °C à 8h du matin. Malgré cette diminution de 4 K, la zone de confort thermique n'est pas atteinte durant la période nocturne lors des cinq jours de vague de chaleur et ce, bien que le bâti soit aux standards RT 2000. En effet, les conditions de confort correspondent à une température intérieure de 22 °C pour une humidité relative de 50% dans le cas de personnes dormant avec de la literie durant l'été (Lin and Deng, 2008).

Lorsque le rafraîchissement solaire est effectif (Figure 3.12), la température intérieure est de seulement 22,5 °C à 23h après trois jours de vague de chaleur. La température minimale est de 21 °C à 8h. Ainsi, les conditions de confort thermique sont remplies.

En plus de sa fonction d'échangeur de chaleur, le plancher rafraîchissant se comporte comme un stockage sensible sur un mode journalier, sa température variant entre 18 et 20 °C. Le froid stocké en journée peut ainsi être transféré aux pièces de l'habitation après 20h lorsque l'éclairement solaire devient trop faible pour permettre le fonctionnement du système à sorption (moins de 300 W/m² d'éclairement global). L'énergie reçue par le plancher entre 20h ($T_{sol} = 18\text{ °C}$) et 8h30 ($T_{sol} = 20\text{ °C}$) est égale à 75 MJ. Les pertes thermiques par le bâti ne représentent quant à elles que 4 MJ (à partir de 2h jusqu'à 8h30) si bien que l'effet rafraîchissant observé durant la période nocturne est bien dû majoritairement aux échanges avec le plancher et non l'extérieur. De plus, on notera que la surventilation nocturne n'est jamais active, l'écart de 2 K entre la température extérieure et intérieure nécessaire à son enclenchement n'étant jamais atteint.

3.3 RÉSULTATS EN CHAUFFAGE

Le même modèle numérique est utilisé sans les équations décrivant le fonctionnement de la machine à adsorption. Dans ce cas, les panneaux solaires sont directement connectés au plancher qui fonctionne alors en tant qu'émetteur de chauffage. Les autres paramètres sont gardés à l'identique à l'exception des charges internes qui sont prises égales à zéro (cas défavorable) et de la surventilation nocturne qui n'est pas utilisée. Les données climatiques utilisées pour la simulation correspondent à celle d'une journée froide à Orly avec un éclairage maximum de 600 W/m^2 pour une variation journalière de température entre -1 et $3,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les performances des capteurs lors d'une journée sont reportées sur la Figure 3.13 pour dix et seize panneaux installés. La puissance maximale est de 9 kW à 13h pour le cas 10 panneaux et $13,6 \text{ kW}$ pour le cas 16 panneaux. La puissance de chauffage n'est pas directement proportionnelle au nombre de panneaux puisque le rendement diminue également avec l'augmentation du nombre de panneau. En effet, comme la surface de l'émetteur final reste identique, cette augmentation de puissance se traduit par une augmentation de la température du fluide caloporteur et donc par une augmentation des pertes thermiques conduisant à une diminution du rendement. On notera cependant que dans les deux cas le rendement augmente rapidement en début de journée avec l'augmentation du flux solaire disponible, pour atteindre une zone de quasi plateau. Le rendement moyen est d'environ $0,54$ pour le cas 10 panneaux.

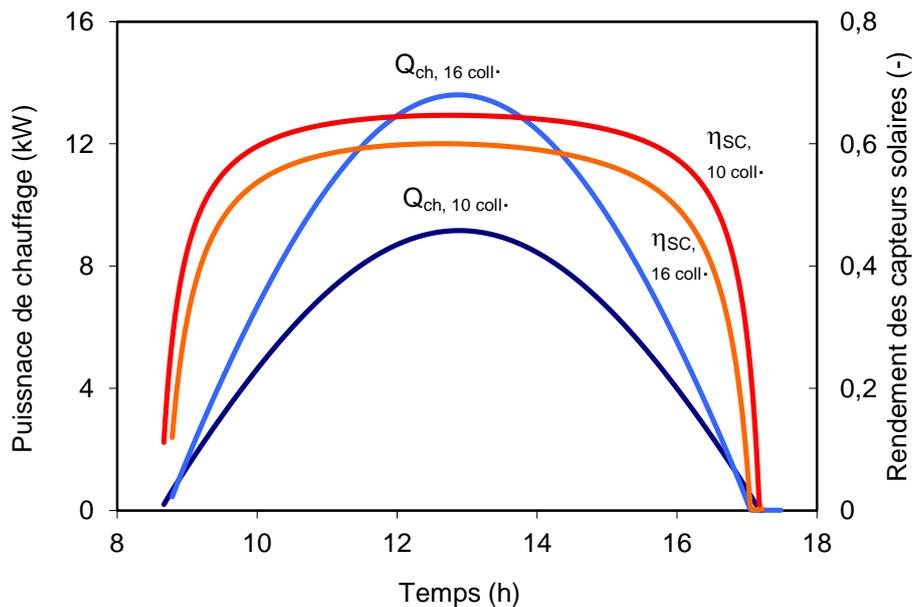


Figure 3.13. Evolution de la puissance de chauffage et des rendements des capteurs solaires en fonction du temps sur une journée type

L'évolution des températures durant cinq jours consécutifs de froid est reportée sur la Figure 3.14 pour les cas avec et sans chauffage solaire et 10 ou 16 panneaux solaires.

Sans chauffage, la température intérieure chute en dessous de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ après un jour et en dessous de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ après cinq. Avec 10 capteurs, elle se maintient à environ $17 \text{ }^\circ\text{C}$ après le premier jour mais descend à $13 \text{ }^\circ\text{C}$ après cinq jours. En passant à seize panneaux, les conditions de confort thermique sont approchées avec une température intérieure à environ $17 \text{ }^\circ\text{C}$ après les cinq journées froides. Durant la journée, la température intérieure varie entre

15 °C à 8h du matin à 18 °C à 17h quand la puissance de chauffage devient nulle. Cette température vaut encore 17,6 °C à 22h pour décroître jusqu'à 15 °C durant la nuit. Cette dernière température est inférieure de 2 K aux recommandations de l'Ademe (Ademe, 2007) pour la température intérieure nocturne recommandée durant la période de chauffe. Comme pour le cas en climatisation, ces performances sont atteintes grâce au plancher qui se comporte comme un stockage de chaleur dans le cas présent.

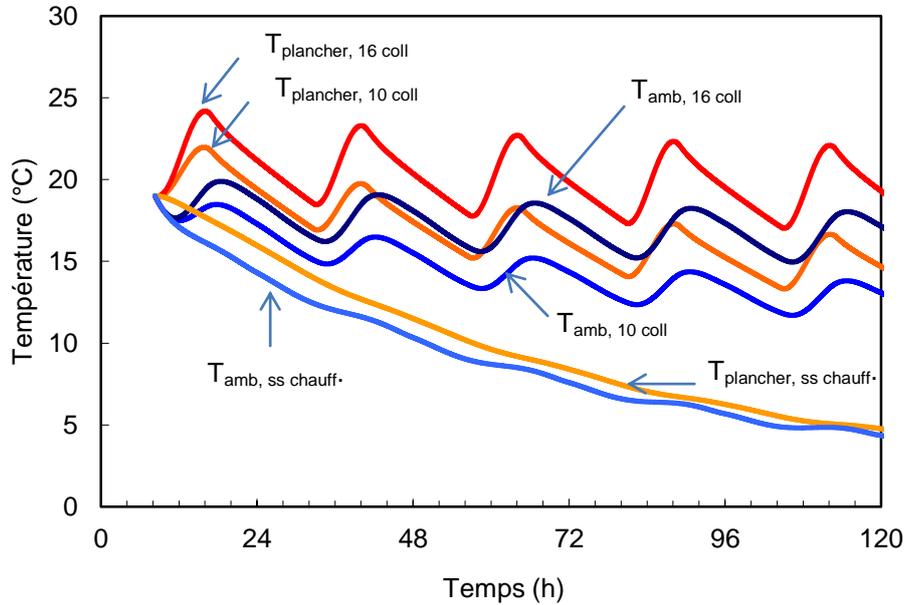


Figure 3.14. Evolution de la puissance de chauffage et des rendements des capteurs solaires en fonction du temps sur une journée type pour les différentes configurations testées : chauffage avec 10 collecteurs, 16 collecteurs et pas de chauffage

4 CAS D'UNE INSTALLATION AVEC RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE FATALE

4.1 PRÉSENTATION DES ENJEUX

Par rapport aux autres installations de cogénération, les piles à combustible peuvent se prévaloir de plusieurs avantages pour un usage domestique : des nuisances sonores minimales, un potentiel pour une maintenance minimale, des performances maintenues lors d'un fonctionnement à charge partielle, des émissions réduites et la possibilité d'atteindre des rendements globaux de 85-90%, même pour des unités de tailles réduites (Onovwiona et Ugursal, 2006). A ce jour, les études portent principalement sur la cogénération chaleur/électricité. La production conjointe de froid n'a été que peu envisagée, les quelques études menées dans ce cadre portant sur l'utilisation de machine à absorption (Weber et al., 2006)

Aussi nous avons travaillé sur les possibilités de couplage entre une pile à combustible (PAC) fonctionnant au gaz naturel et une machine frigorifique à adsorption. Les données de la pile ont été fournies par N-GHY, une société qui était partenaire du projet GAPPAC. A usage domestique, la pile présente une puissance électrique brute de 6 kW_{el}. Le système PAC est schématisé sur la Figure 3.15 :

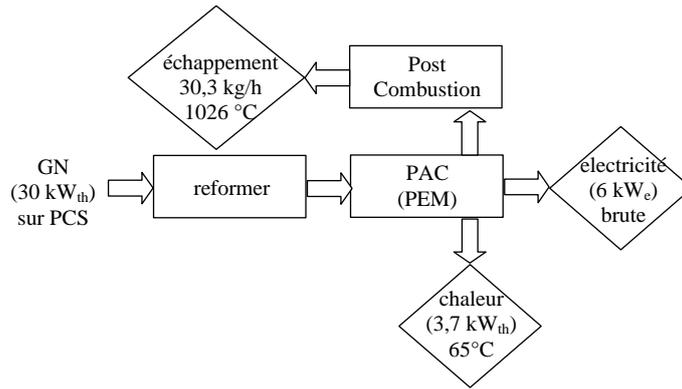


Figure 3.15. Présentation schématique de la Pile à Combustible (PAC) et des flux d'énergie mis en jeu

Comme on peut le voir sur la Figure 3.15, seule deux sources de chaleur sont disponibles :

- la première correspond au circuit de refroidissement de la pile qui était de type PEM. Ces piles fonctionnent à basse température si bien que la température de source chaude ne dépasserait pas 65 °C. De plus, la puissance disponible est faible, seulement 3,7 kW_{th}.
- la deuxième correspond aux gaz d'échappement. La température est élevée puisqu'ils proviennent de la chambre de post-combustion où l'hydrogène non utilisé dans la PAC est brûlé. Les gaz sont composés de 74% d'azote, 11,2% de CO₂, 17,2% d'H₂O et enfin de différents éléments à l'état de traces (CO, O₂, etc.). Cette source a été retenue comme source chaude du système à adsorption.

Le reformeur pourrait constituer une source chaude potentielle, mais dans ce cas-ci, la chaleur rejetée était déjà utilisée dans les différentes opérations servant à la conversion du gaz naturel. Les différents éléments qui seront modélisés pour cette étude, sont représentés sur la Figure 3.16.

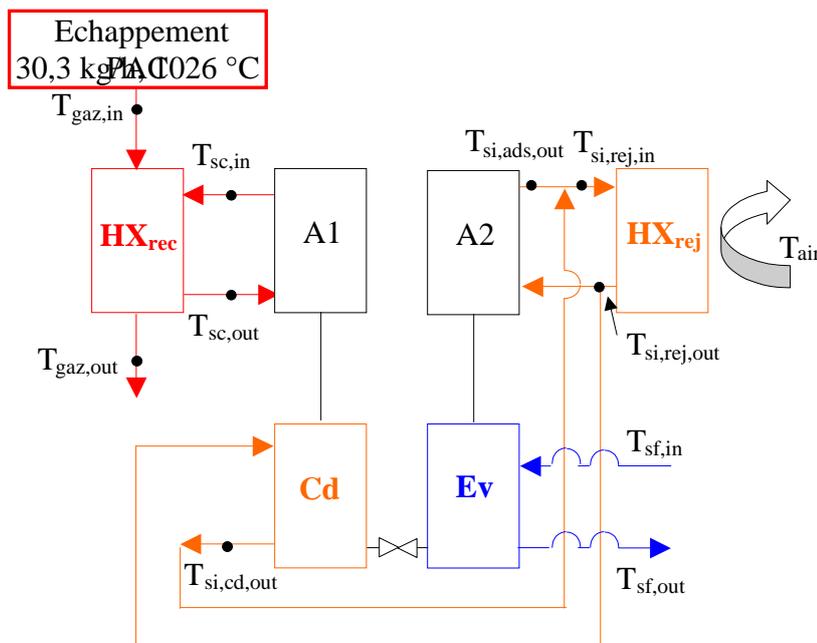


Figure 3.16. Schéma de principe du système à sorption connecté à la ligne d'échappement des fumées et des circuits fluidiques associés

4.2 MODELISATION

Les caractéristiques des éléments de la machine à adsorption sont celles du prototype construit au laboratoire dans le cadre du projet GAPPAC.

adsorbours

Les adsorbours sont des échangeurs tube/ailette en cuivre/aluminium. Les dimensions correspondent à une hauteur de 0,27 m, une largeur de 0,33 m et une profondeur de 0,65 m. Le pas d'ailette est de 7 mm résultant en un nombre total d'ailettes de 78. La surface totale de l'échangeur est de 13 m² pour un volume de 0,058 m³. Pour un adsorbours, la masse totale des tubes représente 11,47 kg, celle des ailettes 2,49 kg. La capacité calorifique de cet échangeur, MC_{met} est donc égale à 6630 J.K⁻¹. Les caractéristiques de l'enveloppe de l'adsorbours ne sont pas données car leur effet d'inertie a été négligé dans le cadre de cette étude du fait d'un cyclage en température faible par rapport à celui se produisant dans l'échangeur lui-même.

Les équations régissant le comportement des adsorbours ont été décrites au paragraphe 4.1 et seules sont présentées ci-après les équations spécifiques au cas étudié. Trois couples adsorbant/adsorbats ont été envisagés : charbon actif AC35/méthanol, gel de silice RD/eau et zéolithe 13X/eau. Pour le couple AC35/MeOH, l'équation d'isotherme utilisée est identique à l'équation (3.5) vue précédemment.

Pour le couple gel de silice RD/eau, nous avons utilisé les données de Chua et al. (2002). Ces auteurs se sont basés sur le modèle de Toth pour décrire l'équilibre d'adsorption :

$$q = \frac{K_0 \cdot e^{\Delta H/RT} \cdot P}{\left(1 + \left(\frac{K_0}{q_0} \cdot e^{\Delta H/RT} \cdot P \right)^t \right)^{1/t}} \quad (3.10)$$

où K_0 est égal à $7,30 \cdot 10^{-10} \text{ kg.kg}_{ads}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$, ΔH à 48474 J.mol^{-1} , q_0 à $0,45 \text{ kg.kg}_{ads}^{-1}$ et t à 12.

Pour le couple zéolithe 13X/eau l'équation suivante est retenue (Ben Amar, 1993):

$$q = \frac{q_{0,1} \cdot b_1 \cdot P}{1 + b_1 P} + \frac{q_{0,2} \cdot b_2 \cdot P}{1 + b_2 P} + \frac{q_{0,3} \cdot b_3 \cdot P}{1 + b_3 P} \quad (3.11)$$

$$\text{où } q_{0,1} = \sum_{i=1}^3 \frac{a_i}{T^i}; q_{0,2} = \sum_{i=1}^3 \frac{c_i}{T^i}; q_{0,3} = 0,267 - q_{0,1} - q_{0,2}; b_i = b_{0,i} \exp\left(\frac{E_i}{T}\right)$$

Les valeurs des paramètres a_i , c_i , $b_{0,i}$ et E_i sont données dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2. Valeurs des coefficients de l'équation Langmuir 3 termes pour le couple zeolithe 13X/eau

	a_i	c_i	$b_{0,i}$	E_i
0	0,07	-0,687	-	-
1	-119,9	775,7	$1,508 \cdot 10^{-10}$	7726
2	$6,369 \cdot 10^4$	$-2,54 \cdot 10^5$	$5,407 \cdot 10^{-10}$	6075
3	$-8,45 \cdot 10^6$	$2,775 \cdot 10^7$	$1,708 \cdot 10^{-10}$	5392

La température de fluide secondaire en sortie de désorbeur est donnée par :

$$T_{sc,in} = T_d + (T_{sc,out} - T_d) \cdot e^{-UA_{ads}/(\dot{m}_{sc}c_{p,sc})} \quad (3.12)$$

Où UA_{ads} représente le coefficient d'échange global entre le fluide secondaire et l'adsorbeur ou le désorbeur. Ainsi, la température de fluide secondaire en sortie d'adsorbeur est donnée par l'équation 3.13. On suppose que le débit de fluide secondaire \dot{m}_{Wrej} est équiréparti entre le condenseur et l'adsorbeur en refroidissement.

$$T_{si,ads,out} = T_a + (T_{si,rej,out} - T_a) \cdot e^{-UA_{ads}/\left(\frac{\dot{m}_{si}}{2}c_{p,si}\right)} \quad (3.13)$$

où

$$\frac{1}{UA_{ads}} = \frac{1}{h_{si}A_{si}} + \frac{e_{ads}}{\lambda_{ads}A_{ads}} + \frac{1}{h_{ads}A_{ads}} \quad (3.14)$$

Les coefficients d'échange convectifs dans l'adsorbeur sont pris dans la littérature (Meunier, 1998 ; Poyelle et al., 1999 ; Chua et al., 2002) tandis que ceux pour le fluide secondaire sont calculés. Les valeurs numériques sont reportées dans le Tableau 3.3. L'eau glycolée pressurisée est utilisée comme fluide secondaire pour les systèmes fonctionnant avec les couples AC35/méthanol et RD/eau. Dans le cas du couple 13X/eau, au-delà de 170 °C en température de chauffage de l'adsorbeur, l'eau glycolée est remplacée par de l'huile (Therminol 66, SwanTek).

Tableau 3.3. Valeurs des paramètres utilisés pour les trois paires : 1 charbon actif AC35/méthanol, 2 gel de silice RD/eau, 3 Zeolithe 13X/eau

	ΔH_{fl} (kJ.kg^{-1})	ρ_{ads} (kg.m^{-3})	$c_{p,ads}$ ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	λ_{ads} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	h_{ads} ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)	M_{ads} (kg)	Mc_{ads} (J.K^{-1})	UA_{ads} (W.K^{-1})
1	1344	460^1	704^1	$0,3^4$		26,7	18797	300^*
2	2693	700^3	921^3	$0,198^3$	$30-40^4$	40,2	37024	245^*
3	3200	590^2	836^2	$0,1^5$		34,2	28591	160^* 152^+

1: Lamari et al., 2000; 2: Ben Amar et al., 1996; 3: Chua et al., 2002; 4: Meunier, 1998; 5: Poyelle et al., 1999

*: valeur trouvée avec $h_{ads} = 35 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ dans tous les cas et une température d'eau chaude de 100 °C

+: valeur trouvée $h_{ads} = 35 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et une température moyenne d'huile de 150 °C

La masse volumique du gel de silice RD permet d'aboutir à une masse chargée supérieure de 50% et 28% respectivement par rapport aux adsorbants AC35 et 13X. Cette propriété est

intéressante puisque une quantité supplémentaire d'adsorbant peut permettre d'augmenter la capacité d'adsorption et donc la masse de réfrigérant cyclé à volume d'adsorbeur constant. Cependant, cette masse supplémentaire va également induire une augmentation de l'inertie thermique de l'adsorbeur ce qui aura pour conséquence d'augmenter l'énergie nécessaire à l'étape de chauffage/désorption. Suivant le compromis entre les deux augmentations, on obtiendra une augmentation ou une diminution du COP.

Le Tableau 3.3 permet également de comparer les valeurs des coefficients d'échange. Celui du RD est proche de celui obtenu pour l'AC35 tandis que celui de la zeolithe est deux fois plus petit. La valeur de ce coefficient a un impact direct sur le temps nécessaire pour chauffer ou refroidir l'adsorbeur et donc sur la puissance frigorifique pouvant être obtenue. On notera cependant, que les différences sont minimales entre l'utilisation d'huile ou d'eau glycolée comme fluide secondaire, confirmant ainsi que la résistance thermique côté adsorbeur est la plus limitante dans les cas étudiés.

Échangeur récupérateur

L'échangeur intermédiaire entre les adsorbants et le flux de fumées permet de limiter le risque de formation de points chauds dans l'adsorbeur qui peuvent être particulièrement problématiques, notamment dans le cas du méthanol. Comme les fumées sortent à température élevée de la post-combustion, l'échangeur est à courant parallèle afin de limiter la température atteinte par la paroi. D'après la composition des gaz décrite au paragraphe 4.1, la température de rosée de l'eau est de 58 °C, les fumées étant à la pression atmosphérique. L'adsorbeur va quant à lui cyclé, dans le cas idéal, entre la température de source intermédiaire (30-40°C) et la température chaude retenue (1036 °C au maximum). Compte-tenu des différents pincements qui existeront entre l'adsorbeur et le fluide secondaire et entre le fluide secondaire et les fumées de post-combustion, il est peu probable que les fumées se refroidissent jusqu'à 58 °C, l'échange de chaleur restant donc purement sensible. La température de sortie des fumées $T_{\text{gaz,out}}$ peut donc être calculée à partir des équations classiques décrivant les échangeurs sensibles par :

$$T_{\text{gaz,out}} = T_{\text{gaz,in}} + \frac{T_{\text{gaz,in}} - T_{\text{sc,in}}}{r} \cdot \psi_{\text{rec}} \quad (3.15)$$

où

$$\psi_{\text{rec}} = \frac{r(1 - e^{-m})}{r - 1}; r = -\frac{\dot{m}_{\text{gaz}} c_{p,\text{gaz}}}{\dot{m}_{\text{sc}} c_{p,\text{sc}}}; m = \frac{UA_{\text{rec}}(1 - r)}{\dot{m}_{\text{gaz}} c_{p,\text{gaz}}} \quad (3.16)$$

Trois valeurs de UA_{rec} sont envisagées : 25, 50 et 100 W.K⁻¹, correspondant à des surfaces d'échanges de 0,5, 1 et 2 m² respectivement, en supposant que le coefficient d'échange global entre les fumées et le liquide vaut 50 W.m⁻¹.K⁻¹.

Échangeur de rejet thermique

L'unité de rejet thermique vers l'air ambiant est constituée d'une batterie à ailette d'une surface de 130 m² sans ventilateur afin de minimiser la consommation électrique du système. Les échanges thermiques côté air se produisant uniquement par convection naturelle, la surface d'échange se doit d'être suffisante afin d'obtenir une résistance thermique faible pour que l'impact sur la température de condensation et donc les performances du système reste

limité. En supposant un pincement de 10 K entre l'air et le fluide secondaire on obtient une valeur de UA_{air} égale à 1066 W.K^{-1} avec de l'eau glycolée et 900 W.K^{-1} si de l'huile est utilisée. On notera que pour cette unité, l'huile dégrade plus fortement les performances avec une baisse de plus de 10% du coefficient d'échange global. La température de sortie du fluide secondaire est au final donnée par :

$$T_{si,rej,out} = T_{air} + (T_{si,rej,in} - T_{air}) \cdot e^{-UA_{rej}/(\dot{m}_{si}c_{p,si})} \quad (3.17)$$

Condenseur

Pour le condenseur, un échangeur à plaques est utilisé. La hauteur des plaques est de 0,46 m pour une largeur de 0,2 m et quatorze plaques sont utilisées au total. Avec ces caractéristiques, on obtient une masse totale de 14 kg et une inertie thermique de 5443 J.kg^{-1} en négligeant la contribution des phases liquide et gazeuse. La température de sortie du fluide secondaire est donnée par :

$$T_{si,cd,out} = T_{cd} + (T_{si,rej,out} - T_{cd}) \cdot e^{-UA_{cd}/\left(\frac{\dot{m}_{si}}{2}c_{p,ws}\right)} \quad (3.18)$$

UA_{cd} est calculé grâce à la corrélation donnée par Würfel and Ostrowski (2004) :

$$Nu = C Re_h^m Pr_L^{0,33} \quad (3.19)$$

avec

$$Re_h = \frac{G_{eq}d_h}{\mu_L} \quad (3.20)$$

et

$$G_{eq} = \dot{m} \left[(1-x) + x \left(\frac{\rho_L}{\rho_V} \right)^k \right] \quad (3.21)$$

Le calcul du coefficient d'échange est trouvé en supposant que x , fraction de vapeur, est égal à la fraction moyenne dans le condenseur, elle-même prise égale à 0,5. Les valeurs des coefficients C , m et k de l'équation (3.18) dépendent quant à elles de la configuration, ici de l'angle des chevrons côté fluide secondaire et côté réfrigérant. Dans le cadre de ce travail, la configuration $60^\circ/60^\circ$ a été retenue a priori. On obtient donc : $C = 3,77$; $m = 0,43$ et $k = 0,14$.

Les résultats numériques pour les deux réfrigérants considérés sont reportés dans le Tableau 3.4. Le débit masse du fluide secondaire est de $0,5 \text{ kg.s}^{-1}$, la température extérieure étant égale à 40°C .

Tableau 3.4. Coefficient global de transfert de chaleur pour le condenseur et l'évaporateur

Débit masse de réfrigérant (g.s^{-1})		Condenseur		Evaporateur	
		5	2	5	2
UA (W.K^{-1})	Méthanol	1011	748	930	800
	Eau	1875* 345+	1514* 331+	1245	1126

*: eau glycolée comme fluide secondaire

+: huile comme fluide secondaire

On constate que le méthanol conduit à des coefficients d'échange de 40 à 50% plus faibles que ceux obtenus pour l'eau. A géométrie d'échangeur donnée, les températures de condensation seront donc plus élevées pour le méthanol que pour l'eau ou, formulé autrement, les condenseurs à plaques devront présenter une surface 1,5 fois plus grande pour le méthanol que pour l'eau, à puissance et température de condensation données.

Ces calculs ont également permis de quantifier l'influence du débit massique. Les valeurs de 2 et 5 g.s⁻¹ sont représentatives du domaine de puissance frigorifique recherché. Les flux massiques correspondant sont respectivement de 4,04 kg.m⁻².s⁻¹ et de 10,1 kg.m⁻².s⁻¹. La diminution du débit d'un facteur 2,5 entraîne une diminution du coefficient d'échange de 26% pour le méthanol et 19% dans le cas de l'eau. L'impact reste donc relativement mesuré et une valeur moyenne, constante, peut être utilisée dans une modélisation ayant pour objectif un dimensionnement.

L'influence du fluide caloporteur a également été étudiée. L'utilisation d'huile au lieu d'eau glycolée résulte en une diminution de 80% du coefficient d'échange. Contrairement au cas de l'adsorbeur, l'impact est donc ici très important, le coefficient d'échange convectif côté caloporteur devenant fortement limitant par rapport à celui obtenu par condensation des vapeurs d'eau. Afin de limiter la baisse des performances découlant de l'augmentation de la température de condensation à surface installée constante, un découplage du circuit de rejet thermique s'impose pour les installations zeolithe 13X/eau fonctionnant à haute température. On obtiendra ainsi un circuit pour le refroidissement des adsorbours utilisant l'huile comme caloporteur tandis que le circuit du condenseur utilisera de l'eau glycolée comme caloporteur.

Evaporateur

L'évaporateur est constitué d'un échangeur tube/calandre (longueur 1,5 m, 34 tubes de 6 mm de diamètre extérieur, diamètre de la calandre 90 mm). Afin de favoriser l'évaporation, une pompe de recirculation permet un fonctionnement en film ruisselant (évaporation à l'extérieur des tubes).

La température d'entrée du fluide secondaire, $T_{sf,in}$, est supposée constante et égale à 12 °C. La température de sortie, $T_{sf,out}$, est calculé par une équation similaire à l'équation (3.18). Le coefficient UA_{ev} est déterminé à partir des corrélations données par Liu et al. (2002) :

$$\overline{Nu}=0,041Re^{0,30}Pr^{0,66}Ar^{-0,12} \quad (3.22)$$

où $Re=4\Gamma_0/\mu$, $Nu=h \times l_c/\lambda$, $Ar=D/l_c$ et l_c la longueur caractéristique telle que $l_c=\left(\frac{v^2}{g}\right)^{1/3}$. Γ représente ici la moitié du débit masse total s'écoulant autour du tube par unité de longueur.

Le taux de recirculation est pris égal à 5 et les résultats sont reportés dans le Tableau 3.4. On retrouve des comportements similaires à ceux observés pour le condenseur avec des écarts moindres. Ainsi, l'utilisation du méthanol au lieu de l'eau comme réfrigérant ne diminue le coefficient d'échange que de 25 à 30%. L'impact du débit effectif de réfrigérant est encore plus limité avec une diminution de 10-14% lorsque le débit passe de 5 g.s⁻¹ à 2 g.s⁻¹.

4.3 RÉSULTATS

Les performances pour les trois paires adsorbant/adsorbant sont reportées sur la Figure 3.17. Les conditions opératoires sont les suivantes : $T_{\text{air}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{sf,in}} = 12 \text{ }^\circ\text{C}$, $UA_{\text{air}} = 1066 \text{ W/K}$, $UA_{\text{rec}} = 50 \text{ W/K}$. Par commodité, les évolutions du COP et de la puissance frigorifique ont été tracées en fonction du temps réduit de demi-cycle, qui correspond au rapport entre la durée de de demi-cycle de l'essai et la durée maximale testées : 2000 s pour le couple RD/H₂O et AC35/MeOH, 4000 s pour le couple 13X/H₂O. Cette différence dans les durées étudiées s'explique par les températures de chauffage plus élevées requises par le couple 13X/H₂O pour fonctionner (typiquement au-dessus de 120°C) alors que les deux autres couples peuvent fonctionner pour des températures plus basses (70-90 °C).

Parmi les trois paires, le couple gel de silice/H₂O apparaît comme le moins compétitif avec une puissance maximale de 3,27 kW (COP = 0,42) comparé à une puissance de 4 kW (COP = 0,51) et 3,6 kW (COP = 0,5) pour les couples AC35/MeOH et zeolithe/eau respectivement. Cette différence peut s'expliquer par la quantité limitée d'eau cyclée du fait des isothermes du gel de silice. Ainsi, à la puissance frigorifique maximale, la masse d'eau cyclée est de 30 g.kg_{ads}⁻¹ alors qu'on obtient une valeur de 174 g.kg_{ads}⁻¹ pour la 13X. La masse volumique supérieure et la meilleure conductivité thermique du gel de silice RD par rapport à la 13X (cf. Tableau 3.3) ne permettent pas de compenser cette différence. Il est à noter que le gel de silice RD est un adsorbant performant à basse température de source ($T_{\text{sc}} < 100 \text{ }^\circ\text{C}$) et qu'il se retrouve pénalisé ici par des températures de source intermédiaire trop élevée (supérieure à 40 °C).

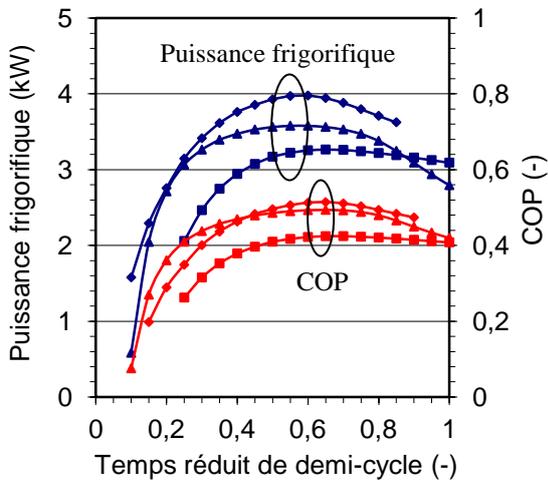


Figure 3.17. Evolutions du COP et des puissances frigorifiques en fonction du temps de cycle réduit pour les couples suivants : ■ RD/H₂O, ◆ AC35/MeOH, ▲ 13X/H₂O.

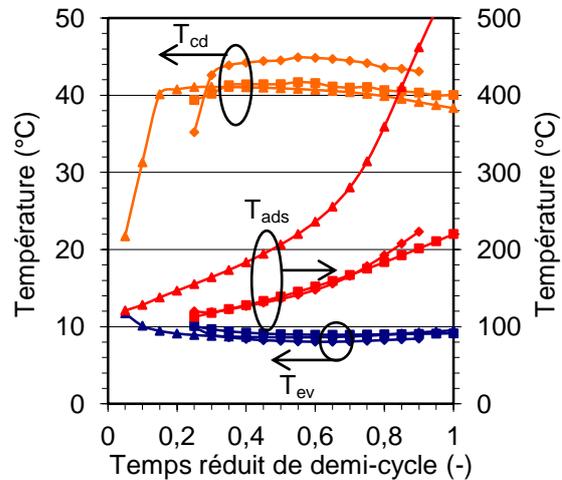


Figure 3.18. Evolution des températures pour différents temps de demi-cycles pour les couples suivants : ■ RD/H₂O, ◆ AC35/MeOH, ▲ 13X/H₂O.

Le couple AC35/MeOH permet les performances les plus élevées que ce soit en termes de COP ou de puissance frigorifique. Cependant, du fait de problème de stabilité chimique, la température de l'adsorbent ne doit pas dépasser 130 °C pour ce couple. En reportant cette contrainte sur la Figure 3.18, la température maximale est atteinte pour un temps réduit de demi-cycle de 0,45 (900 s). La puissance frigorifique est alors de 3,8 kW pour un COP de 0,48, valeurs qui restent compétitives vis-à-vis des résultats obtenus pour la zeolithe 13X.

Toujours sur la Figure 3.18, on constate que les températures de condensation sont plus élevées pour le méthanol que pour l'eau d'environ 3 K. Cette différence s'explique par une valeur plus faible du coefficient d'échange en condensation du méthanol (cf. Tableau 3.4).

Pour le couple 13X/H₂O, les temps de cycle plus longs sont nécessaires afin de chauffer l'adsorbent à une température suffisamment élevée. Ainsi, le premier point reporté pour un temps de demi-cycle de 0,05 correspond déjà à 800 s et à une température maximale de l'adsorbent de 125 °C. La puissance frigorifique maximale est atteinte quant à elle pour une température de fin de cycle de 226 °C. A ces niveaux de températures, l'huile semble plus appropriée que l'eau glycolée comme fluide secondaire. Cependant, le coefficient d'échange global au condenseur sera plus faible (Tableau 3.4) ce qui va impacter les performances du système.

Nous avons étudié l'impact d'une température d'air de 40 °C. Les résultats sont présentés sur les Figures 3.19 et 3.20 pour les trois couples étudiés précédemment. Pour le couple 13X/H₂O, les performances avec de l'huile comme fluide secondaire sont également reportées.

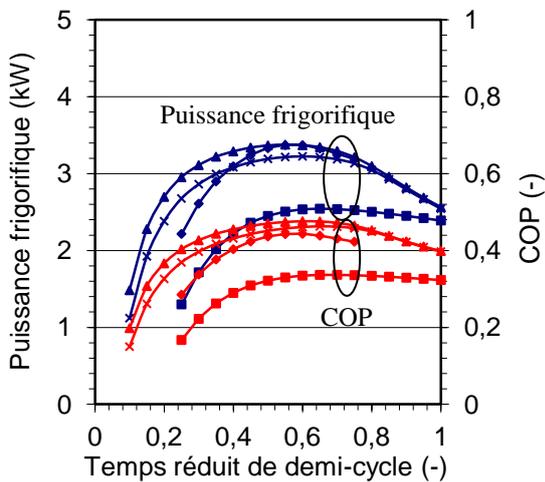


Figure 3.18. Evolutions du COP et des puissances frigorifiques en fonction du temps de cycle réduit pour les couples suivants : ■ RD/H₂O, ◆ AC35/MeOH, ▲ 13X/H₂O (EG), × 13X/H₂O (huile).

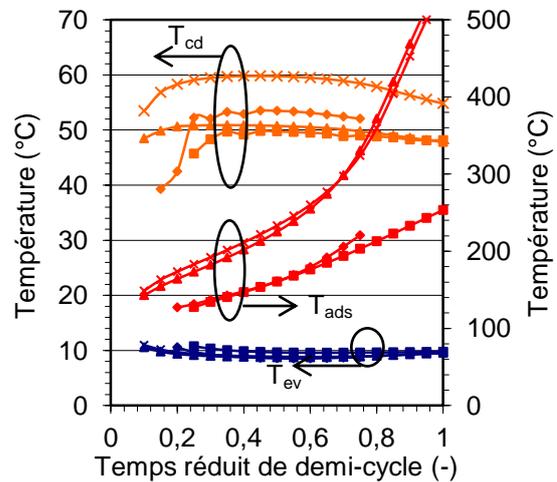


Figure 3.18. Evolution des températures pour différents temps de demi-cycles pour les couples suivants : ■ RD/H₂O, ◆ AC35/MeOH, ▲ 13X/H₂O (EG), × 13X/H₂O (huile)

L'augmentation de 10 K de la température de source intermédiaire a les conséquences suivantes :

- L'installation avec le couple AC35/MeOH ne peut plus fonctionner, la température de fin de cycle dépassant systématiquement les 130 °C
- Pour la 13X et le gel de silice RD, les puissances maximales sont diminuées de 11 et 22% respectivement, montrant ainsi la moindre sensibilité de la zéolithe à la variation de la température de source intermédiaire,
- l'utilisation d'huile comme fluide secondaire a pour conséquence une diminution de 11% de la puissance frigorifique du système 13X/H₂O. Cette diminution est directement liée au moins bons coefficients d'échanges en condensation qui conduisent à une augmentation des températures de condensation de 10 K environ comme on peut le voir sur la Figure 3.18.

Le Tableau 3.5 présente les puissances frigorifiques maximales obtenues pour différents coefficients de transfert thermique des échangeurs de récupération et de rejet thermique. Le COP est également renseigné ainsi que les puissances volumique et massique.

Tableau 3.5. Influence des échangeurs de rejet et de récupération de chaleur

		UA _{rej} (W/K)												
		820				1066				1312				
		Q _{ev} (kW)	COP (-)	Q _{ev,vol} (kW.m ⁻³)	Q _{ev,m} (kW.kg ⁻¹)	Q _{ev} (kW)	COP (-)	Q _{ev,vol} (kW.m ⁻³)	Q _{ev,m} (kW.kg ⁻¹)	Q _{ev} (kW)	COP (-)	Q _{ev,vol} (kW.m ⁻³)	Q _{ev,m} (kW.kg ⁻¹)	
UA _{rec} (W/K)	25	1	3,44	0,47	2,4	0,011	3,67	0,50	2,34	0,012	3,84	0,52	2,25	0,013
		2	3,04	0,42	2,13	0,0093	3,22	0,44	2,05	0,01	3,34	0,46	1,95	0,01
		3	3,37	0,49	2,35	0,011	3,41	0,49	2,17	0,011	3,43	0,49	2,00	0,011
	50	1	3,28	0,42	2,29	0,011	3,76	0,48	2,4	0,013	3,94	0,51	2,31	0,013
		2	3,08	0,40	2,15	0,0094	3,27	0,42	2,08	0,01	3,39	0,44	1,99	0,01
		3	3,54	0,49	2,47	0,011	3,58	0,49	2,28	0,011	3,61	0,49	2,11	0,011
	100	1	3,30	0,42	2,30	0,011	3,77	0,48	2,4	0,013	3,96	0,51	2,32	0,013
		2	3,08	0,4	2,15	0,0094	3,27	0,42	2,08	0,01	3,39	0,44	1,99	0,01
		3	3,54	0,49	2,48	0,011	3,59	0,49	2,29	0,011	3,62	0,49	2,12	0,011

†1: AC35/MeOH; 2: RD/H₂O; 3: 13X/H₂O

L'échangeur de rejet apparaît comme un facteur déterminant dans l'obtention des performances maximales. Par exemple, pour le couple AC35/MeOH, une augmentation de 38% de UA_{rej} permet d'augmenter la puissance frigorifique de 11 à 20% en fonction de la valeur de UA_{rec}. A UA_{rej} constant, l'augmentation de UA_{rec} présente un intérêt limité puisque pouvant conduire à une diminution des performances (couple AC35/MeOH) ou à une très légère augmentation : 5% de gain en puissance frigorifique pour une multiplication par quatre de UA_{rec} dans le cas de la 13X.

Le couple AC35/MeOH apparaît comme le plus intéressant du point de vue de la puissance massique (20% supérieure à celle obtenue pour le gel de silice RD) et serait donc plus particulièrement indiqué pour les applications mobiles. En revanche, son intégration ne serait pas aisée du fait de la toxicité et de l'inflammabilité du méthanol. L'implantation d'un circuit secondaire pour isoler le fluide de l'habitacle entrainerait une baisse de la puissance spécifique.

5 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la problématique liée à l'intégration des procédés de production de froid à adsorption. Pour chaque modèle numérique développé, nous avons choisi de représenter l'ensemble des éléments afin d'estimer de façon la plus réaliste le comportement qui sera effectivement obtenu. Cette démarche est encore peu courante, seul le système à sorption étant modélisé finement avec des températures d'entrée maintenues constantes, empêchant ainsi toute restitution des variations temporelles de ces grandeurs.

Nous avons tout d'abord étudié la possibilité d'utiliser un système solaire pour rafraîchir et chauffer une maison individuelle. Le système que nous avons choisi présente l'originalité de fonctionner sans stockage de chaleur entre les panneaux solaires et le système à sorption. En conséquence, la température de chauffage variera au cours de la journée et en fonction des cyclages en température des adsorbants.

En mode rafraîchissement, la climatisation solaire permet de maintenir une température de confort à l'intérieur du bâtiment, y compris pendant la nuit. En effet, le bâtiment continue alors de bénéficier du froid stocké dans le plancher rafraîchissant pendant la journée. Le couplage direct entre les collecteurs solaires et les adsorbants lors des phases de chauffage

permet d'atteindre des rendements de panneaux maximum lorsque la demande en puissance de chauffage est maximale (phase de préchauffage). On trouve ainsi une valeur de 0,52 alors que ce rendement ne serait que de 0,37 en cas d'utilisation d'un ballon de stockage.

En mode chauffage, la température de confort thermique est plus difficilement atteinte, une surface de capteur plus importante étant nécessaire. Cependant, l'effet bénéfique du plancher chauffant comme émetteur est à nouveau souligné, celui-ci faisant alors office de stockage de chaleur.

Ce premier cas, nous a permis de mettre en avant l'intérêt de connecter directement un système de rafraîchissement solaire à adsorption à une maison utilisant comme émetteur final un plancher. Cependant, il illustre aussi la difficulté à trouver un dimensionnement satisfaisant pour les deux usages.

Le deuxième cas portait quant à lui sur la récupération de chaleur sur la ligne de post-combustion d'un système reformeur + pile à combustible à usage domestique. Là aussi, cette étude a permis de souligner l'importance d'une modélisation fine des transferts thermiques, les variations sur les performances pouvant être importantes en fonction du fluide secondaire, des paires adsorbant/adsorbat retenus, etc. Pour aller plus loin sur un tel système, une réflexion plus globale sur l'intégration thermique de l'ensemble pourrait être menée en prenant également en compte les différents postes de besoin : électricité, chauffage, etc.

Au final, ces deux cas montrent qu'une démarche globale considérant les besoins annuels en énergie (quantité et nature), une priorisation de ceux-ci et des objectifs en termes de CO₂ évités est nécessaire pour concevoir la solution adéquate. Néanmoins, cette démarche globale doit également s'appuyer sur une représentation fine des phénomènes mise en jeu, notamment des transferts thermiques.

CHAPITRE 4

PERSPECTIVES

NOMENCLATURE

Notations latines

c_p	Capacité calorifique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
\bar{c}_p	Capacité calorifique molaire	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
d	Diamètre	m
ΔH_{ads}	Chaleur d'adsorption	$J.mol^{-1}$
k	Cinétique	s^{-1}
L	Longueur	m
P	Pression	Pa
q	capacité d'adsorption	$mol.kg^{-1}$
R	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
T	Température	K
t	temps	s
v	vitesse	$m.s^{-1}$

Notations grecques

ε	porosité	-
K	perméabilité	m^2
μ	viscosité dynamique	Pa.s
ρ	masse volumique	$kg.m^{-3}$

Indices et exposants

*	adimensionnel
ads	adsorbat
f	fluide
gaz	gaz
liq	liquide
m	métal
p	grain d'adsorbant
ref	référence
sc	source chaude
sf	source froide
si	source intermédiaire

1 INTRODUCTION

Ce chapitre regroupe différentes pistes de poursuite à court et plus long terme des thématiques de recherches présentées précédemment. Dans un premier temps, deux voies pour le traitement de la présence d'humidité dans les fumées de post-combustion sont abordées. Ensuite, nous nous intéresserons au développement d'échangeurs performants pour les machines à sorption. Enfin, une piste de réflexion plus générale sur l'intégration de système énergétique à grande échelle est proposée.

2 IMPACT DE LA PRESENCE D'HUMIDITE DANS LES PROCÉDES DE CAPTAGE DE CO₂ PAR ADSORPTION

Bien que les zeolithes 5A ou 13X offrent des performances intéressantes pour le captage de CO₂ (cf. chapitre 2), leur sensibilité à l'humidité reste un verrou important à la faisabilité du procédé. On peut notamment citer les travaux de Li et al. (2008) qui portent sur des expériences de captage de CO₂ par VSA avec une zéolithe 13X. Le courant gazeux est à une température de 30°C et contient 12%_{vol.} de CO₂ avec 95% d'humidité relative. Les expériences en cycles recueillies indiquent que le front d'adsorption de l'eau est contenu dans le premier quart de la colonne. Aussi, bien qu'en diminution, l'adsorption du CO₂ est toujours possible. En revanche, la récupération du CO₂ diminue de 78,5 % à 60 % et la productivité diminue de 22 %. Bien que la concentration de l'eau quittant le lit sous vide soit de 27 %_{vol.}, la faible pression évite la condensation de la vapeur dans le courant gazeux. Cependant, la pompe à vide agit comme un condenseur et un séparateur pour enlever la majeure partie de l'eau. En conséquence, les choix technologiques de pompe à vide sont limités puisqu'il faut que la pompe soit capable de fonctionner en présence d'eau liquide.

Comme le montre cette étude, la présence d'humidité dégrade fortement les performances du procédé avec zeolithe. Deux alternatives sont possibles : la recherche de nouveaux adsorbants hydrophobes ou la séparation de l'eau avant le passage dans le lit de zeolithe.

2.1 NOUVEAUX ADSORBANTS POUR LE CAPTAGE DE CO₂

Nous sommes actuellement engagés dans le projet ACACIA 31 financé par l'ANR sur cette thématique. Il porte sur le développement d'un nouveau procédé de captage du CO₂ par adsorption sur des solides innovants. Ce projet constitue le support de thèse de François Guilhamassé qui soutiendra mi-2012. Les autres partenaires sont l'IFPEN (coordonnateur), RHODIA, et IRCÉLYON.

Trois nouveaux types de solides prometteurs sont envisagés :

- Des amines immobilisées sur support
- Des MOFs (Metal Organic Frameworks)
- Des oxydes basiques

L'emploi d'une amine immobilisée sur un support présente différents avantages par rapport à l'emploi d'une amine en solution aqueuse dans les procédés dits "lavage aux amines" : absence de corrosion, possibilité de faire la régénération par modulation de pression (PSA ou VSA), taux de captage plus élevé sans accroissement de l'énergie nécessaire à la régénération tout en conservant les qualités de l'amine : une grande sélectivité vis-à-vis de l'azote et une insensibilité à la présence d'humidité (sauf risque de lavage des amines si condensation). Bien qu'étant une solution étudiée largement, les études antérieures se sont principalement focalisées sur la maximisation de la capacité d'adsorption. Dans ce projet, les aspects

d'intégration sont également étudiés avec notamment la prise en considération des paramètres critiques suivants pour l'adsorbant : capacité d'adsorption en CO₂, régénéralité, cinétique d'adsorption, volatilité, co-adsorption éventuelle de l'eau de l'azote

Les MOFs sont des solides qui résultent de l'assemblage par liaisons fortes d'entités inorganiques et de ligands. Thermiquement stables (jusqu'à 350 °C ou plus, si on utilise des ligands aromatiques), ils présentent des porosités qui se situent dans la même gamme que celles des zéolithes (micro- jusqu'à mésoporeux) et des sites d'adsorption spécifiques. La variabilité des combinaisons cation/ligand/conditions de synthèse a déjà abouti à la découverte de plus de mille structures différentes. Elle offre donc, en théorie, la possibilité d'élaborer un solide avec la porosité et la composition idéales pour le captage du CO₂ avec une grande sélectivité vis-à-vis de l'eau ou de l'azote. Après identification des MOFs potentiellement intéressants, les principaux verrous se trouvent dans leur synthèse à grande échelle et dans leur mise en forme pour aboutir à un produit ayant un coût compétitif

Rhodia a envisagé l'emploi d'oxydes basiques, qui sont de bons candidats pour l'adsorption de gaz acides. Cependant, une trop grande force basique rend la décomposition des carbonates formés difficile et uniquement possible à forte température (600-800 °C). Pour ajuster cette force basique, on peut choisir des oxydes de terres rares dont la basicité est nettement plus faible que celle des alcalins ou alcalino-terreux. On peut également utiliser des dopants pour modifier les propriétés d'adsorption.

Dans le cadre de ce projet, nous avons en charge les tests expérimentaux sur le pilote TSA du CNAM et la modélisation numérique pour fournir une étude paramétrique permettant d'avoir une cartographie des performances du procédé. Dans cet objectif, nous avons modifié le pilote présenté au chapitre 2. Les vannes sont maintenant commandées et pilotées par un automate programmable. Deux pompes à vide ont été également ajoutées, une sèche et une avec un anneau liquide, permettant ainsi le fonctionnement en flux humide. L'analyse des gaz en sortie est assurée par analyseur IR. Ces modifications ont été faites afin de pouvoir tester différents types de cycles : TSA, VSA ou VTSA et être capable de programmer des temps de cycle courts.

2.1.1 Etude expérimentale d'une silice imprégnée par une polyamine

Nous avons testé un premier lot de polyamine imprégnée sur une silice préparé par l'IFPEN (composition non diffusable à ce jour). Les isothermes du CO₂ sur ce matériau sont reportées sur la Figure 5.1. La dépendance des isothermes à la température est différente de ce qui est observé habituellement avec des capacités d'adsorption plus élevées à haute température (75-60°C) qu'à basse température. Ce phénomène peut être dû à un problème de cinétique. En dessous de 50 °C, la cinétique d'adsorption devient très faible si bien que l'obtention des courbes à l'équilibre devient compliquée (source IFPEN). Une autre explication possible serait la dégradation des amines au cours des cyclages en température dans les appareils de mesure (régénéralité totale du matériau à plus de 120 °C entre chaque isotherme). Le matériau serait alors très sensible à la température et aurait donc une durée de vie limitée, ce qui constituerait un point négatif quant à son utilisation dans un procédé industriel de captage de CO₂.

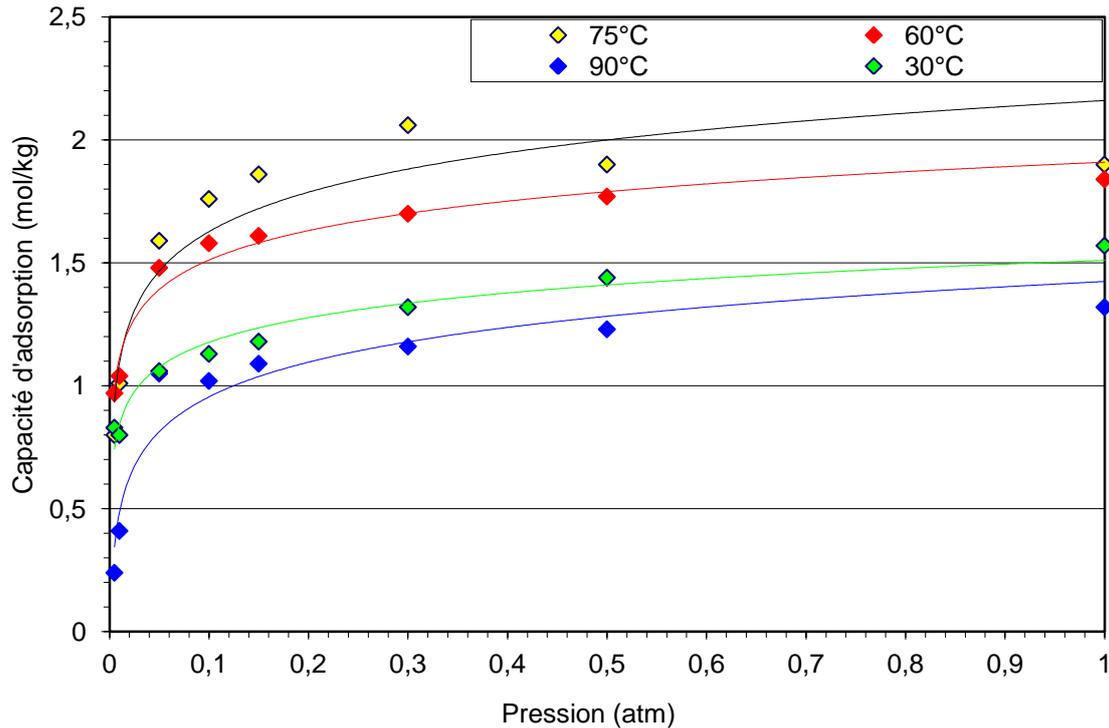


Figure 5.1. Isothermes du CO₂ sur la silice imprégnée par une polyamine (données IFPEN)

Nous avons effectué des expériences de perçage sur le pilote du Cnam. Le débit total est de 20 Ndm³.min⁻¹, la fraction molaire de CO₂ est de 15% dans l'alimentation. La température de refroidissement de l'adsorbant est de 50 °C. Les résultats sont reportés sur la Figure 5.2.

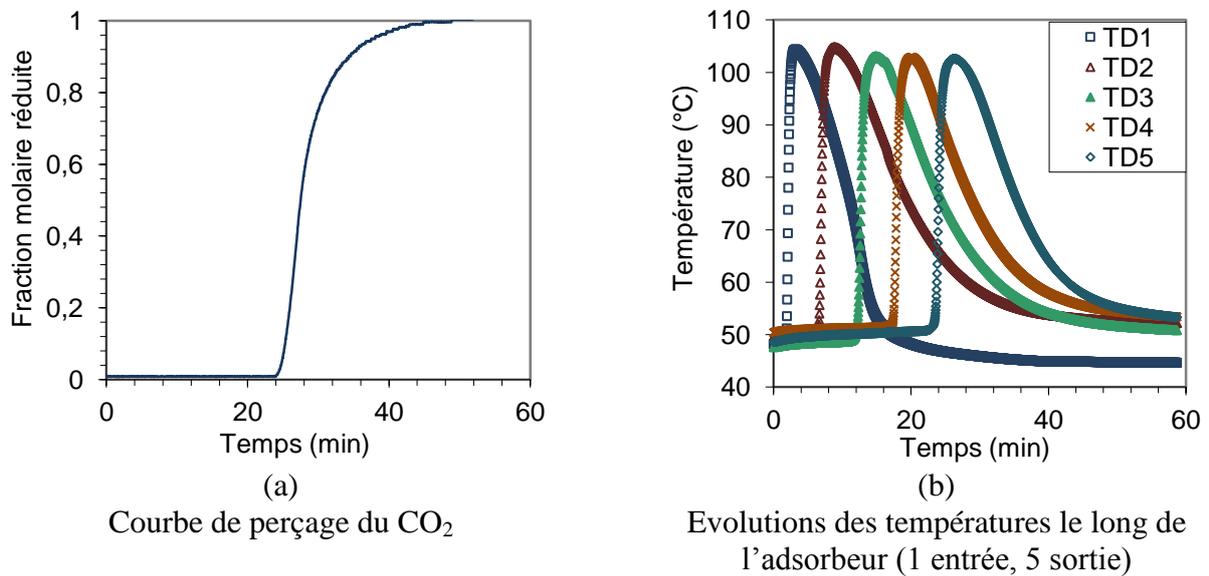


Figure 5.2. Courbe de perçage du CO₂ sur la silice imprégnée par une polyamine et évolution des températures en fonction du temps. Débit total = 20 Ndm³.min⁻¹, fraction molaire de CO₂ = 15% dans l'alimentation, température de refroidissement = 50 °C

La courbe de perçage présente un profil raide traduisant que la dispersion est minimale et que le transfert de masse (cinétique d'adsorption) n'est pas un facteur fortement limitant. Grâce au

temps de perçage à 50%, on déduit que la quantité adsorbée est de 168 g soit une capacité d'adsorption de 1,88 mol/kg_{ads}, valeur en accord avec les résultats trouvés à partir des mesures d'isothermes (Figure 5.1). Sur la Figure 5.2b, les ondes thermiques dépassent les 100 °C à leur maximum, ce qui peut amener des problèmes de tenu dans le temps des propriétés d'adsorption du matériau.

Nous avons mené des expériences de régénération en VSA. Le fluide secondaire à 50 °C continue de circuler pour éviter la descente en température de la colonne lors de la désorption du CO₂ (réaction endothermique). Les évolutions des puretés moyennes et de la masse désorbée sont reportées sur la Figure 5.3 pour un cas sans purge et pour une purge de 1 Ndm³.min⁻¹.

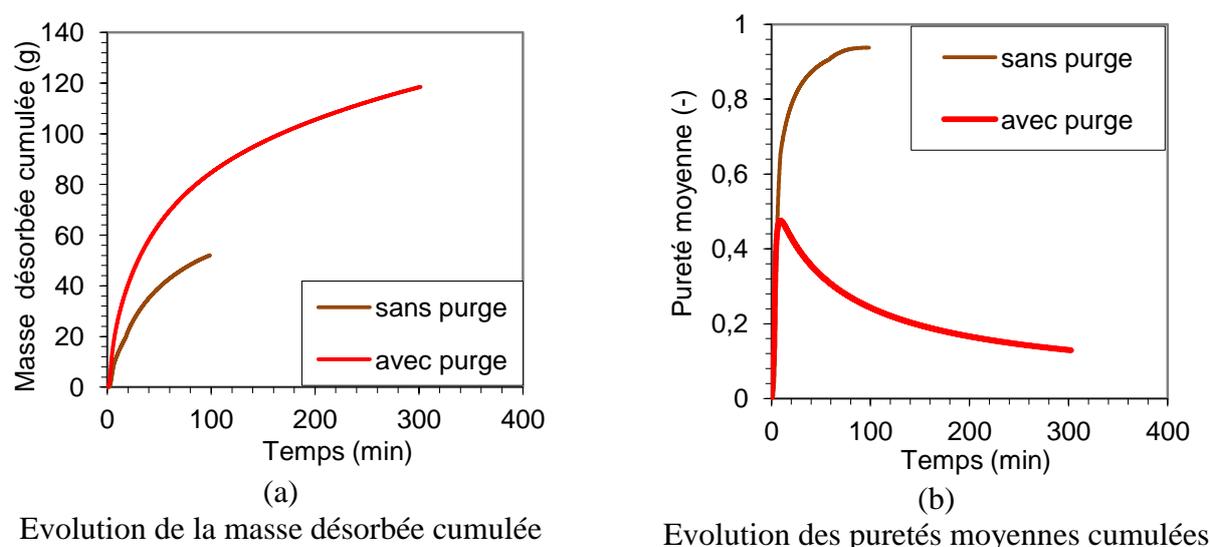


Figure 5.3. Evolution de la masse désorbée cumulée et de la pureté moyenne en fonction du temps lors de la régénération au vide d'un lit initialement saturé à 15% de CO₂. Température de fluide secondaire = 50 °C

Avec une purge, la masse de CO₂ récupérée à t = 100 min est quasiment supérieure de 60% au cas sans purge. Par contre, cela conduit à une forte diminution de la pureté moyenne : 24% au lieu de 94%. Dans les deux cas, les durées nécessaires de régénération sont longues, plusieurs minutes pour désorber 20 g, traduisant ainsi la grande affinité du CO₂ avec l'amine. En conséquence, sa désorption par mise au vide reste difficile. En effet, lors de la régénération, la pression de l'adsorbent chute rapidement en dessous de 1 mbar du fait d'un débit insuffisant de CO₂ désorbé. Il est à noter que plus le vide nécessaire à la désorption sera bas, plus le procédé sera coûteux, que ce soit en coût de fonctionnement (augmentation de l'énergie nécessaire au pompage) qu'en coût d'installation (étanchéité renforcée de la colonne)

Différentes configurations de cycle ont été testées. La Figure 5.4 représente les évolutions des températures et des concentrations en CO₂ en fonction du temps lorsque l'état cyclique permanent est établi. Les durées des phases d'adsorption et de désorption sont identiques et égales à 2,5 min. Le débit total d'alimentation est de 20 Ndm³.min⁻¹ pour une fraction molaire de CO₂ égale à 10%. La température du fluide secondaire est de 70 °C et aucune purge n'est utilisée pour la désorption.

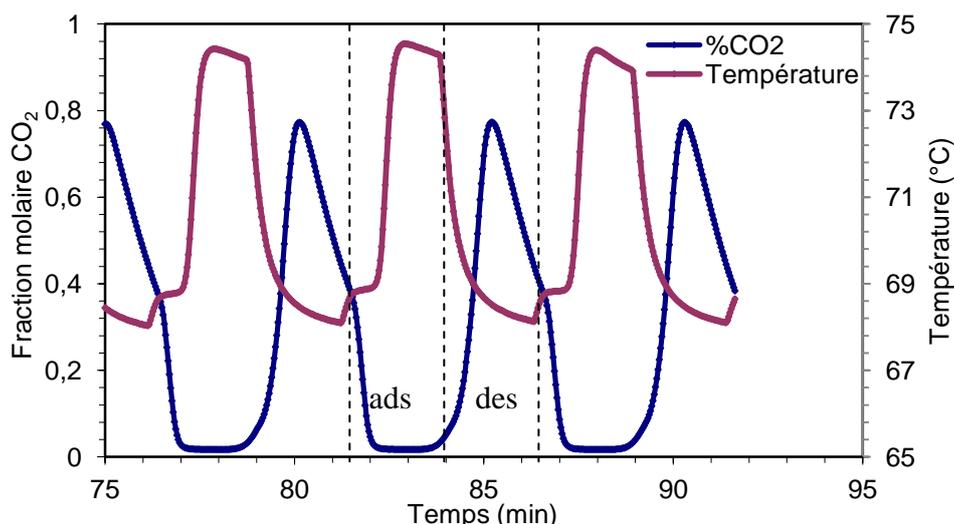


Figure 5.4. Evolutions de la fraction molaire de CO₂ en sortie et de la température et de la température à mi-hauteur de colonne lors d’une régénération VSA. Temps de cycle = 5 min, T de refroidissement = 70°C, alimentation à 15% en CO₂

Dans cette configuration, la pureté moyenne du CO₂ produit ne dépasse pas les 18% et le taux de captage 10%. Ces mauvaises performances s’expliquent par des quantités trop faibles de CO₂ adsorbé, l’étape de désorption étant trop courte pour permettre une régénération suffisante du lit. On remarque que les variations de températures sont limitées, celles-ci évoluant entre 68 et 74,5 °C. Le comportement obtenu est donc proche de celui d’un cycle VSA isotherme.

D’autres configurations ont été testées (temps de cycle, purge, température, etc.). Les meilleures performances obtenues, choisies à pureté maximale, sont comparées à celle obtenues en TSA indirect (Tableau 5.1).

Tableau 5.1. Comparaisons des performances entre un TSA indirect avec zeolithe 5A et un VSA avec silice imprégnée

Adsorbant	Concentration alimentation (%CO ₂)	Pureté (%CO ₂)	Taux de captage (%CO ₂)	Productivité volumique (kgCO ₂ .m ⁻³ .h ⁻¹)	Consommation énergétique spécifique (MJ.kgCO ₂ ⁻¹)
silice imprégnée par une polyamine	5	27,4	25,1	10,0	8,4
	10	42,5	29,6	12,1	8,5
	15	46,3	30,4	16,0	3,2
Zéolite 5A (TSA 2 lits)	4	96	57	18	6,3
	7	96	66	25	5,6
	10	96	74	37	4,9
	14	97	84	56	4

Les performances sont en retrait par rapport à celles obtenues par cycle TSA. Notamment les puretés sont nettement inférieures avec un maximum de 46% contre 96% pour la même fraction molaire de 10% en CO₂ en entrée. Les taux de captage et les productivités volumiques sont également inférieurs d’un facteur 2. Par contre, on constate que pour cette

concentration de CO₂ dans l'alimentation, la consommation spécifique est plus faible de 35% environ. Ce dernier indicateur, montre l'intérêt d'une désorption VSA, il reste néanmoins à améliorer les autres indicateurs sans trop augmenter la consommation énergétique.

2.1.2 Etude avec un oxyde basique

Rhodia a travaillé sur différentes cérines (oxydes de Cerium) pour proposer une solution satisfaisante pour le captage de CO₂. Un premier solide a été retenu (composition non diffusable à ce jour). Les isothermes mesurées par Rhodia sont reportées sur la Figure 5.5 :

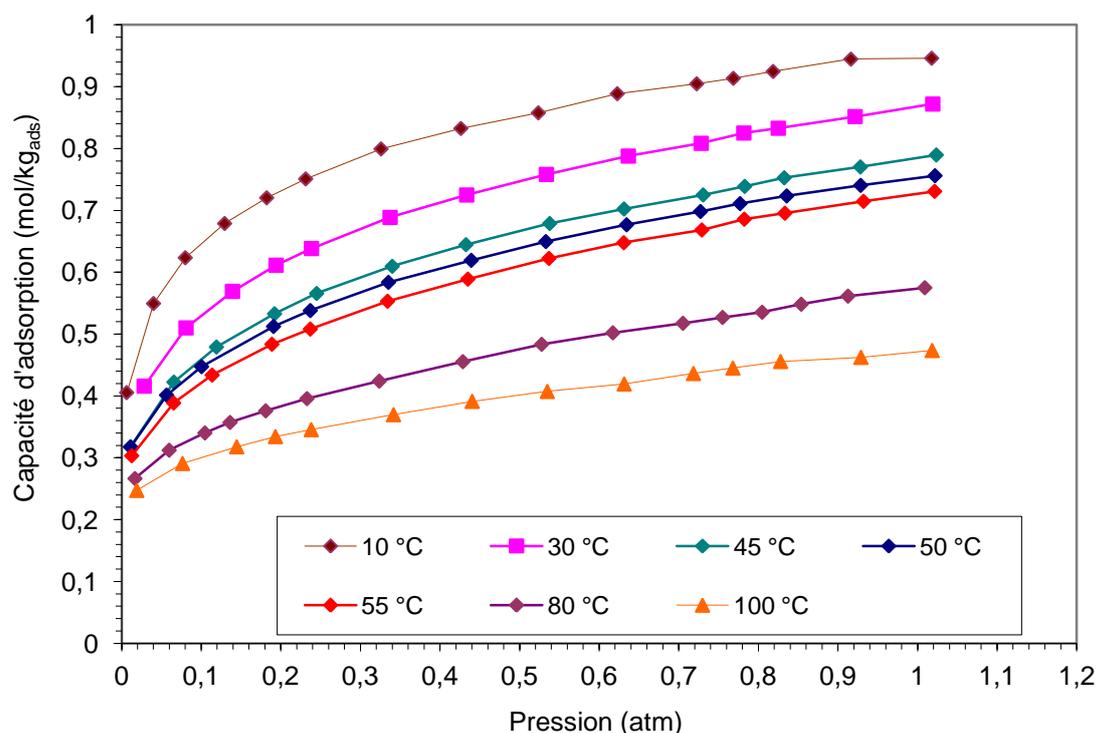


Figure 5.5. Isothermes du CO₂ sur Cérine dopée. (Données Rhodia)

Par rapport aux valeurs obtenues pour la silice imprégnée (Figure 5.1), on constate que les capacités d'adsorption sont nettement inférieures avec quasiment un facteur 2. Par exemple, pour une température de 30 °C et une pression de 1 atm, on obtient une capacité de 1,5 mol/kg_{ads} pour la silice imprégnée et seulement 0,86 mol/kg_{ads} pour la cérine dopée.

Toujours à 30 °C, un abaissement de la pression à 0,1 atm donne une capacité de 0,45 mol/kg_{ads} pour la cérine dopée soit une quantité potentiellement cyclée de 0,41 mol/kg_{ads}. Dans les mêmes conditions, on obtient une capacité de 1,13 mol/kg_{ads}, soit une quantité potentiellement cyclée de 0,37 mol/kg_{ads} pour la silice imprégnée. On voit ainsi que la dépendance à la pression de la cérine dopée est a priori plus importante que pour la silice imprégnée ce qui permet de compenser sa capacité d'adsorption plus faible.

Nous avons ensuite mené des expériences similaires de perçage/désorption. Le débit total est de 20 Ndm³.min⁻¹, la fraction molaire de CO₂ est de 15% dans l'alimentation. La température de refroidissement de l'adsorbant est de 50 °C. Les résultats sont reportés sur la Figure 5.6.

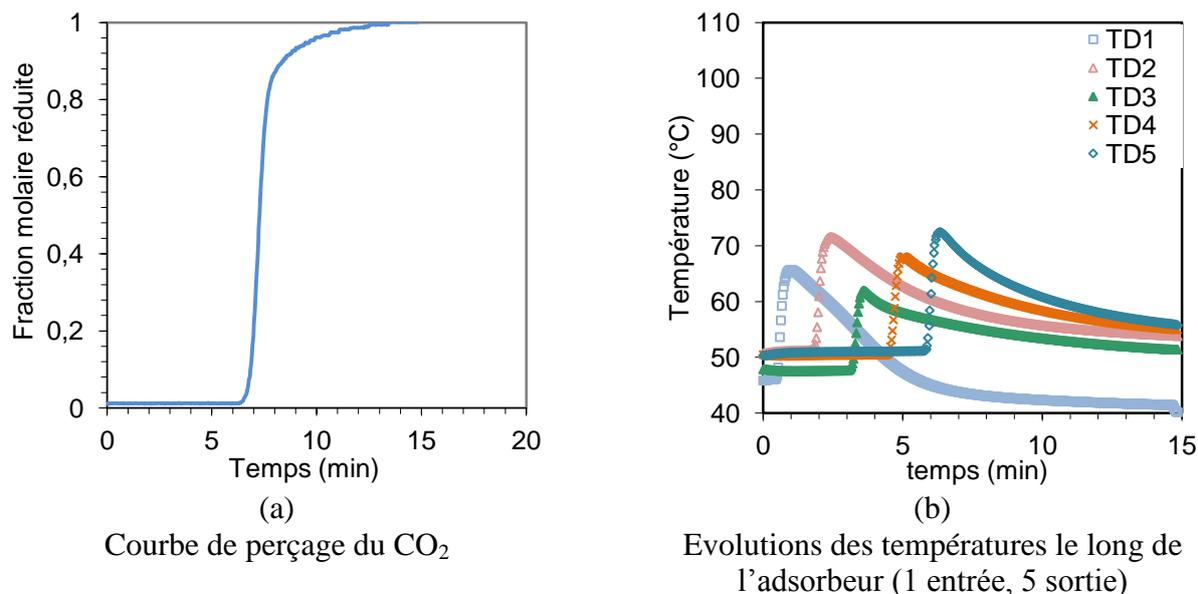


Figure 5.6. Courbe de perçage du CO₂ sur la cérine dopée et évolution des températures en fonction du temps. Débit total = 20 Ndm³.min⁻¹, fraction molaire de CO₂ = 15% dans l'alimentation, température de refroidissement = 50 °C

Comme pour la silice imprégnée, la courbe de perçage présente un profil raide, indiquant que la dispersion et les résistances au transfert de masse restent minimales. Le temps de perçage est par contre plus court (7 min au lieu de 25 min pour la silice imprégnée par une polyamine), confirmant les différences de capacités d'adsorption observées à partir des isothermes. Comme on peut le voir sur la Figure 5.6b, les pics des ondes thermiques sont beaucoup plus faibles (70 °C au lieu de 110 °C). Cette différence s'explique par les moindres quantités adsorbées mais aussi par d'éventuelles différences de chaleur isostérique d'adsorption (valeurs non disponibles à ce jour). Le comportement anormal des ondes thermiques (température TD3 plus faible) a été expliqué par un défaut d'isolation sur la colonne.

Les performances obtenues en cycle sont reportées dans le Tableau 5.2. Au final, la cérine dopée présente des performances relativement proches de celles obtenues pour la silice imprégnée par une polyamine (Tableau 5.1). A 15% si le taux de captage et la productivité sont meilleurs, la pureté est nettement plus faible. Cette pureté plus faible est la conséquence d'une masse cyclée plus faible et donc d'une sensibilité accrue à la dilution qu'elle soit due à la présence d'une purge ou des entrées d'air du fait de la dépressurisation de l'adsorbent.

Tableau 5.2. Performances du procédé VSA avec cérine dopée

Adsorbant	Concentration alimentation (%CO ₂)	Pureté (%CO ₂)	Taux de captage (%CO ₂)	Productivité volumique (kgCO ₂ .m ⁻³ .h ⁻¹)	Consommation énergétique spécifique (MJ.kgCO ₂ ⁻¹)
cérine	5	14,9	36,8	10,4	8,2
dopée	15	34,1	57,8	31,1	2,6

2.1.3 Conclusion et poursuite des travaux

Ces expériences ont permis une première évaluation des performances atteignables avec ces nouveaux solides. Les résultats sont pour l'instant en deçà de ceux obtenus avec le procédé TSA indirect avec zéolithe 5A. Néanmoins, les pistes d'améliorations sont encore nombreuses et les actions suivantes sont envisagées :

- Passage à un procédé VTSA sans purge. L'idée est de faciliter la désorption du CO₂ sur la silice imprégnée par un cyclage en température. Ce cyclage devrait permettre d'augmenter notablement la quantité de CO₂ cyclée et donc les performances en termes de pureté et de taux de récupération. Il conviendra de chercher le bon compromis entre temps de chauffage et de mise au vide afin de minimiser la consommation énergétique. Le même processus sera testé sur la cérine dopée même si le potentiel d'amélioration semble plus faible, les capacités d'adsorption étant nettement plus faibles.
- Développement d'un modèle numérique. Toujours sur la base du modèle existant au sein du laboratoire, des modifications devront être apportées afin de simuler le comportement en mode VSA ou VTSA. En plus de l'étude paramétrique permettant de dresser une cartographie des performances en fonction de paramètres de fonctionnement (température de chauffage, durée de chauffage, purge, etc.) une étude plus locale présentera un intérêt certain. Cette étude locale permettra de compléter les connaissances sur le comportement de l'adsorbent à chauffage et refroidissement indirect en mode VTSA, en analysant notamment les évolutions des fronts de matières et de température.
- Test du solide MOF. A ce jour, un solide a été choisi (non diffusable à ce jour) mais sa mise en forme sous forme de granulés reste encore à l'étude.

2.2 ETUDE D'UN ADSORBEUR COMPOSITE

Comme vu au chapitre 2 et dans les paragraphes précédents, les zéolithes restent très performantes par rapport aux nouveaux solides et même en comparaison des procédés MEA. Néanmoins, ces performances ne sont valables que dans le cas de fumées sèches. Afin de lever ce verrou, nous avons pensé à un programme de travail qui a été proposé à l'appel d'offre APEPI de l'Ademe en 2011.

Le cœur du projet repose sur la possibilité d'utiliser un adsorbent constitué de deux couches d'adsorbants (lit composite). La première sera constituée de gel de silice permettant de capter l'humidité. La deuxième sera constituée de zéolithe 5A qui captera le CO₂ (Figure 5.7).

Le gel de silice captera l'humidité ce qui permettra de préserver la capacité d'adsorption de la zéolithe pour le CO₂. Autre avantage, la capacité d'adsorption du CO₂ sur le gel de silice reste limitée (Wang et al., 2010). Le CO₂ est ainsi majoritairement capté dans la section « zéolithe », ce qui permet de facto une séparation du CO₂ et de l'eau. Enfin, la chaleur d'adsorption de l'eau est plus faible sur le gel de silice que sur la zéolithe : 2700 kJ/kg_{eau} contre plus de 3200 kJ/kg_{eau} pour la zéolithe 13X par exemple. Ainsi, l'énergie à apporter pour régénérer le lit sera plus faible dans le cas du gel de silice que pour un lit constitué uniquement de zéolithe.

Pour le cycle, il est envisagé de fonctionner en cycle VTSA sans purge. La configuration particulière de l'adsorbeur composite nécessite une réflexion sur la gestion de l'étape de régénération. Plusieurs options, qui seront évaluées par des tests sur le pilote et grâce au modèle numérique, sont possibles :

- régénération à contre-courant classique
- régénération à contre-courant pour enlever l'eau puis régénération à co-courant pour le CO_2
- utilisation d'un ou de plusieurs niveaux de températures : le gel de silice ne nécessite a priori qu'une température de chauffage aux alentours de 75°C pour être régénéré alors que pour la zéolite des températures autour de $100\text{-}150^\circ\text{C}$ sont en général nécessaires.

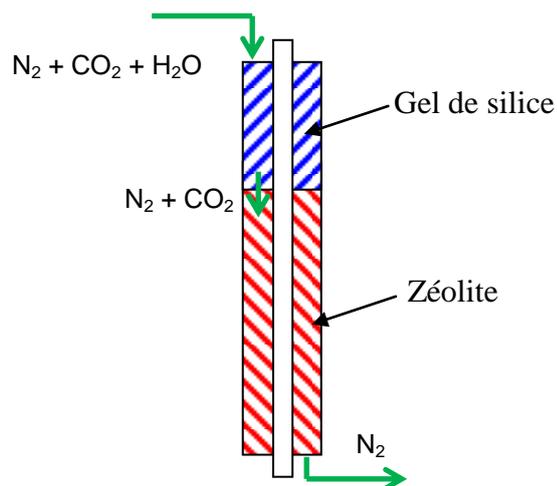


Figure 5.7. Adsorbeur composite pour le captage du CO_2 en présence d'humidité

Afin d'interpréter les résultats des tests sur pilote et de construire le modèle numérique, la connaissance des isothermes d'adsorption sur les bonnes plages de température et de pression est primordiale. Leur mesure en corps pur sur le gel de silice et la zeolithe pour l'eau et le CO_2 , sera effectuée par le LIMHP à Villetaneuse avec qui nous collaborerons sur ce projet dont nous sommes les porteurs. Des données en co-adsorption pourront éventuellement être trouvées à partir d'expérience de perçage sur le pilote ou en montant un banc expérimental dédié de type ZLC (Brandani et al., 2003, Brandani et Ruthven, 2003, Sircar, 2007). Il est à noter que les données de co-adsorption $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur des zeolithes sont rares du fait des difficultés rencontrées à cause du comportement particulier de l'eau (condensation).

Ce projet ciblé, permettrait à la fois de mener une recherche appliquée sur le procédé de captage de CO_2 mais aussi d'aborder des aspects plus amont sur les phénomènes en jeu lors de la co-adsorption du CO_2 et de H_2O sur les différents matériaux.

3 AMÉLIORATION DES COMPOSANTS DES PROCÉDÉS DE PRODUCTION DE FROID PAR ADSORPTION

Nous avons présenté au chapitre 3 des travaux portant sur l'intégration des systèmes à adsorption. A l'échelle du système, les adsorbeurs et l'évaporateur sont les composants dont les performances ont le plus d'impact sur le comportement du système. Une intensification des échanges de matière et de chaleur dans ces éléments permettrait des gains en termes de volume et de coût pour les systèmes à adsorption de petite puissance frigorifique ($< 10 \text{ kW}$).

Ainsi, cette intensification des échanges peut consister en une augmentation de la surface d'échange ou en la mise en place de distributeur de réfrigérant pour permettre un accès rapide à l'ensemble volume d'adsorbant. Cependant, ces solutions s'accompagnent en général d'une augmentation de la masse métallique de l'adsorbeur pouvant aboutir à une détérioration des performances du fait d'une inertie thermique trop pénalisante, l'adsorbeur devant cyclé en température.

Nous avons donc choisi de nous intéresser à la conception des adsorbeurs. Ce travail en cours constitue le support de thèse de Fatma Makni qui est financée par une bourse MESR. L'objectif est de développer un modèle numérique 3D permettant d'étudier l'influence de différents paramètres sur le comportement d'un adsorbeur avec une géométrie proche de géométries réelles.

D'autre part, nous avons également choisi de travailler sur les évaporateurs compacts. Des solutions à base d'échangeur à plaques ont déjà été testées et quelques résultats préliminaires sont présentés ici. Nous avons également déposé un projet plus conséquent en collaboration avec des laboratoires et un industriel pour aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes et donc, à des outils de conception plus performants.

Ces deux axes de recherche sont présentés brièvement dans les paragraphes suivants.

3.1 ETUDE 3D DES ADSORBEURS POUR LA PRODUCTION DE FROID

3.1.1 Objectifs

Quelques modèles 2D ou 3D ont été développés par d'autres équipes : Ben Amar et al. (1996), Zhang (2000), Leong et Liu (2006), par exemple. Ces différents auteurs se sont focalisés sur l'impact de différents paramètres : propriétés thermo-physiques des adsorbants, influence des températures opératoires, etc. mais peu ont travaillé sur l'influence de la géométrie et plus généralement de la conception de l'adsorbeur.

Aussi, le travail développé au sein de notre laboratoire repose sur la création d'un modèle 3D permettant de simuler finement différentes géométries d'adsorbeurs, ces dernières devant se rapprocher autant que possible, de configurations réelles.

3.1.2 Développement d'un modèle 3D

Le modèle est basé sur des hypothèses similaires à celles utilisées pour la simulation de l'adsorbeur TSA pour la séparation de gaz (paragraphe 4.2 du chapitre 2). En effet, l'étude fine des transferts de masse et de chaleur impose la discrétisation spatiale de l'adsorbeur. Afin de pouvoir identifier des critères simples de conception, les équations ont été adimensionnalisées, ce qui aboutit aux variables suivantes :

$$P^* = \frac{P - P_{sf}}{P_{si} - P_{sf}} ; T^* = \frac{T - T_{si}}{T_{sc} - T_{si}} ; q^* = \frac{\rho_{bed} \cdot R \cdot \Delta T}{\Delta P} q ; t^* = \frac{v_{ref}}{L_{ref}} t ; \rho^*_{gaz} = \frac{P^* + P_{sf} / \Delta P}{T^* + T_{sf} / \Delta T} \quad (5.1)$$

où v_{ref} est prise égale à la vitesse du fluide secondaire et L_{ref} à la longueur de l'adsorbeur. T_{sc} et T_{si} sont respectivement les températures de la source chaude et de la source intermédiaire.

P_{si} et P_{sf} correspondant aux pressions de saturation à T_{si} et T_{sf} , T_{sf} étant la température de la source froide. D'autre part, on a également : $\Delta P = P_{si} - P_{sf}$ et $\Delta T = T_{sc} - T_{si}$.

La conservation de masse pour l'adsorbat s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_{\text{gaz}}^*}{\partial t^*} + \nabla(\rho_{\text{gaz}}^* \vec{v}_{\text{gaz}}^*) = -\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_{\text{sat}}^*}{\partial t^*} \quad (5.2)$$

Le bilan de la quantité de mouvement est donné par l'équation de Darcy :

$$\vec{v}_{\text{gaz}}^* = -\frac{K \cdot \Delta P}{\mu_{\text{gaz}} \cdot v_{\text{ref}} \cdot L_{\text{ref}}} \cdot \nabla P^* \quad (5.3)$$

où K la perméabilité s'écrit :

$$K = \varepsilon^3 d_p^2 \frac{1}{150 \cdot (1-\varepsilon)^2} \quad (5.4)$$

Le transfert de masse est supposé être gouverné par une Loi de forme LDF (Linear Driving Force) :

$$\frac{\partial q^*}{\partial t^*} = \frac{k \cdot L_{\text{ref}}}{v_{\text{ref}}} (q_{\text{sat}}^* - q^*) \quad (5.5)$$

Où q_{sat}^* est la variable adimensionnelle correspondant à la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Les équations de conservations de l'énergie pour l'adsorbant (5.6), l'échangeur (5.7), et le fluide caloporteur (5.8) se mettent sous la forme suivante :

$$\left[\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left(A + \frac{\bar{c}_{p,\text{ads,liq}}}{\bar{c}_{p,\text{gaz}}} \cdot q^* \right) + \rho^* \right] \cdot \frac{dT^*}{dt^*} + \nabla(-B \cdot \nabla T^*) + \rho_{\text{gaz}}^* \cdot \vec{v}^* \cdot \nabla T^* = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{\bar{c}_{p,\text{gaz}} \cdot \Delta T} \cdot \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial T_m^*}{\partial t^*} + \nabla(-C \cdot \nabla T_m^*) = 0 \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} + \nabla(-D \cdot \nabla T_f^*) = \nabla T_f^* \quad (5.8)$$

Les constantes apparaissant dans ces équations s'écrivent :

$$A = \rho_{\text{lit}} \cdot c_{p,\text{lit}} \frac{R \cdot \Delta T}{\Delta P \cdot \bar{c}_{p,\text{gaz}}} ; \quad B = \frac{A}{L_{\text{ref}} \cdot v_{\text{ref}}} \cdot \frac{\lambda_{\text{lit}}}{\rho_{\text{lit}} \cdot c_{p,\text{lit}}} ; \quad C = \frac{1}{v_{\text{ref}} \cdot L_{\text{ref}}} \cdot \frac{\lambda_m}{\rho_m \cdot c_{p,m}} ;$$

$$D = \frac{1}{v_{\text{ref}} \cdot L_{\text{ref}}} \cdot \frac{\lambda_f}{\rho_f \cdot c_{p,f}} \quad (5.9)$$

Les conditions aux limites sont reportées dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3. Conditions aux limites

Adsorbant	
métal/adsorbant $\vec{n} \cdot (-B \cdot \nabla T^*) \Big _{S_{lit/m}} = h_{lit/m}^* (T_m^* - T^*)$	entrée/sortie $P^* = 0$ durant l'adsorption $P^* = 1$ durant la désorption
autres surfaces $\vec{n} \cdot (-B \cdot \nabla T^*) = 0$	autres surfaces $\nabla P^* = 0$
Echangeur	Fluide secondaire
métal/adsorbant : $\vec{n} \cdot (-C \cdot \nabla T_m^*) \Big _{S_{lit/m}} = h_{lit/m}^* \cdot (T^* - T_m^*)$	fluide/métal $n \cdot (-D \cdot \nabla T_f^*) = h_{m/f}^* \cdot (T_m^* - T_f^*)$
métal/fluide secondaire : $\vec{n} \cdot (-C \cdot \nabla T_m^*) \Big _{S_{m/f}} = h_{m/f}^* (T_f^* - T_m^*)$	entrée $T_f^* = 1$ En entrée en mode chauffage $T_f^* = 0$ En entrée en mode refroidissement
$\vec{n} \cdot (-C \cdot \nabla T_m^*) = 0$ dans les autres cas	$\vec{n} \cdot (-D \cdot \nabla T_f^*) = 0$ dans les autres cas

Les coefficients d'échange sont calculés au moyen des équations suivantes :

$$h_{lit/m} = B \cdot Nu_{lit} \text{ et } h_{m/f} = D \cdot Nu_f \quad (5.10)$$

Les nombres de Nusselt sont évalués à partir de corrélations issues de la littérature. Pour Nu_f on utilise la corrélation de Ditus-Bolter :

$$Nu_f = 0,023 \cdot Re_f^{0,8} \cdot Pr_f^{0,33} \quad (5.11)$$

Le nombre Nu_{lit} étant calculé à partir de la corrélation de Peters et al. cité par Delage (2000) :

$$Nu_{bed} = 1,49 \cdot Re_{bed}^{0,5} \cdot Pr_{bed}^{0,33} \quad (5.12)$$

Nous avons retenu le logiciel COMSOL Multiphysics® pour la résolution des équations ainsi que pour la création des géométries et leur maillage.

3.1.3 Premiers résultats

Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps une géométrie cylindrique. L'adsorbent est constitué d'un tube central équipé d'ailettes longitudinales (Figure 5.8). Le fluide caloporteur circule à l'intérieur du tube, permettant ainsi de refroidir ou de chauffer le lit. L'adsorbant remplit l'espace inter-ailettes. L'adsorbant/réfrigérant ne peut pénétrer dans l'adsorbent que par une des faces cylindriques, les autres faces étant étanches.

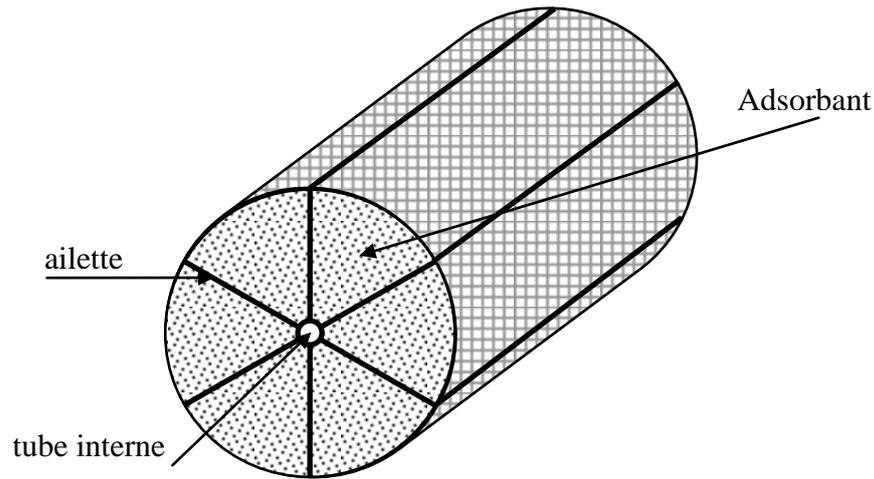


Figure 5.8. Schéma de l'adsorbeur étudié.

Nous avons effectué des simulations en cycle, pour tester l'influence du nombre d'ailettes et du facteur de forme de l'adsorbeur (rapport longueur sur diamètre). Pour chaque configuration, différents temps de cycles sont testés afin de trouver la puissance frigorifique maximale à l'état cyclique permanent. Les résultats sont alors conservés.

Après validation du modèle (non présentée dans le cadre de ce manuscrit) à partir de résultats expérimentaux provenant de mesures effectuées dans notre laboratoire ou de la littérature, une première campagne de simulation a été réalisée en se basant encore sur des valeurs non adimensionnelles pour calculer les différentes constantes intervenant dans les équations. L'objectif était d'acquérir des points de repère. Les paramètres utilisés sont reportés dans le Tableau 5.4 :

Tableau 5.4. Valeurs numériques des paramètres utilisés

ε	0,38	k_{cin}	$0,001 \text{ s}^{-1}$
d_p	0,003 m	v_f	$0,5 \text{ m s}^{-1}$
ΔH_{ads}	$3200 \text{ kJ}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	T_{cool}	40°C
ρ_{bed}	590 kg m^{-3}	T_{evap}	5°C
C_{pbed}	$836 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	T_{cond}	40°C
$C_{p_{H_2O-liq}}$	$4184 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	μ_{gas}	
C_{pgas}	$2000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	λ_{bed}	$0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ρ_m	8700 kg m^{-3}	λ_m	$400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Quatre configurations d'ailettes ont été testées : 0, 3, 6 et 12. Dans tous les cas, le volume global de l'adsorbeur est gardé constant si bien qu'une augmentation du nombre d'ailette conduira de fait à une diminution du volume disponible pour l'adsorbant. La puissance frigorifique massique (i.e. rapportée à la masse totale de l'adsorbeur) est reportée sur la Figure 5.9 pour trois températures de chauffage : 120, 160 et 200 °C. La température intermédiaire est de 40 °C et celle d'évaporation 5 °C.

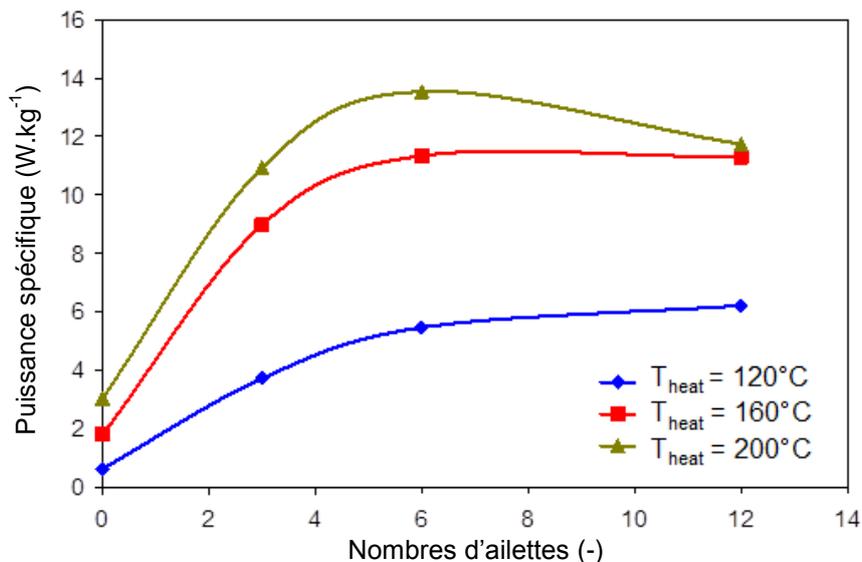


Figure 5.9. Evolution de la puissance frigorifique spécifique en fonction du nombre d'ailettes pour différentes températures de chauffage

La puissance frigorifique augmente avec l'augmentation de la température de source chaude à nombre d'ailette constant. Cependant, l'évolution est plus élevée lors du passage de 120 à 160 °C que lors du passage de 160 à 200 C.

A température de chauffage donnée, l'évolution de la puissance frigorifique spécifique présente un maximum pour la température de 200 °C. La présence de ce maximum indique qu'au-delà de six ailettes le gain en termes de transferts thermiques (surface d'échange augmentée) ne compense plus les effets négatifs dus à la diminution de la masse d'adsorbant (ailettes en plus) et à l'augmentation de la masse de métallique. Pour les températures de 160 et 200 °C, des calculs avec un nombre d'ailette supérieur sont nécessaires pour identifier la présence d'un maximum.

Nous avons également étudié l'influence du facteur de forme x . L'évolution de la puissance frigorifique en fonction de ce ratio est tracée sur la Figure 5.10 pour trois températures de chauffage avec une configuration à six ailettes. On rappelle ici que le volume de l'adsorbent est gardé constant.

Pour des températures élevées, la puissance spécifique présente un maximum pour des valeurs de facteur de forme proche de 3. Ce maximum est décalé à 6 pour une température de chauffage de 120 °C.

Pour les températures de chauffage basses, la quantité d'adsorbant cyclé par kg d'adsorbant est a priori faible. Il est donc nécessaire de chauffer/refroidir une grande quantité d'adsorbant pour augmenter la puissance ce qui nécessite donc un rapport L/D grand pour que la température de l'adsorbent soit le plus homogène possible.

Au contraire, à température de chauffage élevée, la quantité d'adsorbant cyclé par kg d'adsorbant est grande. La puissance maximale pourra donc être atteinte sans qu'il soit nécessaire de chauffer l'intégralité de la masse d'adsorbant dans le cas où le chauffage et le refroidissement sont suffisamment rapides.

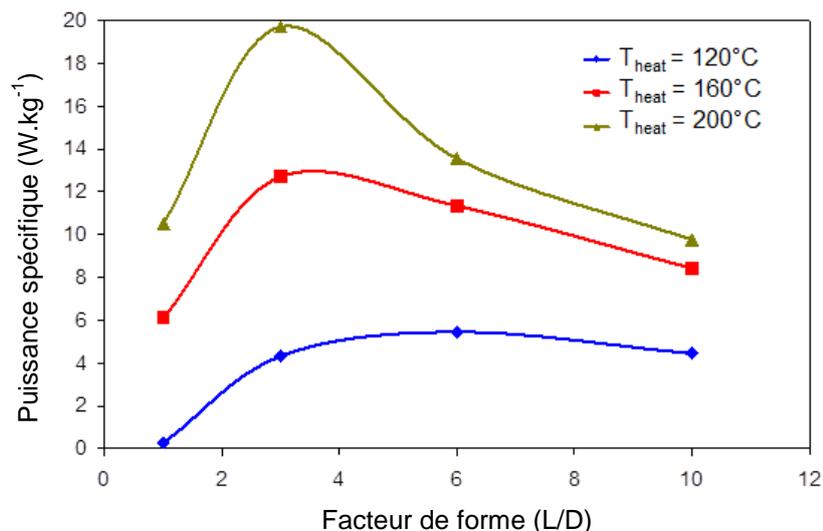


Figure 5.10. Evolution de la puissance spécifique en fonction du facteur de forme. Configuration à 6 ailettes

Ces premiers résultats ont permis de montrer l'existence d'une dépendance marquée à la géométrie. Leur consolidation pour d'autres configurations et d'autres couples adsorbant/adsorbant est prévue. De plus, la définition de critères de conception simples passe sans doute par un lien entre les écarts de températures entre les différentes sources, les équilibres d'adsorption et enfin les performances thermiques du lit, mis sous forme de nombres/équations simples qu'il reste à identifier.

3.2 EVAPORATEURS COMPACTS POUR LA PRODUCTION DE FROID PAR SORPTION -

Les problèmes de compacité des systèmes à sorption ont été évoqués dans le chapitre 3, et ont récemment été à nouveau mis en avant dans une conférence plénière de Gluesenkamp et al. (2011) lors du congrès ISHPC '11. Nos premiers travaux sur ce thème ont débuté lors du projet européen SoCold (2004-2006) où nous avons utilisé un évaporateur à plaques sur le prototype développé. Des premiers résultats ont montré que l'évaporateur fonctionnait mais nous n'avons pu mener une campagne complète du fait de la fin du contrat et de l'éloignement géographique de l'installation (Espagne).

Cette voie nous apparaissant néanmoins prometteuse, nous avons poursuivi les actions dans ce domaine d'une part par une approche expérimentale simple permettant de prouver la faisabilité et l'intérêt de ce type d'échangeur pour les machines à adsorption et d'autre part en travaillant sur un programme de recherche plus ambitieux visant à renforcer les connaissances sur les phénomènes mis en jeu.

3.2.1 Approche expérimentale

Dans le cadre du projet ANR GAPPAC présenté au chapitre 3, nous avons développé un prototype de machine à adsorption afin de valider l'utilisation d'un évaporateur à plaques dans un système utilisant l'eau comme réfrigérant. La puissance frigorifique de dimensionnement est de 4,5 kW. La Figure 5.11 représente un schéma de cette installation.

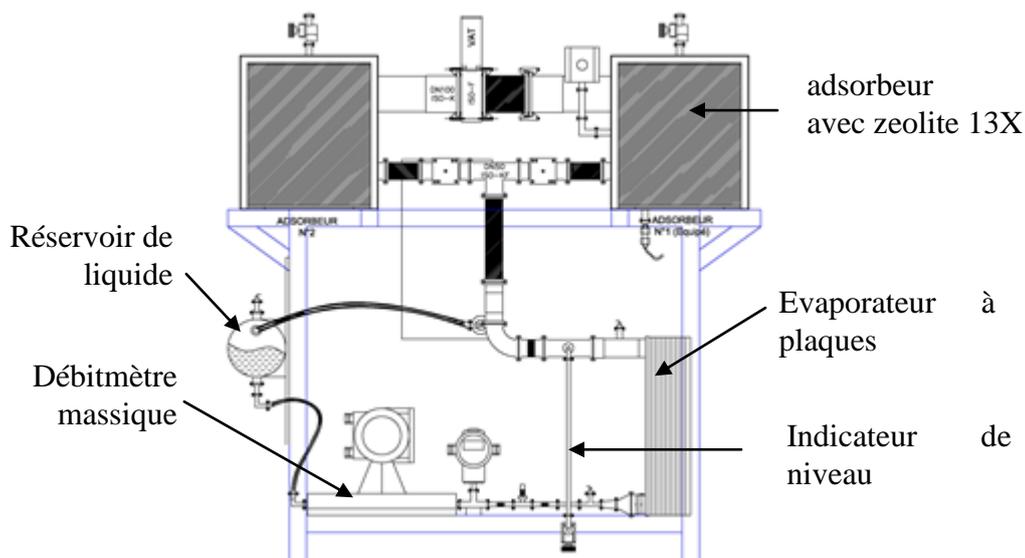


Figure 5.11. Schéma du prototype de machine à adsorption avec évaporateur à plaques

Comme expliqué au chapitre 3, le couple zeolithe 13X/H₂O a été retenu du fait que la source chaude (gaz de post-combustion du système reformeur + pile) sont à température élevée (> 1000 °C).

L'évaporateur est un CIAT EXL 14A 20S SR avec les caractéristiques suivantes : hauteur 0,528 m, largeur 0,265 m, profondeur 0,077 m et comporte cinquante plaques soit 6,21 m² de surface d'échange. Cet échangeur n'a pas été spécifiquement développé pour cette application car cela aurait impliqué le développement d'une géométrie de plaque dédiée ce qui n'était pas possible dans le cadre de ce projet. Néanmoins, nous avons choisi parmi les modèles existants en cherchant à minimiser les pertes de charge. L'échangeur retenu au final engendre des pertes de charges de 10 mbar/m, soit 5 mbar environ pour notre échangeur. Cette valeur correspond à environ 25% de la pression d'évaporation envisagée, 22 mbar (P_{sat} à 20 °C), soit une variation de 5 K environ entre la température de saturation en entrée et en sortie de l'échangeur. Bien que cette valeur puisse paraître élevée, il convient également de limiter la taille et l'encombrement de l'échangeur.

Le prototype est équipé d'un indicateur de niveau permettant de connaître le remplissage de l'évaporateur. De plus, deux sections en verre sont disposées sur les conduits d'arrivée et de départ de l'évaporateur permettant ainsi de visionner l'état du fluide en circulation (mono ou diphasique).

Grâce à cette installation nous avons pu mener des expériences simples de type opération unitaire pour étudier l'influence de différents paramètres : hauteur de liquide dans l'évaporateur, température de fluide secondaire, et connexion des circuits (contre ou co-courant). Le protocole précis est décrit dans Clausse et al. (2011) et s'apparente à une expérience d'ébullition en vase. L'évaporateur est initialement rempli avec un certain niveau de liquide puis isolé du condenseur. Il est ensuite mis en connexion avec un adsorbeur régénéré. L'évaporation se déroule alors jusqu'à saturation de l'adsorbeur.

La Figure 5.12 présente la puissance obtenue à l'évaporateur en fonction de la température d'entrée de fluide secondaire pour différentes valeurs initiales de remplissage de l'évaporateur (montage à contre-courant). Les incertitudes sont également reportées. Elles dépendent principalement de la précision des thermocouples qui est de 0,1 K et de la variation de

température entre l'entrée et la sortie du fluide secondaire. Les valeurs mesurées de ΔT sur le fluide secondaire s'échelonnent de 1,5 à 6 K pour les expériences reportées.

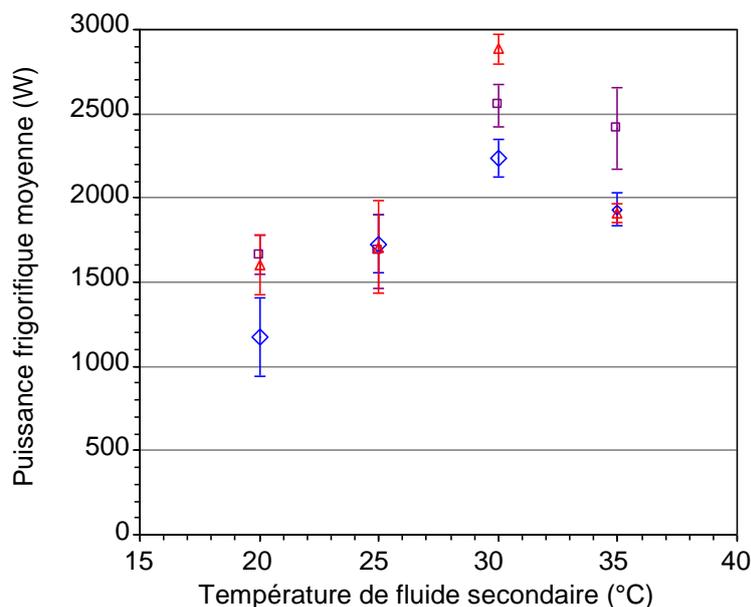


Figure 5.12. Evolution de la puissance frigorifique moyenne après 1000 s d'opération en fonction de la température de fluide secondaire en entrée pour différentes valeurs initiales de remplissage (\diamond 1/4, \square 1/3, \triangle 1/2). Configuration à contre-courant

Entre 20 et 25 °C, les puissances restent relativement stables pour des remplissages initiaux de 1/3 et 1/2. Au contraire pour un remplissage à 1/4, on constate une augmentation de 54%, les trois puissances étant proches pour la température de 25 °C à 1700 W environ. Si la température de fluide secondaire continue d'augmenter jusqu'à 30 °C, la puissance frigorifique augmente quel que soit le remplissage initial : +32% pour 1/4, +51% pour 1/3 et +70% pour 1/2. Pour une température plus élevée (35°C), la puissance décroît: -14% pour 1/4, -5.5% pour 1/3 et -34% pour 1/2.

L'augmentation de la puissance frigorifique entre 20 et 35 °C pourrait s'expliquer par l'augmentation consécutive de la surchauffe à la paroi, qui est définie comme la différence de température entre la paroi et la température de saturation du liquide. En effet, une surchauffe minimale est nécessaire pour déclencher l'ébullition, l'augmentation de cette même surchauffe permettant une ébullition pour une hauteur de liquide plus importante (la température de saturation augmente avec la hauteur de liquide). Le déclenchement de l'ébullition sur une hauteur plus importante de liquide entraîne mécaniquement une augmentation du flux de chaleur échangé avec le fluide secondaire.

Si la température de fluide secondaire continue d'augmenter, l'ébullition va s'intensifier pouvant ainsi conduire à un assèchement total ou partiel de la paroi (crise d'ébullition). Ce phénomène sera d'autant plus prononcé que le milieu sera confiné, c'est-à-dire que le diamètre des bulles sera de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du canal où se produit l'ébullition. Afin d'avoir une estimation pour notre cas, nous avons utilisé l'équation de Kutateladze pour estimer un ordre de grandeur des diamètres des bulles.

$$d_{\text{bulle}} = d_{\text{bulle}}^+ \sqrt{\frac{\sigma}{g \cdot (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}})}} \quad (5.13)$$

$$d_{\text{bulle}}^+ = a \sqrt{1 + b \cdot \left(\frac{\text{Ja}}{\text{Pr}_{\text{liq}}}\right)^2 \cdot \frac{1}{\text{Ar}_{\text{liq}}}} \quad (5.14)$$

avec $a = 0,25$, $b = 10^5$, $\text{Ar} = \frac{g}{v^2} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho g}\right)^{3/2}$, $\text{Ja} = \frac{c_{p,\text{liq}}(T_{\text{mur}} - T_{\text{sat}})}{\Delta h_{\text{lv}}} \cdot \frac{\rho_{\text{liq}}}{\rho_{\text{vap}}}$.

Ainsi, pour une surchauffe à la paroi de 10 K, nous obtenons un diamètre de bulle de 33 mm et 17 mm pour une surchauffe de 5 K. La largeur des canaux dans l'évaporateur à plaques étant de 2 mm, on peut conclure que l'ébullition a de forte chance de se dérouler en milieu confiné avec les risques (assèchement de la paroi) et les avantages (intensification des échanges) que cela peut présenter.

Des expériences similaires ont été menées avec une configuration à co-courant. L'évolution de la puissance frigorifique en fonction de la température d'entrée du fluide secondaire et pour différents remplissages initiaux est reportée sur la Figure 5.13 :

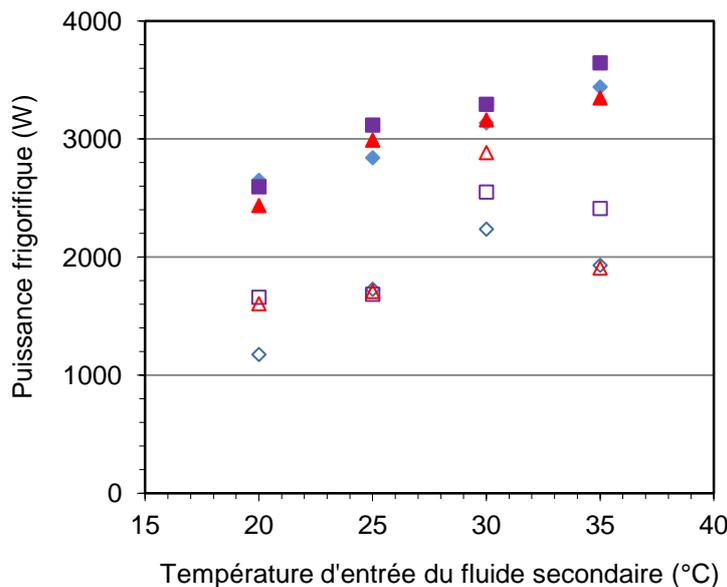


Figure 5.13. Evolution de la puissance frigorifique moyenne après 1000 s en fonction de la température d'entrée de fluide secondaire pour différentes valeurs initiales de remplissage : configuration à contre-courant (◇ 1/4, □ 1/3, △ 1/2). Configuration à co-courant (◆ 1/4, ■ 1/3, ▲ 1/2)

La configuration à co-courant permet une forte augmentation de la puissance frigorifique moyenne. Par exemple, pour une température de fluide secondaire en entrée de 20 °C et un remplissage initial de 1/4, on obtient une augmentation de 125%. On constate également que la puissance augmente de façon continue avec l'augmentation de la température de fluide secondaire contrairement à la configuration à contre-courant.

Cette différence de comportement peut s'expliquer par l'évolution de la surchauffe à la paroi dans les deux configurations, comme on peut le voir sur le schéma simplifié de la Figure 5.14 représentant les évolutions des températures sur la hauteur d'une plaque d'échangeur. Dans la configuration à contre-courant, la température du fluide secondaire se rapproche de la température de saturation du fluide et peut même devenir inférieure. Ainsi le processus d'ébullition sera bloqué, les échanges se faisant alors en convection sans changement de phase. En configuration co-courant, le risque est minimisé.

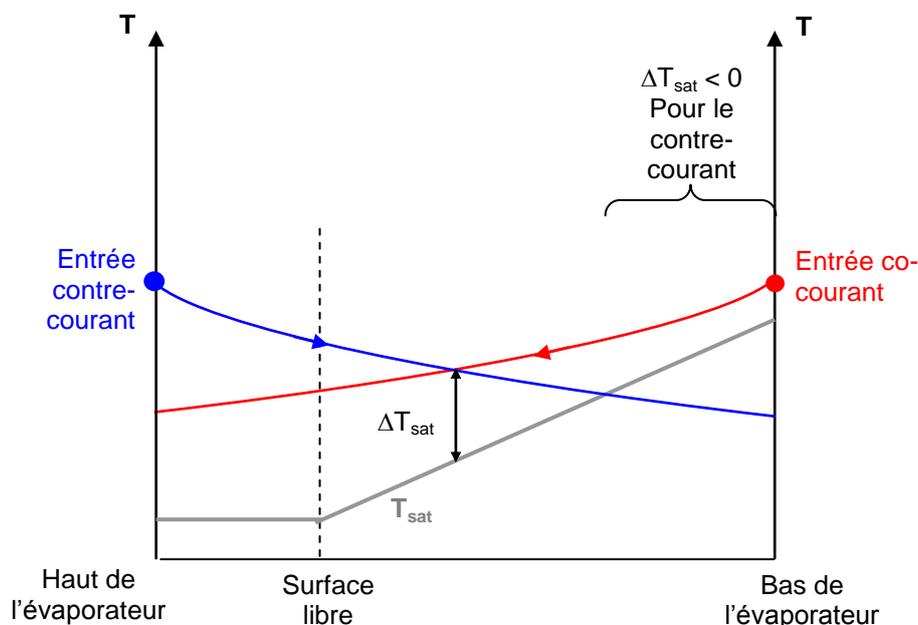


Figure 5.14. Profils de températures sur la hauteur d'une plaque d'échangeur pour des configurations à co et contre-courant

Cette première approche expérimentale a permis d'illustrer la difficulté à concevoir des évaporateurs à plaques fonctionnant avec de l'eau comme fluide frigorigène et d'en maîtriser les mécanismes (confinement, perte de charge admissible, etc.). Les recherches bibliographiques se sont avérées peu fructueuses en résultats (corrélations, mesure de coefficient d'échange, etc.) aux bonnes conditions opératoires pour cette application, c'est-à-dire à des pressions comprises entre 5 et 100 mbar.

3.2.2 Etude expérimentale de l'ébullition sous vide en milieu confiné

Nous avons contacté le CETHIL pour discuter de l'opportunité de monter un projet commun sur cette problématique. Cette démarche a abouti à un programme de travail associant également le LOCIE et l'industriel CARRIER qui a manifesté un intérêt sur cette thématique. Le projet a au final été déposé à l'AAP SEED de l'ANR en 2011. Deux options ont été retenues : les évaporateurs compacts à film ruisselant et les évaporateurs compacts basés sur l'ébullition. Nous sommes plus particulièrement impliqués sur la deuxième voie, aussi, seules les informations concernant celle-ci sont présentées ici.

Nous avons retenu une géométrie d'échangeur de type échangeur à plaques car, dans le cas d'une industrialisation, ils sont simples et donc peu coûteux à fabriquer, tout en présentant une surface spécifique élevée ($580 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ pour l'évaporateur décrit au paragraphe 3.2.1). Nous avons identifié les verrous suivants à leur application aux machines à sorption utilisant l'eau comme fluide frigorigène :

- Acquisition des connaissances fondamentales nécessaires à la compréhension et à la maîtrise des phénomènes mis en jeu.
Il existe peu d'études consacrées à l'ébullition de l'eau à basse pression (quelques mbar). Ce manque entraîne un questionnement sur la validité des théories usuelles décrivant la formation et la croissance des bulles. De plus, des diamètres de bulles de quelques cm sont attendus, ce qui implique que le facteur confinement aura un impact important sur l'intensification des échanges et un modèle prédictif semble nécessaire pour éviter un assèchement des parois de l'échangeur par formation d'un film de vapeur.
- Prise en compte des contraintes de fonctionnement.
Du fait de la faible masse volumique de la vapeur à ces pressions, les vitesses de la phase vapeur peuvent être grandes (plusieurs dizaines de m/s) avec pour conséquence des pertes de charges importantes qui vont grever les performances de la machine. D'autre part, la hauteur de liquide présente dans l'évaporateur peut créer un gradient de température de saturation du fluide (3-4 K d'augmentation tous les 5 cm) avec pour conséquence un blocage de l'ébullition du fait d'une surchauffe à la paroi insuffisante.

Pour arriver à ces résultats, nous avons choisis de nous appuyer sur deux approches expérimentales. Le CETHIL va réaliser une étude de type ébullition en vase qui permettra d'étudier l'influence du confinement et d'obtenir et/ou valider des corrélations permettant de prédire les diamètres de bulle. Notre laboratoire réalisera quant à lui des expériences à une échelle supérieure sur une plaque modèle mais de taille industrielle, afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement d'une machine réelle à ad/absorption. L'influence des paramètres suivants sera étudiée :

- taux de vide dans le canal
- hauteur de liquide dans le canal
- régime transitoire (variation brusque du débit massique)
- températures d'évaporation/condensation

Pour répondre à ces objectifs, nous avons prévu la construction d'un banc expérimental dédié (Figure 5.15).

La plaque étudiée aura comme face avant une fenêtre de visualisation. Celle-ci permettra une visualisation des écoulements par le biais d'une caméra rapide. Dans cet objectif, une fréquence d'acquisition de quelques centaines d'images/s à un millier est a priori suffisante. La température d'évaporation sera contrôlée par le biais du fluide secondaire dont la température sera fixée par un générateur thermique chaud/froid. Différents thermocouples seront placés au dos de la plaque afin de mesurer la répartition verticale des températures.

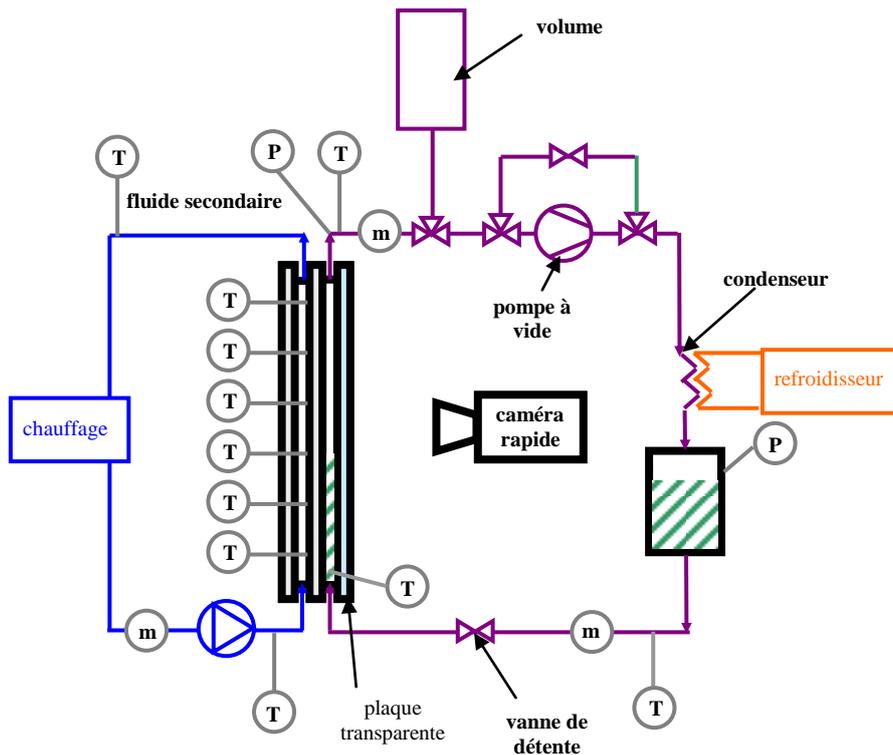


Figure 5.15. Schéma de principe du banc expérimental du Cnam

Le débit sera assuré par une pompe à vide sèche. Il pourra être régulé grâce à une vanne de laminage à l'aspiration. Une capacité sera placée entre l'aspiration et la sortie de l'évaporateur. Elle aura deux fonctions :

- protéger l'aspiration de gouttelettes liquides entraînées par le flux gazeux
- simulation d'un adsorbeur. Pour ce faire le réservoir sera mis au vide puis connecté directement à l'évaporateur, la pompe à vide étant arrêtée. Le remplissage de ce réservoir par les vapeurs en provenance de l'évaporateur permettra ainsi de simuler l'évolution du débit massique rencontrée dans les machines à adsorption comme illustré sur la Figure 5.16 (résultats issus d'une simulation numérique).

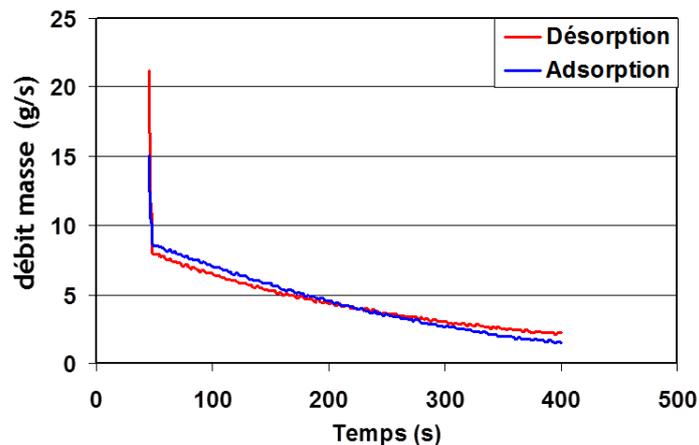


Figure 5.16. Exemple d'évolution du débit massique en fonction du temps lors des phases d'adsorption et de désorption

La vanne de détente permettra d'influer sur le titre en vapeur en entrée d'évaporateur. Nous avons identifié ce paramètre comme important, car compte tenu des différences de masses volumiques entre la vapeur et le liquide, un faible titre en vapeur peut résulter en un taux de vide important au sein de l'échangeur. Ce taux de vide peut résulter en une dégradation des échanges (assèchement des parois) mais peut aussi être un promoteur en favorisant l'aspersion des parois par le liquide (entraînement de gouttelettes de liquide par la vapeur, du fait de sa vitesse élevée). Une bonne connaissance de son influence apparaît donc comme particulièrement importante.

Le recoupement des résultats obtenus par les deux laboratoires devrait permettre d'identifier des critères de dimensionnement (largeur de canal, hauteur des plaques, etc.) à partir desquels un prototype semi-industriel sera conçu et construit par CARRIER. Il sera ensuite testé sur le pilote décrit au paragraphe 3.2.1.

4 INTÉGRATION ÉNERGÉTIQUE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'intégration des systèmes énergétiques basés sur les énergies renouvelables, est un enjeu majeur pour garantir que le bénéfice attendu en termes d'économie d'énergie et de contrôle des émissions de CO₂ soit effectivement atteint. Ainsi, Arent et al. (2011) soulignent dans leur article de synthèse, que les technologies de fourniture d'énergie (principalement de l'électricité dans leur cas) basées sur les énergies renouvelables sont encore immatures et que les gains potentiels en termes de coûts et de performances sont encore importants. Ils pointent notamment la nécessité de fournir des efforts de R&D sur l'intégration spatiale et temporelle, le contrôle-commande et la prévision des performances (disponibilité) de ces systèmes afin qu'ils puissent devenir compétitifs vis-à-vis des énergies fossiles. D'autre part, ces mêmes auteurs mettent en exergue l'importance des politiques énergétiques et des liens à faire avec les enjeux du changement climatiques (prix du CO₂ émis).

Les centrales thermiques de production d'électricité utilisant la biomasse illustrent bien cette problématique. En effet, la biomasse est un levier possible pour agir sur le réchauffement climatique (Keith et Rhodes, 2002 ; Keith, 2001), ce levier agissant sur le cycle du carbone que forme la biomasse entre sa croissance (fixation de carbone provenant de l'atmosphère) et sa décomposition (le carbone réintègre l'atmosphère). Quatre types d'utilisation sont possibles :

- Puits de carbone naturel (développement des zones boisées par exemple) ;
- Bioénergie : la biomasse est collectée et utilisée comme combustible/carburant résultant en un bilan carbone quasi nul, le CO₂ émis lors de la combustion servant à « régénérer » la biomasse ;
- Séquestration : la biomasse est collectée et entreposée (par exemple enfouissement sous terre ou au fond des océans). Ainsi, du carbone est retiré du cycle naturel ;
- Bioénergie et séquestration/stockage : la biomasse est utilisée comme combustible/carburant et le CO₂ produit lors de la combustion est retiré du cycle par stockage dans des formations géologiques ou des aquifères.

Ainsi, sur la base d'une puissance électrique produite de 600 MW, les émissions de gaz à effet de serre sont de (Spath et Mann, 2004) :

- 847 g CO₂ eq./kWh pour un système à charbon
- 247 g CO₂ eq./kWh pour un système à charbon avec capture et séquestration
- -410 g CO₂ eq./kWh pour un système à combustion directe de biomasse

- -1368 g CO₂ eq./kWh pour un système à combustion directe de biomasse avec capture et séquestration
- -667 g CO₂ eq./kWh pour un système biomasse IGCC avec capture et séquestration

Le potentiel de réduction des émissions de CO₂ est donc particulièrement intéressant pour les centrales à combustion directe de biomasse, ces chiffres illustrant le concept de « centrales à émissions négatives ». L'enjeu environnemental est majeur, puisqu'un développement important de ces installations permettrait de compenser les émissions de CO₂ provenant de sources pour lesquelles la chaîne capture/stockage/séquestration s'avérerait trop coûteuse ou techniquement difficile (cas des sources mobiles).

Cependant, l'impact environnemental de ces systèmes reste fortement dépendant de la disponibilité de la biomasse d'une part (Chevalier et Meunier, 2005) mais aussi des répercussions à venir suite à l'intégration de la chaîne capture/stockage/séquestration. En outre, la répercussion sur la disponibilité des terres pour les cultures vivrières est un impact à prendre en compte. Les agro-carburants ont notamment été décriés pour ces raisons.

Ces émissions négatives permettent d'envisager le captage de CO₂ comme un service possible (vente de crédit carbone lorsque cette opération fonctionne) d'une centrale de polygénération fonctionnant à la biomasse en plus des services classiques que sont la production d'électricité, de froid et de chaleur.

Il existe ici deux niveaux d'intégration. Tout d'abord une intégration « procédés » qui s'occupe notamment d'optimiser l'usage de la chaleur issue de la combustion dans les différentes opérations aboutissant à la production d'électricité et de chaleur. Cette optimisation est à faire entre le service de production d'électricité, celui de production de chaleur et les différents modules secondaires comme les procédés de dépollution. De plus, le besoin au niveau de la production de chaleur (puissance et niveau de température) dépend de son usage final à savoir : fourniture de chauffage (à usage domestique, industriel, agricole, etc.), source chaude pour une machine de production de froid par sorption, source chaude pour un procédé de captage de CO₂ par adsorption ou absorption, etc.

L'autre niveau d'intégration concerne la centrale et son environnement. On va trouver notamment l'interconnexion avec des réseaux d'énergie (électrique/froid/chaud), la nature et la fourniture de la biomasse, les coûts/prix associés à ces différentes énergies, la répartition des besoins au cours d'une année, etc.

Cette multiplicité des contraintes et donc des critères d'optimisation a également été soulignée par Østergaard (2009) lors d'un travail portant sur l'intégration d'énergie éolienne associée à des pompes à chaleur. Il a également mis en avant l'impact de la stratégie de gestion de l'énergie à l'échelle d'une ville ou d'une portion de territoire : gestion autonome, interconnectée et autonome avec possibilité d'interconnexion. Suivant la stratégie choisie, la gestion de l'intermittence de la ressource, de la sur/sous-production ne se conçoit pas de la même façon et aura donc un impact direct sur les critères d'optimisation/dimensionnement de la centrale biomasse.

5 CONCLUSION

Ce dernier chapitre a permis de présenter différentes pistes de poursuite des travaux de recherche. Elles s'inscrivent dans la ligne de conduite des autres travaux précédents et montre

la nécessité de travailler à la fois sur des aspects fondamentaux à petite échelle (étude de l'ébullition confinée sous vide par exemple) et sur des aspects plus appliqués à l'échelle du système et au-delà (intégration des centrales à biomasse par exemple).

Conclusion Générale

Dans le présent document, différents travaux s'inscrivant dans les champs disciplinaires du Génie des Procédés et du Génie Énergétique ont été présentés. Ils ont porté sur la modélisation simplifiée du changement climatique, et l'utilisation des procédés à adsorption comme réponse. Une synthèse des apports des différents axes développés est disponible à chaque fin de chapitre. Aussi, je m'attacherai plutôt dans cette conclusion générale à apporter un regard plus personnel sur la conduite d'activités de recherche.

En effet, au-delà des résultats scientifiques, ces travaux illustrent le besoin de transversalité et même de transdisciplinarité afin de faire face au défi énergétique actuel. Ainsi, les modèles numériques présentés pour étudier l'intégration des systèmes de production de froid, utilisaient conjointement des notions du Génie des Procédés (adsorption) et de la Thermique (corrélations pour les coefficients d'échange en évaporation, en condensation). Cette démarche permet d'accéder à une représentation fidèle et complète de l'ensemble du système au lieu de se focaliser uniquement sur l'élément principal (ici le système à adsorption). Ainsi, la faisabilité et/ou les gains attendus en termes d'efficacité énergétique, d'impact environnemental, etc., peuvent être estimés avec un bon indice de confiance. La transversalité permet également de s'inspirer de solutions trouvées pour des systèmes voisins. Les recherches portant sur l'emploi d'échangeurs compacts pour les systèmes à sorption illustrent ce propos, Felix Ziegler ayant exhorté les deux communautés, adsorption et absorption, à dialoguer et s'inspirer l'une l'autre (Ziegler, 2009).

La transdisciplinarité est également un fil conducteur des travaux présentés ici. En effet, le modèle sur le changement climatique a pu aboutir à partir d'un dialogue entre un groupe d'énergéticiens et un climatologue. Le projet ACACIA sur le captage de CO₂ réunit quant à lui des spécialistes du génie des Procédés/Énergétique et des spécialistes des Matériaux. Cette transdisciplinarité permet la prise en compte des contraintes et réalités (performances espérées, faisabilité, coût, etc.) issues de chacune des spécialités et donc d'aboutir à des solutions technologiques à la fois innovantes et faisables. Loin de constituer une fermeture, cette approche permet de réexplorer des solutions connues avec un œil nouveau, l'adsorption en étant un bon exemple.

De plus, comme soulevé dans le paragraphe sur l'intégration énergétique dans le chapitre 4, la recherche dans le domaine de l'amélioration de l'efficacité énergétique et des énergies renouvelables, permet d'envisager des collaborations avec de multiples milieux : génie civil (conception de bâtiments économes), informatique (utilisation de logiciel d'intelligence artificielle pour le pilotage de solutions mettant en jeu les énergies renouvelables intermittentes), mais aussi génie urbain (éco-quartier/cité), économie et politique (politique d'aide, coût du CO₂, de l'énergie, etc.).

A côté de cette nécessaire ouverture « horizontale », une mobilité « verticale » est souhaitable. En effet, s'il est important de travailler sur des aspects fondamentaux de compréhension des phénomènes (ébullition sous vide, co-adsorption, modélisation du changement climatique), il l'est tout autant sur des aspects avals comme le dimensionnement ou la caractérisation des performances de systèmes complets, en tenant compte de contraintes industrielles (climatisation d'une habitation, captage de CO₂ dans une centrale biomasse). Cette mobilité permet de nourrir les réflexions sur l'un avec celles sur l'autre et donc de maîtriser l'ensemble des enjeux.

Bibliographie

- Abu-Zahra, M. R. M., Schneiders, L. H. J., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M., Versteeg, G.F., 2007.** CO₂ capture from power plants Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 1, 37-46.
- Arent, D. J., Wise, A., Gelman, R., 2011.** The status and prospects of renewable energy for combating global warming. *Energy Economics* 33, 584-593
- Argiriou, A.A., Balaras, C.A., Kontoyiannidis, S., Michel, E., 2005.** Numerical simulation and performance assessment of a low capacity solar assisted absorption heat pump coupled with a sub-floor system. *Solar Energy*. 79, 290-301
- Balaras, C.A., Grossman, G., Henning, H.-M., Infante Ferreira, C.A., Podesser, E., Wang, L., Wiemken, E., 2007.** Solar air conditioning in Europe – An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 299-314
- Bejan, A., Reis, A. H., 2005.** Thermodynamic optimization of global circulation and climate, *Int. J. of Energy Res.* 29, 303-316
- Ben Amar, N., 1993.** Modélisation de pompes à chaleur à propagation de front de température, Thèse de Doctorat, Université de Compiègne
- Ben Amar N., Sun L. M., Meunier F., 1996.** Numerical Analysis of adsorptive temperature wave regenerative heat pump, *Applied Thermal Engineering*, 16, 405-418.
- Bonjour, J., Chalfen, J.B., Meunier, F., 2002.** Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(23), 5802-5811
- Brandani, F., Ruthven, D., 2003.** Measurement of adsorption equilibrium by the zero length column (ZLC) Technique Part 2: Binary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1462-1469
- Brandani, F., Ruthven, D., Coe, C.G., 2003.** Measurement of adsorption equilibrium by the zero length column (ZLC) Technique Part 1: Single-component systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1451-1461
- Camelia, 2006.** www.camelia-eu.com/
- Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E., 2004.** Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *J. Chem. Eng. Data.* 49, 1095.
- Cerezo, J., Bourouis, M., Vallès, M., Coronas, A., Best, R., 2009.** Experimental study of an ammonia–water bubble absorber using a plate heat exchanger for absorption refrigeration machines, *Appl. Therm. Eng.*, 29, 1005–1011
- Chevalier, C. Meunier, F., 2005.** Environmental assessment of biogas co- or tri-generation units by life cycle analysis methodology, *Applied Thermal Engineering* 25, 3025-3041
- Choi, W.K., Kwon, T.I., Yeo, Y.K., Lee, H., Song, H.K., Na, B.K., 2003.** Optimal operation of the pressure swing adsorption (PSA) process for CO₂ recovery. *Korean J. Chem. Eng.* 20(4), 617-623

- Chou, C. Chen, C., 2004.** Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. *Sep. Purif. Technol.* 39, 51-65
- Chua, H.T., Ng, K.C., Chakraborty, A., Oo, N.M., Othman, M., 2002.** Adsorption Characteristics of Silica Gel + Water Systems, *Journal of Chemical Engineering Data* 47, 1177-1181
- Chue, K.T., Kim, J.N., Yoo, Y.J., Cho, S.H., Yang, R.T., 1995.** Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO₂ recovery from flue gas by pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 591-598
- Clausse, M., 2003.** Étude d'un procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, Cnam Paris, 09 décembre 2003, 182 p.
- Clausse, M., Bonjour, J., Meunier, F., 2003.** Influence of the presence of CO₂ in the feed of an indirect heating TSA process for VOC removal. *Adsorption* 9, 77-85
- Clausse, M., Bonjour, J., Meunier, F., 2004.** Adsorption of gas mixtures in TSA adsorbers under various heat removal conditions. *Chem. Eng. Sci.* 59(17), 3657-3670
- Clausse, M., Alam, K.C.A., Meunier, F., Bacardit I., Patterer Ch., 2006a.** *Solar adsorptive cooling for refrigeration and air conditioning*, HPC 06, Newcastle, UK, September 2006, paper 06130
- Clausse, M., Meunier, F., Coulié, J., Herail, E., 2008a.** Comparison of adsorption systems for polygeneration systems based on fuel cell., ISHPC08, Seoul, septembre 2008, article AB-44, 6 p., (CD-ROM).
- Clausse, M., Alam, K.C.A., Meunier, F., 2008b.** Residential air conditioning and heating by means of enhanced solar collectors coupled to an adsorption system, *Solar Energy*, 82(10), 885-892
- Clausse, M., Meunier, F., Coulié, J., Herail E., 2009.** Comparison of adsorption systems using natural gas fired fuel cell as heat source for residential air conditioning. *International Journal of Refrigeration*, 32(4), 712-719
- Clausse, M., Meunier, F., Reis A.H., Bejan, A., 2011a.** Climate change in the framework of the constructal law. soumis à *Earth Sys. Dynam. Discuss.*
- Clausse, M., Mérel, J., Meunier, F., 2011b.** Numerical parametric study on CO₂ capture by indirect thermal swing adsorption, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5, 1206-1213
- Delage, F., 2000.** Echauffement des lits de charbon actif lors de l'adsorption de composés organiques volatils : étude expérimentales et modélisation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 280 p.
- De Vos, A., 1992.** Endoreversible Thermodynamics of Solar Energy Conversion. *Oxford University Press*, Oxford, UK, 53-67

- De Vos, A., Van der Wel, P., 1993.** The efficiency of the conversion of solar energy into wind energy by means of Hadley cells, *Theor. Appl. Climatol.* 46, 193–202
- Domingues, C. M., Church, J. A., White, N. J., Gleckler, P. J., Wijffels, S. E., Barker, P. M., and Dunn, J. E., 2008.** Improved estimates of upper-ocean warming and multi-decadal sea-level rise. *Nature* 453, 1090–1093
- Drage, T.C., Arenillas, A., Smith, K., Snape, C.E., 2006.** Comparison of pre and post-combustion CO₂ adsorbent technologies, *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8), Trondheim, Norway, November 19-22*
- Estiot, E., Natzer, S., Harm, M., Kren, C., Schweigler, C., 2006.** Heat exchanger development for compact water/LiBr sorption systems, 2006, Proceedings of the ASME Advanced Energy Systems Division
- Grande, C., Rodrigues, A., 2008.** Electrical Swing adsorption for CO₂ removal from flue gases. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2, 194-202
- Hansen, J., Nazarenko, L., Ruedy, R., Sato, M., Willis, J., Del Genio, A., Koch, D., Lacis, A., Lo, K., Menon, S., Novakov, T., Perlwitz, J., Russell, G., Schmidt, G. A., Tausnev, N., 2005.** Earth's Energy Imbalance: Confirmation and Implications, *Science*, 308(3), 1431–1434
- Henning, H.-M., 2001.** The potential of solar energy use in desiccant cooling cycles. *Int. J. Refrigeration* 24, 220-229
- Henning, H.-M., 2007.** Solar assisted air conditioning for buildings – an overview. *Applied Thermal Engineering*, 27, 1734-1749
- Hilali, I. and M. S. Söylemez, M. S., 2008.** On the optimum sizing of exhaust gas-driven automotive absorption cooling systems, *Int. J. Energy Res.* 32, 655–660
- Hirota, Y., Sugiyama, Y., Kubota, M., Watanabe, F., Kobayashi, N., Hasatani, M., Kanamori, M., 2008.** Development of a suction-pump-assisted thermal and electrical hybrid adsorption heat pump, *Applied Thermal Engineering* 28, 1687-1693
- IPCC, 2005.** IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L.A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 p.
- IEA, 2008.** World Energy Outlook, International Energy Agency report
- Ishibashi, M., Ota, H., Akutsu, N., Umeda, S., Tajika, M., Izumi, J., Yasutake, A., Kabata, T., Kageyama, Y., 1996.** Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method. *Energy Convers. Mgmt.* 37, 929-993
- Jean-Baptiste, P., Ducroux, R., 2003.** Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO₂ dans la lutte contre l'effet de serre, *C.R. Geoscience*, 335, 611-625

- Jeong, J. Y., Park, J. H., Kim, S. S., Cho, H. S., Kang, Y. T., 2008.** Numerical and experimental study on heat transfer and pressure drop of welded plate heat exchangers for absorption refrigeration applications, *International Sorption Heat Pump Conference '08*, Seoul (paper 96)
- Kalinowski, P., Hwang, Y., Radermacher, R., Hashimi, S., Rodgers, P., 2009.** Application of waste heat powered absorption refrigeration systems to the LNG recovery process, *Int. J. Refrigeration*, 32, 687-694
- Keith D.W., 2001.** Sinks, energy crops and land use: coherent climate policy demands an integrated analysis of biomass, *Climatic Change* 49, 1-10
- Keith, D.W., Rhodes, J.S., 2002.** Bury, burn or both: a two-for-one deal on biomass carbon and energy, *Climatic Change* 54, 375-377
- Kim, D.S., Malenkovic, I., Haslinger, G., Lesko, M., Penthor, A., 2008.** Thermodynamic behaviour of a small LiBr-water absorption chiller with stainless steel plate heat exchangers: preliminary results, *International Sorption Heat Pump Conference '08*, Seoul (paper 33)
- Ko, D., Siriwardane, R., Biegler, L.T., 2005.** Optimization of pressure swing adsorption and fractionated vacuum pressure swing adsorption processes for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 8084-8094
- Lamari, M., Aoufi, A., Malbrunot, P., 2000.** Thermal effect in dynamic storage of hydrogen by adsorption. *AIChE Journal* 46, 632-646
- Le Moulec, Y., Kanneche, M., 2011.** Screening of flowsheet modifications for an efficient monoethanolamine (MEA) based post-combustion CO₂ capture. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, doi:10.1016/j.ijggc.2011.03.004
- Leite, A.P.F., Daguene, F., 2000.** Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration, *Energy Conversion Management* 41, 1625-1647
- Leong K. C., Liu Y., 2006.** System performance of a combined heat and mass recovery adsorption cooling cycle: a parametric study, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, 2703-2711.
- Li, G., Xiao, P., Webley, P., Zhang, J., Singh, R. and Marshall, M., 2008.** Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X. *Adsorption* 14, 415-422
- Lin Z., Deng, S., 2008.** A study on the thermal comfort in sleeping environments in the subtropics – Developing a thermal comfort model for sleeping environments. *Energy and Buildings* 43(1), 70-81
- Mathias, P. M., Kumar, R., Moyer, J. D., Schork, J. M., Srinivasan, S. R., Auvil, S. R., Talu, O., 1996.** Correlation of multicomponent gas adsorption by the dual-site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen adsorption on 5A-zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2477.

- Mérel, J., 2009.** Etude du captage post-combustion du CO₂ grâce à un procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects. Thèse de Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers. 182 p.
- Mérel, J., Clause, M., Meunier, F., 2006.** Carbon dioxide capture by indirect thermal swing adsorption using 13X zeolite, *Env. Prog.*, 25(4), 327-333
- Mérel, J., Clause, M., Meunier, F., 2008.** Experimental investigation on CO₂ post-combustion capture by indirect thermal swing adsorption using 13X and 5A zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 209-215
- Meunier, F., 1998.** Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications. *Applied Thermal Engineering.* 18, 715-729
- Meunier, F., Clause, M., Reis, A.H., Bejan A., 2011.** Using the constructal law to predict climate change versus atmospheric properties. *Global Conference on Global Warning, 11-14 juillet 2011, Lisbonne Portugal*
- Murphy, D. M., Solomon, S., Portmann, R. W., Rosenlof, K. H., Forster, P. M., Wong, T., 2009.** An observationally based energy balance for the Earth since 1950, *J. Geophys. Res.* 114, doi:10.1029/2009JD012105
- Na, B.K., Koo, K.K., Eum, H.M., Lee, H., Song, H.K., 2001.** CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon. *Korean J. Chem. Eng.* 18, 220-227
- Onovwiona, H.I., Ugursal V.I., 2006.** Residential cogeneration systems: Review of the current technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 389-431
- Østergaard, P.A., 2009.** Reviewing optimisation criteria for energy systems analyses of renewable energy integration. *Energy* 34, 1236-1245
- Pakseresht S., Kazemeini M., Akbarnejad M., 2002.** Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus. *Sep. Purif. Technol.*, 28, 53
- Park, J., Beum, H., Kim, J., Cho, S., 2002.** Numerical analysis on the power consumption of the PSA process for recovering CO₂ from flue gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4122-4131
- Park, Y. J.; Lee, S. J., Moon, J. H., Choi, D. K., Lee, C. H., 2006.** Adsorption equilibria of O₂, N₂ and Ar on carbon molecular sieve and zeolites 10X, 13X and LiX. *J. Chem. Eng. Data.* 51, 1001.
- Plouchart, G., Le Thiez, P., De Marliave, L., Crépin, S., 2004.** Capture et stockage du CO₂ : contraintes et progrès. *19th World Energy Congress, Sydney, Australia, September 5-9*
- Poyelle, F., Guilleminot, J.-J., Meunier, F., 1999.** Experimental tests and predictive model of an adsorptive air conditioning unit. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 39, 298-309

- Reis, A.H., Bejan, A., 2006.** Constructal theory of global circulation and climate, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, 1857-1875.
- Reynolds, S.P., Ebner, A.D., Ritter, J.A., 2005.** New pressure swing adsorption cycles for carbon dioxide sequestration. *Adsorption* 11, 531-536
- Reynolds, S.P., Ebner, A.D., Ritter, J.A., 2006.** Stripping PSA cycles for CO₂ recovery from flue gas at high temperature using a hydrotalcite-like adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4278-4294
- Schnabel S., Scherr C., Weber C., 2008.** Water as refrigerant – experimental evaluation of boiling characteristics at low temperatures and pressures, ISHPC'08, paper 26, Seoul, Korea
- Simpson, A.P., Simon, A.J., 2007.** Second law comparison of oxy-fuel combustion and post-combustion carbon dioxide separation, *Energy Convers. Mgmt.*, 48, 3034-3045
- Siperstein, F. R., Myers, A. L., 2001.** Mixed-gas adsorption, *AIChE Journal*, 47(5), 1141-1159
- Sircar S., 2007.** Recent developments in macroscopic measurement of multicomponent adsorption equilibria, kinetics and heats. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2971-2927
- Spath, P.L., Mann, M.K., 2004.** Biomass power and conventional fossil systems with and without CO₂ sequestration – comparing the energy balance, greenhouse gas emissions and economics, NREL report, NREL/TP-510-32575, 30 p
- Suzuki, T., Sakoda, A., Suzuki, M., Izumi, J., 1997.** Recovery of carbon dioxide from stack gas by piston-driven ultra-rapid PSA. *J. Chem. Eng. Jpn.* 30, 1026-1033
- Tlili, N., Grévillet, G., Vallières, C., 2009.** Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3, 519-527
- Tobiesen, A., Svendsen, H.F., 2006.** A comparative study of experimental and modelling performance results from CASTOR Esbjerg Pilot Plant. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8), Trondheim, Norway, November 19-22
- Tondeur, D., 2004.** Capture par adsorption de CO₂ dans des gaz de centrales thermiques et leur injection en puits de pétrole. *Rapport du Programme Energie du CNRS*
- Trenberth, K. E., Fasullo, J. T., Kiehl, J., 2009.** Earth's global energy budget. *B. Am. Meteorol. Soc.*, 311–323, 2009.
- Uyun A.S., Akisawa, A., Miyasaki, T., Ueda, Y. and Kashiwagi, T., 2009.** Numerical analysis of an advanced three-bed mass recovery adsorption, *Appl. Therm. Eng.*, 29(14-15), 2876-2884
- Vereist, H., Baron, G. V., 1985.** Adsorption of Oxygen, Nitrogen, and Argon on 5A Molecular Sieve. *J. Chem. Eng. Data.* 30, 66

- Voyiatzis, E., Palyvos, J. A., Markatos N. C., 2008.** Heat-exchanger design and switching-frequency effects on the performance of a continuous type solar adsorption chiller, *Applied Energy*, 85, 1237-1250
- Wang, Y., LeVan, M.D., 2009.** Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and Silica Gel: Pure Components. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 2839-2844
- Wang, Y., LeVan, M.D., 2010.** Adsorption equilibrium of binary mixture of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 3189-3195
- Wigley, T. M. L., 2005.** The Climate Change Commitment, *Science* 307, 1766–1769
- Weber, C., Maréchal, F., Favrat, D., Kraines, S., 2006.** Optimization of an SOFC-based decentralized polygeneration system for providing energy service in an office-building in Tokyo. *Applied Thermal Engineering*, 26, 1409-1419
- Yang, R.T., 1997.** Gas separation by adsorption processes, *Series on Chemical Engineering, Vol. 1, Imperial College Press, London*, 352 p.
- Yong, L., Sumathy, K., 2004.** Modeling and simulation of a solar powered two-bed adsorption air conditioning system. *Energy Conversion Management* 45, 2761-2775
- Zhai, X.Q., Wang, R.Z., 2008.** A review for absorption and adsorption solar cooling systems in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13(6-7), 1523-1531
- Zhang L. Z., 2000.** A three dimensional non equilibrium model for an intermittent adsorption cooling system. *Solar Energy*, 69, 27-35
- Zhang, J., Webley, P.A., Xiao, P., 2008.** Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas. *Energy Convers. Mgmt.* 49, 346-356
- Ziegler, F., 2009.** Sorption heat pumping technologies: comparisons and challenges. *International Journal of Refrigeration* 32(4), 566-576.

ANNEXE A.1

NOTICE INDIVIDUELLE

Marc CLAUSSE
LGP2ES (EA21),
IFFI, case 331, CNAM
292 rue St Martin, 75141 PARIS Cedex 03

35 ans (22/12/1975)
Tel. : 01.58.80.85.49
Fax : 01.40.27.20.47
e-mail : marc.clausse@cnam.fr

Maître de Conférences au Cnam Paris (62^e section CNU)/ Enseignant- Chercheur à l'ESIEE
Titulaire de la PES (oct. 2009)

DOMAINES DE COMPETENCES

Génie des Procédés : Adsorption, séparation de gaz, filtration.
Energétique : froid par adsorption, génie climatique, techniques du froid.

SITUATIONS PROFESSIONNELLES

- depuis 2011* Enseignant-chercheur à ESIEE Paris, responsable de la filière Efficacité énergétique et Energies renouvelables
- 2004-2011* : Maître de Conférences au CNAM (Chaire de Physique du Froid Industriel-EA21 et IFFI, Institut Français du Froid Industriel)
- 2003-2004* : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche au CNAM (Chaire de Physique du Froid Industriel-EA21 et IFFI, Institut Français du Froid Industriel)
- 2000-2003* : Allocataire de Recherche - Moniteur au CNAM (Chaire de Physique du Froid Industriel-EA21 et IFFI, Institut Français du Froid Industriel)
- 1999-2000* : CSNE au sein d'ELF en Norvège.

FORMATION

2003 Thèse de Doctorat (spécialité Énergétique et Procédés) :
Étude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, *sous la direction du Pr. F. Meunier assisté de J. Bonjour (MCF) soutenue le 9 Décembre 2003 au CNAM*, **Mention Très Honorable avec les Félicitations du Jury**

Jury constitué de :

M. G. BARON, Professeur à la Vrije Universiteit Brussel (Président)
M. G. GRÉVILLOT, Directeur de Recherche CNRS au LSGC de Nancy (Rapporteur)
M. P. LE CLOIREC, Professeur à l'École des Mines de Nantes (Rapporteur)
M. F. MEUNIER, Professeur du CNAM (Directeur de thèse)
M. J. BONJOUR, Maître de Conférences au CNAM (co-encadrant de thèse)

1998 D.E.A. "Thermique et Energétique", *Étude de la coalescence de bulles en ébullition libre*, Centre de Thermique de Lyon (CETHIL, UMR 5008), **Mention Bien**

Ingénieur INSA de Lyon, Département Génie Énergétique.

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Depuis ma nomination en 2004, j'exerce principalement mes fonctions d'enseignement au Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) au sein du Pôle Sciences et Techniques Industrielles dans la Chaire de Physique du Froid Industriel dont le titulaire est le Pr. Francis MEUNIER.

Depuis le 1^{er} septembre 2011, je suis placé en détachement à ESIEE Paris, pour m'occuper du développement d'une filière ingénieure en efficacité énergétique et énergies renouvelables.

Enseignements au Cnam

Le CNAM est un établissement dédié à la formation tout au long de la vie des adultes. Les enseignements y sont dispensés hors temps de travail (HTT), c'est à dire en soirée (typiquement 18h15 – 21h30) et le samedi. D'autre part, le CNAM a une forte politique de mise en place des enseignements à distance (FOD) via la plateforme informatique Plei@d. Les parcours sont découpés en unités d'enseignement capitalisables de 40h réparties pour moitié entre cours et travaux dirigés. Les unités d'enseignements dans lesquelles j'interviens sont listées ci-après :

- ENF 101 (HTT + FOD) : Thermodynamique appliquée à l'énergétique
- ENF 103 (HTT) : Simulation dynamique des systèmes énergétiques appliqués au bâtiment
- ENF 104 (HTT + FOD) : Outils informatiques appliqués au froid industriel
- ENF 106 (HTT + FOD) : Climatisation
- ENF 109 (HTT) : Thermique du Bâtiment
- ENF 110 (HTT + FOD) : Climatisation solaire et Pompe à Chaleur
- ENF 207 (HTT + FOD) : Développement et tendance dans le Froid et la Climatisation

Suite à une refonte de notre cursus en 2006, je me suis fortement impliqué dans la création et la mise à jour des unités d'enseignement dont j'ai entièrement la charge aujourd'hui (ENF106 et 109 notamment). J'ai ainsi conçu le contenu pédagogique pour qu'il réponde à la fois aux besoins des élèves, pour la majorité des adultes actifs souhaitant progresser dans leur entreprise, en connaissances « métier » immédiatement applicable dans leur environnement travail et à la nécessité de maintenir une approche académique indispensable à la compréhension des phénomènes.

Une autre spécificité du Cnam est son implication dans les enseignements à distance au moyen des TICE. Cette activité suppose la création de supports originaux (vidéo, QCM d'auto-évaluation, etc.). Mon implication dans la FOD m'a permis de participer à la rédaction d'une communication sur les sujets avec différents enseignants du Cnam [ACTi 5].

Depuis 2009, un suivi des élèves ingénieurs en fin de cursus a été instauré. Le rôle du tuteur est principalement d'accompagner l'élève dans la préparation de son mémoire, qui a été identifié comme une difficulté majeure pour les élèves, pouvant aller jusqu'à l'abandon. Le tuteur doit s'entretenir avec l'élève pour définir les contours de son mémoire et vérifier que le projet est en adéquation avec les objectifs attendus par l'Ecole d'Ingénieur du Cnam. De plus, il doit visiter son environnement de travail et discuter avec la hiérarchie du positionnement dans l'entreprise de l'élève.

D'autre part, du fait de mes activités de recherche, j'ai été en charge du module adsorption de l'UE CGP219 (Génie Chimique : opérations unitaires et transferts couplés) jusqu'en 2010 (titularisation d'un nouveau maître de conférence dans la chaire de Chimie Industrielle-Génie des Procédés).

Autres enseignements

J'interviens également à l'Institut Français du Froid Industriel et du Génie Climatique (IFFI) qui est un institut du Cnam dispensant une formation de spécialisation à bac+3 en cours du soir ou en apprentissage. Le public est principalement composé d'élèves ayant obtenu un BTS et souhaitant poursuivre par une année d'étude supplémentaire. J'y enseigne principalement le conditionnement d'air et l'aéraulique. Du fait du partenariat de l'IFFI avec le MFI (Malaysian French Institute) j'ai dispensé une semaine de cours d'aéraulique en anglais aux élèves et aux enseignants en Malaisie. Dans le cadre du fonctionnement du réseau du Cnam, j'ai assuré pendant un an des cours dans une Licence Professionnelle (Chargé d'affaire en thermique du bâtiment) à Cholet. Enfin, j'ai dispensé quelques TD à l'Ecole des Mines de Paris en Thermo-mécanique des Fluides jusqu'en 2009. Bien que d'un volume horaire réduit, ces TD m'ont permis de conserver une expérience sur l'enseignement au niveau ingénieur en formation initiale. Le Tableau 1 présente une synthèse du volume horaire d'enseignement sur les trois années 2007-2008, 2008-2009 et 2009-2010.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des volumes horaires (h eq. TD) de 2007 à 2010

h eq. TD	2007-2008			2008-2009			2009-2010		
	CM	TD	FOD	CM	TD	FOD	CM	TD	FOD
CNAM									
ENF101		18,75	20		20	20		20	20
ENF103				6,75	13,5				
ENF104				9	15				
ENF106	29,25		10				29,25	16	20
ENF109				18	27		15,75	25,5	
ENF110	7,5	4					4,5	6	
ENF113				4,5			4,5		
ENF207	9	15	7,5	13,5	12		7,5	16	
ENM112					3			3,5	
CGP219	6			6					
L. Pro Cholet	15	14							
ISUPFERE	11,25			11,25			6,75	3	
IFFI									
Aérou/Cond air	33	3,5		44,25	6		21	4,5	
CAO		7							
Climatisation solaire	12	8		4,5	4,5		15,75		
Projets		6			6				
MASTER UPMC-CNAM-ENSAM									
Climatisation	11,25								
ENSMP									
TMF		6			6			6	
Total (eq.TD)	134,25	82,25	37,5	117,75	101	20	105	100,5	40

ACTIVITÉS D'ADMINISTRATION, DE VALORISATION ET DE TRANSFERT

ACTIVITES LIEES AU FONCTIONNEMENT DE LA CHAIRE

Le fonctionnement en Chaire et les missions spécifiques du CNAM (formation des adultes, formation à distance, VAE, VES, etc.) se traduisent par un travail administratif conséquent pour les Enseignants-Chercheurs.

Lors du forum annuel de rentrée du Cnam en septembre, j'assure ainsi une permanence pour l'orientation et la construction des parcours des auditeurs. Je participe aux différents jurys de Validation des Acquis de l'Expérience (VAE) ou de Validation des Etudes Supérieures (VES) qui demandent de plus un examen approfondi des dossiers de candidature afin de juger de la pertinence des validations demandées.

PARTICIPATION AUX INSTANCES

- Membre élu (suppléant) au Conseil de Perfectionnement et de la Commission des Etudes du CNAM (2004-2008)
- Membre élu du conseil de pôle STI (Sciences et Techniques Industrielles) du CNAM
- Membre élu de la Commission de spécialistes n°6 du Cnam (2006-2008)
- Membre du conseil scientifique du Laboratoire de Génie des Procédés appliqué à l'Environnement, l'Energie et la Santé (LGP2ES – EA21)
- Membre élu (titulaire) du Conseil Scientifique du CNAM (2010-)

En tant que membre passé ou actuel de différents conseils du CNAM, j'ai cherché à m'impliquer dans la vie de l'établissement. Lors de mon passage à la commission des études, j'ai pu ainsi travailler sur l'offre de formation du Cnam.

Depuis 2010, je siège au conseil scientifique du Cnam, qui va avoir un rôle majeur à jouer pour la préparation du prochain contrat quadriennal de l'établissement.

En tant que membre du conseil scientifique du LGP2ES, je participe à la vie du laboratoire, que ce soit au travers de propositions visant à renforcer l'animation de l'équipe (organisations de séminaire, de conférences invitées, etc.) mais aussi sur des aspects pratiques (secrétariat, distribution des crédits, etc.).

De plus, j'ai pris une part importante dans la rédaction des rapports quadriennaux du Laboratoire, en particulier sur le dossier d'évaluation 2010-2011 remis à l'AERES. J'ai travaillé en tandem avec Laurence FOURNAISON, Directrice de Recherche au Cemagref, pour redéfinir les contours et la structuration de l'axe énergétique du LGP2ES. Notre proposition est celle qui a été retenue pour le volet projet du dossier AERES.

REDACTION DE DOSSIERS POUR LES APPELS A PROPOSITIONS

Je me suis fortement investi dans la rédaction de dossier-projet auprès de différentes instances/organismes afin de récolter les fonds nécessaires à la poursuite des activités de recherche me concernant au sein de notre Laboratoire.

J'ai d'abord travaillé sur ces dossiers sous la supervision de F. MEUNIER, puis, depuis quatre ans avec une autonomie accrue. Les différents dépôts de projet sur lesquels j'ai participé sont résumés ci-après avec une brève description de mon implication.

N.B. : le titre des projets financés est en gras souligné. Seul le contenu scientifique des projets non financés est décrit dans cette partie. Les autres contenus le seront lors de la description de mes activités scientifiques.

Ademe

- **Bâtiment Horizon 2010, Projet Echangeur dessinant**. Ce projet était piloté par le CEA. Lors de la rédaction de la proposition en 2004, j'avais participé à la rédaction du contenu scientifique pour la partie concernant notre laboratoire.

AII

- **Projet CIAT**. Rédaction d'une fiche descriptive d'un programme scientifique portant sur les machines de production de froid par sorption

ANR

- **PAN'H 2004, Projet GAPPAC** : Pour ce projet, j'ai participé à la rédaction du contenu scientifique des tâches du Cnam. L'objet principal était le développement d'un ensemble reformeur + pile à combustible pouvant être intégré sur des véhicules. La Cnam avait la charge du développement d'un module de production de froid pour la climatisation des véhicules afin de valoriser les sources de chaleur présentes sur la pile à combustible ou le reformeur.
- **Captage et Stockage de CO₂ 2005-2006, Projet CeBIEN** : avec le CEP de l'ENSMP et le LIMHP. J'ai assuré la coordination, la rédaction scientifique et le montage budgétaire pour le Cnam. J'ai également prospecté auprès de différents industriels pour leur présenter le projet. Le projet proposait d'étudier les voies solide et liquide pour le captage de CO₂ sur les centrales thermiques fonctionnant à la biomasse. Une analyse énergétique de l'intégration du système de captage dans une centrale référence complétée par une ACV devait permettre de faire le bilan carbone de l'ensemble. Le projet n'a pas été financé faute d'un industriel impliqué.
- **Captage et Stockage de CO₂ 2006-2007 : Projet CeBIEN2** : avec le CEP de l'ENSMP et le LIMHP. Ce projet reprenait la trame de CeBIEN en se resserrant sur les objectifs principaux et avec un industriel impliqué (opérateur de centrale thermique Biomasse). Malheureusement, ce dernier s'est désisté au dernier moment mais le projet a été déposé mais n'a pas été financé.
- **Captage et Stockage de CO₂ 2007-2008, Projet ACACIA31** : Ce projet est coordonné par l'IFP avec comme partenaires Rhodia, Ircelyon et le Cnam. Il correspond à la voie solide pour le captage du CO₂ en post-combustion du projet ACACIA financé par un FUI.
- **EESI 2009** : LGP2ES, CETHIL et CIAT. Ce projet préfigurait celui qui fut finalement déposé lors de l'ANR blanche 2010 (projet SoSys). Le Cnam était le coordinateur et j'avais donc la charge des parties coordination en plus du contenu scientifique et budgétaire pour la partie Cnam. L'objectif était d'étudier les mécanismes de l'ébullition d'eau sous vide afin d'aboutir à des évaporateurs compacts pour les machines de production de froid à sorption. Nous n'avons pu aller au bout, du fait du retrait de l'industriel à quelques jours des échéances.
- **Blanche 2010, Projet SoSys** : en plus du CETHIL et du Cnam déjà présent sur le projet EESI 2009, le LOCIE et le FEMTO-ST ont complété les acteurs impliqués.

J'en assuré à nouveau la coordination. Le projet comporte deux volets : l'étude de l'évaporation sous vide (transfert liquide vers gaz) pour le Cnam et le CETHIL et l'étude de la condensation/absorption sous vide (transfert gaz vers liquide) pour le LOCIE et le FEMTO-ST. Dans les deux cas, les échangeurs à considérer devaient être compacts.

Programme Energie du CNRS

- **AAP 2007 Projet CAPTAAGE** : ce projet, au final non financé, a été déposé avec le CEP de l'ENSMP. J'en assurai la coordination. Le CEP se proposait d'étudier l'intérêt de mélanges d'amines tertiaires pour le captage de CO₂, tandis que le Cnam aurait travaillé sur les procédés d'adsorption VTSA (Vacuum Temperature Swing Adsorption)

PCRD

- **Projet ASAP (Advanced Solar Assisted cooling Plants), 7^e PCRD (ENERGY.2007.4.1.2: Small scale thermal cooling units)**. Pour ce projet qui comportait 15 partenaires et portait sur le développement et les tests de systèmes de climatisation solaires par sorption de puissance inférieure à 5 kW. Il comportait 7 Working Packages allant de la conception des systèmes à la dissémination des résultats. J'ai eu la charge de la rédaction de contenu scientifique pour le Cnam. J'ai en particulier veillé à ce que les laboratoires à l'origine de la conception des machines soient également en charge de leur simulation, ceci afin de préserver le contenu scientifique. De plus, nous aurions eu la charge du WP2 qui concernait la conception et la construction des prototypes.

DIVERS

- Point de contact AXELERA. Dans le cadre du projet ACACIA31, nous avons dû adhérer au pôle de compétitivité AXELERA.

ACTIVITÉS DE RECHERCHE

CONTEXTE

J'ai débuté mes activités de recherche pendant l'année universitaire 1997-1998 en préparant un DEA durant ma dernière année de cycle ingénieur à l'INSA de Lyon. Ce DEA s'est déroulé au CETHIL (Centre de Thermique de Lyon, UMR 5008) et portait sur l'étude de la coalescence de bulles lors de l'ébullition libre. Ce travail a débouché sur une première publication dans *Experimental Thermal and Fluid Science* [ACL 1]

J'ai ensuite effectué mon service national en tant que CSNE chez Elf Norge A/S en Norvège de janvier 1999 à mai 2000. J'étais affecté au service R&D sur le suivi des programmes de recherche sur la séparation eau/pétrole/gaz. Ce passage chez Elf m'a permis d'appréhender la conduite de projets de recherche avec des contraintes industrielles.

Fort de cette expérience dans l'industrie, j'ai décidé de préparer une thèse de Doctorat. Cette thèse s'est déroulée à la Chaire de Physique du Froid Industriel (membre de l'EA-21) du CNAM de Paris d'octobre 2001 à décembre 2003. Le sujet portait sur l'étude d'un nouveau procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects. Cette thèse était financée par une bourse du MENR, ce qui m'a permis d'obtenir un monitorat.

D'octobre 2003 à août 2004 j'ai occupé les fonctions d'ATER et j'ai été nommé Maître de Conférences au Cnam en septembre 2004, poste que j'occupe toujours à l'heure actuelle. Les activités de recherche sont effectuées au sein de l'équipe Génie des Procédés Energétiques du Laboratoire de Génie des Procédés pour l'Environnement, l'Energie et la Santé (LGP2ES-EA21) du Cnam.

THESE DE DOCTORAT (2000-2003)

Cette thèse s'est effectuée sous la direction du Professeur Francis MEUNIER assisté de Jocelyn BONJOUR alors Maître de Conférences au Cnam.

Ma thèse portait sur un sujet très différent de mon DEA ou de mon CSNE puisqu'il s'agissait de l'étude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects afin de réduire les temps de cycle des procédés TSA. Le nouveau procédé étudié durant cette thèse fait appel à un adsorbant équipé d'un échangeur interne. Grâce à cet échangeur, il est possible de chauffer -par condensation de vapeur d'eau- ou de refroidir -par circulation d'eau- de manière indirecte l'adsorbant. Ce sujet nécessitait donc une analyse de type « Génie des Procédés » pour la compréhension des phénomènes régissant l'adsorption de gaz sur un adsorbant tout en prenant en compte la dimension « Énergétique » du fait de l'importance des phénomènes thermiques et du point de vue consommation et rendement énergétiques. La double approche expérimentale et numérique a permis de mettre en évidence et d'expliquer le fonctionnement particulier de ce nouveau type d'adsorbant.

Deux articles ont été publiés sur ces travaux [ACL 2 et 3] ainsi que cinq conférences [ACTi 1 et 2] et [ACTn 1, 2 et 3]

TRAVAUX DE RECHERCHE POSTERIEURS A LA THESE

L'organisation du Cnam en petite structure de recherche autonome permet une grande réactivité et une certaine souplesse dans les orientations prises pour les thématiques de recherche. Les enseignants-chercheurs sont ainsi souvent amenés à travailler sur divers sujets. Pour ce qui me concerne, mes activités peuvent être regroupées autour de trois thèmes principaux : la séparation de gaz par adsorption que j'ai continuée à développer dans la poursuite de mes travaux de thèse, la production de froid ou de chaud par adsorption et la production de froid par compression mécanique de vapeur.

Séparation de gaz par adsorption

Cette thématique s'appuie principalement sur un pilote TSA (Temperature Swing Adsorption) qui possède l'originalité de pouvoir chauffer/refroidir indirectement l'adsorbant (pas de contact avec le caloporteur). Il a constitué le support pour mes travaux de thèse focalisés sur la caractérisation expérimentale et numérique du fonctionnement de ce procédé lors d'une adsorption multi-composants. Les verrous scientifiques se trouvent à différentes échelles : caractérisation fine de l'adsorption (mesure d'isotherme, simulation moléculaire), comportement dynamique de l'adsorbent (interactions entre les fronts de masse et de chaleur), choix de cycles adaptés et enfin intégration dans le process industriel. Mes travaux de recherche sont principalement axés à ce jour sur les aspects macroscopiques.

Traitement des COV

Dans ce cadre, j'ai collaboré avec Jocelyn BONJOUR, alors Maître de Conférences-HDR à Polytech' Nantes, sur l'évaluation des performances énergétiques du pilote TSA du laboratoire après un transfert d'échelle tout en proposant une gestion originale du cycle. Il a été notamment montré que ces transformations permettent d'atteindre de faibles coûts énergétiques pour le traitement des effluents gazeux tout en obtenant des sorties fortement concentrées en COV (Composé Organique Volatil). Ce dernier aspect peut faciliter leur post-traitement (combustion ou condensation par exemple). Ces travaux ont fait l'objet de deux articles [ACL 4 et 5].

Captage du CO₂

A partir de 2005, j'ai développé la thématique du captage de CO₂ par adsorption. Cela s'est traduit par l'encadrement des stages de Master de Chi LE THI et Mounir MANSOUR puis par celui des thèses de Jérôme MEREL, soutenue en décembre 2008, et François GUILHAMASSE (soutenance prévue en 2011). Ce thème est particulièrement sujet à de fortes contraintes industrielles et les principaux indicateurs de performances : pureté et taux de récupération du CO₂, consommation énergétique et productivité, doivent systématiquement être pris en considération pour évaluer la viabilité de la solution envisagée.

La thèse de Jérôme MEREL visait à valider l'utilisation du TSA indirect pour le captage par le biais d'expériences menées sur le pilote du Cnam et au moyen d'un modèle numérique. Les zéolithes 5A et 13X ont été testées comme adsorbants. Cette première a finalement été retenue du fait d'une capacité d'adsorption volumique supérieure à celle de la 13X. Bien que minime, la co-adsorption d'azote est apparue comme un facteur limitant pour la pureté du CO₂ récupéré dans les procédés de captage par adsorption. La régénération par chauffage indirect permet de désorber le CO₂ simultanément sur toute la hauteur du lit. La pureté requise

de 95% peut ainsi être atteinte. Un travail de recherche de points optimums de fonctionnement a été mené en se basant sur des mesures expérimentales complétées par une étude paramétrique plus exhaustive réalisée par le biais d'un modèle numérique complet (modèle d'adsorption non isotherme avec possibilité de prise en compte de la co-adsorption). Entre autres paramètres ont été étudiés la température de régénération, le débit volume du gaz de purge, et la configuration du cycle (emploi ou non d'une étape de pré-refroidissement entre la phase de régénération et d'adsorption). Les performances ont été comparées à celles des procédés concurrents (amine et autres procédés d'adsorption) montrant ainsi l'intérêt potentiel du procédé TSA indirect. D'autre part, nous avons effectué un transfert d'échelle du procédé pour le captage du CO₂ dans les fumées d'une centrale thermique d'une puissance de 30 MW_{el} (22,8 t_{CO2}.h⁻¹). Il est apparu que l'encombrement du procédé d'adsorption était comparable à ceux relevés dans la littérature pour des procédés à absorption. Deux articles et quatre communications sont issus de ces travaux [ACL 6 et 7 ; ACTi 7 et 11 ; ACTn 4 et 5]

Suite à ces travaux de thèse, la productivité et la consommation énergétique étaient clairement identifiés comme les facteurs à améliorer. Nous avons décidé d'orienter les travaux vers un procédé hybride VSA/TSA (VSA, Vacuum Swing Adsorption soit une régénération par mise au vide de l'adsorbent). Une première évaluation numérique a permis de montrer un gain sensible sur ces deux postes avec notamment une diminution de 35% de la consommation énergétique et une diminution de la température de désorption requise [ACTi 15].

Le projet ACACIA31 financé par l'ANR, va permettre d'aller plus loin dans cette voie en testant des adsorbants spécialement développés pour le captage de CO₂. Ces adsorbants (silice greffée avec des amines, MOF et oxydes basiques) devront permettre d'obtenir une très grande sélectivité vis-à-vis de l'azote et de l'eau tout en réduisant l'énergie de régénération nécessaire. Nous aurons la charge des tests des différents lots d'adsorbants sur le pilote du laboratoire. Le type de cycle (TSA, VSA, VTSA) sera adapté en fonction du comportement du couple adsorbat/adsorbant. Ce projet, actuellement en cours, constitue le support de la thèse de F. GUILHAMASSE.

Publications : [ACL 4, 5, 6 et 7, ACTi 7, 11 et 15, ACTn 4 et 5]

Encadrement : le Master de Mlle Chi LE THI en 2005 de M. Mounir MANSOUR en 2009, thèses de J. MEREL (MESR, 2005-2008) et de François GUILHAMASSE (2009-)

Projet/Collaboration :

- ACACIA31 (débuté la 1/12/2008, ANR Captage et Stockage de CO₂) : IFP (coordonnateur), Rhodia, IRCELyon et Cnam

Production de froid par Adsorption (Depuis septembre 2004)

Suite aux nouvelles contraintes environnementales (réglementation thermique, bâtiment économes en énergie, réduction des émissions de CO₂, etc.), ce mode de production de froid a connu un regain d'intérêt ces dernières années. Cependant, son intégration dans des applications stationnaires ou mobiles pose encore des problèmes deux ordres : la conception de machine de faible puissance (< 10 kW) possédant des performances élevées d'une part et l'augmentation de la compacité des systèmes d'autre part. Comme pour l'adsorption appliquée à la séparation de gaz, je travaille à l'échelle composant (adsorbent, évaporateur) mais aussi à l'intégration de ces systèmes et notamment sur les problèmes de couplage entre les différents composants.

A l'échelle composant, j'ai participé à la mise en place d'une action pour poursuivre les travaux d'optimisation menés dans les années 80-90 sur les adsorbants par différents laboratoires (dont le LIMSIS où travaillait Francis MEUNIER à l'époque) mais abandonnés depuis suite à la désaffectation pour ces technologies jusqu'à récemment. L'objectif est de se rapprocher de la modélisation d'adsorbants réels (2D/3D non adiabatique à comparer aux études passées, souvent en 1D adiabatique) afin de trouver les bons compromis entre transferts de masse et de chaleur pour les adsorbants de petites tailles dont les performances sont particulièrement sensibles à l'importance des pertes vers l'ambiance, à l'inhomogénéité des quantités adsorbées, etc. Sur ce sujet, je participe à l'encadrement de la thèse de Fatma MAKNI qui a débuté en octobre 2008. Nous utilisons l'outil informatique COMSOL afin de travailler sur des géométries complexes, proches de la réalité.

D'autre part, j'ai sollicité un partenariat avec le CETHIL (UMR 5008) pour travailler sur la caractérisation du fonctionnement d'un évaporateur compact (échangeur à plaques). En effet, le fonctionnement de ces échangeurs aux basses pressions rencontrées avec des fluides frigorigènes comme le méthanol ou l'eau (de quelques centaines à quelques milliers de pascals) reste à ce jour assez peu étudié. Les enjeux sont à la fois au niveau de l'acquisition de connaissances sur l'ébullition de ces fluides en condition réelle (basse pression, confinement) et sur l'étude en comportement dynamique de l'évaporateur (taux de vide, variation du débit massique, etc.). Ces réflexions se sont concrétisées par le dépôt du projet ANR SoSys pour l'AAP blanc 2010 en collaboration avec le LOCIE et le FEMTO-ST (cf. activités administratives).

Pour ce qui concerne l'intégration des systèmes à adsorption dans les applications statiques ou mobiles, la nature de la source chaude et intermédiaire (rejet thermique) ainsi que le type d'émetteurs sont les contraintes principales.

Pour l'habitat, j'ai travaillé sur l'utilisation de panneaux solaires associés à un plancher chauffant/rafraîchissant qui permet de garantir les critères de confort dans un bâtiment respectant la réglementation thermique (encadrement de K.C.A. ALAM, post-doctorant). Ces travaux ont été effectués dans le cadre du projet européen SoCold et ont été diffusés au travers d'une communication et d'un article [ACL 9 et ACTi 6]

Pour les applications mobiles, nous avons travaillé au couplage entre un système à adsorption et une pile à combustible alimentée par un reformeur (projet ANR GAPPAC). Ces travaux passent par une modélisation complète des différents composants afin de donner des tendances sur la compacité des installations. Ce travail de modélisation a été mené en étroite collaboration avec le partenaire responsable de la pile à combustible et du reformeur afin d'identifier les sources pouvant effectivement être utilisées comme source chaude pour le groupe à sorption. La prise en compte des critères de compacité de l'utilisateur final a amené une réflexion sur le choix des différents échangeurs du système et ont nourri des travaux plus amonts comme la thèse de Fatma MAKNI ou le montage du projet SoSys.

Publications : [ACL 9 et 10, ACTi 6, 9, 12, 13, 14 et 15]

Encadrement : stage ingénieur de Y. Périgaud (2006-2007), K.C.A. Alam (2005-2006) post-doctorant, thèse de Mlle Fatma MAKNI (2008-)

Projets/Collaboration :

- SoCold (contrat européen CRAFT 2004-2006) : Profactor GmbH (Autriche-coordonateur), Solarfocus GmbH (Autriche), Altersun Grup S.L. (Espagne), Indutherm

S. L. (Espagne), Sortech AG (Allemagne), Asociacion (Espagne), Itiam Ruai (Espagne), Fraunhofer ISE (Allemagne), et le LGP2ES

- Echangeur dessicant (ANR/Ademe Prebat 2004-2007). Ce projet implique trois participants : le CEA-GREThE – coordinateur, Spirec (fabricant d'échangeur) et le LGP2ES.
- GAPPAC (ANR PAN'H 2005-2009), Nexter (coordinateur), N-GHY, LMFA, FEMTO, Airbus, Armines, INRETS et le LGP2ES

Production de froid par compression mécanique de vapeur (depuis septembre 2005)

Après l'introduction des HFC en substitution des CFC et HCFC du fait de leur impact sur la couche d'ozone, la production de froid par compression mécanique de vapeur doit faire face à une nouvelle contrainte environnementale : la minimisation de son impact dans le bilan des émissions de CO₂. Cet aspect concerne aussi bien sa contribution directe (émission de gaz à effet de serre du fait des fuites) que celle indirecte (efficacité énergétique).

J'ai participé à l'encadrement de la thèse de Cyril TOUBLANC dont travail principal portait sur l'évaluation de l'intérêt d'une compression isotherme à la place de la compression traditionnelle de type "isentropique". Associée avec des échangeurs de chaleur intermédiaires et une détente isentropique avec récupération de travail, le cycle ainsi formé, a un COP proche de celui de Carnot. Un cycle de compromis entre performances thermodynamiques et faisabilité technique a été identifié. Une approche théorique (modélisation numérique) des différentes voies possibles pour assurer le refroidissement : compression étagée, refroidissement extérieur par les culasses, injection d'un fluide incompressible, a permis d'identifier cette dernière comme la plus prometteuse. Afin de valider plus en avant cette dernière solution, un modèle plus fin a été développé. Ce modèle permet de rendre compte des transferts de chaleur et de la cinématique du spray (interaction avec le piston).

Un banc expérimental équipé d'un granulomètre laser a permis de valider la faisabilité d'obtenir le diamètre de goutte nécessaire à de bonnes performances (22 µm) dans nos conditions opératoires. Cette installation va être exploitée pour tester d'autres couples fluides injecté/comprimé afin d'étudier l'influence de différents paramètres comme la masse volumique du fluide comprimé pour lesquels la littérature montrait des résultats divergents quant à leur impact sur la génération du spray.

Publications : [ACL 8, ACTi 4, 8 et 10]

Encadrement : thèse de Cyril Toublanc (2006-2009 sur fond propre, poste d'IGE au sein du laboratoire)

Projets/Collaboration :

- Contrat avec un industriel sur le refroidissement de compresseur (confidentiel)
- Jocelyn Bonjour, Professeur au CETHIL sur le refroidissement externe des compresseurs (communication ACTi4 commune)

LISTE DES MASTERS ENCADRÉS ET DES THÈSES DIRIGÉES

Encadrement de thèses

Pour l'ensemble des thèses, la direction est assurée par le Professeur Francis MEUNIER que j'assiste. En termes de répartition, j'assure 80% de l'encadrement.

1. 2005-2008 : Participation à l'encadrement de la thèse de Jérôme MEREL : *Captage de CO₂ en post combustion par procédé TSA indirect*. Thèse soutenue en décembre 2008
2. 2006-2009 : Participation à l'encadrement de la thèse de Cyril TOUBLANC : *Amélioration des cycles CO₂ pour la climatisation*. Thèse soutenue en décembre 2009
3. Depuis Oct. 2008 : Participation à l'encadrement de la thèse de Fatma MAKNI : *Etude numérique 3D des transferts de matière et de chaleur dans un adsorbant pour la climatisation résidentielle* : Soutenance prévue : décembre 2011
4. Depuis Oct. 2009 : Participation à l'encadrement de la thèse de François GUILHAMASSÉ : *Etude de différents procédés de captage de CO₂ par adsorption mettant en jeu de nouveaux adsorbants* : Soutenance prévue : décembre 2011

Encadrement de mémoire ingénieur Cnam

1. 2006-2007 : encadrement (100%) du stage ingénieur de M. Yannick PÉRIGAUD. *Etude d'un échangeur dessiccant pour la climatisation solaire de l'habitat*. Stage de 9 mois au laboratoire

Encadrement de Master

1. 2004 : encadrement (50%) du stage de Master de M^{lle} Samira BENZAÏDI : *Effets 3D dans un adsorbant à chauffage et refroidissement indirects*.
2. 2005 : encadrement (100%) du stage de Master de M^{lle} Thi LE CHI : *Capture de CO₂ par cycle TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects : Gestion multi-lits du procédé*.
3. 2008 : encadrement (50%) du stage de Master de M^{lle} Nacéra BOUAZZA : *Etude expérimentale de l'adsorption de CO₂ sur la zéolithe 5A par procédé TSA*
4. 2009 : encadrement (100%) du stage de Master de M. Mounir MANSOUR : *Simulation du captage de CO₂ par adsorption VSA*

RAYONNEMENT SCIENTIFIQUE

- Membre du sous-groupe "Capture et stockage de CO₂" du GAT BIOCOGAZ (Biomasse, Combustion et CO₂) en 2005.

- Expertise de projets pour l'appel d'offre ANR de 2005 "Capture et stockage de CO₂"
- Expertise d'articles dans les journaux Appl. Therm. Eng. (13), Ind. Eng. Chem. Res. (2), Int. J. Greenhouse Gas Control (2), Int. J. Therm. Sci (3), Energy (3), Energy and Fuels (1), Sep. Pur. Tech. (1), Chem. Eng. J. (1) et Sol. Energy (2)
- Expertise pour l'ADEME pour le projet fond de démonstrateur Captage et Stockage de CO₂ en 2009

LISTE DES PUBLICATIONS

Publications dans des revues internationales à comité de lecture [ACL]

- [ACL 1] Bonjour, J., **Clausse, M.**, Lallemand, M., 2000, Experimental study of the coalescence phenomenon during nucleate pool boiling. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 20(3-4), 180-187.
- [ACL 2] **Clausse, M.**, Bonjour, J., Meunier, F., 2003, Influence of the Presence of CO₂ in the Feed of an Indirect Heating TSA Process for VOC Removal. *Adsorption*, 2003, 9(1), 77-85
- [ACL 3] **Clausse, M.**, Bonjour, J., Meunier, F., 2004, Adsorption of gas mixtures in TSA adsorbers under various heat removal conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 59(17), 3657-3670
- [ACL 4] Bonjour, J., **Clausse, M.**, Meunier, F., 2005, A TSA process with indirect heating and cooling: parametric analysis and scaling-up to practical sizes, *Chem. Eng. Proc.*, 44(9), 969-977
- [ACL 5] Bonjour, J., **Clausse, M.**, 2006, Psychrometric-like charts for the energy analysis of VOC recovery processes, *Int. J. Therm. Sci.*, 45(5), 520-527
- [ACL 6] Mérel, J., **Clausse, M.**, Meunier, F., 2006, Carbon dioxide capture by indirect thermal swing adsorption using 13X zeolite, *Env. Prog.*, 25(4), 327-333
- [ACL 7] Mérel, J., **Clausse, M.**, Meunier, F., 2008, Experimental investigation on CO₂ post-combustion capture by indirect thermal swing adsorption using 13X and 5A zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 209-215
- [ACL 8] Toubanc, C., **Clausse, M.**, 2008, Analysis of a novel refrigeration Carnot-type cycle based on isothermal vapour compression, *Int. J. Refrig.*, 31(7), 1190-1197
- [ACL 9] **Clausse, M.**, Alam, K.C.A., Meunier, F., 2008, Residential air conditioning and heating by means of enhanced solar collectors coupled to an adsorption system, *Sol. Energy*, 82(10), 885-892
- [ACL 10] **Clausse M.**, Meunier F., Coulié J., Herail E., 2009, Comparison of adsorption systems using natural gas fired fuel cell as heat source, for residential air conditioning, *Int. J. Refrig.*, 32(4), 712-719
- [ACL 11] **Clausse M.**, Mérel J., Meunier F., 2011. Numerical parametric study on CO₂ capture by indirect thermal swing adsorption, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5(5), 1206-1213

Communications à un colloque international [ACTi]

- [ACTi 1] Meunier F., Bonjour J., **Clausse M.**, *Influence of the presence of CO₂ on an indirect heating TSA process for volatile compounds removal from air.* AIChE Meeting. Novembre 2001, Reno (USA), article 10g, 6p.
- [ACTi 2] **Clausse M.**, Bonjour J., Meunier F., *Removal of pollutant mixtures from air streams with an indirect heating and cooling temperature swing adsorption process.* Air Pollution 2002 Conference, Segovia (Espagne), Juillet 2002, article dans Air Pollution Conference n° XI, ed. WIT-Press, p. 571-580.

- [ACTi 3] Bonjour J., **Clausse M.**, Meunier F., *Second-law analysis and modeling of an ammonia refrigeration unit equipped with a water-cooled compressor*. 21st International Congress of Refrigeration (ICR2003), Washington, Août 2003, article 139, 8 p., (CD-ROM)
- [ACTi 4] Toublanc C., **Clausse M.**, Terrier M.F. Meunier F., *CO₂ Carnot-Type cycle based on isothermal vapour compression*, 7th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Trondheim, Norway, May 28-31, 2006, article 83, 8 p.
- [ACTi 5] Debaq M., **Clausse M.**, Dalmeyda V., Domblides J.-P., Ferroud C. et Villoutreix G., *Quatre expériences de formation à distance dans le pôle Science et Techniques Industrielles du Cnam Paris*, TICE 2006, Toulouse, 25-27 septembre, 2006, paper 20
- [ACTi 6] **Clausse M.**, Alam K.C.A., Meunier F., Bacardit I. and Patterer Ch., *Solar adsorptive cooling for refrigeration and air conditioning*, HPC 06, Newcastle, UK, September 2006, paper 06130
- [ACTi 7] Mérel J., **Clausse M.**, Meunier F., *Comparison of 13X and 5A zeolites performances for post-combustion CO₂ capture by indirect thermal swing adsorption*, FOA-9, Catane Italie, mai 2007
- [ACTi 8] Bonjour J., **Clausse M.**, *Modeling and analysis of the cooling system of an ammonia compressor*. 22nd International Congress of Refrigeration (ICR2007), Beijing, Août 2007, article ICR07-B1-939, 8 p., (CD-ROM).
- [ACTi 9] **Clausse M.**, Périgaud Y., Meunier F., *Experimental study of a novel adsorber heat exchanger for dessicant cooling*, 22nd International Congress of Refrigeration (ICR2007), Beijing, Août 2007, article ICR07-E2-1077, 8 p., (CD-ROM).
- [ACTi 10] Toublanc C., **Clausse M.**, Terrier M.F., Meunier F., *CO₂ cycle based on compression cooling*, 22nd International Congress of Refrigeration (ICR2007), Beijing, Août 2007, article ICR07-B1-122, 8 p., (CD-ROM).
- [ACTi 11] Mérel J., **Clausse M.**, Meunier F., *Parametric analysis of CO₂ capture by Temperature Swing Adsorption using 5A zeolite*, AIChE Meeting. Novembre 2007, Salt Lake City (USA)
- [ACTi 12] **Clausse M.**, Périgaud Y., Meunier F., Boudéhenn F., Demasles H., *Experimental characterisation of a novel adsorber heat exchanger for dessicant cooling applications*, ISHPC08, Seoul, septembre 2008, article AB-43, 6 p., (CD-ROM).
- [ACTi 13] **Clausse M.**, Meunier F., Coulié J., Herail E., *Comparison of adsorption systems for polygeneration systems based on fuel cells*, ISHPC08, Seoul, septembre 2008, article AB-44, 6 p., (CD-ROM).
- [ACTi 14] Fatma M., **Clausse M.**, Meunier F., *Intensification of Heat and Mass Transfer in an Adsorber for Air-Conditioning Systems Using Solar Energy*, FOA-10, Kobé Japon, mai 2010
- [ACTi 15] **Clausse M.**, Guilhamassé F., Meunier F., *Experimental Investigation on VTSA Cycle for CO₂ Capture*, FOA-10, Kobé Japon, mai 2010

Communications à un colloque national [ACTn]

- [ACTn 1] Bonjour J., **Clausse M.**, Meunier F., *Étude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA (Temperature Swing Adsorption) avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 1 : analyse paramétrique des performances.* 9^e Congrès de la SFGP, St Nazaire, Septembre 2003, article B9, 8 p. (CD-ROM)
- [ACTn 2] **Clausse M.**, Bonjour J., Meunier F., *Étude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA (Temperature Swing Adsorption) avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 2 : analyse locale du comportement de l'adsorbent.* 9^e Congrès de la SFGP, St Nazaire, Septembre 2003, article B17, 8 p., (CD-ROM)
- [ACTn 3] **Clausse M.**, Bonjour J., Meunier F., *Cycle TSA à deux lits modifié grâce à un adsorbent équipé d'un échangeur interne,* 10^e Congrès de la SFGP, Septembre 2005, article E-8, 8 p.
- [ACTn 4] Mérel J., **Clausse M.**, Meunier F., *Comparison des zeolites 13X et 5A pour la capture post-combustion du CO₂,* 11^e Congrès de la SFGP, Septembre 2007, Saint-Etienne
- [ACTn 5] Mérel J., **Clausse M.**, Meunier F., *Etude paramétrique du captage de CO₂ par procédé TSA indirect,* 12^e Congrès de la SFGP, Septembre 2009, Marseille, papier 495, 6 p.

ANNEXE A2

**AMELIORATION DE L'EFFICACITE
ENERGETIQUE DE LA COMPRESSION
MECANIQUE DE VAPEUR**

LES PROCÉDES D'ADSORPTION FACE AUX ENJEUX DU CHANGEMENT CLIMATIQUE

Résumé

Ce mémoire présente un tour d'horizon de mes travaux de recherches au cours des six dernières années. Mes activités, axées principalement sur les procédés d'adsorption, se sont inscrites dans le contexte du changement climatique et notamment de l'essor des notions d'efficacité énergétique, d'énergie décarbonée ou renouvelable. Le chapitre 1 présente tout d'abord un modèle numérique simple permettant de rendre compte de l'influence des propriétés radiatives de l'atmosphère sur la température du globe terrestre. Cet outil, qui se veut simple, pourra permettre d'évaluer le bénéfice à attendre de différentes solutions technologiques innovantes pour la production, le transport et la distribution d'énergie. Dans le chapitre 2, nous abordons la problématique du captage de CO₂ en post-combustion des centrales thermiques de production d'électricité. Nous montrons notamment que le procédé d'adsorption modulé en température que nous avons développé, est compétitif vis-à-vis des procédés concurrents. Les enjeux de l'intégration des procédés de production de froid par adsorption sont abordés dans le chapitre 3. A travers deux cas, l'importance d'une bonne prise en compte des éléments satellites (échangeurs, panneau solaires, etc.) dans les simulations permettant de dimensionner ces systèmes, est mise en avant. Diverses pistes de réflexions sont évoquées en perspectives dans le chapitre 4. Elles portent aussi bien sur l'utilisation de nouveaux adsorbants pour le captage de CO₂, que sur une approche fondamentale visant à maîtriser les phénomènes mis en jeu dans les évaporateurs compacts pour les cycles de production de froid par adsorption ou des premières réflexions sur l'intégration de systèmes énergétiques dans des ensembles complexes (villes, etc.).

Mots clés : Adsorption, Captage de CO₂, Réfrigération, Changement climatique, Intégration

ADSORPTION PROCESSES IN THE FRAMEWORK OF CLIMATE CHANGE

Abstract

This work presents an overview of my research activities during the last six years. These activities, mainly dealing with adsorption processes, are driven by the climate change issues. More specifically, the notions of energy efficiency, decarbonated and renewable energy are put in the top of the concerns of the Chemical Engineering community. The chapter 1 deals with a simple numerical model allowing achieving a gross estimate of the atmosphere radiative properties influence on the Earth's temperature. This tool, developed to be as simple as possible, will allow evaluating the benefit to expect from different technological innovations for the energy production, transportation and distribution. The chapter 2 focuses on post-combustion CO₂ capture by adsorption. Using both experimental and numerical approaches, we have proven that our temperature swing adsorption process can be competitive with reference processes. The issues of cold production adsorption process integration are presented through two cases in chapter 3: one dealing with solar energy driven process, the other one with waste heat recovery. We have highlighted the importance of taking correctly into account the different sub-components of the system (heat exchanger, solar panel, secondary fluids, etc.) in the simulation model used for the overall system sizing. Various prospects are reported in chapter 4. They are about new adsorbents for CO₂ capture, fundamental project on compact evaporator for cold production sorption systems or first thoughts on energy system integration in cities or industrial parks.

Keywords: Adsorption, CO₂ Capture, Refrigeration, Climate Change, Integration