

**Société Française  
de Génie des  
Procédés**



**Société  
Française de  
Thermique**

**Les outils de la Thermodynamique des Fluides  
et de la Thermodynamique Energétique  
pour un procédé optimisé**

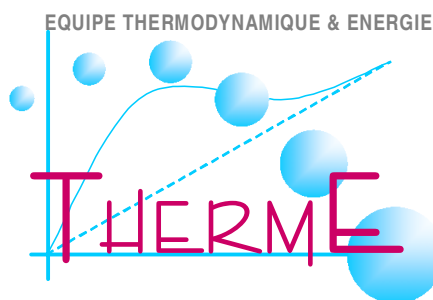
**Jeudi 6 janvier 2011**

Une journée organisée par :  
Michel FEIDT, Jean-Noël JAUBERT,  
Romain PRIVAT et Roland SOLIMANDO

---

**Résumés des posters et des conférences  
Liste des participants**

---





# Table des matières

<b>Programme</b>	<b>4</b>
------------------	----------

---

<b>Résumés des posters</b>	<b>6</b>
----------------------------	----------

---

<b>Poster n°1</b> : étude thermodynamique de la dissolution des gaz acides..... 7 <i>M. Simond, K. Ballerat-Busserolles, Y. Coulier, L Rodier, J.Y Coxam</i>	
---	--

<b>Poster n°2</b> : une approche générique pour la réalisation de bilans exergetiques dans un simulateur de procédés..... 8 <i>A. Ghannadzadeh, R. Thery-Hetreux, O. Baudouin, P. Baudet, P. Floquet, X. Joulia</i>	
--	--

<b>Poster n°3</b> : études thermodynamique et structurale de la cristallisation de dépôts dans les coupes pétrolières lourdes paraffiniques : système binaire n-heptatriacontane C <sub>37</sub> : n-nonatriacontane C <sub>39</sub> . Etude thermodynamique de la dissolution des gaz acides. .... 9 <i>D. Sanchez, N. Hubert, M. Dirand</i>	
--	--

<b>Poster n°4</b> : Modélisation Thermodynamique des Conditions de formation des Hydrates de Sels et des Semiclathrates de Gaz..... 10 <i>P. Paricaud, W. Bouchafaa, D. Dalmazzone</i>	
---	--

<b>Poster n°5</b> : Développement d'une Equation d'Etat pour les Solutions d'Electrolytes..... 11 <i>T. Thu-Suong, P. Paricaud, W. Fürst</i>	
---	--

<b>Poster n°6</b> : Modélisation des équilibres de phases de mélanges de constituants issus de biohuiles en utilisant les approches COSMO-RS et COSMO-SAC..... 12 <i>J. Li et P. Paricaud</i>	
--	--

<b>Résumés des conférences</b>	<b>14</b>
--------------------------------	-----------

---

Some pertinent propositions on the sustainability and efficiency of processes ..... 15 <i>Jakob DE SWAAN ARONS – Delft University of Technology</i>	
--	--

Screening de solvants pour le captage du CO <sub>2</sub> en post-combustion par une approche Expérimentation à Haut Débit. .... 16 <i>Fabien PORCHERON – IFP Energies Nouvelles – Solaize</i>	
--	--

Développement d'un critère général basé sur des concepts thermodynamiques pour évaluer la faisabilité de tous les procédés de distillation extractive..... 18 <i>Vincent GERBAUD – LGP Toulouse</i>	
--	--

Application de la méthode du pincement pour l'optimisation d'un procédé de synthèse de l'hydrogène par le cycle Iode – Soufre. .... 19 <i>Jean-Henry FERRASSE – LM2P2 Marseille</i>	
--	--

Un convertisseur d'énergie innovant : le thermotransformateur à absorption-démixtion. Recherche d'un mélange de travail optimal. .... 20 <i>Dominique ALONSO – LRGP Nancy</i>	
--	--

Couplage de l'analyse exergetique et de l'analyse de cycle de vie appliqué aux procédés..... 21 <i>Jean-François PORTHA – LRGP Nancy</i>	
---	--

---

Analyse énergétique et exergetique d'un appareil multifonction de chauffage et de production  
d'eau chaude sanitaire..... 22  
*Jean-Pierre BEDECARRATS et Jean CASTAING-LASVIGNOTTES – LaTEP Pau.*

***Liste des participants*** **24**

---

# **Les outils de la Thermodynamique des Fluides et de la Thermodynamique Energétique pour un procédé optimisé**

---

## **Programme**

## Programme de la journée :

---

- 9h30 – 10h00 : Accueil à l'ENSIC Nancy  
10h00 – 10h10 : Introduction – Présentation rapide de la journée par les organisateurs.

**Chairman : Jean-Noël JAUBERT**  
(co-responsable du groupe thématique *Thermodynamique de la SFGP*).

- 10h10 – 10h40 : **CONFERENCE D'OUVERTURE**  
**Jakob DE SWAAN ARONS – Delft University of Technology**  
*Some pertinent propositions on the sustainability and efficiency of processes*
- 10h40 – 11h10 : **Fabien PORCHERON – IFP Energies Nouvelles – Solaize**  
*Screening de solvants pour le captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion par une approche Expérimentation à Haut Débit.*
- 11h10 – 11h40 : **Vincent GERBAUD – LGP Toulouse**  
*Développement d'un critère général basé sur des concepts thermodynamiques pour évaluer la faisabilité de tous les procédés de distillation extractive.*
- 11h40 – 12h10 : **Jean-Henry FERRASSE – LM2P2 Marseille**  
*Application de la méthode du pincement pour l'optimisation d'un procédé de synthèse de l'hydrogène par le cycle Iode – Soufre.*
- 12h10 – 12h40 : **Dominique ALONSO – LRGP Nancy**  
*Un convertisseur d'énergie innovant : le thermotransformateur à absorption-démixtion. Recherche d'un mélange de travail optimal.*

12h40 – 14h10  
Pause déjeuner – Session poster

**Chairman : Roland SOLIMANDO**  
(responsable du groupe thématique *Energie de la SFGP*).

- 14h10 – 14h40 : **Jean-François PORTHA – LRGP Nancy**  
*Couplage de l'analyse exergetique et de l'analyse de cycle de vie appliqué aux procédés.*
- 14h40 – 15h10 : **Jean-Pierre BEDECARRATS et Jean CASTAING-LASVIGNOTTES – LaTEP Pau.**  
*Analyse énergétique et exergetique d'un appareil multifonction de chauffage et de production d'eau chaude sanitaire.*

**Chairmen : Michel FEIDT (responsable du groupe *Energétique de la SFT*) et Romain PRIVAT (comité de pilotage du groupe *Thermodynamique de la SFGP*)**

- 15h15 – 16h30 : Table ronde sur les nouveaux enjeux de la thermodynamique en génie des procédés : *quels sont les liens qui existent entre l'énergétique et la thermodynamique des fluides et doit-on les renforcer ?*
- 16h30 : Fin de la journée.

**Résumés des  
posters**

## Etude thermodynamique de la dissolution des gaz acides

**M. Simond, K. Ballerat-Busserolles, Y. Coulier, L Rodier , J.Y Coxam**

*Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires, BP 10448,  
F-63000 CLERMONT-FERRAND*

*CNRS, UMR 6272, Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires, F-63173 AUBIERE*

**Contact :** karine.ballerat@univ-bpclermont.fr

Afin de lutter contre le réchauffement climatique, la communauté internationale s'est engagée à réduire ses émissions de dioxyde de carbone. Une des options est le captage du CO<sub>2</sub> dans les fumées industrielles, pouvant être réalisé par absorption dans une solution aqueuse d'amine. Ce procédé, basé sur des cycles absorption / désorption, est connu pour l'élimination des gaz acides dans gaz naturel. Il doit être maintenant adapté aux conditions de traitement des fumées industrielles post combustion; il est principalement question de réduire ses coûts de fonctionnement. Des recherches sont donc actuellement en cours, notamment sur le choix de l'amine à utiliser.

La thermodynamique représente à ce niveau un outil essentiel pour la caractérisation des amines et des mécanismes d'absorption. Le développement et la mise au point des unités de captage nécessite par exemple la connaissance des chaleurs de réaction et des taux d'absorption, accessibles par calorimétrie. L'acquisition de données expérimentales permet par ailleurs le développement de modèles thermodynamiques pour la corrélation et la prédiction des grandeurs physico chimiques. Ces modèles sont par ailleurs important dans la compréhension des mécanismes mis en jeu et l'étude théorique de l'influence de paramètres tels que la température, la pression ou encore le type d'amine.

La présentation porte à la fois sur l'acquisition de données thermodynamiques expérimentales, et leur utilisation pour le développement de modèles théoriques représentatifs de l'absorption du CO<sub>2</sub>, notamment au niveau de l'ajustement des paramètres d'interaction.



### Une approche générique pour la réalisation de bilans exergétiques dans un simulateur de procédés.

**A. Ghannadzadeh<sup>a,b</sup>, R. Thery-Hetreux<sup>a</sup>, O. Baudouin<sup>b</sup>, P. Baudet<sup>b</sup>, P. Floquet<sup>a</sup>, X. Joulia<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Laboratoire de Génie Chimique, UMR – CNRS 5503, INPT – ENSIACET, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse,

<sup>b</sup> ProSim SA, Stratège Bâtiment A, BP 27210, F-31672 Labège Cedex

**Contact :** raphaelle.thery@ensiacet.fr

Dans un contexte de développement durable, la question énergétique constitue un des problèmes majeurs des décennies à venir (raréfaction de certaines ressources, augmentation globale de la demande, réduction des émissions de CO<sub>2</sub>, etc.). En ce qui concerne l'industrie, qui compte pour 21% de la consommation d'énergie finale et 20% des émissions de gaz à effet de serre, le groupe de travail réuni à l'occasion du récent reconnaît Grenelle de l'environnement "*les efforts significatifs déjà engagés par les acteurs du secteur mais estime qu'une démarche supplémentaire de progrès est indispensable*". Soumises à des coûts plus élevés de l'énergie et à des législations environnementales plus contraignantes, les entreprises se doivent donc rationaliser leur consommation. Dans l'industrie de process, l'analyse exergétique apparaît comme une approche efficace permettant de localiser rapidement les inefficacités énergétiques du procédé et de quantifier les économies réalisables.

Dans ce contexte, notre contribution présente une méthodologie systématique et efficace pour le calcul de l'exergie de courants afin de l'intégrer dans le simulateur de procédés ProSimPlus. A la différence des méthodologies existant dans la littérature<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup>, la formulation adoptée est une formulation générique, ce qui facilite son implémentation dans les simulateurs de procédé. A présent, il est donc possible de réaliser des bilans exergétiques dans ProSimPlus sur un procédé quel que soit le modèle thermodynamique retenu et les phénomènes physico-chimiques observés (réactions chimiques, mélange, séparation etc.)

Après une présentation détaillée de la formulation adoptée, son implémentation dans le simulateur ProSimPlus est décrite. Enfin, une application sur un exemple de la littérature permet de valider les calculs réalisés et de poser les bases de l'analyse exergétique du process.

1. Hinderink, A. P., Kerkhof, F. P., Lie, A. B., De Swaan Arons, J., & Van Der Kooi, H. J. (1996). Exergy analysis with a flowsheeting simulator--I. Theory; calculating exergies of material streams. *Chemical Engineering Science*, 51 (20), 4693-4700.

2. Kotas, T. (1985). *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. London: Butterworths.

3. Montelongo-Luna, J. M., Svrcek, W. Y., & Young, B. R. (2007). An exergy calculator tool for process simulation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2 (5), 431-437.

4. Moran, M. J. (1989). *Availability Analysis: A Guide to Efficient Energy Use*. New York: ASME Press.

5. Szargut, J., Morris, D. R., & Stewart, F. R. (1988). *Exergy Analysis of Thermal Chemical and Metallurgical Processes*. New York: Hemisphere Publishing Corporation.

**Etudes thermodynamique et structurale de la cristallisation de dépôts dans les coupes pétrolières lourdes paraffiniques : système binaire n-heptatriacontane C<sub>37</sub> : n-nonatriacontane C<sub>39</sub>.  
Etude thermodynamique de la dissolution des gaz acides**

**D. Sanchez, N. Hubert, M. Dirand**

*ENSIC, LRGP UPR CNRS n°3349, B.P. 20451, F54001 Nancy Cedex, France.*

**Contact :** shah@ensic.inpl-nancy.fr (Michel Dirand)

Lors de la mise en production des gisements de pétroles bruts, les industries pétrolières sont souvent confrontées à des problèmes délicats : compte tenu de leurs compositions complexes les fluides hydrocarbonés naturels présentent des équilibres de phases liquide-vapeur difficiles à mesurer et à modéliser. Ces équilibres impliquent en plus une ou plusieurs phases solides : par exemple, des dépôts de paraffines dus à la présence d'alcane linéaires longues chaînes. Ces dépôts sont potentiellement très dangereux car ils peuvent diminuer la perméabilité des roches réservoirs, boucher les conduites, obstruer les installations industrielles de production ou augmenter la viscosité apparente du brut. Pour les opérateurs industriels, il est donc important de disposer de méthodes fiables, pour caractériser expérimentalement les équilibres de phases impliqués, et de modèles thermodynamiques adaptés pour identifier les conditions d'apparition des dépôts solides.

Des logiciels de prévision sont proposés dans une approche systémique à partir d'un certain nombre d'hypothèses. La stratégie, que nous avons adoptée, utilise dans un premier temps une démarche analytique avec la détermination expérimentale des grandeurs physicochimiques et la modélisation de leurs variations [1] dans le cas de :

- normal-alcane purs ( $4 \leq n \leq 60$ ) : caractérisations structurales, grandeurs thermodynamiques ( $T_{\text{fus}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H$ ,  $\Delta_{\text{fus}}S$ ,  $\Delta_{\text{eb}}H$ ,  $\Delta_{\text{sub}}H$ ,  $C_p$ , masses volumiques).
- leurs mélanges binaires, ternaires : diagramme de phase, grandeurs thermodynamiques associées.
- mélanges complexes modèles et réels multiparaffiniques.

Dans cette étude sur le système binaire n-C<sub>37</sub> : n-C<sub>39</sub>, totalement indéterminé, l'analyse calorimétrique différentielle associée aux études par diffraction des rayons-X présente un outil efficace pour atteindre les caractéristiques de tels équilibres de cristallisation dans les fluides.

Les données thermodynamiques, ainsi déterminées expérimentalement sur des systèmes modèles binaires, ternaires, n-aires, et les enthalpies de formation de leurs phases solides, comparées aux grandeurs thermodynamiques des mélanges idéaux, obtenues à partir des caractéristiques physicochimiques relatives aux n-alcane purs, permettront d'atteindre les valeurs d'excès et de préconiser les modèles les mieux adaptés pour prévoir la formation des dépôts solides dans les fluides pétroliers paraffiniques.

1. M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar and V. Ruffier-Meray, Review in J. Chem. and Eng. Data, 47, (2002), 115-143.

### **Modélisation Thermodynamique des Conditions de Formation des Hydrates de Sels et des Semiclathrates de Gaz**

**P. Paricaud, W. Bouchafaa, D. Dalmazzone**

*ENSTA – Paris*

**Contact :** patrice.paricaud@ensta-paristech.fr

Les hydrates de sels, tels que les hydrates de LiCl, LiBr, etc. sont des composés solides formés par la combinaison des ions avec un nombre défini de molécules d'eau. Ces hydrates peuvent être utilisés comme matériaux à changement de phase (PCM) pour stocker l'énergie. La connaissance de leurs conditions de formation et de leurs enthalpies de dissociation est donc essentielle. Cependant il existe peu de modèles thermodynamiques applicables à ces systèmes.

Les semiclathrates de sels d'alkylammonium tels que les semiclathrates de bromure de tétra-nbutylammonium

(TBAB) sont également des hydrates ayant une composition stœchiométrique. Ces hydrates ont suscité récemment un engouement fort auprès des chercheurs et des industriels à cause de leur capacité à stocker des molécules de gaz à des pressions modérées. Les semiclathrates sont considérés comme des matériaux très prometteurs pour le transport du froid (coulis d'hydrates de gaz), le stockage de gaz à haute valeur énergétique tels que le méthane et l'hydrogène, ou pour la séparation des gaz et la capture du CO<sub>2</sub>. Bien que de nombreuses études expérimentales aient été menées pour déterminer les conditions de formation des semiclathrates de gaz, il n'existe pas à notre connaissance de modèle thermodynamique pour ces systèmes.

Aussi, nous proposons une nouvelle approche thermodynamique [1] permettant de déterminer les conditions de dissociation des hydrates de sel et des semiclathrates de gaz. Les propriétés thermodynamiques de la phase liquide sont décrites avec l'équation d'état pour solutions d'électrolytes SAFT-VRE, et les équilibres solides-liquides sont résolus par l'application du critère de minimisation d'énergie de Gibbs sous contrainte stœchiométrique. La méthodologie est appliquée aux systèmes eau + sels d'halogénures, et une excellente description des courbes d'équilibre solide-liquide est obtenue pour les systèmes H<sub>2</sub>O + HI et H<sub>2</sub>O + LiBr. L'approche est étendue au mélange binaire H<sub>2</sub>O + TBAB, et une représentation précise des courbes d'équilibre solide-liquide et les enthalpies de dissociation est obtenue.

Afin de déterminer les conditions de formation des semiclathrates de gaz, nous avons combiné le modèle van der Waals-Platteeuw (vdW-P) avec le nouveau modèle pour les hydrates de sel [1]. Une bonne description des pressions de dissociation des semiclathrates de TBAB + CO<sub>2</sub> est obtenue sur de larges domaines de température, de pression et de composition en TBAB (déviations moyennes de 10,5% pour les pressions à température fixée). Le modèle est capable de prédire un changement de comportement par rapport à la concentration en TBAB, qui a été observé expérimentalement: une augmentation de la fraction massique initiale en TBAB conduit à une stabilisation du semiclathrate de gaz à de faibles concentrations initiales en TBAB, mais elle conduit à une déstabilisation pour des concentrations en TBAB au-dessus de la composition stœchiométrique.

1. P. Paricaud, "Modeling of the dissociation conditions of salt hydrates and gas semiclathrate hydrates. Application to lithium bromide, hydrogen iodide, and tetra-n-butylammonium bromide + carbon dioxide systems", J. Phys. Chem. B, in press (2010).

### Développement d'une Equation d'Etat pour les Solutions d'Electrolytes.

T. Thu-Suong, P. Paricaud, W. Fürst

*ENSTA – Paris*

**Contact :** [patrice.paricaud@ensta-paristech.fr](mailto:patrice.paricaud@ensta-paristech.fr)

Les solutions d'électrolytes sont rencontrées dans de nombreux procédés de l'industrie chimique tels dans les procédés de lavage des fumées, et les procédés de capture des gaz acides ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ). La modélisation de leurs propriétés thermodynamiques sur un large domaine de température et de pression demeure cependant un challenge. Nous proposons ici un nouveau modèle thermodynamique pour les systèmes aqueux électrolytiques, combinant l'équation d'état PC-SAFT [1] avec le terme MSA modifié [2] représentant les interactions coulombiennes entre ions, et le terme de solvation  $SR_2$  développé par Fürst et Renon [3] et prenant en compte les interactions à courtes distances entre les ions et les molécules de solvant. Le modèle de l'eau tient compte à la fois des interactions dipôle - dipôle entre molécule d'eau via un terme dipolaire et des liaisons hydrogènes via le terme associatif de PC-SAFT. Les paramètres de l'eau sont obtenus en ajustant les données expérimentales liquide-vapeur de l'eau pure (pressions de vapeur et densités du liquide saturant). Le nouveau modèle est appliqué à une très grande variété de d'électrolytes forts, de types 1-1, 2-1, 1-2, et 2-2 (halogénures, nitrates, sulfates, ...). Les paramètres caractérisent les électrolytes sont des paramètres ioniques, c'est à dire propres aux ions. Ils sont donc extrapolables d'un sel à un autre. Chaque ion est caractérisé par trois paramètres (diamètre solvaté de l'ion, l'énergie de dispersion, et l'énergie  $SR_2$  de solvation) qui sont ajustés sur les données de coefficients d'activité moyen, de coefficients osmotiques et de volumes molaires apparents (AMV). Une très bonne représentation de ces propriétés est obtenue pour la plupart des systèmes étudiés. On observe que les diamètres solvatés et les énergies de solvation peuvent être corrélées aux diamètres expérimentaux de Pauling, ce qui permet de réduire le nombre total de paramètres ajustés.

1. J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res, 40, 1244 (2002).
2. F. X. Ball, H. Planche, W. Fürst, H. Renon, AIChE J., 31, 1233 (1985).
3. W. Fürst, H. Renon, AIChE J. 39, 335 (1993).

### **Modélisation des équilibres de phases de mélanges de constituants issus de biohuiles en utilisant les approches COSMO-RS et COSMO-SAC**

**J. Li et P. Paricaud**

*ENSTA – Paris*

**Contact :** [patrice.paricaud@ensta-paristech.fr](mailto:patrice.paricaud@ensta-paristech.fr)

La chimie verte utilisant la biomasse comme matière première représente aujourd'hui une alternative prometteuse à la pétrochimie. La biomasse, en particulier les biohuiles, permet en effet de fournir une grande variété de familles de molécules à haute valeur ajoutée, pouvant servir dans la fabrication de produits chimiques. Pour extraire ces molécules et les séparer, il est cependant nécessaire de connaître leur affinité avec les différents solvants utilisés pour leur extraction. Aussi, la connaissance des équilibres de phase (coefficient de partage et solubilités) des mélanges de ces molécules et de solvants est essentielle. Etant donné la rareté des données expérimentales concernant ces mélanges, les modèles thermodynamiques prédictifs sont particulièrement utiles. Dans cette étude les trois approches thermodynamiques prédictives COSMO-RS, COSMO-SAC et mCOSMO-SAC, ont été utilisées pour prédire les équilibres liquide-vapeur (ELV), liquide-liquide (ELL), et les coefficients de partage octanol-eau ( $\log P$ ) pour une variété de molécules issues des biohuiles. Ces trois modèles utilisent des calculs *ab initio* (profils sigma) comme données d'entrée pour caractériser les molécules étudiées. Les valeurs prédites des  $\log P$  et ELV ont été comparées aux données expérimentales disponibles. L'approche COSMO-SAC donne des prédictions plus précises des  $\log P$  et des données ELV pour la plupart des mélanges étudiés que les deux autres approches, tandis que le modèle COSMO-RS donne de meilleurs résultats quantitatifs pour les ELL des mélanges 1-octanol + eau et furfural + eau. On note que les prédictions de ces trois modèles dépendent fortement des résultats de calcul *ab initio*, en particulier des conformations moléculaires choisies pour déterminer les profils sigma. En général, les trois modèles de type COSMO peuvent être appliqués pour représenter les propriétés thermodynamiques des mélanges de ces molécules en l'absence de valeurs expérimentales.



**Résumés des  
conférences**

# Some pertinent propositions on the sustainability and efficiency of processes

**Jakob DE SWAAN ARONS – *Professor Emeritus***

*Delft University of Technology  
Delft, The Netherlands*

**Contact :** jakobdeswaanarons@yahoo.com

At the very moment that we enter the second decade of this century we may well ask ourselves how much progress has been made towards a sustainable society and what our own contributions have been. We address these questions in the book\* on which our lecture is based. The purpose of this lecture is to report on the authors' main findings in the last 20 years or so and the pertinent statements they now dare to make on topics as the ultimate example of sustainability, the role of thermodynamics and the potential of biomass conversion, solar energy and hydrogen. Some of our statements may seem somewhat provocative but that should, it is hoped, inspire the audience and create a combative mood.

In view of the role that thermodynamics can play in achieving a sustainable society, we shall also address the urgency of cooperation between the various practitioners of thermodynamics. After all, thermodynamics is the ultimate science of energy and its conversion, a critical issue in this century, and it will be the more powerful the more its practitioners cooperate.

\* Krishnan Sankaranarayanan, Hedzer van der Kooi and Jakob de Swaan Arons. Efficiency and Sustainability in the Energy and Chemical Industries, Scientific Principles and Case Studies. 2<sup>nd</sup> edition, CRCPress, 2010



## Screening de solvants pour le captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion par une approche Expérimentation à Haut Débit

**Fabien PORCHERON**, Alexandre GIBERT, Marc JACQUIN, Pascal MOUGIN,  
Abdelaziz FARAJ, Aurélie GOULON, Pierre-Antoine BOUILLON,  
Bruno DELFORT, Dominique LE PENNEC, Ludovic RAYNAL

*IFP Energies nouvelles, Rond Point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, FRANCE*

**Contact :** [fabien.porcheron@ifpenergiesnouvelles.fr](mailto:fabien.porcheron@ifpenergiesnouvelles.fr)

Depuis plusieurs années, l'existence d'une corrélation entre l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère et l'apparition de changements climatiques critiques semble se confirmer. Une part importante de ces émissions provient du rejet du dioxyde de carbone effectué par les centrales thermiques à charbon, où des fumées à pression atmosphérique contiennent environ 10% de CO<sub>2</sub>.

Le CCS (Carbon Capture and Storage) est considéré comme la technologie la plus adaptée pour répondre à ces défis énergétiques et environnementaux. La mise en œuvre d'une technologie de captage en post-combustion est notamment particulièrement appropriée dans le cas des centrales existantes puisqu'elle ne requière pas de modifications profondes de l'installation. Le procédé associé est celui d'un lavage par une solution absorbante d'amine. Schématiquement, l'effluent gazeux à traiter est mis en contact avec le solvant au sein d'une première colonne communément appelée absorbeur. Dans le cas de la post-combustion, ce contact se fait à une température d'environ T=40 °C. Le long de cette colonne, le solvant va absorber sélectivement le CO<sub>2</sub> et laver l'effluent gazeux qui pourra alors être rejeté à l'atmosphère moyennant quelques étapes de lavage servant à enlever les traces de solvant résiduelles. Le solvant enrichi en CO<sub>2</sub> est tout d'abord flashé à des températures proches de T=90°C puis est dirigé en tête d'une seconde colonne dite de régénération, fonctionnant à plus haute température, ici T=120 °C. Au fond de cette colonne de la vapeur d'eau est injectée et va permettre de *stripper* le CO<sub>2</sub> du solvant. Le solvant est régénéré au cours de cette étape et peut donc être réutilisé pour traiter à nouveau l'effluent gazeux. Le CO<sub>2</sub>, quant à lui, est pressurisé en sorti du régénérateur pour être ultérieurement transporté puis stocké. La molécule référence pour ce type de mise en œuvre est la monoéthanolamine (MEA) qui présente une réactivité très importante avec le CO<sub>2</sub> mais qui entraîne un surcoût énergétique très important ainsi que l'apparition de phénomènes de dégradation et de corrosion dans le procédé.

On cherche alors à identifier des solvants performants pour une utilisation efficace dans ce schéma. Pour caractériser ce potentiel, on se base en général sur trois propriétés d'usage majeures que sont la thermodynamique, la cinétique et la dégradation. La thermodynamique permet de définir la quantité de CO<sub>2</sub> qu'un solvant est capable d'absorber ainsi que l'énergie à mettre en œuvre pour régénérer la solution absorbante. La cinétique caractérise la vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> par le solvant, ce paramètre gouverne directement la hauteur de la colonne d'absorption à mettre en place dans le procédé pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Enfin la dégradation définit la vitesse à laquelle le solvant va se dégrader et donc la fréquence d'appoint de solution absorbante à apporter

au procédé. On pourrait ajouter à ces critères des contraintes de tension de vapeur qui caractérise les pertes en solvant par évaporation, de toxicité qui régit les règles d'utilisation et de sécurité à mettre en place ou bien encore de prix et d'accessibilité à grande échelle du solvant qui reste un facteur économique prépondérant. Au regard du nombre très important de structures moléculaires pouvant être considérées pour répondre à ces besoins, la mise en place de screenings systématiques de propriétés physico-chimiques est récemment apparue dans la littérature [1].

Dans ce travail, on présente la mise en place d'une méthodologie d'Expérimentation à Haut Débit complète, dédiée à l'identification des solvants les plus performants pour une application de captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion. On se focalise sur la caractérisation de la thermodynamique d'absorption, qui reste la principale propriété permettant de caractériser l'efficacité énergétique d'une solution absorbante. Des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans différents solvants sont obtenues par un équipement d'Expérimentation à Haut Débit à six réacteurs. Le dispositif est entièrement automatisé et permet l'injection séquentielle de CO<sub>2</sub> dans chaque réacteur. Les courbes de pression transitoires ainsi obtenues sont transformées en isothermes d'absorption où le taux de charge du solvant ( $\alpha = n_{\text{CO}_2} / n_{\text{solvant}}$ ) est calculé en fonction de la pression partielle en CO<sub>2</sub>. Des molécules commerciales ainsi que des structures originales résultant de synthèses effectuées à IFP Energies nouvelles sont évaluées par ce dispositif. Un modèle thermodynamique est alors utilisé pour représenter l'absorption du CO<sub>2</sub> dans chaque solvant considéré et pour extraire des isothermes des grandeurs clés du procédé telles la capacité cyclique, le taux de charge riche ou bien encore l'enthalpie de réaction. Ce modèle thermodynamique est intégré sous forme d'UAS au logiciel de simulation procédé SIMSCI PRO/II. Des simulations du procédé complet sont alors menées, permettant de caractériser la performance énergétique de chaque solvant dans un schéma conventionnel. On développe alors un modèle phénoménologique permettant de relier les caractéristiques thermodynamiques du solvant à l'échelle du laboratoire avec l'énergie de régénération à mettre en œuvre dans le procédé. Pour terminer, une approche originale d'apprentissage statistique, appelée Graph Machines, est mise en place puis utilisée pour construire un modèle QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) permettant de relier la structure de la molécule à ses caractéristiques thermodynamiques. Cette méthodologie permet d'identifier les structures moléculaires à fort potentiel.

1. Puxty, G.; Rowland, R.; Allport, A.; Yang, Q.; Bown, M.; Burns, R.; Maeder, M.; Attalla, M., 2009. "Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines.", *Environ. Sci. Technol.* 43, 6427-6433.

# **Développement d'un critère général basé sur des concepts thermodynamiques pour évaluer la faisabilité de tous les procédés de distillation extractive**

**Vincent GERBAUD**

*LGP Toulouse*

**Contact :** [Vincent.Gerbaud@ensiacet.fr](mailto:Vincent.Gerbaud@ensiacet.fr)

Avec la distillation azéotropique, la distillation extractive est l'alternative industrielle majeure pour la séparation des mélanges non idéaux. Depuis des années, sa conception a été supposée simple, car basée sur le choix d'un tiers corps/entraîneur avec une température d'ébullition plus élevée que celles du mélange à séparer, et ne formant pas d'azéotrope. Selon la classification Serafimov des diagrammes ternaires, cela correspond au diagramme 1.0-1a (fréquence relevée : 21,6%). En conjuguant une analyse des propriétés thermodynamiques des mélanges ternaires, courbes de résidu et région d'ordre de volatilité, nous avons établi en 2009 un critère général de faisabilité des procédés de distillation extractive. Son application a démontré que l'utilisation d'entraîneurs intermédiaire, léger, formant ou non des azéotropes est également possible ! avec ce nouveau critère, nous avons démontré que 54% des diagrammes expérimentaux sont faisables.

# Application de la méthode du pincement pour l'optimisation d'un procédé de synthèse de l'hydrogène par le cycle Iode – Soufre

**Jean-Henry FERRASSE**

*LM2P2 Marseille*

**Contact :** jean-henry.ferrasse@univ-cezanne.fr

Le cycle thermochimique Iode-Soufre présente une limite théorique de production d'hydrogène intéressante. Il consiste à séparer une molécule d'eau par association de produits intégralement recyclés à des températures proches de 900 °C. Couplé à une source de chaleur d'origine nucléaire, cette étude présente les éléments de mise en place du couplage en tenant compte des contraintes de sécurité et des différents appareillages nécessaires aux réactions et séparations. La méthode des pincements est utilisée pour cette mise en place.

# **Un convertisseur d'énergie innovant : le thermotransformateur à absorption-démixtion. Recherche d'un mélange de travail optimal**

**Dominique ALONSO**

*Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy*

**Contact :** dominique.alonso@ensic.inpl-nancy.fr

Parmi les options existantes pour réduire la consommation d'énergie fossile et par conséquent les émissions de gaz à effet de serre afférentes, la réutilisation de chaleur résiduaire semble une solution logique et accessible. Le niveau de température de ces rejets thermiques n'est toutefois pas toujours suffisant pour certaines applications. L'utilisation de thermo-transformateurs à absorption permet la revalorisation de ces effluents thermiques en élevant leur niveau de température. Ces machines opérant avec le mélange H<sub>2</sub>O / LiBr, la corrosion et le risque de cristallisation limitent la température de sortie de l'appareil. Le recours à un mélange de travail partiellement miscible à basse température permet d'envisager un cycle de thermo-transformateur fonctionnant sous une pression unique et dont l'étape de séparation, obtenue par décantation après refroidissement, sera énergétiquement favorable. Malheureusement, les simulations et expérimentations conduites jusqu'à maintenant n'ont pas permis d'obtenir des sauts thermiques industriellement intéressants. Il convient donc de déterminer les mélanges de travail qui permettront d'obtenir les performances souhaitées.

Les propriétés thermodynamiques du mélange de travail sont ici décrites par un modèle volontairement simpliste privilégiant des paramètres au sens physique clairement significatifs. A partir d'un mélange de référence, préalablement étudié expérimentalement et à l'aide de simulations, les paramètres du modèle thermodynamique vont être artificiellement et arbitrairement modifiés afin d'observer l'influence sur les performances du cycle. Cette première étude doit permettre de fournir des règles de sélection pour le choix de mélanges de travail.

## Couplage de l'analyse exergetique et de l'analyse de cycle de vie appliqué aux procédés

Jean-François PORTHA<sup>1</sup>, Sylvain LOURET<sup>2</sup>, Jean-Noël JAUBERT<sup>1</sup>, Marie-Noëlle PONS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy

<sup>2</sup> IFP Energies Nouvelles, Lyon

**Contact :** portha@ensic.inpl-nancy.fr

Dans l'industrie pétrolière, il est nécessaire de dimensionner et d'optimiser les procédés en prenant en compte à la fois les critères technico-économiques mais aussi l'impact environnemental du procédé. Celui-ci peut être déterminé par des méthodes d'évaluation comme l'analyse de cycle de vie. Cette méthode permet de comptabiliser tous les impacts environnementaux et d'y inclure éventuellement d'autres critères comme l'irréversibilité du procédé, ou la qualité des co-produits obtenus.

La dégradation de l'énergie fournie est de plus liée à des émissions polluantes plus importantes et en particulier aux émissions de gaz à effet de serre dans le cadre de procédés utilisant des hydrocarbures. La fonction exergie, grâce au bilan exergetique, va permettre de quantifier l'irréversibilité d'un procédé.

L'étude a été appliquée à un procédé représentatif de l'industrie du raffinage, de part ses diverses opérations unitaires (réacteurs, séparateurs, échangeurs de chaleur): le reformage catalytique du naphta. Ce procédé permet d'augmenter l'indice d'octane d'une coupe d'essence lourde issue de la distillation atmosphérique.

Une analyse de cycle de vie et une analyse exergetique du procédé ont été appliquées au procédé pour différentes conditions de fonctionnement (température, composition de la charge, taux de recyclage d'hydrogène). La cinétique des réactions de reformage ainsi que les équilibres thermodynamiques ont été pris en compte dans l'étude. L'apport de l'exergie réside en deux points principaux : la prise en compte de l'efficacité exergetique du procédé et l'allocation des co-produits obtenus dans le procédé.

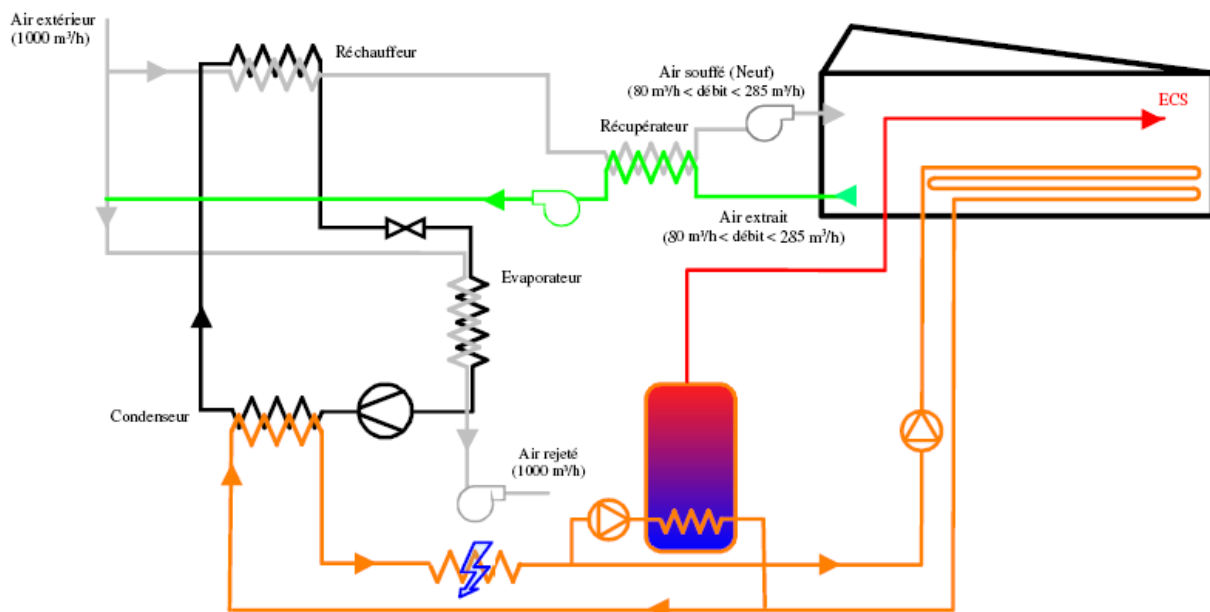
# Analyse énergétique et exergetique d'un appareil multifonction de chauffage et de production d'eau chaude sanitaire

Jean-Pierre BEDECARRATS, Jean CASTAING-LASVIGNOTTES,  
Tarik KOUSKSOU, Stéphane GIBOUT.

Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP),  
Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), BP 1155 – 64013 Pau, France.

**Contacts :** jean-pierre.bedecarrats@univ-pau.fr  
jean.castaing@univ-pau.fr

La prise de conscience des changements climatiques, des contraintes environnementales et, de façon plus générale, de la raréfaction annoncée des ressources, conduit à repenser nos façons de consommer l'énergie et d'en aborder la dépense de façon différente. L'équipement massif de l'habitat individuel neuf ou du petit tertiaire de Pompes à Chaleur (PAC) illustre bien la volonté des acquéreurs de maîtriser leurs dépenses énergétiques. L'offre technique semble se compléter aujourd'hui par le développement de systèmes à peine plus complexes et dotés de services complémentaires. De tels appareils sont appelés *multifonctions*. Celui qui nous concerne, assure le préchauffage de l'air neuf, l'alimentation d'un plancher chauffant et la production d'eau chaude sanitaire (ECS). Ces différentes fonctions sont réalisées au moyen d'une PAC, complétée par un échangeur récupérateur sur l'air et d'une résistance thermique d'appoint (cf figure).



Dimensionner un système capable de répondre à de telles attentes s'avère alors long et fastidieux. Pour compléter la nécessaire étude analytique et expérimentale de ce type de matériel, la simulation numérique permet d'assurer un complément d'information, voire d'obtenir un outil prédictif d'aide au dimensionnement, à l'analyse énergétique et exergetique ainsi qu'à l'optimisation. C'est dans ce

cadre et avec cet objectif que se situe ce travail. Dans un premier temps nous présentons la structure du système existant retenu et pourvu des différents composants évoqués plus haut. Dans un second temps nous abordons les modèles choisis et associés à chacun de ces éléments, les conditions aux limites retenues (conditions extérieures, charges thermiques du bâtiment et ECS,...) ainsi que les hypothèses en terme de régulation et de contrôle. Cette étude énergétique est complétée par une analyse exergo-économique menée par la méthode des structures productives. Les résultats obtenus sont ensuite présentés et discutés dans une dernière partie et mettent en évidence les composants requérant une attention particulière au regard du coût et de l'exergie.



**Liste des 62  
participants**

NOM	PRENOM	Courriel
ALONSO	Dominique	dominique.alonso@ensic.inpl-nancy.fr
ARPENTINIER	Philippe	philippe.arpentinier@airliquide.com
BALLERAT	Karine	karine.ballerat@univ-bpclermont.fr
BAUDOUIN	Olivier	olivier.baudouin@prosim.net
BEDECARRATS	Jean-Pierre	jean-pierre.bedecarrats@univ-pau.fr
BOUDRANT	Joseph	joseph.boudrant@ensaia.inpl-nancy.fr
CASTAING-LASVIGNOTTES	Jean	jean.castaing@univ-pau.fr
CEZAC	Pierre	pierre.cezac@univ-pau.fr
CHRISTODOULOU	Mélina	melina.christodoulou@ensic.inpl-nancy.fr
COQUELET	Christophe	christophe.coquelet@mines-paristech.fr
COULIER	Yohann	yohann.coulier@etudiant.univ-bpclermont.fr
COXAM	Jean-Yves	j-yves.coxam@univ-bpclermont.fr
CURET-PLOQUIN	Sébastien	sebastien.curet@oniris-nantes.fr
DAL PONT	Jean-Pierre	del.gen@sfgp.asso.fr
DALLOZ	Jean-François	jf.dalloz@free.fr
DAVIDIAN	Benoît	benoit.davidian@airliquide.com
DE HEMPTINNE	Jean-Charles	j-charles.de-hemptinne@ifpenergiesnouvelles.fr
DE SWAAN ARONS	Jakob	jakobdeswaanarons@yahoo.com
DECHELOTTE	Stéphane	Stephane.Dechelotte@prosim.net
DELORME	Bernard	b.delormel@numericable.com
DICKO	Moussa	moussa.dicko@mines-paristech.fr
DIRAND	Michel	shah@ensic.inpl-nancy.fr
DOASSANS-CARRERE	Nicolas	nicolas.doassans@ensic.inpl-nancy.fr
DUNET	Alain	alain.dunet@axens.net
FEIDT	Michel	Michel.Feidt@ensem.inpl-nancy.fr
FERRASSE	Jean-Henry	jean-henry.ferrasse@univ-cezanne.fr
GERBAUD	Vincent	Vincent.Gerbaud@ensiacet.fr
GOURLIA	Jean-Paul	jean-paul.gourlia@total.com
HAVET	Michel	michel.havet@oniris-nantes.fr
HERNANDEZ	Ana Belen	ana.hernandez@etu-univ-cezanne.fr
HETREUX	Raphaële	raphaele.thery@ensiacet.fr

NOM	PRENOM	Courriel
HEYEN	Georges	G.Heyen@ulg.ac.be
HO	Thi Thu-Suong	hothusuong@gmail.com
JAUBERT	Jean-Noël	jean-noel.jaubert@ensic.inpl-nancy.fr
JOLIBERT	Franck	fjolibert@ungda.com
JOULIA	Xavier	Xavier.Joulia@ensiacet.fr
LEONARD	Grégoire	gregoire.leonard@gmail.com
LI	Jinlong	jinlong.li@ensta-paristech.fr
MARIAS	Frédéric	frederic.marias@univ-pau.fr
MAUVIEL	Guillain	guillain.mauviel@ensic.inpl-nancy.fr
MEHEUX	Patrice	patrice.meheux@wanadoo.fr
MERCIER	Mathilde	Mathilde.mercier@eu.rhodia.com
NIKITINE	Clémence	cni@lgpc.cpe.fr
ODRU	Pierre	pierre.odru@agencerecherche.fr
PARICAUD	Patrice	patrice.paricaud@ensta-paristech.fr
PONS	Michel	michel.pons@limsi.fr
PORCHERON	Fabien	fabien.porcheron@ifpenergiesnouvelles.fr
PORPHA	Jean-François	portha@ensic.inpl-nancy.fr
POTIER	Olivier	olivier.potier@ensic.inpl-nancy.fr
PREVOST	Isabelle	isabelle.prevost@axens.net
PRIVAT	Romain	romain.privat@ensic.inpl-nancy.fr
ROUAUD	Olivier	olivier.rouaud@oniris-nantes.fr
SARDIN	Michel	michel.sardin@ensic.inpl-nancy.fr
SIMOND	Mickael	mickael.simond@univ-bpclermont.fr
SOLIMANDO	Roland	roland.solimando@ensic.inpl-nancy.fr
TOBALY	Pascal	tobaly@limhp.univ-paris13.fr
TONDEUR	Daniel	Daniel.Tondeur@ensic.inpl-nancy.fr
TRUONG	Hoang Thien	hoang-thien.truong@ensic.inpl-nancy.fr
VAN GRAMBEZEN	Pierre	Pierre.van-grambezen@total.com
WILD	Gabriel	gabriel.wild@ensic.inpl-nancy.fr
ZANOTA	Marie-Line	mlz@lgpc.cpe.fr
ZHAO	Lei	lzhao@dalkia.com