Conception d'une unité de production de dihydrogène pour Air Liquide

Raymond CHAN
Pierre COROLER
Baptiste FEVRE
Nils HOLZENBERGER
Marc-Antoine HUVET
Laurent LACOURT
Nicolas MAURIZOT
Martin MAZET
Soufiane MOURRAGUI
Maxime THOMAS
Simon THOMAS
Léna VERCHERE

MIG H_2

Produire du dihydrogène à partir de gaz naturel en valorisant le CO_2 formé

Novembre - Décembre 2013

« Une entreprise est mortelle »

François Darchis

« Pour que tout reste comme avant, il faut que tout change »

Giuseppe Tomasi di Lampedusa, *Le Guépard*

INTRODUCTION **1**

1. MARCHES DU DIHYDROGENE **2**

1.1. MARCHES ACTUELS 2

1.2. PERSPECTIVES 2

1.3. CHOIX DU PROCEDE 4

2. VAPOREFORMAGE **5**

2.1. VISION GLOBALE DU PROCEDE 5

2.1.1. Le vaporeformage du gaz naturel *5*

2.1.2. Steam Methane Reforming (SMR) et Water Gas Shift (WGS) *5*

2.1.3. Prétraitement des réactifs *5*

2.1.4. Considérations énergétiques *6*

2.1.5. Récupération et purification des produits *6*

2.2. PRETRAITEMENT 6

2.2.1. Hydrodésulfuration *6*

2.2.2. Préreformage *6*

2.3. VAPOREFORMAGE 7

2.4. WATER GAS SHIFT 8

2.4.1. Conditions opératoires *8*

2.4.2. Conception des réacteurs *9*

2.5. SEPARATION DES GAZ 9

2.5.1. Séchage des gaz *9*

2.5.2. Procédé PSA *9*

2.5.3. Procédé CPSA *11*

2.5.4. Compression du produit dihydrogène *12*

2.6. SIMULATION ASPEN 12

2.6.1. Démarche d'étude *12*

2.6.2. Validité du procédé *13*

2.6.3. Limites de l'étude *13*

3. CAPTAGE DU CO_2 ..... **13**

3.1. PROBLEMATIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE 13

3.1.1. Taxation européenne du dioxyde de carbone *14*

3.1.2. Stockage brut du dioxyde de carbone *14*

3.1.3. Marché mondial du dioxyde de carbone *15*

3.2. CAPTAGE DU CO_2 16

3.2.1. Méthodes usuelles de captage du CO_2 ..... *16*

3.2.2. Méthodes aux développements récents *18*

3.2.3. Méthodes en cours de développement *19*

3.2.4. Choix de la méthode adaptée à notre situation *19*

3.2.5. Le PSA *19*

3.2.6. Les membranes *19*

4. OPTIMISATION ENERGETIQUE **20**

4.1. LA METHODE DU PINCEMENT 20

4.1.1. Un exemple simple *20*

4.1.2. Idées de base *21*
4.1.3. Résultats apportés *21*
4.2. APPLICATION 21
4.2.1. Hypothèses du procédé *21*
4.2.2. Détermination des flux *22*
4.2.3. Schéma final *23*
4.2.4. Résultats et économies journalières *23*
5. VIABILITE DU PROJET 24
5.1. BILAN CARBONE 24
5.1.1. Principe *24*
5.1.2. Réalisation concrète *24*
5.2. IMPLANTATION 25
5.2.1. Nécessité d'une source d'eau douce à proximité *25*
5.2.2. Utilisation actuelle du dihydrogène *26*
5.2.3. Accès à la matière première *26*
5.2.4. Valorisation du dioxyde de carbone formé *26*
5.2.5. Sélection des zones stratégiques *27*
5.2.6. Critères et choix de la zone stratégique *27*
5.2.7. Perspectives du choix de Saint-Nazaire *28*
5.3. BILAN ECONOMIQUE 28
CONCLUSION 29
REMERCIEMENTS 30

Introduction

Le premier jour de notre MIG, nous avons eu l'honneur de recevoir la visite de François DARCHIS, vice-président d'Air Liquide, groupe industriel français parrain de notre projet. Au cours de cette conférence, M.DARCHIS a voulu nous faire comprendre une chose : une entreprise qui n'innove pas est une entreprise condamnée. Il faut fuir les modes de pensée selon lesquels « puisque ça fonctionne, il n'y a aucune raison de changer ». Ainsi, ce n'est pas en se reposant sur ses lauriers, mais en tentant en permanence d'améliorer des procédés dont il avait déjà la maîtrise, qu'Air Liquide a pu conserver sa place à la tête du marché.

Aujourd'hui, Air Liquide est le leader mondial de la production de gaz. Le groupe est présent dans 80 pays, et sert des clients dans des branches d'activités extrêmement diversifiées, de l'agroalimentaire à la santé, en passant par la grande industrie. Depuis 40 ans, Air Liquide maîtrise la production de l'hydrogène ; à proprement parler, du dihydrogène H_2. Le groupe n'en produit pas moins de 7 milliards de m^3 par an.

Mais à quelle fin ? L'hydrogène est actuellement utilisé en majorité dans les procédés de synthèse de l'ammoniac, du méthanol, et de traitement dans les raffineries de pétrole. Cependant, ce marché est promis à de grands bouleversements. Avec le développement des piles à combustible, l'hydrogène s'affirme de plus en plus comme le vecteur énergétique de demain. Sa demande ne pourra donc que croître dans les années à venir. Air Liquide a le savoir-faire, mais il faut faire mieux. Produire plus, en tenant compte des perspectives de marché, voilà le challenge.

Jusqu'à présent, le groupe a fait le choix de produire l'hydrogène à partir du gaz naturel, via le procédé du vaporeformage d'hydrocarbures. Si cette méthode a de nombreux avantages, elle affiche a priori un inconvénient majeur : elle génère du dioxyde de carbone (CO_2). Ce gaz, à haut potentiel d'effet de serre, n'en est pas moins une ressource nécessaire pour certains secteurs, notamment celui de l'agroalimentaire. Laisser s'échapper le dioxyde de carbone constitue donc à la fois une perte considérable, et une pollution irréversible. Pour continuer à utiliser ce procédé, il est donc nécessaire de développer des solutions de capture du dioxyde de carbone parallèlement aux unités de production d'hydrogène.

L'objet du projet MIGAL est d'élaborer, sur le modèle existant, la solution la plus efficace de production d'hydrogène à partir du gaz naturel en garantissant la capture et la meilleure valorisation du dioxyde du carbone coproduit. Air Liquide attend de nous une réponse claire, et ajoute une contrainte géographique : est-il possible de construire, en France, une nouvelle unité de production satisfaisant à tous ces critères ? L'entreprise étudie en effet les moyens d'utiliser le dihydrogène comme vecteur énergétique ; ceux-ci seraient naturellement mis en œuvre en France.

Notre travail est donc multiple. Avant toute chose, il est nécessaire de réaliser des études de marchés pour l'hydrogène et pour le dioxyde de carbone, afin d'évaluer les besoins actuels de production. C'est seulement avec l'assurance d'un marché existant et demandeur, que nous pourrons réfléchir à la conception d'une nouvelle usine française. Avec la connaissance des procédés maîtrisés par Air Liquide, nous devons proposer des solutions technologiques qui garantissent la production de l'hydrogène et du dioxyde de carbones aux plus hauts degrés de pureté. Enfin, une analyse économique associée à un bilan carbone s'impose, car il est attendu de nous une proposition viable, à la fois économiquement et écologiquement.

En amont de la réalisation du présent rapport, nous avons consacré trois semaines à l'élaboration de ce projet. À l'école des Mines, nous avons reçu des conférenciers experts de l'hydrogène et du dioxyde de carbone, parmi eux des ingénieurs d'Air Liquide, du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA), et des membres du Centre de Thermodynamique des Procédés (CTP) de MINES ParisTech. Leurs interventions ont été riches d'enseignements. Nous avons également visité le

Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD) des Loges-en-Josas, cœur de la recherche chez Air Liquide, le site de production d'hydrogène Air Liquide de Port-Jérôme, le CEA de Grenoble où des applications de l'hydrogène sont mises en place, et enfin une usine de la Coca-Cola Company, grand demandeur de dioxyde de carbone de grade alimentaire pour la fabrication des boissons gazeuses que nous connaissons bien. Au long de ces trois semaines, Christophe Coquelet et Alain Gaunand, membres du CTP, nous ont apporté leurs conseils et leur propre expertise ; tout comme l'expert en thermodynamique et génie des procédés d'Air Liquide, Philippe Arpentinier.

À l'issue de ces trois semaines, suivies d'une courte phase de rédaction, le projet MIGAL, réunissant douze élèves en première année du cycle ingénieur civil de MINES ParisTech, propose dans le présent rapport une réponse à son client Air Liquide.

1. Marchés du dihydrogène

1.1. Marchés actuels

Actuellement, la production annuelle mondiale de dihydrogène est de 57 Mt, ce qui ne représente que 2% de l'énergie utilisée par l'homme. Le dihydrogène pur n'étant pas présent naturellement sur terre, le dihydrogène est produit par différents procédés, à partir de gaz naturel, d'hydrocarbures liquides, de charbon ou encore d'eau (Figure 1.1). Toutes les utilisations du H_2 nécessitent par ailleurs une pureté minimale de 99,99% (en molaire), ce qui implique une certaine rigueur dans les procédés employés, d'où un prix de production élevé (autour de 2€/kg).

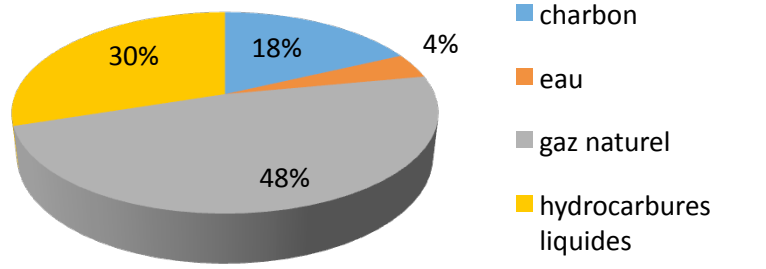


Figure 1.1. *Production de H_2.*

Environ la moitié du volume présent sur le marché est utilisé dans l'industrie chimique pour synthétiser l'ammoniac, cependant cette production est effectuée directement par les entreprises qui en ont besoin. Le marché français du dihydrogène est donc majoritairement tourné vers la raffinerie (Figure 1.2.), à laquelle s'ajoutent quelques marchés secondaires tels que la production de verre. Pour assurer la pérennité de notre projet, l'usine doit donc être implantée à proximité de raffineries.

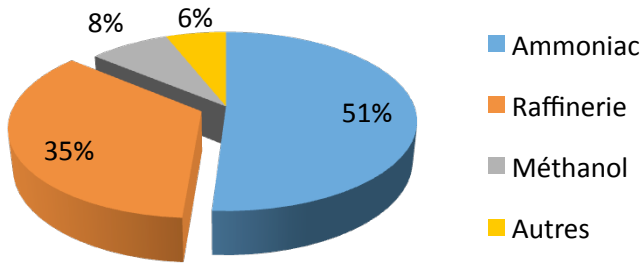


Figure 1.2. *Utilisation du H_2.*

1.2. Perspectives

L'hydrogène présentant un très fort potentiel énergétique, il apparait comme une alternative propre aux énergies fossiles que nous utilisons actuellement. Cependant, si un kilogramme d'hydrogène libère environ trois fois plus d'énergie qu'un kilogramme d'essence, il occupe 4,6 fois plus de place lorsqu'il est comprimé à 700 bars à température ambiante. L'utilisation d'hydrogène comme vecteur énergétique (et non pas comme ressource puisqu'il doit être produit) ne sera donc possible qu'après une période de

recherche et d'expérimentations. Il faut étudier des domaines tels que son stockage, son transport, sa production et son utilisation, dans la pile à combustible notamment.

Cette dernière semble être en effet l'application la plus prometteuse pour l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique dans les transports, les applications dans les générateurs d'appoint, et le couplage aux sources d'énergie renouvelable. En effet, elle ne nécessite que de l'air et du dihydrogène pour produire de l'électricité, avec de l'eau pure comme seul déchet (Figure 1.3).

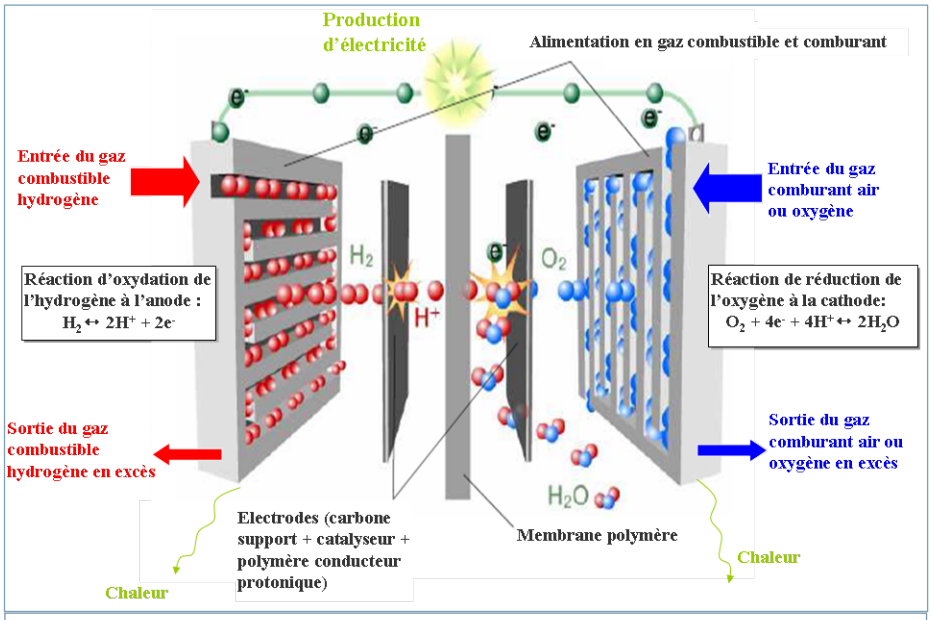


Figure 1.3. *Fonctionnement de la pile à combustible.* [CEA]

Actuellement, les voitures fonctionnant sur pile à hydrogène nécessitent 1 kg d'hydrogène pour parcourir 100 km, soit 55 000 litres pour parcourir les 500 km nécessaires à une autonomie satisfaisante. Citons pourtant l'exemple de l'Allemagne, qui se dote de nombreuses stations-services proposant de l'hydrogène à la vente aux particuliers, à un prix proche de 9€/kg, encore trop élevé pour être compétitif face aux carburants classiques.

Cependant, l'hydrogène est un gaz extrêmement volatile, explosif et inflammable, rendant son utilisation encore très dangereuse dans le secteur automobile. La sécurité fait donc partie des critères majeurs sur lesquels se penchent actuellement les chercheurs s'intéressant aux utilisations du dihydrogène.

Si les raffineurs consomment actuellement du dihydrogène, ils sont fortement susceptibles d'augmenter leur demande au fil des ans. En effet, l'une des méthodes de conversion du brut, l'hydrocraquage, consomme environ 1,7 tonnes de dihydrogène pour traiter un m^3 de brut. Si ce besoin faramineux a autrefois limité l'utilisation de ce procédé, ce dernier devra être développé, car la méthode de l'hydrocraquage permet l'obtention de plus d'essence (26%) et de moins de fiouls lourds (21%). Cette nouvelle répartition des produits suit la demande actuelle, en hausse pour l'essence (utilisée notamment dans les transports), et en baisse pour le fioul lourd extrêmement polluant (servant uniquement de moyen de chauffage). En France, l'hydrocraquage ne représente actuellement que 2% des volumes de raffinage. Si cette proportion venait à augmenter, la demande en dihydrogène suivrait la même évolution.

S'il est encore impossible de prévoir certainement le futur marché, il apparait clairement que les nouvelles technologies apporteront des besoins croissants en dihydrogène. Les différentes méthodes de production employées actuellement permettent toutes d'obtenir un gaz assez pur pour les piles à combustible ou l'hydrocraquage, mais seule la méthode de l'électrolyse, procédé inverse de la pile à combustible, est applicable au couplage de l'hydrogène aux sources d'énergies renouvelables car non directement polluant.

En résumé, le besoin en hydrogène est en constante augmentation, et certains experts prévoient une demande mondiale de plus de 1000 Mt en 2050, contre moins de 60 Mt actuellement. Le marché du H_2 apparait donc comme très porteur. Ainsi l'implantation d'une nouvelle usine de production en France serait un projet viable.

1.3. Choix du procédé

Le dihydrogène peut être obtenu par différents procédés de production de masse. Les autres procédés, dont l'utilisation de biomasse ou d'algues génétiquement modifiées, qui en sont encore au stade de l'expérimentation ou du pilote, n'ont pas été envisagés [ZEA05].

- Vaporeformage : le méthane présent dans le gaz naturel est converti selon l'équation $CH_4 + 2\ H_2O \rightleftharpoons 4H_2 + CO_2$

- Gazéification du charbon : le charbon (C), la vapeur et l'oxygène de l'air réagissent selon l'équation non équilibrée $O_2 + C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 + CO_2$

- Craquage du méthane : $CH4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ Ce procédé est utilisé pour produire du carbone pur. À cause de la température élevée nécessaire pour la réaction, au plus 50% du CH4 est converti, la plupart du CH4 et du H_2 étant brûlés. Pour cette raison, ce n'est pas rentable car trop coûteux en gaz naturel.

- Électrolyse alcaline de l'eau : ce procédé électrochimique permet la dissociation de l'eau selon l'équation $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O2$ par passage d'un courant électrique entre deux électrodes.

Tableau 1.1. *Caractéristiques des procédés de production de dihydrogène* [ZEA05].
* avec l'électricité issue du mix énergétique français
† puissance produite en H_2/puissance thermique fournie

Procédé	Vaporeformage	Gazéification du charbon	Électrolyse alcaline de l'eau
Ressources	Gaz naturel, eau	Charbon, air, eau	Eau, KOH (électrolyte)
Coproduit	CO_2 (10,5 à 11,5 kg CO_2/kg H_2)	CO_2 (25 kg CO_2/kg H_2)	O_2, CO_2 (5 kg CO_2/kg H_2*)
Rendement énergétique†	65 à 75%	45 à 60%	23 à 25%
Prix de production (€/kg H_2)	0,75	1,2	4

Le vaporeformage constitue le meilleur compromis entre prix de production du dihydrogène, émissions de CO_2, qui sont à prendre en compte en cas d'une hausse de la taxe carbone dans les 20 années à venir, et rendement thermique du procédé. Les détails de ce choix, fait avec un tableau de décision, sont en annexe.

2. Vaporeformage

2.1. Vision globale du procédé

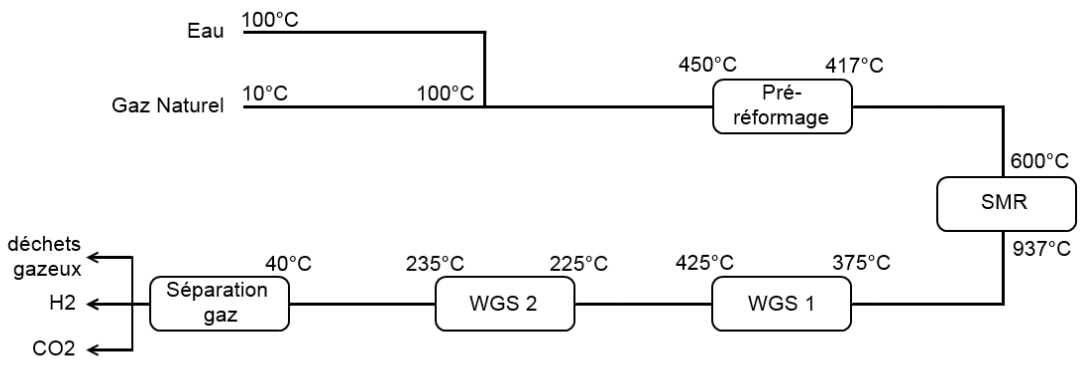


Figure 2.1. *Schéma global du vaporeformage.*

2.1.1. Le vaporeformage du gaz naturel

Ce procédé est basé sur le reformage d'hydrocarbures au contact de vapeur d'eau à haute température. Le gaz naturel est composé à 95% d'alcanes et plus précisément à 85% de méthane [GIR12]. Nous considèrerons donc le bilan chimique global suivant : $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$

2.1.2. Steam Methane Reforming (SMR) et Water Gas Shift (WGS)

La réaction de vaporeformage se fait en deux étapes en raison des différences de catalyseurs et de conditions de température. D'abord, la production de gaz de synthèse se fait selon $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ de 750 à 1000°C sur catalyse au nickel [GIR12], comme a pu nous le décrire Philippe Arpentinier.

Pour améliorer le rendement en dihydrogène, on pousse la transformation plus loin en faisant réagir le monoxyde de carbone : $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ Cette réaction est optimisée à des températures plus faibles avec différents catalyseurs. Elle peut se faire entre 550 et 250°C selon la proportion de monoxyde de carbone que l'on souhaite oxyder : par exemple pour un WGS à 250°C, on peut atteindre 99,5% de CO transformé.

2.1.3. Prétraitement des réactifs

L'eau est initialement à 10°C et 1 bar, et le gaz naturel est directement tiré des terminaux méthaniers sous 36 bar et à environ 10°C comme nous l'avons vu sur l'usine d'Air liquide à Port-Jérôme. Il convient donc de vaporiser l'eau et de la comprimer jusqu'à la pression de 30 bar. Le gaz naturel est détendu. Puis les matières premières sont chauffées avant d'être mélangées à l'entrée des réacteurs.

D'autre part, il faut traiter les 15% de gaz naturel restants [GIR12]. En premier lieu, il est nécessaire de capter les composés soufrés. Ils sont naturellement présents dans le gaz naturel mais proviennent surtout des agents odorants de type mercaptan ajoutés pour raison de sécurité. C'est l'hydrodésulfuration.

En second vient l'étape de préreformage des alcanes les plus lourds qui réagissent avec la vapeur de la même façon que le méthane mais à des températures plus faibles et de façon totale. Ils sont traités avant le méthane car leur reformage est bien moins endothermique et ne nécessite donc pas de chauffage.

2.1.4. Considérations énergétiques

La première dépense en énergie est l'apport de chaleur pour réchauffer les gaz froids en entrée et contrôler la température du reformage. Puisque le procédé de production requiert du gaz naturel, on en consomme une partie dans des bruleurs à gaz pour chauffer le réacteur de SMR. On utilise ensuite les gaz chauds en sortie du four à refroidir avant le WGS et les fumées émises par les brûleurs comme source de chaleur. Par ailleurs, les dépenses électriques des compresseurs (eau en entrée puis dihydrogène en sortie), des pompes (contrôle du débit) ou des installations destinées aux ouvriers sont négligeables.

2.1.5. Récupération et purification des produits

En sortie du WGS, les gaz contiennent surtout du dihydrogène, du dioxyde de carbone et de la vapeur. Il reste aussi des traces de réactifs et de produits intermédiaires. On sèche le mélange par condensation de l'eau à température ambiante, on récupère le dihydrogène pur à 99,99% par adsorption puis le CO_2 par un autre procédé d'adsorption, suivi d'une séparation par membranes. Finalement, les déchets (H_2, CH_4, CO, CO_2 ...) sont renvoyés aux brûleurs ; typiquement, dans l'usine de Port-Jérome, ils constituent 80% des combustibles.

2.2. Prétraitement

2.2.1. Hydrodésulfuration

Le gaz naturel utilisé par Air Liquide contient jusqu'à 20 ppmw (parties par million en masse) de composés soufrés (comme le sulfure de dihydrogène H2S, des mercaptans légers comme CH3-SH et CH3-CH2-SH, et le sulfure de carbonyle COS) et du naphtalène jusqu'à 100 ppmw, en plus de ceux que l'industrie pétrolière ajoute. Ces composés sont des poisons pour les catalyseurs des réactions de reformage et de Water Gas Shift qui sont à base de Nickel, selon la réaction totale : Ni + R-S-H ⇌ NiS + R-H, endommageant ainsi les catalyseurs de façon permanente et irréversible. La teneur en soufre doit donc être limitée à 0,1 ppm en volume et se fait par hydrogénation dans un réacteur dédié.

La désulfuration se fait dans un réacteur adiabatique entre 350°C et 400°C. D'après Philippe Arpentinier, elle nécessite environ 0,03 Nm^3/kg de dihydrogène pour le gaz naturel, et 0,2 Nm^3/kg pour le naphtalène. Les composés soufrés sont transformés en H2S par réaction avec l'hydrogène que l'on prélève en sortie de l'usine : R-S-H + H2 ⇌ R-H + H2S. Un des catalyseurs possibles est le cobalt-molybdène (CoMo) sur support alumine. Il permet aussi d'hydrogéner d'éventuels composés oxygénés, azotés ou des carbones insaturés. Le sulfure d'hydrogène H_2S est ensuite capté par adsorption sur des lits d'oxyde de zinc ZnO, qui fixent jusqu'à 35% de soufre en masse selon la réaction : $ZnO + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2O$.

Figure 2.2. *Réacteurs de désulfuration à Port-Jérôme*

2.2.2. Préreformage

Cette étape supplémentaire transforme les longues chaînes carbonées (éthane, propane, butane...) en un mélange d'oxydes de carbone, de dihydrogène et de méthane : $C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (n+m/2)H_2$ Elle se fait dans un réacteur adiabatique autour de 500°C avec un catalyseur à 25% en masse de nickel. Cette réaction uniformise les différentes provenances de gaz naturel en un mélange contenant principalement du méthane, dans un réacteur peu coûteux. Ce procédé offre une protection

supplémentaire pour le réacteur SMR contre les composés soufrés, les catalyseurs du réacteur de préreformage étant empoisonnés à la place. Cela permet aussi de réduire la taille du four de reformage, mais surtout de le protéger contre le craquage exothermique des hydrocarbures lourds, qui risque d'augmenter une température déjà difficile à supporter pour les matériaux. Enfin, la quantité de vapeur rejetée est réduite, ce qui constitue une optimisation thermique.

Figure 2.3. *Réacteur de préreformage Jupiter*

2.3. Vaporeformage

Le vaporeformage du méthane ou SMR est la réaction principale qui produit le dihydrogène, suivant la réaction :

$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ ($\Delta rH°(760°C) = -226$ kJ/mol)

C'est donc une réaction fortement endothermique. Elle se fait dans un réacteur à haute température, entre 840°C et 950°C et à pression modérée (entre 20 et 40 bar) [TIG08]. Malgré la loi de modération de Le Châtelier qui nous indique qu'une haute pression est défavorable à la production de dihydrogène, celle-ci est nécessaire pour faire passer de gros débits de gaz à travers les canalisations. Les gaz passent à travers des tubes de reformage tapissés de catalyseurs à base de nickel (15% en masse) déposé sur des supports d'oxydes de magnésium (MgO) ou de calcium (CaO) et combinés aux aluminates. Le rhodium est en fait le meilleur catalyseur mais son prix exclut son utilisation. Les catalyseurs sont introduits sous la forme de barillets qui augmentent la surface spécifique des catalyseurs, c'est-à-dire la surface sur laquelle les réactifs s'adsorbent et réagissent. La vitesse de réaction n'est donc pas limitée par la réaction elle-même mais par la diffusion des réactifs vers les catalyseurs. On parle de contrôle diffusionnel.

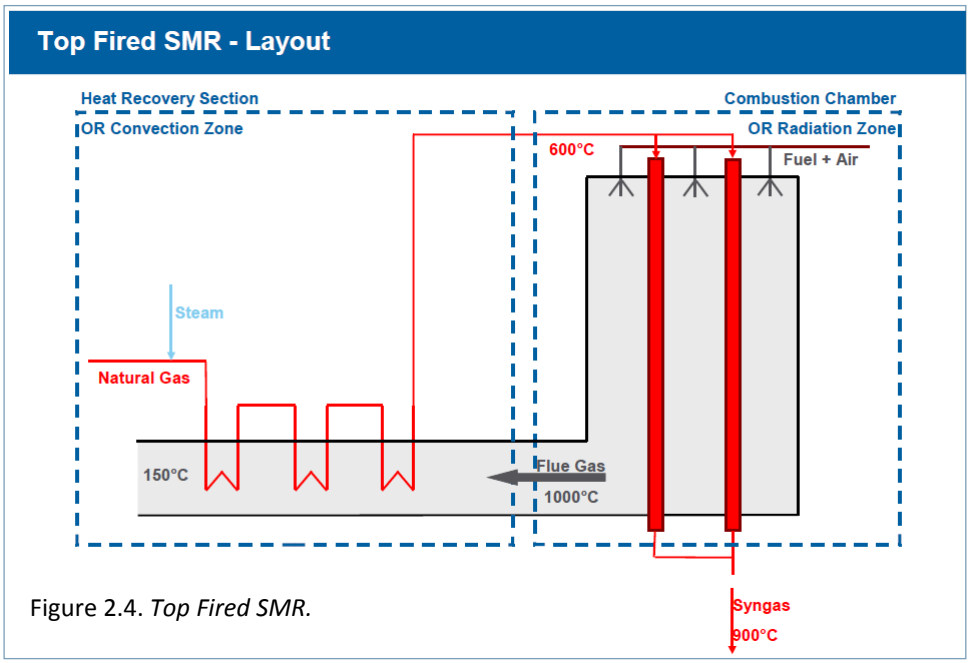


Figure 2.4. *Top Fired SMR.*

Les tubes de reformage sont composés d'alliages capables de résister à la température et à la pression dans le four. Ils sont aussi susceptibles de se dilater et de se contracter de plusieurs centimètres en longueur, ce qui nécessite de mettre des contrepoids pour compenser ce phénomène. Ces tuyaux passent à travers un four chauffé par des brûleurs, dont les flammes sont plaquées contre l'enceinte (composées de matériaux réfractaires qui diffusent la chaleur par rayonnement) car elles sont capables de faire fondre les tubes où passent les gaz. L'usine de Port-Jérôme utilise un four de type "Top Fired", qui a ses brûleurs positionnés en haut.

La formation du coke (cokéfaction) peut endommager les réacteurs en se déposant et en bouchant les tubes, selon les réactions:

$CH_4 \rightleftharpoons C$ (graphite) + $2H_2$ ($\Delta rH°(760°C) = 90$ kJ/mol)

$2CO \rightleftharpoons C$ (graphite) + CO_2 (équilibre de Boudouard)

$CO + H_2 \rightleftharpoons C$ (graphite) + H_2O

Les conditions de températures et de pression sont donc choisies de façon à minimiser la formation de carbone solide compte tenu de ces différentes réactions. C'est pour cela qu'on choisit un rapport molaire entre la vapeur d'eau et le méthane (S/C) compris entre 1,5 et 3. L'eau en excès permet d'éviter la formation de C et de consommer ce qui s'est formé selon la 3e réaction. Trop d'eau en excès serait trop coûteux, car il faut l'acheter, la chauffer, la comprimer pour finalement la rejeter à la sortie du processus.

2.4. Water Gas Shift

En sortie du reformage, on a obtenu du gaz de synthèse (syngas), soit un mélange d'hydrogène H_2 et de monoxyde de carbone CO. Le WGS sert à convertir le CO en CO_2, avant captage et à augmenter la production d'hydrogène (15% de la production) [FAL12].

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ($\Delta rH°(298°C) = -41$ kJ/mol)

La réaction est catalysée à l'aide d'oxydes métalliques [NEW80].

2.4.1. Conditions opératoires

Sur leur site de Port Jérôme, Air Liquide a choisi un WGS à température modérée, en une seule étape. Pour notre usine, nous avons fait le choix d'un WGS en deux étapes (Tableau 2.1). Nous verrons leur pertinence en abordant les aspects thermodynamique et cinétique.

Tableau 2.1. *Conditions du WGS.* [GIR12]

	Etape 1 : Haute Température	Etape 2 : Basse Température
Catalyseurs	oxyde de fer (80 à 95%) + oxyde de chrome (5 à 10%)	oxyde de zinc (30%) + oxyde de cuivre (15 à 30%) + oxyde d'alumine
Température	350 à 450°C	200 à 250°C
taux de CO en sortie	1 à 2%	0,1 à 0,4%

La réaction WGS est cinétiquement favorisée à haute température. Au cours de l'étape 1, on cherche donc à accélérer la réaction [CAL06] [BYR10]. En terme de modèle cinétique, il en est proposé un en annexe.

La réaction WGS est thermodynamiquement favorisée à basse température. En effet, sa constante d'équilibre est fonction de la température

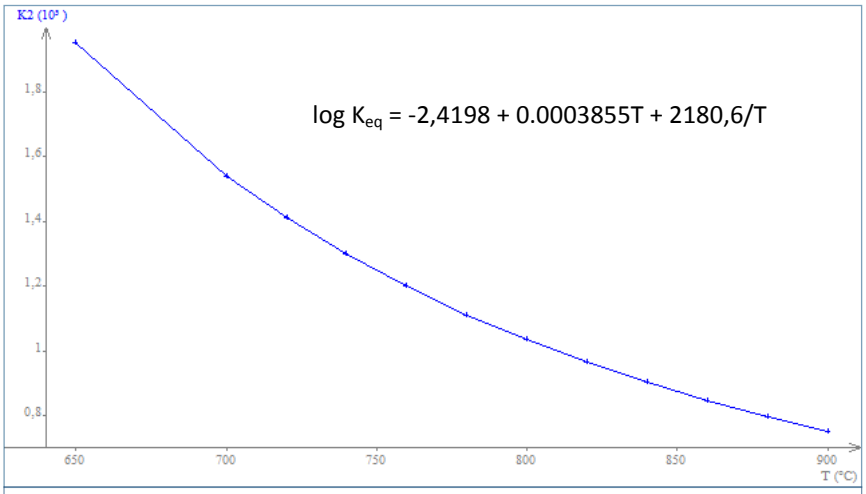


Figure 2.5. *Évolution de la constante d'équilibre du WGS en fonction de la température.*

selon la loi de la Figure 2.5.

Ce résultat est en accord avec la loi de Van't Hoff : « Une élévation de température appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression ou à volume constant entraîne un déplacement voire une rupture d'équilibre dans le sens de la réaction qui, à température et pression ou volume constants, est endothermique. » La réaction, exothermique, est donc défavorisée par augmentation de la température.

D'après la loi d'action de masse, ajouter de l'eau en excès en tant que réactif déplace l'équilibre de la réaction dans le sens direct (consommation de l'eau). L'excès d'eau favorise donc l'avancement de la réaction de WGS.

2.4.2. Conception des réacteurs

2.4.2.1. Constitution des réacteurs

Les réacteurs de conversion sont des enceintes de forme cylindrique, installées verticalement, et adiabatiques. Le refroidissement, entre les réacteurs HT et BT sera effectué en extérieur. Pour des raisons de résistance thermomécanique, on choisit pour matériau un acier allié avec 1% de chrome (Cr) et 0,5% de molybdène (Mo) [GIR12].

2.4.2.2. Catalyseurs

Les catalyseurs du réacteur BT sont très sensibles aux impuretés (composés chlorés, soufrés...). Pour les préserver, nous préconisons donc la surveillance rigoureuse des qualités d'eau de chaudière et l'ajout d'une quantité supplémentaire de catalyseur en tête de lit, assurant une fonction « filtre anti-poison », à changer annuellement [NAK10].

2.5. Séparation des gaz

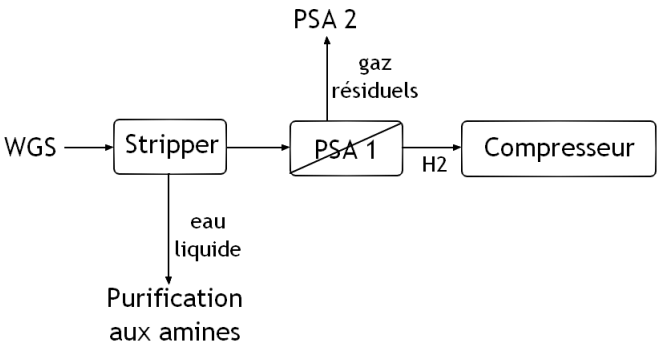


Figure 2.6. *Schéma-bloc du procédé de séparation des gaz.*

2.5.1. Séchage des gaz

La récupération du dihydrogène, présent à hauteur de 66% en sortie de Water Gas Shift, s'effectue grâce au procédé Pressure Swing Adsorption (PSA). Le rendement augmentant avec la part de dihydrogène présent en entrée, nous effectuons préalablement une opération de séchage. L'eau, présente sous forme liquide à 40°C et sous 20 bar, est évacuée grâce à un stripper, puis traitée afin d'éliminer les impuretés (cf. annexes).

2.5.2. Procédé PSA

Le gaz ainsi obtenu contient 75% de dihydrogène. Il est acheminé jusqu'à un adsorbeur, où il subit consécutivement les étapes suivantes : adsorption à co-courant, désorption à co-courant, désorption à contre-courant, élution (avec purge au dihydrogène), repressurisation (cf. annexes). La première étape

permet de récupérer le dihydrogène. Les autres étapes ont pour but de régénérer l'adsorbant en évacuant le gaz, appelé résiduaire, contenant les impuretés (CO_2, CO, N_2, etc.).

2.5.2.1. Dimensionnement de l'unité PSA

Pour de forts tonnages, il convient d'utiliser un certain nombre d'adsorbeurs fonctionnant en décalage les uns par rapport aux autres. Le tonnage requis par le cahier des charges nous conduit à proposer un PSA 1024, c'est-à-dire une unité de dix adsorbeurs, dont deux en production de dihydrogène, dans un cycle à quatre équilibres de pression.

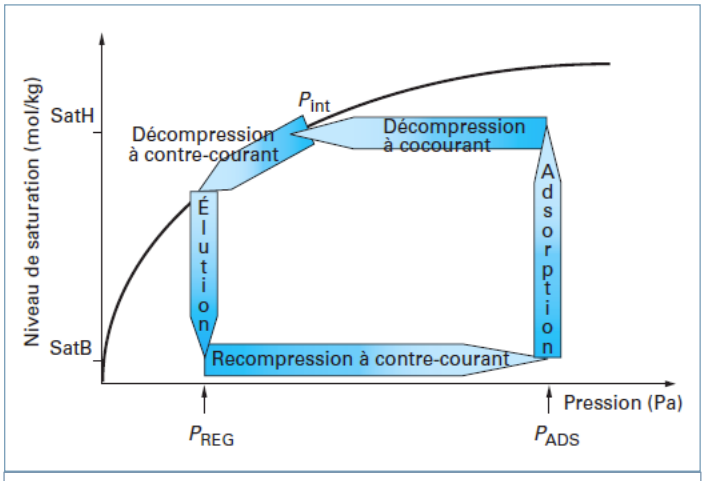


Figure 2.7. *Schéma du cycle PSA.* [DES091]

De plus, nous choisissons des adsorbeurs axiaux préférentiellement à des adsorbeurs radiaux, car ces derniers ne permet pas de répondre au critère de pureté demandé du fait de la faible épaisseur d'adsorbants que traverse le gaz peu adsorbable, ici le dihydrogène (cf. annexes).

2.5.2.2. Choix des adsorbants

Il s'agit de choisir soit l'adsorbant, soit le mélange d'adsorbants, le plus adapté à la fois au mélange d'entrée en présence et à l'exigence de pureté en sortie (cf. annexes). Dans le cas du mélange, que nous retiendrons ici car il permet de combiner les avantages des différents adsorbants, les adsorbants sont disposés par couches successives.

Tableau 2.2. *Comparaison des adsorbants pour la séparation du dihydrogène par procédé PSA.*
(NA : Non Adsorbé)

PSA 1							
Composant	Fraction molaire	Pression partielle après compression	Quantité de matière adsorbée				
		(bar)	(mol/kg d'adsorbant)				
			Zéolites 5A (pire cas)	Silicalite	Gel de silice	Alumine	Charbon actif
H2	0,71	14,21	0,12	0,15	0,1	0,05	0,3
CO2	0,19	3,75	2,4	1,8	1,8	1,4	3,6
H2O	0,02	0,34	NA	NA	NA	NA	NA
N2	0,01	0,23	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,2
CH4	0,07	1,40	0,42	0,45	0,2	0,1	1,2
CO	3,49E-03	0,07	<0,5	<0,1	<0,1	0,05	0,3
C2H6	3,92E-06	7,84E-05	NA	<1,5	<0,5	<0,1	<2
C3H8	7,70E-10	1,54E-08	NA	<1,5	<0,5	<0,2	<2
N-BUT-01	1,51E-13	3,03E-12	NA	NA	NA	NA	NA
NO	9,43E-15	1,89E-13	NA	NA	NA	NA	NA

Nous choisissons l'alumine car elle adsorbe très peu le dihydrogène (Tableau 2.2.). Toutefois, un autre critère est à prendre en compte : la sélectivité (définie comme le quotient des constantes de Henry) doit être supérieure à 4 pour les espèces considérées.

Tableau 2.3. Sélectivité des adsorbants pour le dihydrogène

Composants	Sélectivité pour H2 (PSA 1)				
	Zéolites 5A	Silicalite	Gel de silice	Alumine	Charbon actif
H2/CO2	50	100	100	133	25
H2/N2	15	13	4	3	8
H2/CH4	40	50	13	13	20
H2/CO	200	38	10	17	13
H2/C2H6	/	125	71	100	500
H2/C3H8	/	125	286	333	10000

On voit que l'alumine sépare mal le dihydrogène du dioxyde d'azote (Tableau 2.3.). Des résultats supérieurs seront obtenus avec la silicalite ou du charbon actif. Nous choisissons donc un mélange de ces différents adsorbants (Figure 2.8.).

2.5.2.3. Choix de la pression de désorption et rendement

La pression d'adsorption est fixée à celle de sortie du sécheur, soit 20 bar. Le système ne nécessite alors pas de compression supplémentaire en entrée. La pression de désorption (P_{reg}) doit en revanche être choisie avec soin car le rendement de l'unité PSA dépend du ratio P_{ads}/P_{reg} (cf. annexes).

Nous parvenons au maximum de rendement (89,5%) pour P_{reg} = 1,4 bar. La production de dihydrogène est alors de 49,2*10^3 Nm^3/h, et le gaz résiduel contient encore 23,6% de dihydrogène.

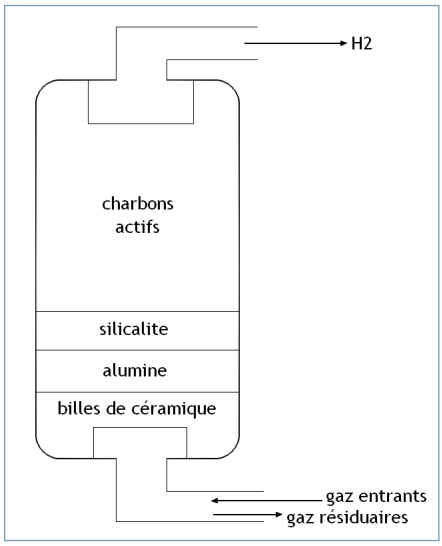


Figure 2.8. *Schéma de l'adsorbeur utilisé.*

2.5.3. Procédé CPSA

Afin de répondre aux exigences du cahier des charges, nous améliorons alors le procédé par l'adjonction d'un compresseur selon le procédé CPSA (Figure 2.9).

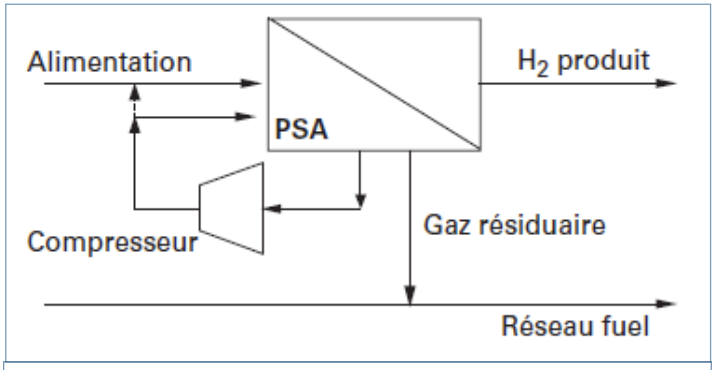


Figure 2.9. *Schéma du procédé CPSA.* [DES091]

Le gaz issu de l'élution, riche en dihydrogène, est envoyé dans le compresseur avant de retourner dans le cycle en phase d'adsorption. Le gaz résiduaire est uniquement récupéré en phase de désorption. Nous atteignons alors un rendement de 91% pour une pression de désorption inchangée. La production de dihydrogène atteint 50,1*10^3 Nm^3/h, et le gaz résiduaire ne contient plus que 20,8% de dihydrogène.

Finalement, le procédé retenu se schématise ainsi pour un adsorbeur :

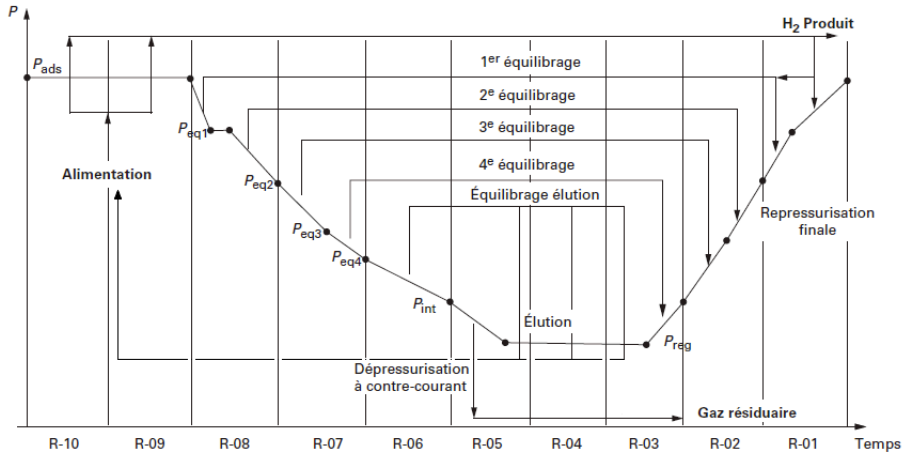


Figure 2.10. *Cycle en pression pour un PSA 1024* [DES091]

2.5.4. Compression du produit dihydrogène

Il faut enfin comprimer le dihydrogène dans un compresseur : soit à 10 bar pour le transport par tuyaux, soit à 700 bar pour le conditionnement en bouteille.

2.6. Simulation Aspen

Aspen est un logiciel pour simuler des circuits thermodynamiques. Il permet de simuler la plupart des processus chimiques. Nous l'avons utilisé pour déterminer les quantités de gaz naturel et la puissance de chauffage nécessaires pour obtenir le débit voulu de dihydrogène.

2.6.1. Démarche d'étude

Après s'être familiarisé avec l'interface et les données relatives à chaque objet manipulé, on trace le flowsheet du procédé linéaire (sans recirculation de flux) constitué de différents flux, de compresseurs/turbines, de chauffages/refroidissements et de réacteurs chimiques (Figure 2.11). Les résultats numériques de la simulation sont en annexe.

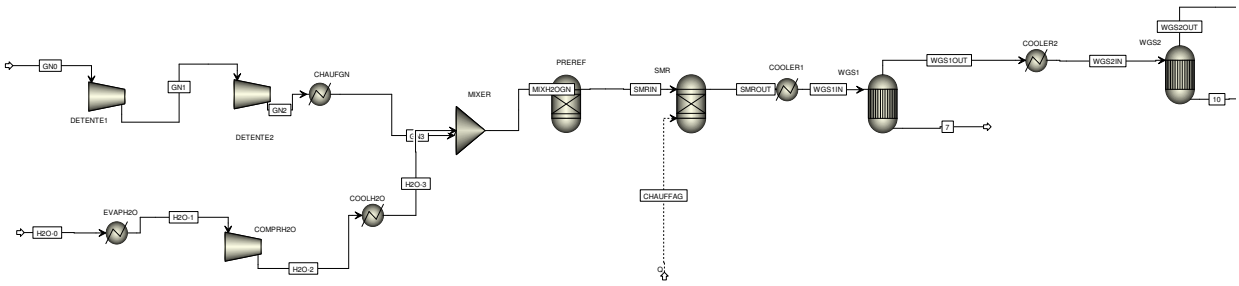


Figure 2.11. *Schéma Aspen du vaporeformage.*

On s'accorde alors sur les paramètres fixes et ceux que l'on va faire varier pour valider telle ou telle hypothèse de travail. On a fixé la composition du gaz naturel en entrée, les conditions de température et de pression des matières premières, les réactions de reformage et de shift ainsi que la pression de travail. Les paramètres variables sont les débits de gaz naturel et d'eau, le rapport molaire vapeur/carbone, les températures de chaque réaction et la puissance thermique délivrée par les brûleurs. On les modifie l'un après l'autre dans l'objectif de maximiser le rendement de production de dihydrogène et la pureté du mélange H_2/CO_2 tout en se fixant un objectif de 50 000 Nm^3/h de H2 en sortie du PSA. A ce stade, on ne se préoccupe pas des considérations économiques qui pourraient par exemple amener à conclure : pas besoin de capter tout le dihydrogène disponible quand on peut profiter de son pouvoir calorifique dans les brûleurs.

Dans un premier temps, on valide les échelles de température pour chaque réaction et on s'accorde sur une valeur à chaque étape en fonction de la composition du gaz en sortie. Dans un deuxième temps, on travaille sur la quantité de chaleur fournie au four et on fixe les débits d'entrée. Le ratio vapeur/carbone a été fixé à 2,8. Ce compromis augmente l'avancement des réactions chimiques et évite la cokéfaction, en maintenant un débit d'eau économiquement raisonnable.

2.6.2. Validité du procédé

Grâce à la simulation, on a pu valider la méthode de production en satisfaisant l'objectif de débit de dihydrogène. De plus, on reste dans des domaines de valeurs corrects (et proches de l'industrie) pour les débits de matières premières et les températures. On démontre l'efficacité du préreformage qui consomme la totalité des autres alcanes sans rendre caduque le reformage. On constate aussi l'intérêt des deux shifts pour ne garder que des traces de CO, de l'excès d'eau pour booster les réactions ou encore l'absence de processus parasites (comme la formation de carbone). D'autre part l'adaptabilité du procédé par rapport à la demande est vérifiée. En effet, pour multiplier la production de dihydrogène par deux ou trois, il suffit de multiplier les débits d'entrée et la puissance fournie aux brûleurs par deux ou trois. Il resterait à étudier l'adaptabilité des installations : tuyaux, réacteurs, compresseurs... pour conclure sur une plage de fonctionnement de l'unité.

2.6.3. Limites de l'étude

Les trois grands problèmes à considérer avant de prendre les chiffres obtenus pour argent comptant sont le fonctionnement de l'unité à pression constante, la cinématique et les dépenses énergétiques.

Pour la pression, il est trop compliqué de modéliser les pertes de charge le long du circuit lorsque l'on ne dispose pas du tracé précis des tuyaux et les changements de températures sont toujours isobares. Globalement, le gaz se refroidissant et perdant beaucoup d'énergie, la pression devrait chuter au moins de quelques bar.

La composition des gaz en sortie des réacteurs est donnée à l'équilibre défini par les conditions de pression et de température. En pratique cette situation est loin d'être atteinte. Une usine cherche néanmoins à s'en approcher notamment grâce aux matériaux utilisés (tuyaux favorisant un chauffage homogène dans l'exemple du SMR) et aux catalyseurs.

Les dépenses énergétiques obtenues par la simulation Aspen sont inutilisables pour calculer des coûts de fonctionnement car il faut également prendre en compte les dépenses liées à l'entretien des installations. De plus il est difficile de séparer les besoins électriques et thermiques, l'énergie apportée par la combustion du gaz naturel ou de l'off-gas. Dans notre cas, elle nous permet de donner un ordre de grandeur de la consommation que l'on aurait si on ne procédait pas à la recirculation des flux.

3. Captage du CO_2

3.1. Problématique du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un gaz naturellement présent dans l'atmosphère terrestre ; cependant on estime à 5,5 GT le volume que l'homme y ajoute chaque année, augmentant sa concentration de 240 à 400 ppm en 150 ans [CAN13].

Les conséquences de cette augmentation justifient les actions économiques menées dans le but de la contrôler. Encore faut-il trouver une application économiquement viable de ce gaz pour une entreprise, qui n'accepterait pas de réduire à perte ses émissions.

L'usine construite ne doit pas simplement s'insérer dans le marché d'aujourd'hui, mais anticiper le marché de demain. La production de dihydrogène par le processus de reformage à la vapeur du méthane produira toujours du dioxyde de carbone dans 30 ans : la viabilité de ce processus dépend donc également de la gestion du CO_2.

3.1.1. Taxation européenne du dioxyde de carbone

Un quota annuel d'émission dans l'atmosphère, mis en place en 2005, était attribué à chaque pays, qui les répartissait entre ses entreprises industrielles. Celles-ci pouvaient acheter ou vendre leur surplus de quotas, le prix de la tonne de carbone suivant alors la loi de l'offre et de la demande.

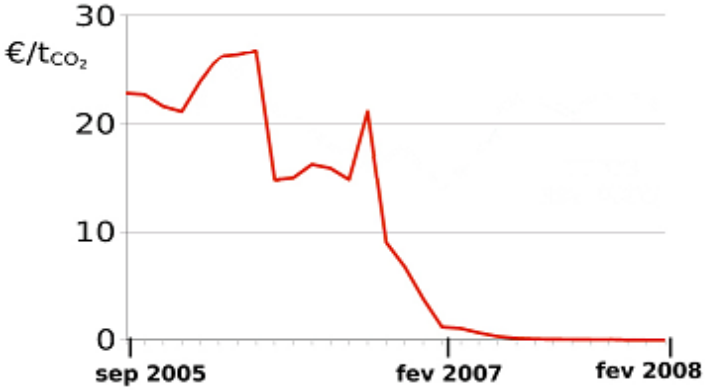


Figure 3.1. *Évolution du prix de la tonne de CO_2 émise, sur le marché européen.* [WIK] [SIC09]

Le fait que de nombreux quota soient restés invendus en 2007 a contribué à l'effondrement du prix de la tonne de carbone émis (Figure 3.1), et à la cessation d'activité en 2012 de la bourse de l'environnement BlueNextTM [SOC09]. Cependant, le Parlement européen a approuvé en juillet dernier le gel des quota d'émission, stabilisant ainsi le prix de l'émission du dioxyde de carbone autour de 6 €/tCO_2 émise. Le non-respect de ces quotas continue à entrainer des sanctions, pouvant amener le prix de la tonne émise à plus de 100 € pour les entreprises dans l'illégalité.

3.1.2. Stockage brut du dioxyde de carbone

Dans le même temps, les états de l'Union Européenne cherchent à développer leurs techniques de captage et de stockage du dioxyde de carbone. Le projet GeoCapacity envisage de stocker du dioxyde de carbone sous forme super-critique dans les aquifères du sous-sol européen [VAG09].

Les anciens puits ayant l'étanchéité pour stocker les hydrocarbures pendant plusieurs millénaires semblent bien être une alternative viable au rejet atmosphérique, puisque GeoCapacity avance le chiffre de 300 Gt de dioxyde de carbone enfouissables, soit plus de 60 fois le surplus de rejet annuel dans l'atmosphère [THY10] [ROJ11].

Un stockage minéralogique est également rendu possible par la réaction du dioxyde de carbone avec des oxydes métalliques [DUM08]. Ainsi, la réaction générale $CO_2 + MO \rightleftharpoons MCO_3$ est favorisée thermodynamiquement mais sa cinétique s'effectue à une échelle de temps géologique à température ambiante. Shell a déposé un brevet sur cette technique en 2007, permettant de stocker 71% du CO_2 émis lors de gazéification de charbon, sans pour autant installer de pilote industriel. Ce manque d'unités pilotes ne permet pas d'envisager une concrétisation avant plusieurs années, mais les possibilités offertes sont intéressantes : les industries du ciment et de l'acier rejettent des oxydes métalliques, qui pourraient permettre de stocker 100 Mt/an au niveau mondial. Le prix, aujourd'hui prohibitif (de l'ordre de 260 €/t) devrait chuter avec la généralisation de ce procédé si elle a lieu. Cependant, cela ne constitue pas une technique de valorisation, mais un traitement, au coût non négligeable, du dioxyde de carbone émis ; si ce coût est trop important pour une industrie, cela peut la mettre en péril.

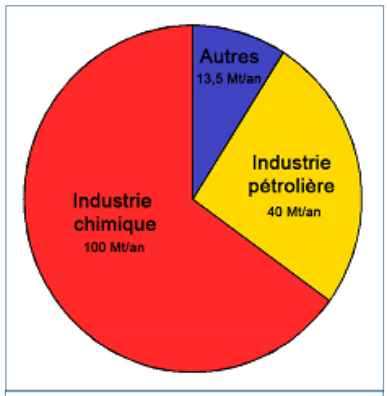


Figure 3.2. *Marché mondial du dioxyde de carbone.* [DUM08]

3.1.3. Marché mondial du dioxyde de carbone

La valorisation industrielle du CO_2 apparaît donc comme la solution.

La consommation annuelle de dioxyde de carbone par l'industrie mondiale est de l'ordre de 155 Mt. Trois secteurs d'activité majeurs se dégagent [DUM08].

Le marché principal, qui représente 65% du marché mondial, est celui de la chimie industrielle (Figure 3.2). Les professionnels de ce secteur cherchent alors un gaz de grande pureté pour ne pas empoisonner les catalyseurs éventuels de leurs procédés, ou les réactions parasites durant leurs synthèses. Le dioxyde de carbone est un réactif indispensable à la synthèse de l'urée et donc des engrais agricoles. La réaction se résume sous la forme : $CO_2 + 2N \rightleftharpoons OC(NH_2)_2 + H_2O$, et correspond à une consommation de l'ordre de 70 Mt/an. La chimie s'intéresse également à d'autres voies de valorisation du CO_2, sur certains marchés plus petits (voir en annexe).

Le second marché consommateur de dioxyde carbone est la technique de récupération assistée des hydrocarbures (Enhanced Oil Recovery). Le dioxyde de carbone est introduit dans le puits afin d'y augmenter la pression et de diminuer la viscosité de l'hydrocarbure, ce qui facilite son extraction, tout en le remplaçant peu à peu dans sa structure géologique (Figure 3.3). Actuellement, lors d'un forage, seul 40% de l'hydrocarbure est extrait. L'ajout de dioxyde de carbone permet d'améliorer ce rendement, qui reste cependant inférieur à 100%.

Cependant, le transport nécessaire du CO_2 par camions ou par bateaux est coûteux et difficile pour les volumes considérés. C'est pourquoi les exploitants préfèrent extraire du CO_2 naturel d'un puits voisin, si une telle structure existe, pour l'enfouir à nouveau pendant le processus d'extraction des hydrocarbures.

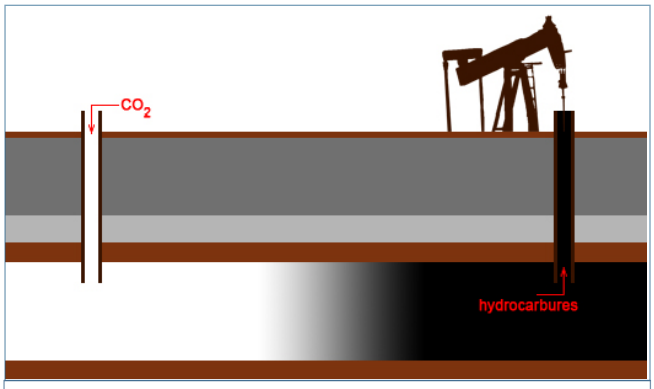


Figure 3.3. *Principe de la récupération assistée d'hydrocarbures.*

Le reste du marché est constitué de demandes diverses, motivées par les propriétés physicochimiques de la molécule. En mélange avec le diazote, il est utilisé comme atmosphère inerte, dans l'industrie ou pour le conditionnement des aliments, permettant une conservation plus longue. Il est également utilisé comme gaz réfrigérant ou comme solvant d'extraction, sous sa forme fluide super-critique.

Mais la demande la plus forte du reste du marché est la gazéification des boissons. Une usine nationale de la Coca-Cola Company consomme 100t de dioxyde de carbone par semaine pour son produit principal. Le soda est produit dans l'usine, avec un ajout final de dioxyde de carbone, sous 6 bar. Cela constitue un stockage alimentaire du CO_2, qui sera rejeté in fine dans l'atmosphère mais permet intermédiairement de donner aux sodas leur pétillance et leur acidité. Cette utilisation impose une qualité, dite alimentaire, du produit de l'ordre de 99,99% [ARP13].

Les principaux axes de recherche sont motivés par l'observation de la nature. Ainsi, le procédé de photosynthèse offrirait des possibilités beaucoup plus grandes qu'aujourd'hui, en rendant possible un processus fermé de stockage d'énergie. Le CO_2 serait retransformé en dioxygène, grâce à des énergies propres. Les projets biotechnologiques actuels se penchent plus sur une utilisation de la nature, que sur une copie pure et simple, qu'ils n'arrivent aujourd'hui pas à atteindre. Cependant, l'usage d'organismes vivants, des algues par exemple, permet de profiter de la photosynthèse naturelle [CAN13].

Le dioxyde de carbone a donc une place particulière dans l'industrie, puisqu'il est généralement un sous-produit non valorisé, mais dont les perspectives d'avenir, motivées il est vrai par le contournement de la taxation carbone, sont diverses et peuvent se présenter comme une porte vers de nouveaux

procédés industriels. Cependant, cette taxation met en péril les industries les plus émettrices (cimenterie, sidérurgie…) qui ne pourront compenser leur empreinte carbone, et accélérera sans doute la disparition de ces secteurs d'activités en France.

3.2. Captage du CO_2

Nous avons passé en revue la plupart des solutions existantes permettant de capter le CO_2 d'un gaz, afin de déterminer la technologie la plus adaptée pour traiter le gaz aux caractéristiques détaillées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. *Gaz en sortie du premier PSA.*

Pression	1 bar
Température	20°C
Débit	50 060 Nm^3/h
Composition molaire	21% H_2 72% CO_2 6% H_2O 1% CH_4, CO, N_2

Les teneurs en hydrocarbures lourds et en sulfures sont supposées nulles (élimination lors du prétraitement du gaz naturel).

L'objectif est de produire du CO_2 pur à 99,99 % pour une revalorisation notamment alimentaire, et de capturer 85 % du CO_2 produit par l'usine, afin que la part restante, relâchée dans l'atmosphère, soit faible.

Les méthodes retenues ont été évaluées selon huit critères, économiques, qualitatifs, opérationnels, et stratégiques :

1. la consommation énergétique (chaleur, froid, électricité nécessaire au pompage)
2. les autres coûts, (les installations et les produits utilisés)
3. la pureté du CO_2 obtenu
4. le pourcentage de CO_2 capté dans le gaz traité (Carbon Capture Ratio)
5. l'influence de la pression partielle en CO_2 dans le gaz traité
6. la toxicité des produits utilisés, la complexité de mise en œuvre du procédé et sa fiabilité
7. la maturité de la technologie
8. les perspectives offertes par l'évolution de la technologie.

3.2.1. Méthodes usuelles de captage du CO_2

Absorption physique

Consommation énergétique	5 MJ/kgCO_2 capté [BRU10], dus à la compression et au refroidissement [IEA04]
Coûts autres	Solvant peu cher, mais pertes inévitables
Pureté	> 95 % [KOH97]
CCR	De 80 à 95 %
Influence de P(CO_2)	Nécessite au moins 15 % de CO_2
Mise en œuvre	Solvant toxique et volatile
Maturité	Technologie ancienne, maîtrisée et optimisée
Perspectives	Peu d'évolutions à venir dans la technologie

Le gaz à traiter, sous haute pression, passe au contact d'un solvant dans lequel le CO_2 se dissout, par différence de pressions partielles. Le solvant riche en CO_2 est ensuite régénéré en diminuant la pression (le gaz qui s'en échappe étant récupéré) avant de retourner à la première étape. Différents solvants permettent de capter préférentiellement le CO_2. La plupart, volatiles, doivent être utilisés à basse température (de -20 à -50°C) afin d'éviter qu'une partie s'évapore lors de la régénération – sans compter que la capacité d'absorption du CO_2 est plus élevée à froid [LUI12].

Défauts particuliers : ne convient pas au traitement d'hydrocarbures plus lourds que le méthane, et les pertes en solvant dans le gaz capté rendent cette méthode impropre à une production de grade alimentaire, à moins d'ajouter en sortie de coûteux dispositifs de lavage [DES06].

Absorption chimique

Consommation énergétique	4 à 6 MJ/kgCO_2, la régénération des amines se faisant en chauffant [BOU10]
Coûts autres	Solvant onéreux (jusqu'à 70% des coûts d'investissement) [ULL84]
Pureté	> 95%
CCR	De 80 à 95 %
Influence de PCO2	Procédé particulièrement efficace pour P(CO_2) < 8 bar [KAN09]
Mise en œuvre	Les amines sont particulièrement toxiques et corrosives [DES04]
Maturité	Procédé développé et connu, très utilisé en captage post-combustion
Perspectives	Probablement voué à péricliter en raison de l'excessive consommation énergétique [BOU09]

Elle se différencie de l'absorption physique par la présence d'amines (MEA, MDEA, AMP...) au sein du solvant, qui, réagissant avec le CO_2, en font baisser la pression partielle, facilitant ainsi l'absorption.

Défauts particuliers : les pertes en solvant dans le gaz capté rendent cette méthode impropre à une production de grade alimentaire, à moins d'ajouter en sortie de coûteux dispositifs de lavage.

Adsorption

Consommation énergétique	4 MJ/kg(CO_2) avec le procédé PSA (Pressure Swing Adsorption), essentiellement pour la repressurisation de l'adsorbant [BRU10]
Coûts autres	Adsorbant généralement peu coûteux à renouveler périodiquement. Le fonctionnement non continu du procédé implique l'installation d'autant de réacteurs que d'étapes (quatre ou cinq)
Pureté	75 à 90%
CCR	80 à 95 %
Influence de P(CO_2)	Nécessite au moins 10 % de CO_2
Mise en œuvre	Adsorbant simple à manipuler
Maturité	Technologie déjà maîtrisée pour le captage du H_2
Perspectives	Recherches en cours sur de nouveaux adsorbants

Le gaz à traiter, sous haute pression, passe au contact d'un solide, sur lequel certains constituants gazeux se fixent. L'adsorbant riche en CO_2 est ensuite régénéré en diminuant la pression (le gaz qui s'en échappe étant récupéré) avant de retourner à la première étape (voir description plus détaillée partie 2.5.). Différents adsorbants sont couramment utilisés : charbons actifs, zéolites, alumine, etc. Ceux-ci adsorbent préférentiellement les gaz comme suit [SCH13] :

H_2O

CH_4, CO

CO_2

H_2S, C_4H_{10}

H_2

Capacité d'adsorption

Défauts particuliers : l'adsorption étant exothermique, les gaz en entrée du procédé doivent être à moins de 70°C afin de ne pas endommager l'adsorbant ; toute trace d'eau liquide doit également être préalablement ôtée

3.2.2. Méthodes aux développements récents

Cryogénie

Consommation énergétique	6 à 10 MJ/kg(CO_2) pour refroidir à -56°C sous 20 bar.
Coûts autres	Installations cryogéniques et élimination de l'eau coûteuses.
Pureté	99,99 %
CCR	99,99 %
Influence de P(CO_2)	Des proportions faibles de CO_2 sont tolérées, jusqu'à 5%.
Mise en œuvre	Adaptation lente à une variation de débit ou de composition du gaz entrant, et risque de blocage à cause du gel s'il y a de l'eau dans le gaz traité.
Maturité	L'application industrielle de cette technologie n'en est qu'à ses débuts.
Perspectives	Cette voie semble très prometteuse, quoiqu'il faille prendre en compte qu'une installation construite aujourd'hui ne pourra pas par la suite ou être agrandie, ou évoluer avec les développements techniques futurs.

Le gaz à traiter est comprimé et refroidi jusqu'à ce que le CO_2 qu'il contient se liquéfie ; il est alors aisément isolé, ayant, parmi les constituants du gaz rendu anhydre, la plus haute température d'ébullition [ARP13].

Défauts particuliers : sa forte consommation énergétique rend le procédé inadapté à de petites installations (moins de 50 000 Nm^3/h) [KAN07].

Membranes

Consommation énergétique	0,6 MJ/kgCO_2 pour une membrane polyimide, seul un pompage étant requis [LUI12].
Coûts autres	Les membranes sont peu onéreuses et ne doivent être remplacées généralement que tous les 7 ans.
Pureté	De 80 à 95% (voire plus, mais avec alors une faible perméabilité des membranes inadaptée aux débits importants, ou en installant plusieurs membranes successives [TAR07]).
CCR	60 à 80 %
Influence de P(CO_2)	Nécessite au moins 15 % de CO_2.
Mise en œuvre	Absence de parties mobiles, ainsi que de solvant toxique ou pouvant fuir [KOH97].
Maturité	Si bien des membranes existent déjà, les plus performantes, tout à la fois sélectives et perméables, sont encore à l'état de recherche.
Perspectives	Développement de nouvelles membranes : possible rôle majeur dans l'avenir [AME07]. Il est donc très intéressant de chercher à acquérir une expertise d'autant plus qu'agrandir ou remplacer les membranes ne pose pas de difficultés.

Le gaz à traiter circule sous pression le long d'une membrane derrière laquelle la pression est faible, les constituants à même de le faire la traversent, la difficulté étant de trouver le matériau laissant passer le CO_2 tout en retenant le reste (par exemple le polymère, zéolite, céramique, avec solvant, etc) [OSM10].

Défauts particuliers : les membranes actuelles supportent mal un gaz d'entrée à plus de 100°C [IEA04], les impuretés telles que les sulfures sont peu tolérées, et des économies d'échelle ne peuvent pas être réalisées lors du traitement de gros débits.

3.2.3. Méthodes en cours de développement

Le Sorption Enhanced Water Gas Shift [VAS09] [WRI09], les réacteurs membranaires [DAM06] [BAR08], le bouclage chimique [FIG08], ou encore les hydrates [OSM10], autres procédés de captage du CO_2 potentiellement intéressants, ont été étudiés. Ils ont toutefois été écartés du choix final, en raison de leur trop faible maturité, bien inférieure, à l'échelle industrielle, à celle des membranes ou de la cryogénie.

3.2.4. Choix de la méthode adaptée à notre situation

Des notes ont été attribuées pour comparer les procédés entre eux sur chaque critère, avec une certaine pondération (voir en annexe). Les deux procédés dont l'évaluation finale s'est trouvée être la meilleure sont l'adsorption et l'utilisation de membranes. Notre proposition est de combiner les deux. En effet, l'installation de membranes permet de réaliser de substantielles économies dès lors qu'elles remplacent n'importe quelle autre méthode, mais les débits traités doivent être faibles, et la fraction de CO_2 en entrée importante, pour obtenir une pureté satisfaisante, le gaz devant de plus être préalablement refroidi. En revanche, l'adsorption peut traiter de gros débits, mais ne répond pas à nos exigences de pureté et s'avère plus coûteux que les membranes.

Il s'agirait alors de concentrer le gaz en CO_2 par un PSA (la plus classique des techniques d'adsorption, bien connue d'Air Liquide), puis de terminer la purification par des membranes, ce qui permet de pallier les défauts de chaque méthode. En outre, un autre PSA est utilisé dans notre usine : en installer un second plutôt qu'une technologie entièrement différente permet de simplifier la maintenance, tout comme l'approvisionnement en produits captant le CO_2. On réalise ainsi des économies d'échelle. Enfin, le fait que notre dispositif exige un gaz duquel l'eau a été éliminée ne constitue pas une contrainte supplémentaire : le transport du CO_2 produit jusqu'à nos clients nécessite en effet un contenu en eau inférieur à 20 ppm pour éviter des problèmes de corrosion [KAN07].

3.2.5. Le PSA

Au sortir du premier PSA extrayant l'hydrogène, le gaz est à pression atmosphérique. Il doit donc être recomprimé à 20 bar pour intégrer le second PSA, lequel est identique au premier (le choix de l'adsorbant, en particulier, se fondant sur les mêmes critères que pour l'extraction du dihydrogène), quoique constitué de 5 bouteilles, le débit à traiter étant moindre.

L'accès à une simulation du procédé PSA ne nous ayant pas été permis, il est difficile d'évaluer précisément les caractéristiques du gaz libéré par la régénération de l'adsorbant – celui que l'on récupère, car enrichi en CO2. Nous pouvons cependant raisonnablement considérer (détail des calculs en annexe) que sa composition est la suivante : 90 % de CO2, 7 % d'H2O, 2 % d'H2 et 1% de CH4, CO et N2, à 1 bar, avec un débit de 13 000 Nm^3/h.

3.2.6. Les membranes

Le dimensionnement de la partie membranaire du processus de captage du CO_2 se fonde sur la modélisation du fonctionnement d'une membrane, réalisée par nos soins et consultable en annexe. Nos résultats sont les suivants : l'association en série de 2 membranes en poly (RTIL) permet de capter 85 % du CO_2 émis par notre usine et de le purifier à 99,99 %, le tout en occupant un espace restreint. Il convient de placer, avant chaque membrane, une pompe comprimant le gaz à 10 bar, afin d'augmenter la force motrice de la perméation. Le choix d'une compression préalable plutôt qu'une aspiration postérieure tient aux faits que le gaz non perméant est ensuite utilisé sous pression pour alimenter le brûleur du SMR, que le débit de gaz traité augmente avec la différence de pression de part et d'autre de

la membrane, et que le gaz capté devra de toute manière être recomprimé en vue de son conditionnement.

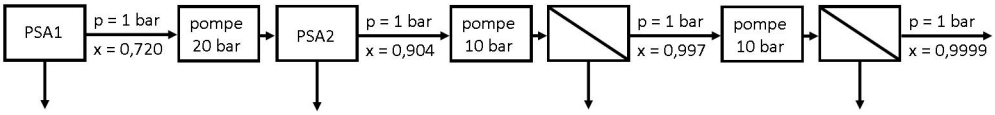


Figure 3.4. *Schéma bilan du captage du CO_2*. x la fraction molaire de CO_2.

Pur à 99,9 %, le CO_2 est prêt à être distribué, à l'issue d'une compression à 115 bar.

4. Optimisation énergétique

Nous avons vu que le processus de production de dihydrogène nécessite de hautes températures et met ainsi en jeu de forts échanges thermiques. Dès lors, la gestion des flux énergétiques se doit d'être réfléchie afin d'éviter un gaspillage d'énergie. Le but de cette partie sera donc d'appliquer la méthode dite « du pincement » pour parvenir à notre objectif. Nous n'avons pas vocation à détailler cette méthode, nous allons juste en donner une idée générale avant de l'appliquer à notre exemple.

4.1. La méthode du pincement

4.1.1. Un exemple simple

L'exemple qui suit va nous montrer comment l'on peut espérer récupérer de l'énergie dans notre processus.

On rappelle que la réaction dans le SMR nécessite une température de 937°C. Cette température est atteinte grâce à des brûleurs qui relâchent des fumées dues à la combustion. Les deux flux auxquels nous allons nous intéresser sont les fumées en sortie de brûleur et le gaz naturel en entrée du processus. Comme on le voit sur la figure 4.1, le gaz naturel a besoin d'être chauffé. Il constitue donc ce que nous appellerons par la suite un « flux froid » car il nécessite un apport d'énergie. Au contraire, les fumées en sortie des brûleurs ont vocation à être rejetées dans l'atmosphère, elles constituent un des déchets du processus. Elles constituent donc un « flux chaud » car elles peuvent céder de l'énergie. Le surplus d'énergie dans les fumées sera utilisé pour chauffer le flux d'entrée.

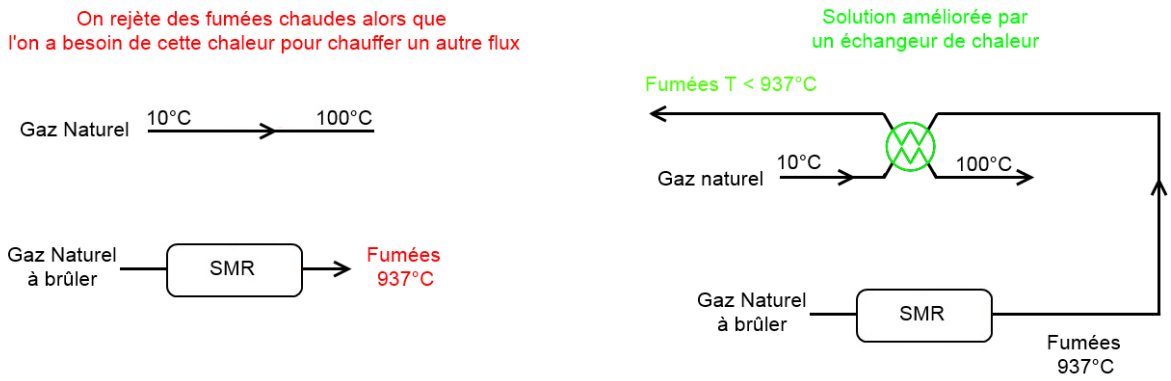


Figure 4.1 : *Intérêt d'un échangeur de chaleur.*

Dans la figure 4.1, on ajoute un échangeur de chaleur entre les deux flux ce qui va nous permettre d'utiliser au mieux l'énergie disponible. On retiendra donc qu'un échangeur de chaleur bien placé permet de récupérer de l'énergie.

4.1.2. Idées de base

La méthode dite « du pincement » s'appuie sur trois idées directrices. La première d'entre elles a été illustrée par l'exemple : permettre un échange de chaleur entre les flux chauds et les flux froids. La seconde idée vient du fait qu'il s'agit d'une méthode globale dans le sens où elle prend en compte tous les flux du processus. Enfin, jamais le processus que l'on considère ne sera modifié par la méthode [FAV94], on ne considère en effet que les flux de chaleur. On ne juge pas les différentes étapes du processus.

Pour reprendre l'exemple précédent, la méthode du pincement ne préconisera jamais de faire la réaction dans le SMR à 900°C au lieu de 937°C sous prétexte qu'ainsi on économise une énergie de chauffage. Au contraire, cette température de 937°C est une donnée du problème. Le processus reste donc inchangé, il y aura juste une intégration d'échangeurs de chaleur.

4.1.3. Résultats apportés

La méthode du pincement permet d'obtenir des données qui sont très importantes et directement valorisables dans le cadre d'une application industrielle.

Premièrement, elle permet de connaître précisément les besoins d'apport de chaleur et de refroidissement du processus. Elle donne également l'énergie minimale qu'il faudra apporter au système pour que celui-ci fonctionne. Ces trois données permettent directement de voir s'il y a un gros potentiel d'économie d'énergie sur une installation existante.

La méthode que nous utilisons permet également de déterminer une température T_P appelée température de pincement. Cette température permet de séparer le système thermodynamique que l'on étudie en deux sous-systèmes indépendants. La zone au-delà de la température de pincement est une zone qui est en déficit d'énergie thermique. Au contraire, la zone sous la température de pincement est en excès de chaleur.

L'application immédiate de ce résultat est que tout échange de chaleur au travers du pincement est inutile et même contre-productif. C'est cette température très importante qui donne son nom à la méthode.

Enfin comme nous l'avons dit, la finalité de la méthode est de proposer un réseau d'échangeurs de chaleur pour économiser toute l'énergie possible.

4.2. Application

Dans cette partie nous allons appliquer la méthode du pincement [FAV94]. Nous allons donner les résultats obtenus sans chercher à détailler les calculs. L'ensemble des justifications et des calculs est donné dans les annexes A1, A2, A3, A4 et A5.

4.2.1. Hypothèses du procédé

Nous allons utiliser la simulation Aspen, présentée dans la partie précédente, pour établir un schéma sur lequel nous travaillerons. Comme cela a été dit, nous chercherons à limiter au maximum les écarts entre le processus et le modèle. Certains écarts existent malgré tout et nous allons les détailler et les justifier.

La figure 4.2 donne le schéma sur lequel nous travaillerons :

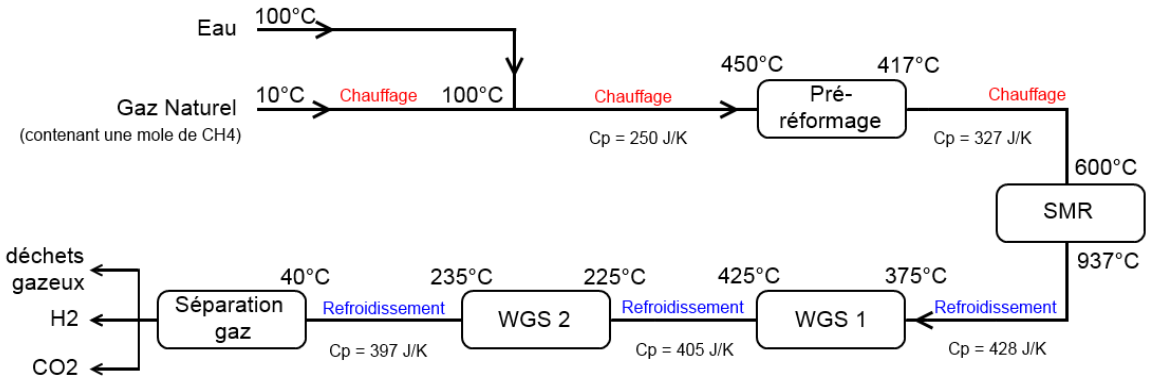


Figure 4.2 : *Schéma du procédé.*

En entrée, nous considérons que le gaz naturel arrive par un pipeline sous terrain et qu'il est donc à la température du sol soit 10°C. Nous considérons que l'eau arrive sous forme gazeuse à 100°C. Cette hypothèse est arbitraire et ne correspond pas à la simulation d'Aspen. Nous verrons à la fin de la partie que cette hypothèse n'est pas critique. Comme dans Aspen, nous mélangeons l'eau et le gaz naturel pour les porter ensuite à la température de 450°C.

Dans notre modèle, nous considérons que le pré-reformage, et les deux réactions de Shift se font dans des réacteurs adiabatiques alors que la simulation d'Aspen considère les réactions isothermes. Ainsi nos températures de sorties de ces trois étapes sont différentes de celles d'Aspen, selon que les réactions soient exothermiques ou endothermiques. L'obtention des valeurs numériques des températures de sortie se fait dans l'annexe A3).

Enfin la partie séparation des gaz ne mettant pas en œuvre des changements de températures, elle ne prend que peu de place sur notre schéma.

4.2.2. Détermination des flux

4.2.2.1. Flux principal

La méthode du pincement repose sur une étude approfondie des flux intervenant dans le processus ainsi que de l'énergie thermique qu'ils transportent. Dès lors il est tout aussi indispensable de connaître la température des fluides que leur composition.

Pour mener l'étude, nous avons considéré en entrée du processus du gaz naturel qui contient une mole de CH4, notre réactif principal. Les résultats d'Aspen nous fournissent la composition des gaz à toutes les étapes du processus. Nous pouvons ensuite en déduire les capacités calorifiques à pression constante (les C_P) des fluides que nous étudions [GUR]. Le détail des calculs est dans l'annexe A2.

4.2.2.2. Flux brûleur

Le schéma précédent est encore incomplet. En effet, le flux de sortie « déchets gazeux » est encore fortement concentré en CH_4 et en CO, deux gaz à fort pouvoir calorifique. Il semble donc logique d'utiliser ces gaz dans le brûleur. Cependant, l'énergie qu'ils dégagent n'est pas suffisante pour couvrir les besoins énergétiques des brûleurs. Il est donc nécessaire de brûler une partie du gaz naturel comme le montre la figure 4.3 :

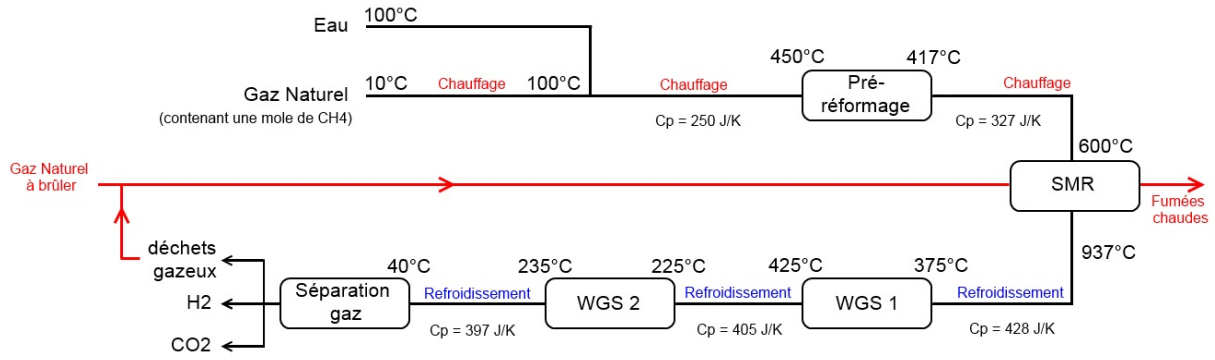


Figure 4.3 : *Schéma final du procédé.*

Par les calculs détaillés dans l'annexe A4, nous trouvons que pour une mole de CH4 qui est introduite dans le flux principal, 0,16 mol en ressort par les gaz déchets et il est nécessaire de brûler, en plus 0,48 mol de gaz naturel.

4.2.3. Schéma final

Le système que nous étudions contient un four qui produit beaucoup de chaleur. Nous nous attendons à devoir évacuer un surplus d'énergie calorifique.

Cette impression est confirmée par le résultat que nous obtenons. En effet nous trouvons une température de pincement T_P de 937°C qui est aussi la température maximale de notre système. Cela signifie que l'ensemble du système est en excès de chaleur. La détermination de la température de pincement est réalisée dans la partie 3 de l'annexe A5.

La figure 4.4 donne le schéma final de notre étude.

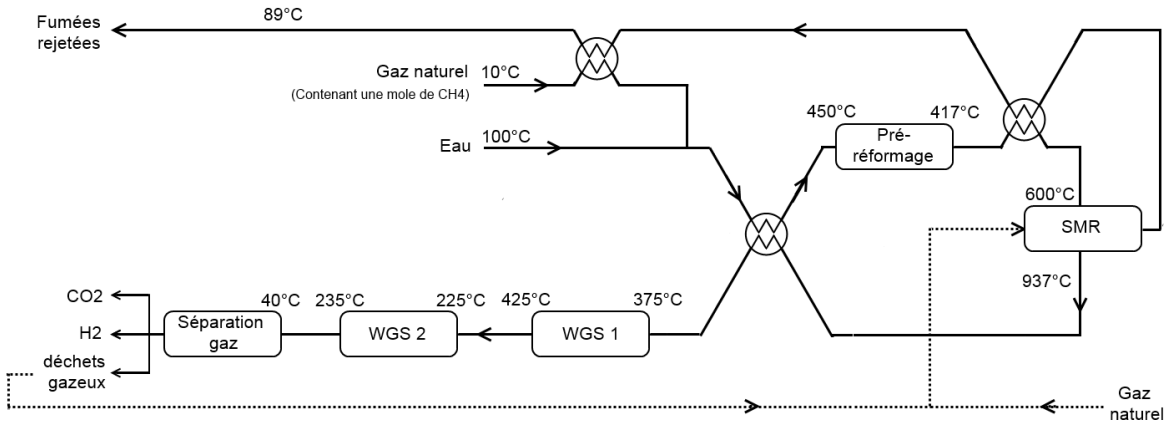


Figure 4.4 : *Schéma final de l'étude.*

Les brûleurs apportent à eux seuls la totalité de l'énergie thermique nécessaire (Figure 4.4). Tous les autres besoins de chauffage sont fournis par des échanges de chaleur avec des fluides chauds.

Le placement des échangeurs de chaleur est l'objet de la partie 4 de l'annexe A5.

4.2.4. Résultats et économies journalières

Si l'on se place dans le cadre de notre étude à savoir produire 50 000 Nm^3 par jour de dihydrogène, il sera nécessaire de brûler 102 t de gaz naturel par jour.

Cependant la méthode du pincement nous fait économiser 47 t de gaz naturel par jour. Cette comparaison est un peu fictive dans le sens où elle compare notre schéma théorique optimal avec une usine qui ne ferait aucun effort d'intégration énergétique. Cependant cela montre l'utilité d'une

approche par la méthode du pincement car les économies réalisées sont considérables, cela représente une économie d'environ 30 000€ par jour.

Enfin, on remarque que l'ensemble des besoins de refroidissement n'est pas comblé. Il est nécessaire de réaliser un refroidissement à l'eau. Cependant, ce refroidissement n'est pas forcément une contrainte, une partie de la chaleur est encore valorisable en vaporisant de l'eau par exemple. Ainsi est-il possible de vaporiser 2180 tonnes d'eau d'après la partie 5 de l'annexe A5. Ce résultat justifie l'hypothèse que nous avions faite au début, à savoir que l'on fixait arbitrairement la température d'entrée de l'eau. Si celle-ci est en réalité plus faible, il reste de l'énergie pour la chauffer.

5. Viabilité du projet

5.1. Bilan carbone

5.1.1. Principe

Ce bilan a pour but de calculer l'ensemble des émissions en CO_2 dues à l'activité industrielle considérée dans ce rapport. On réalise ce bilan en trois temps :

1. Liste exhaustive des différents postes d'émissions
2. Calcul des émissions en CO_2 pour chacun de ces postes
3. Somme et bilan

Ce bilan a pour objectif de se rendre compte des émissions en CO_2 selon les postes, et ce dans un objectif de réduction de ces émissions. Dans un contexte de réchauffement climatique et de possible future taxation des émissions de CO_2, ce bilan se révèle particulièrement intéressant. La réduction des émissions en CO_2 est également aujourd'hui un argument marketing et améliore l'image de l'entreprise.

Bilan Carbone est une marque déposée par l'A.D.E.M.E. Cette société vend à ses clients un tableur ; il reste alors au client la charge de rentrer les données pour obtenir le bilan final. Cette société propose également des formations à la collecte d'informations pour la réalisation de ces bilans. Nous réaliserons un bilan « intuitif » : il s'agit simplement de faire une liste exhaustive de chaque poste et de sommer à la fin, sans aide d'un tableur déjà réalisé.

Il existe beaucoup de gaz à effet de serre. Aussi, pour prendre en compte leur impact global, on considère une unité standardisée : la « tonne équivalent CO_2 ». On se ramène ainsi au CO_2 pour chaque gaz à effet de serre. Pour ce faire, on mesure la capacité de chaque gaz à capter les rayonnements infrarouges. Puis on repère cette faculté d'absorption sur une échelle graduée, en prenant comme référence 1 pour le dioxyde de carbone. On parle de « pouvoir de réchauffement global ». Quelques valeurs de référence sont données en annexe.

5.1.2. Réalisation concrète

5.1.2.1. Postes d'émission

Il existe trois types d'émissions : internes, intermédiaires, globales. Ces trois points sont résumés dans la figure 5.1.

5.1.2.2. Les différentes émissions

Pour réaliser ces calculs, nous avons utilisé des données publiques issues de rapports gouvernementaux et de documents publiés par des entreprises. Nous avons donc réalisé ce bilan sur des moyennes nationales, ce qui constitue une bonne

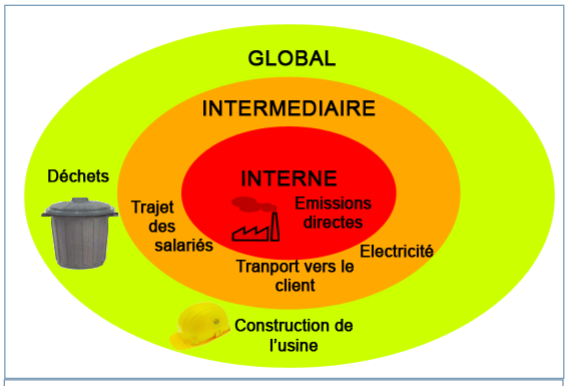


Figure 5.1. *Types d'émission de CO_2.*

approximation.

On constate que le SMR est la première source d'émissions en dioxyde de carbone (Tableau 5.1).

5.1.2.3. Réduction des émissions

Selon la simulation Aspen, si le dioxyde de carbone en sortie du sécheur n'était pas réexploité, on émettrait 27 t de dioxyde de carbone par heure. Au total, les émissions s'élèveraient à 648 t par jour, et ce sans compter les autres gaz à effet de serre comme le méthane. On constate donc que le mécanisme permettant de retraiter le gaz en sortie est efficace et limite fortement l'émission de gaz à effets de serre.

Tableau 5.1. *Postes d'émission du procédé.*

Poste d'émission	Emissions en tonne eq CO_2 par jour
Emissions internes	
Combustion pour chauffer le S.M.R.	230
Emissions intermédiaires	
Trajet des salariés	0.091
Consommation d'électricité	21.7

5.2. Implantation

Le marché visé est celui du dihydrogène en France. Il faut donc déterminer la zone géographique française qui minimiserait les dépenses économiques (et énergétiques) liées au transport de matières premières et finies.

5.2.1. Nécessité d'une source d'eau douce à proximité.

Comme nous l'avons vu auparavant, l'unité de production nécessite de très forts tonnages d'eau : un débit d'entrée d'environ 33 m³/s d'après la simulation Aspen. Il est important d'avoir à proximité une source d'eau douce qui pourra amener l'eau nécessaire pendant toute l'année. C'est pourquoi il convient de comparer les débits des principaux fleuves en France pour savoir s'ils peuvent être compatibles avec l'installation d'une unité de production de dihydrogène (Tableau 5.1). Les fleuves d'un débit inférieur à 400 m^3/s en moyenne ne sont pas adaptés pour notre usine en raison de leur faible valeur de débit minimal annuel.

Tableau 5.1. : *Principaux fleuves français avec leur longueur, débit minimal et débit moyen.* [WIK]

Nom	Longueur (km)	Débit minimal annuel (m³/s) (moyenne sur 1993-2008)	Débit moyen (m³/s)
Loire	1012	242	931
Seine	776	253	563
Rhône	812	242	1710
Garonne	645	190	650
Meuse	950	50	400
Dordogne	483	80	380
Charente	381	80	120
Adour	309	104	350

5.2.2. Utilisation actuelle du dihydrogène

Le dihydrogène est abondamment utilisé dans la raffinerie pour désulfurer le pétrole brut et pour le vapocraquage. De ce fait, il serait économiquement intéressant de se placer près d'une raffinerie (Figure 5.2). Même si plusieurs raffineries en France ont fermé durant ces trois dernières années, il reste neuf raffineries. Le dihydrogène produit dans notre future unité pourra être vendu à l'industrie pétrolière pendant encore plusieurs années.

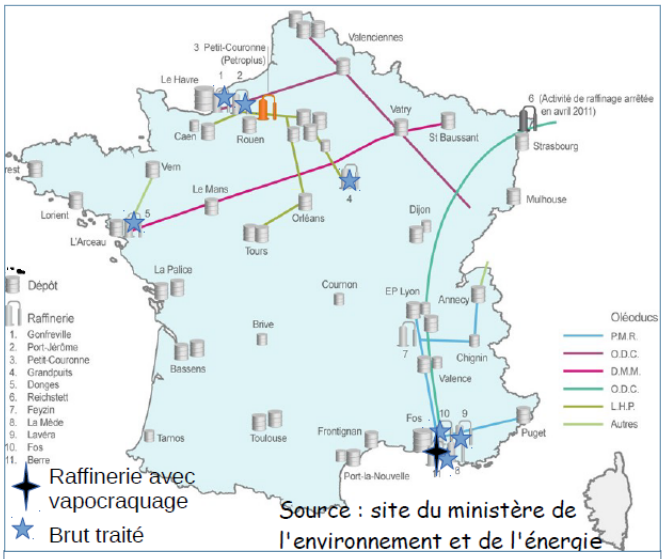


Figure 5.2. : *Localisation des raffineries qui utilisent du pétrole brut et/ou le vapocraquage.* [MIN]

Il faut de plus tenir compte du besoin actuel local en dihydrogène, et donc éviter de construire notre usine près d'une autre unité de production. Il existe également un réseau de pipelines de dihydrogène en Europe du Nord et des unités de production à Port-Jérôme et à Fos-sur-Mer. Il semblerait judicieux de s'implanter dans une autre région de France non desservie par ce réseau. En ce qui concerne les perspectives, vu l'avenir du marché de l'hydrogène en France, il convient d'implanter de nombreuses usines disséminées sur tout le territoire.

5.2.3. Accès à la matière première

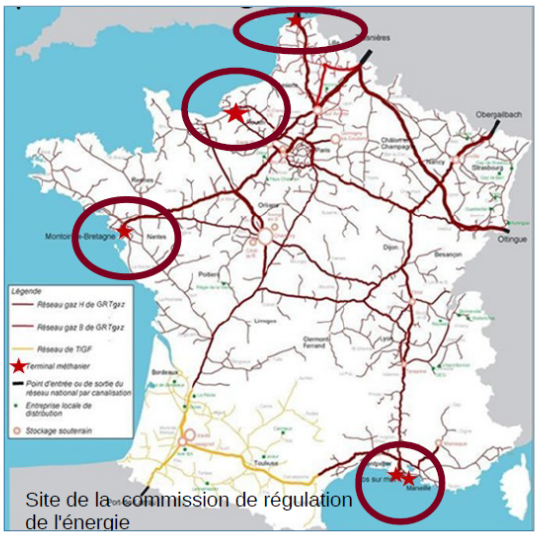


Figure 5.3. : *Terminaux méthaniers en France et réseau de gaz.* Les zones stratégiques liées à la matière première sont marquées en rouge. [CRE]

Figure 5.4. : *Usines Coca-Cola™ et Orangina™ utilisant du CO_2 de grade alimentaire et les usines produisant du dihydrogène.* [ViaMichelin]

Se placer près d'une réserve de gaz naturel, comme un terminal méthanier, serait un avantage économique non négligeable, même s'il existe un réseau national de gaz naturel (Figure 5.3).

5.2.4. Valorisation du dioxyde de carbone formé

Comme nous l'avons vu auparavant, il peut devenir intéressant de valoriser le dioxyde de carbone formé en le revendant soit aux entreprises agro-alimentaires nécessitant du CO_2 de grade alimentaire, soit aux fabricants d'engrais qui en ont besoin pour fabriquer l'urée. Il existe de nombreuses usines

d'engrais partout en France mais seulement quelques usines Coca-Cola® et Orangina® susceptibles d'acheter à Air Liquide le CO_2 formé (Figure 5.4).

5.2.5. Sélection des zones stratégiques

Après l'étude de ces critères, on peut distinguer différentes zones stratégiques :

Tableau 5.2. : *Récapitulatif des zones stratégiques.*

Lieux	Points positifs	Points négatifs
Fos-sur-Mer	Raffineries de brut, terminaux méthaniers, Rhône, usine Coca-ColaTM et OranginaTM	Quatre unités de production de H2
Dunkerque	Raffinerie, terminal méthanier, usine Coca-ColaTM	Pas de Fleuve, et région connectée au réseau de pipelines.
Paris/ Toulouse	Fleuve, plusieurs usines pour valoriser le CO_2	Ni raffineries ni terminaux méthaniers à proximité immédiate
Saint-Nazaire	Raffinerie de brut, terminal méthanier, Loire	Usine Breizh-Cola® qui valoriserait le CO_2 formé
Le Havre	Raffinerie de brut, terminal méthanier, Seine	Une unité de production de H_2

5.2.6. Critères et choix de la zone stratégique

Nous tenons également compte du prix du m² dans les zones géographiques. Pour ce faire, nous considérons, dans un rayon de 30 km autour du site stratégique (terminal méthanier ou raffinerie), le prix moyen des terrains constructibles [TER].

Nous mettons alors tous les résultats dans un tableur, en mettant une note sur vingt pour chaque critère après l'avoir étudié localement et en attribuant à chaque critère un coefficient selon son importance. Chaque localisation obtient une moyenne pondérée sur 20, la ville ayant la meilleure moyenne est celle dans laquelle l'usine devra être construite. Les notes ont été mises après collecte des données sur internet pour chaque situation et comparaison entre les différents lieux. Il convient de comparer les coefficients relativement et non de façon absolue. Le coefficient le plus important est évidemment celui concernant la vente (besoin et utilisation) de dihydrogène, sa très grande valeur montre que ce critère primordial doit être une condition sine qua non pour le choix du lieu d'implantation de l'usine. L'accès à l'eau douce est le second critère essentiel et son absence est également quasi « éliminatoire ».

Tableau 5.3 : *Récapitulatif des différents critères avec leurs coefficients et notes pour chaque lieu.* [WIK] [TER]

	Fos sur Mer	Le Havre	Paris	Dunkerque	Saint Nazaire	Toulouse	Coefficient
Usines de valorisation de CO_2	20	13	20	15	13	15	6
Gaz naturel (accès)	20	20	5	20	20	5	8
Fleuve, eau douce	18	18	18	0	18	18	10
Utilisation, perspectives et besoin en H_2	10	8	10	9	18	6	20
Prix des terrains constructibles	12,7	18,6	8,6	19,1	18,1	18,25	4
Bonus : Coût énergétique transport employé	17	12	18	12	10	15	1
Moyenne	15,2	13,8	12,3	10,8	17,9	10,8	Total 48

5.2.7. Perspectives du choix de Saint-Nazaire

Il existe une usine Breizh ColaTM à un peu moins de 100 km qui valoriserait le dioxyde de carbone formé ainsi que plusieurs usines d'engrais. Même si l'usine de Montoir de Bretagne n'achète pas pour l'instant du dioxyde de carbone, une autre usine proche en achète. De plus, il n'est pas à exclure de pouvoir vendre du dioxyde de carbone aux autres usines d'engrais si le prix de vente de la tonne de CO2 est attractif (Figure 5.5).

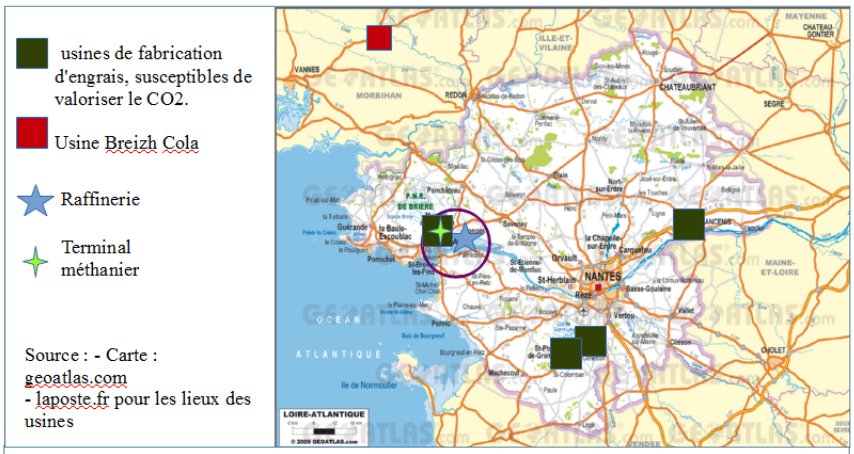


Figure 5.5 : Caractéristiques et perspectives locales pour l'implantation à Saint-Nazaire. L'usine se situerait dans le cercle mauve.

Dans la perspective du développement des voitures à hydrogène, notre unité de production pourrait alimenter, en partie, la demande en hydrogène du grand Ouest, à l'image de la raffinerie de Donges qui couvre en hydrocarbure les besoins de ces régions.

Avec une production de 50 000 Nm^3/h, soit près de 38 000 t/an, et en supposant une implantation à proximité directe d'une raffinerie, on assure un rachat quasi immédiat de la totalité de notre production par cette dernière. Cette usine produit beaucoup de dihydrogène en interne, mais nécessite tout de même un apport très pur que seule une unité de production dédiée peut fournir. La proximité géographique de la production et de la consommation autorise un prix de vente relativement bas, car elle ne nécessite pas de transport du gaz. On n'a donc a priori pas besoin de créer un réseau de pipelines de grande envergure (quelques centaines de mètres maximum), ni de réseau de stockage, sous réserve d'accord avec la raffinerie qui s'engagerait à acheter notre production en continu.

5.3. Bilan économique

L'usine de production de H_2 avec revalorisation du CO_2 produit s'implante dans la zone industrielle de Saint Nazaire, à proximité du terminal méthanier du port de Saint Nazaire et de la raffinerie de Donges. Cette dernière raffine 11,3 Mt de brut/an, ce qui en fait l'une des trois plus grandes raffineries françaises.

Nous retenons un volume de production de 50 000 Nm^3/h pour éviter de noyer le marché du dihydrogène de l'Ouest Français. Cette production correspond à une production effective de H_2 d'environ 34 000 t/an dans les conditions normales de production, sans incidents, en supposant un arrêt de 15 jours par an pour entretien. La totalité de cette production est acheminée par pipelines jusqu'à la raffinerie, à proximité de l'usine.

En supposant que le gaz naturel acheté contient 85% molaire de CH_4, et que 96% de ce CH_4 est effectivement consommé, le besoin en gaz naturel est d'environ 20 tonnes par heure de production. Ce gaz est acheminé directement du terminal méthanier situé à proximité. En partant du constat qu'en moyenne, la production d'une tonne de H_2 produit 10 tonnes de CO_2, l'usine produit environ 380 000 tonnes de CO_2 par an.

110 000 t/an sont vendues au grade alimentaire (pureté de 99,99%) aux usines de production d'urée et à l'usine Breizh Cola™ situées à proximité. Dans ces conditions, 30% de la production de CO_2 est revalorisée. 2000 t/an sont vendues au grade industriel (99,5 %), 1000 t/an sont stockées dans des micro-puits aquifères situés aux alentours de l'usine. Ce procédé permet un stockage durable du CO_2,

qui ne participe pas ainsi à l'effet de serre, et ce à moindre coût. Le reste est rejeté dans l'atmosphère. Chaque tonne rejetée est taxée, à hauteur de 6€/t actuellement, valeur estimée à 50€/t au maximum d'ici 2050.

Les études chimiques et thermodynamiques nous donnent un besoin en eau distillée de 23 t/h de production, et une production de vapeur d'eau à 225°C globale de 11t/h de production. L'eau est achetée à la raffinerie, qui possède une unité de production pour sa consommation interne, et la vapeur est revendue à cette même raffinerie, qui peut profiter de son pouvoir calorifique.

L'électricité nécessaire au procédé et au fonctionnement de l'ensemble des installations du site représente environ 10% de l'énergie totale, soit environ 41 000 000 Kwh/an, prélevés sur le réseau EDF auquel l'usine est connectée.

En pondérant ces valeurs par les prix de vente moyens actuellement en vigueur, la balance annuelle des OPEX est de 59 M€.

La taille du terrain nécessaire à l'implantation de notre usine est de l'ordre de 15 000 m^2 (100m x 150m), et le prix du m^2 dans la zone industrielle de Saint Nazaire est de 177€.

Les équipements industriels représentent un investissement d'environ 70 M€, et leur installation environ 5M€. L'investissement initial est donc de 81 M€. Pour un amortissement sur 10 ans de cet investissement, les dépenses annuelles sont donc de 8,1 M€.

Le fonctionnement de l'usine nécessite l'emploi de 20 salariés à temps plein sur site, dont le salaire moyen (cadres et opérateurs) est de 100 000 €/an.

La maintenance représente un manque à gagner de 10 M€ par an, auquel s'ajoutent des frais d'assurances d'environ 7,5 M€/an (9-10% de l'investissement initial en moyenne), et 2 M€ de dépenses autres.

Les coûts fixes annuels s'élèvent donc à 21,5 M€.

Dans ces conditions, et une fois la taxe de 33,33% du bénéfice brut déduite, le bénéfice net de notre usine s'élève à 19,5 M€ les 10 premières années, et 25 M€ ensuite.

En supposant maintenant que la taxe carbone s'élève à 50€/t, ce qui correspond au pire des cas pour notre usine, le bénéfice net des 10 premières années s'élève tout de même à 17,3 M€ par an.

Ces résultats sont résumés dans les tableaux en annexe.

Conclusion

Ce rapport reflète l'avancée de notre travail et les conclusions que nous avons pu tirer à la fin des trois semaines de l'enseignement de MIG dont l'objectif était, nous le rappelons, de concevoir d'une unité de production de dihydrogène couplée à un procédé de capture du dioxyde de carbone. Il s'agissait d'envisager les aspects aussi bien économiques que techniques.

Le premier point à avoir retenu notre attention a été l'insertion de notre production dans un marché existant. En tenant compte des fournisseurs de matière première disponibles tout comme des clients potentiels, nous avons ainsi présenté une justification de l'intérêt d'une telle usine pour Air Liquide, mais aussi une proposition d'emplacement pour l'unité. Ce versant du projet a été intimement lié au choix d'un procédé de production industrielle du dihydrogène parmi ceux qui sont actuellement recensés. S'il est impossible d'éviter la production connexe de dioxyde de carbone, nous nous sommes attachés à proposer un procédé pour sa capture ainsi qu'un bilan carbone du site, afin d'évaluer les dépenses liées à la taxe carbone. La phase de purification de ce gaz permet, en outre, une valorisation de ce qui n'est aujourd'hui qu'un sous-produit de ce type d'unité.

Notre étude aurait été incomplète sans l'adjonction de bilans énergétique et économique effectués parallèlement au choix des différents procédés. Le dialogue entre les différents pôles de travail a alors permis de présenter un compromis raisonnable entre dépenses et efficacité.

Toutefois notre projet ne saurait être aussi exhaustif qu'une étude telle qu'elle est réalisée par un bureau en plusieurs mois. C'est pourquoi, si cette esquisse de projet est approuvée par Air Liquide, un examen plus poussé devra être effectué, notamment dans le domaine de la concrétisation de l'unité. Nous nous sommes en effet concentrés sur son fonctionnement théorique dans des conditions idéales, et non pas, par exemple, à sa mise en route ou à sa réaction à des conditions exceptionnelles de fonctionnement. La réalisation d'une étude pour la mise en place de l'instrumentation nécessaire au contrôle et à la surveillance de l'unité ainsi qu'une étude des conditions de sécurité seront à cet égard indispensables. Enfin, la validation du projet devra être suivie du dimensionnement exact des différents composants de l'unité.

Au-delà de l'étude elle-même, le projet a été l'occasion de nombreux apprentissages. Les recherches et travaux effectués nous ont apporté des connaissances techniques pointues, qu'elles se situent sur le plan de l'utilisation de différents logiciels, tel Aspen, de la compréhension de transformations chimiques ou de procédés industriels, ou encore de la construction d'un business plan. Néanmoins, leur apport majeur se situe au niveau de l'efficacité qu'ils nous ont fait acquérir afin de traiter une question aussi vaste en trois semaines. Nous avons dû apprendre à maîtriser rapidement notre sujet, à synthétiser une abondante documentation et à être capables de la mobiliser avec aisance pour débattre entre nous ou face aux ingénieurs que nous rencontrions.

La caractéristique de notre enseignement de MIG était en effet sa proximité avec le monde de l'entreprise, grâce au contact privilégié avec Air Liquide. Nos nombreuses visites ont été autant d'occasions de découvrir non pas le, mais les métiers d'ingénieur, du commercial au chercheur, que les interventions du CEA ont permis de visualiser encore davantage. L'étude que nous réalisions en parallèle constituait la mise en pratique, un premier travail d'ingénieur.

S'il fallait enfin ne retenir qu'une chose de ces trois semaines, ce serait le fait d'avoir travaillé en concertation permanente. L'interaction entre les pôles était la clef de l'avancement. Chacun détenait une part de la réponse, et nous nous sommes ainsi rendus compte de la difficulté de la prise de décision : en groupe, pour tenir compte de tous les aspects du projet matérialisés par les différents groupes de travail ; et individuellement, puisque les conséquences sur le projet devaient être évaluées. La capacité à répartir les tâches au sein d'un pôle comme au niveau du groupe entier, et celle d'estimer notre progression furent également des compétences que nous avons dû développer pour ce projet. Toutes compétences qui nous resserviront car, finalement, ce que nous avons commencé à apprendre est agir en tant qu'ingénieurs.

Remerciements

Nous souhaitons tout d'abord remercier les coordinateurs de ce MIG, Christophe COQUELET et Alain GAUNAND. Leurs conseils tout au long du stage et leurs commentaires sur notre travail nous ont beaucoup apporté et beaucoup appris. Nous remercions également Philippe ARPENTINIER pour son aide et sa disponibilité tout au long de ce stage.

Nous adressons également nos remerciements à l'entreprise Air Liquide qui a accepté de nous faire visiter une partie de ses sites. Les déplacements sur les sites du C.R.C.D. et de Champigny nous ont été d'une grande aide pour comprendre le sujet et faire avancer notre projet. Nous remercions les intervenants travaillant dans cette entreprise, Mathieu LECLERC et Jean-Pierre TRANIER, qui nous ont accompagnés dans nos visites et nous ont présenté quelques travaux d'Air Liquide. Nous remercions également les anciens de l'école des MINES ParisTech travaillant chez Air Liquide pour les discussions

que nous avons pu avoir le midi avec eux ; ces discussions nous ont ouvert l'esprit sur ce qu'est un ingénieur généraliste chez Air Liquide.

Nous souhaitons également remercier le Centre Thermodynamique des Procédés (C.T.P.) pour l'accueil qu'ils nous ont fait. Les ressources bibliographiques disponibles sur place ainsi que la visite des laboratoires ont fortement contribué à l'avancement du projet. En particulier, nous remercions Elise EL AHMAR, Martha HAJIW et Paolo STRINGARI qui ont accepté de donner de leur temps pour nous aider dans notre projet.

Nos remerciements vont également au Commissariat à l'Energie Atomique (C.E.A.) qui nous a accueillis sur son site de Grenoble. Nous remercions tout particulièrement Thibaut CANTAT, Nicolas BARDI ainsi que Pierre BAURENS pour leurs conférences qui nous ont fait comprendre les enjeux derrière la question du dihydrogène et les moyens de développer cette filière.

Nous remercions également les intervenants des différents centres de recherche de l'école des MINES ParisTech : Assaad ZOUGHAIB du Centre Efficacité énergétique des Systèmes, Christian BEAUGER du centre P.E.R.S.E.E. Leurs interventions nous ont fait découvrir le milieu de la recherche et ont fortement complété nos connaissances sur la filière du dihydrogène.

Nous remercions également François DARCHIS, Jacques AMOUROUX et Jean-Pierre DAL PONT pour leurs conférences qui ont aidé à l'élaboration de ce travail.

Enfin, nous remercions l'usine Coca Cola de Grigny qui a accepté notre visite.

ANNEXES

1. BIBLIOGRAPHIE **33**

2. JOURNAL DE BORD **36**

3. COMPLEMENTS **41**

3.1. ANNEXES DE LA PARTIE 1.3 41
3.2. ANNEXES DE LA PARTIE 2.5 41
3.3. ANNEXES DE LA PARTIE 2.6 45
3.4. ANNEXES DE LA PARTIE 3.1 45
3.5. ANNEXES DE LA PARTIE 3.2 47
3.5.1. Complément sur le captage de dioxyde de carbone *47*
3.5.2. Choix du procédé *47*
3.6. ANNEXES DE LA PARTIE 4 49
3.6.1. Composition des gaz au cours du processus *49*
3.6.2. Détermination du pouvoir calorifique des gaz *49*
3.6.3 Température de sortie du pré reformage et des shifts *50*
3.6.4. Flux du brûleur *52*
3.7. ANNEXES DE LA PARTIE 5.3 54

1. Bibliographie

Ci-après, sont énumérées les ressources bibliographiques utilisées dans la réalisation de ce rapport, classées par ordre alphabétique selon l'auteur (celui mentionné en premier si plusieurs). Elles sont appelées par leur numéro dans le corps du rapport.

[AM07] **AMELIO** M., **MORRONE** P., **GALLUCCI** F., **BASILE** A., « Integrated gasification gas combined cycle plant with membrane reactors : technological and economical analysis », *Energy conversion and management 48,* 2680-2693, 2007.

[ARP13] **ARPENTINIER** P.*, AL basic knowledge, HyCO process*, R&D Core Skills Training, 2013.

[BAR08] **BARBA** D., **GIACOBBE** F., **DE CESARIS** A., **FARACE** A., **IAQUANIELLO** G., **Pipino** A., « Membrane reforming in converting natural gas to hydrogen », *International journal of hydrogen energy 33,* 3700-3709, 2008.

[BOU10] **BOUALLOU** C., CO_2 capture processes in power plants, St. Cerc. St. CICBIA 11, 183-212, 2010.

[BYR10] **BYRON SMITH** R.J., **MURUGANANDAM** L., **MURTHY SHEKHAR** S., « A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics », *International Journal of Chemical Reactor Engineering membrane science*, 359, 115-125, 2010.

[CAL06] **CALLAGHAN** C., *Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction,* 2006.

[CAN13] **CANTAT** T., *Chemical Recyling of CO_2 : Scientific Challenges and Opportunities,* CEA, 2013.

[DAM06] **DAMEN** K.**, VAN TROOST** M., **FAAIJ** A., **TURKENBURG** W., « A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO_2 capture and storage », part A, *Progress in energy and combustion science 32*, 215-246, 2006.

[DES04] **DESCAMPS** C., *Étude de la capture du CO_2 par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné*, rapport de thèse, 2004.

[DES08] **DESCAMPS** C., **BOUALLOU** C.**, KANNICHE** M., « Efficiency of an integrated gasification combined cycle power plant including CO_2 removal », *Energy 33,* 874-881, 2008.

[DES091] **DE SOUZA** G., « Purification des gaz par le procédé PSA — Fondamentaux et cycles en pression », *Techniques de l'Ingénieur* [J3606], 2009.

[DES092] **DE SOUZA** G., « Purification des gaz par le procédé PSA — Dimensionnement et perspectives », *Techniques de l'Ingénieur* [J3607], 2009.

[DOM] **DOMENECH** S., « Le marché du Polycarbonate », *Plasturgie Infos.*

[DUM08] **DUMERGUES** L., *Valorisation du CO_2, Guide sur l'ECO INNOVATION*, projet GESTINN, APESA, 2008.

[FAV12] **FAVRAT** D., **STAINE** F., *Intégration énergétique de procédés industriels par la méthode du pincement*, Ravel INDUSTRIE, 1994.

[FAL12] **FALLEIROS** D., **ADEMAR** F., **KAMINSKI LENZI** M., **MATAR NDIAYE** P., « A Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor : An Industrial Case », 2012.

[FIG08] **FIGUEROA** J. D., **FOUT** T., **PLASYNSKI** S., **MCILVRIED** H.**, SRIVASTAVA** R. D., « Advances in CO_2 capture technology – the U.S. Department of energy's carbon sequestration program », *International journal of greenhouse gas control 2,* 9-20, 2008.

[GIR12] **GIROUDIÈRE** F. et **LE GALL** A., « Production de gaz de synthèse par vaporeformage », *Techniques de l'Ingénieur* [J5480], 2012.

[GUR] **GURVICH** L. V., **IORISH** V. S.,**YUNGMAN** V. S., **DOROFEEVA** O. V., *Thermodynamic properties as a function of temperature*

[KAN07] **KANNICHE** M., **BOUALLOU** C., *CO_2 capture study in advanced integrated gasification combined cycle, Applied thermal engineering* 27 2693-2702, 2007.

[KAN09] **KANNICHE** M., **GROS-BONNIVARD** R., **JAUD** P., **VALLE-MAROS** J., « Comparative study of CO_2 capture in the french context », *Energy Procedia* 14103-4110, 2009.

[LI12] **LI** P., « Poly(RTIL)-RTIL composite membrane for CO_2 separation from the flue gas », *North American Membrane Society*, 2012.

[LUI12] **LUIS** P**., VAN GERVEN** T., **VAN DER BRUGGEN** B**.,** « Recent developments in membrane-based technologies for CO_2 capture, » *Progress in energy and combustion science 38* 419-448., 2012.

[MAD01] **MADELINE** J-B, *Captation du CO_2 dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné,* mémoire de DEA en Génie des Procédés, ENSMP CERNERG, 2001.

[MAR11] **MARTINAGE** G., « Bilan Carbone® - Réglementations et outils », Techniques de l'ingénieur, 10/01/2011.

[NAK10] **NAKHAEI POUR** A**., REZA HOUSAINDOKHT** M**., FARAMARZ TAYYARI** S**., ZARKESH** J**.,** « Kinetics of the water-gas shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis over a nano-structured iron catalyst », *Journal of Natural Gas Chemistry,* 2010.

[NEW80] **NEWSOME** D.S., *Catalysis Reviews: Science and Engineering 21* (2): 275–318, 1980.

[OSM13] **OSMAN** K*., Carbon dioxide removal from coal power plants - a review of current capture techniques and an investigation of carbon dioxide absorption using hybrid solvents*, Thèse, Université de KwaZulu-Natal, Durban, Afrique du Sud. 11/2013.

[RAH23] **RAHMAN** M., « PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO_2 separation », *Journal of Membrane Science 437*, 286-297, 2013.

[ROJ11] **ROJEY** A., **TOCQUÉ** E., « Captage et stockage géologique de CO_2 CSC », *Techniques de l'ingénieur*, [in115], 2011.

[SCH13] **SCHELL** J**., CASAS** N**., MARX** D**., MAZZOTTI** M., « Precombustion CO_2 Capture by Pressure Swing Adsorption : Comparison of Laboratory PSA Experiments and Simulations », *Industrial and engineering chemistry research 52,*8311−8322, 2013.

[SIC09] **SICARD** J.-P., *CDC Climat, Des solutions durables au changement climatique*, Caisse des Dépots, 2009.

[SOL04] **SOLEILLE** S., *L'industrie du raffinage et le devenir des fiouls lourds*, Rapport du Ministère de l'Écologie et du Développement durable, 62 p., 30/01/2004.

[TIG08] **TIGREAT** D., « Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associées », *Rapport d'étude de l'Ineris*, 10/06/2008.

[THY10] **THYBAUD** N., **LEBAIN** D., *Panorama des voies de valorisation du CO_2, Document final.* 2010.

[UNI12] **UNION EUROPÉENNE**, « Article E290 Dioxyde de Carbone », Règlement (UE) n° 231/2012 de la commission du 9 mars 2012, *Journal officiel de l'Union européenne*, 22/03/2012.

[VAG09] **VANGKILDE-PEDERSEN** T., *Assessing European Capacity for Geological Storage of Carbon Dioxyde, Publishable Final Activity Report*, EU GeoCapacity, Project no. SES6-518318, 2009.

[VAS09] **VAN SELOW** E.R., **COBDEN VAN DEN BRINK** P.D., **HUFTON** J.R., **WRIGHT** A., « Performance of sorption- enhanced water gas shift as a precombustion CO_2 capture technology, » *Energy Procedia* 1, 689-

696, 2009.

[WOL11] **WOLFF** A., « Bilan Carbone® - Mise en oeuvre », *Techniques de l'ingénieur*, 10/04/2011.

[ZEA05] **ZEACHANDIRIN** A., *Analyse et comparaison des procédés de référence pour la production*

massive d'hydrogène, 2005.

Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry

Encyclopedia of gas purification

SITOGRAPHIE

Ci-après sont énumérés les sites web consultés pour la réalisation du rapport. Toutes les pages ont été consultées entre le 19/11/13 et le 19/12/13.

[ZFH] AFHYPAC, Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible, *Tout savoir sur l'hydrogène et les piles à combustible*, disponible sur http://www.afhypac.org/fr/tout_savoir_sur_l_h2_et_les_piles_a_combustible

[AIR] Air Liquide, *Encyclopédie des gaz*, http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=2&CountryID=19&Formula=&GasID=8&UNNumber=&EquivGasID=28&VolLiquideBox=&MasseLiquideBox=&VolGasBox=&MasseGasBox=&RD20=29&RD9=8&RD6=64&RD4=2&RD3=22&RD8=27&RD2=20&RD18=41&RD7=18&RD13=71&RD16=35&RD12=31&RD19=34&RD24=62&RD25=77&RD26=78&RD28=81&RD29=82

[AIR] Air Liquide, *Pipelines*, http://www.airliquide.com/en/our-offer/products/pipelines.html

[AIR] Air Liquide, *Sites internet Air Liquide en France*, http://www.industriel-marchand.alfi.airliquide.fr/fr/qui-sommes-nous/sites-internet-air-liquide-en-france.html

[ANN] Annuaire.com, La Poste, Fabricant d'engrais, http://www.annuaire.com/fabricant-d-engrais/

[COC] Coca-Cola Entreprise, *Les implantations*, disponible sur http://www.coca-cola-entreprise.fr/decouvrir-entreprise/implantations.html

[CRE] Commission de Régulation de l'Énergie, *[Infrastructures gazières] description générale* http://www.cre.fr/reseaux/infrastructures-gazieres/description-generale

[CEA] Commission à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives*, Caractéristiques de l'hydrogène* http://www.cea.fr/jeunes/themes/les-energies-renouvelables/l-hydrogene/caracteristiques-de-l-hydrogene

[CDE] Connaissance des Énergies, *Petroplus, symbole d'un marché en perte de vitesse ?,* disponible sur http://www.connaissancedesenergies.org/petroplus-symbole-d-un-marche-en-perte-de-vitesse-120207, paru le 30/01/2012.

[MIN] Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie http://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/fileadmin/documents/_shared/pdf/5_RevueCGDD-ENTD-article_5_domici1le-travail_08_12_10_cle7b8116.pdf

[NOT] Notre Planète,

http://www.notre-planete.info/actualites/actu_3526_emissions_CO2_voitures_Europe.php

[ORA] Orangina-Schweppes, http://www.oranginaschweppes.fr/index.html

[PLA] Planétoscope, http://www.planetoscope.com

[RTE] Réseau de Transport d'Électricité (RTE), http://www.rte-france.com/fr/

[TER] Terrain-construction, http://www.terrain-construction.com/

[WIK] Wikipédia, liste des articles consultés :

1. *Adour*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Adour
2. *Charente (département)*, http://fr.wikipedia.org/wiki/**Charente**_(département)
3. *Dordogne (cours d'eau)*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Dordogne_(cours_d'eau)
4. *Garonne,* http://fr.wikipedia.org/wiki/Garonne

5. *Liste des raffineries françaises*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_des_raffineries_françaises
6. *Loire,* http://fr.wikipedia.org/wiki/Loire
7. *Meuse (fleuve)*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Meuse_(fleuve)
8. *Production d'hydrogène*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Production_d'hydrogène
9. *Rhône,* http://fr.wikipedia.org/wiki/Rhône
10. *Seine,* http://fr.wikipedia.org/wiki/Seine

[XEN] X-Environnement, École Polytechnique, *Énergie et environnement – Septembre 2004 - L'hydrogène, vecteur énergétique de l'avenir ?*

http://www.x-environnement.org/index.php?option=com_content&view=article&id=54%3Aenergieenvironnement&catid=36%3Ajaune-rouge&Itemid=41&limitstart=7

2. Journal de bord

Pour commencer les compléments, nous avons jugé utile de rédiger un compte rendu de ces trois semaines en détaillant principalement les conférences et visites que nous avons faites.

Lundi 18 novembre, MINES ParisTech

Matin, présentation

Après avoir rencontré nos encadrants, MM. Christophe Coquelet, Alain Gaunand et Philippe Arpentinier d'AIR LIQUIDE ; nous avons eu le droit à la présentation de notre M.I.G. et des quatre différents mini-groupes dans lesquels nous nous sommes répartis. Nous avons enfin étudié l'emploi du temps et commencé à étudier et à cerner nos mini-projets.

Après-midi, conférence de M. François Darchis

Nous avons eu le plaisir d'accueillir M. François Darchis, qui est Directeur en charge de la Recherche et Développement, Nouveaux Métiers Innovation et Technologies, Propriété Intellectuelle, Ingénierie et Construction, Branche d'Activité Industriel Marchand chez Air Liquide, qui a partagé avec nous sa vision de l'entreprise dans le monde. D'après lui, une entreprise est mortelle et doit se renouveler et innover sans cesse. Elle doit aussi s'internationaliser et diversifier ses domaines de prédilection pour pouvoir faire face à tout problème touchant soit une zone géographique, soit un domaine de l'entreprise. Il a ensuite parlé des trois révolutions industrielles et des secteurs d'activité qu'il considère menacés. Pour finir, il nous a introduit le marché du dihydrogène et en a détaillé les utilisations actuelles et projetées. L'objectif lié à ce vecteur énergétique est d'en faciliter l'accès. Parallèlement à ce développement, Air Liquide doit conserver sa compétitivité, qui se définit sous deux formes : il faut d'une part diminuer les prix et d'autre part ne pas modifier les habitudes des consommateurs.

Mardi 19 novembre, MINES ParisTech

Matin, conférence de M. Thibaut Cantat, chercheur au C.E.A.

Après avoir brièvement présenté les conséquences sur l'environnement de l'augmentation de la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère, M. Cantat nous a présenté, grâce à divers exemples, l'évolution possible de notre monde dans les années à venir. Il nous a ensuite montré en détail les différentes sources d'émission de dioxyde de carbone ainsi que les différentes possibilités de valorisation de ce gaz. Sa présentation s'est alors tournée vers les différents moyens de capturer et de stocker le dioxyde de carbone puis vers les risques liés à ces méthodes. Enfin, il nous a parlé du grand défi qu'est la capture et l'utilisation du dioxyde de carbone (C.C.U., Carbon Capture and Utilization), nous en a expliqué le but (créer de la valeur à partir du dioxyde de carbone), les problèmes, ainsi que le contexte politique et économique. L'une des principales valorisations du dioxyde de carbone est la

récupération assistée des hydrocarbures (E.O.R., Enhanced Oil Recovery), qui permet d'augmenter le rendement d'extraction. Il a également insisté sur la capture et le stockage du dioxyde de carbone (CCS, Carbon Capture and Storage) qui consiste à enfouir le dioxyde de carbone de façon hermétique.

Après-Midi, conférence du Dr. Jacques Amouroux, ancien professeur émérite à Chimie ParisTech

M. Amouroux nous a présenté les différentes technologies de valorisation du dioxyde de carbone ainsi que les différents procédés liés à celles-ci. Le but de cette présentation alliant économie, technique et aspects énergétiques était de nous montrer que le dioxyde de carbone n'est pas forcément un déchet. En effet, le dioxyde de carbone est une molécule essentielle de notre vie puisqu'elle stocke l'énergie solaire pour la transformer après grâce à la photosynthèse. Il nous a également parlé des évolutions probables de la production et de la consommation dans le monde dans les années à venir. Il a terminé par la mention des différentes propositions qui peuvent être faites concernant les émissions de dioxyde de carbone au niveau international, ainsi que les différentes façons de stocker ou d'utiliser cette molécule.

Mercredi 20 novembre, MINES ParisTech

Matin et après midi, travail sur les mini projets

Cette journée était consacrée aux mini-projets. Tous les groupes se sont documentés sur les différents aspects abordés par leur mini-projet respectif. En fin de journée, nous nous sommes tous retrouvés pendant une heure et demie pour présenter notre avancement aux autres groupes. Nous en avons également profité pour répartir précisément les tâches, car nous avions pu analyser correctement ce qu'on attendait de nous et ce qui était du ressort de chaque partie.

Jeudi 21 Novembre, Visite du Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD) d'Air Liquide

Matin, conférence de M. Arpentinier d'Air Liquide

Pour ce quatrième jour de M.I.G., M. Arpentinier nous a présenté les différents procédés associés à la production du dihydrogène : le « Steam Methane Reforming », le « Water Gas Shift », la « POX » (Partial Oxidation), l' « ATR », le « PSA » (Pressure Swing Adsorber), le « TSA » (Temperature Swing Adsorber)... Nous avons également pu poser de nombreuses questions techniques sur les caractéristiques (Température, Pression...) des différents organes du processus, pour en venir aux différentes contraintes qui existent sur le procédé. Par exemple, la composition du gaz naturel pour le dimensionnement de l'usine et les prétraitements qui doivent alors être exécutés. Il nous a enfin détaillé les catalyseurs et les problèmes qui en découlent ainsi que les différents procédés de cogénération qui permettent l'optimisation énergétique de l'unité de production.

Après midi

Nous avons commencé l'après midi par une présentation sur l'utilisation et les perspectives du dihydrogène. Le dihydrogène doit être vu comme un vecteur énergétique. Il doit fournir de l'énergie tout en limitant les émissions de dioxyde de carbone et des autres gaz à effet de serre. Nous avons également pris conscience des différents problèmes de sécurité liés à l'utilisation du dihydrogène, du fait du très grand domaine d'inflammabilité du dihydrogène (4-75%), il convient de faire très attention lorsqu'on transporte et qu'on utilise du dihydrogène. Nous avons vu différentes bouteilles de stockage de dihydrogène ainsi que leurs avantages économiques respectifs. Nous avons ensuite visité une unité pilote de production de dihydrogène, cela nous a notamment permis de mieux comprendre les études menées sur la forme et la taille des catalyseurs. Nous avons fini la journée par une présentation d'un ancien élève de l'option « Génie des procédés » qui nous a parlé du projet « Blueeze » sur lequel il travaille. Il nous a exposé une vision globale de son travail d'ingénieur.

Vendredi 22 novembre, MINES ParisTech

Matin, conférence de M. Tranier du Centre de Recherche Claude-Delorme

Cet ingénieur d'Air Liquide a commencé par nous présenter son parcours, puis nous a exposé en quoi consistaient les méthodes de captage du dioxyde de carbone chez Air Liquide. Il nous a alors donné quelques pistes pour réduire les émissions de dioxyde de carbone, en proposant par exemple de

s'attarder sur l'efficacité énergétique des unités. Il a ensuite exposé différentes voies physico-chimiques pour capter le dioxyde de carbone à partir du charbon, puis des méthodes de capture du dioxyde de carbone telles que les membranes. Il a détaillé les différents domaines dans lesquels on peut revaloriser le dioxyde de carbone. Sa conclusion a été : si les technologies de captage existent, les financements ne suivent pas encore.

Après midi, travail sur les mini-projets

Nous avons continué à avancer nos projets par groupes puis avons fait une présentation de notre avancement devant les encadrants.

Lundi 25 novembre, Champigny (Air Liquide), MINES ParisTech

Matin, Champigny, centre d'ingénierie d'Air Liquide

Nous avons eu une conférence faite par Mathieu LECLERC, ingénieur process d'Air Liquide, qui nous a présenté Cryocap™ de façon interactive, en effet, nous devions nous mettre dans la peau d'un ingénieur process d'Air Liquide pour essayer de le concevoir, en s'aidant d'un diagramme de phase (P-T). Il a également un peu présenté l'unité de production de dihydrogène de Port-Jérôme dans laquelle a été utilisé Cryocap™. Nous avons ensuite déjeuné avec des anciens élèves de l'école des Mines qui travaillent au centre d'ingénierie d'Air Liquide pour pouvoir leur poser des questions sur leur parcours et sur leur métier d'ingénieur.

Après-midi, MINES ParisTech, conférence de A. ZOUGHAIB

Puis nous sommes rentrés à l'école pour assister à une conférence traitant d'analyse énergétique et d'intégration énergétique. L'intervenant a vraiment mis en évidence l'importance de la cogénération et de l'intégration énergétique, et nous a montré l'intérêt économique de cette démarche qui permet souvent de faire des économies énergétiques de l'ordre de 60 % (on peut diviser la consommation d'énergie de 2 par exemple). Cette présentation, fortement appuyée sur des notions de thermodynamique, nous a permis de voir l'impact pratique des règles théoriques. C'est en particulier le cas grâce à la méthode de pincement et aux trois sortes de courbes composites, comme par exemple la G.C.C., grande courbe composite qui permet de mettre en évidence les quantités de chaleur qui sont perdues ou qui peuvent éventuellement être réutilisées pour des cycles de Rankine.

Mardi 26 novembre, MINES ParisTech, Grigny (91)

Matin, MINES ParisTech

Cette matinée a servi à peaufiner nos mini-projets. Nous avons également eu une présentation faite par Emilie BRUNET, de la bibliothèque qui nous a donné quelques astuces pour effectuer des recherches documentaires pour notre M.I.G. et pour réaliser une bibliographie.

Après-midi, Grigny (91), usine Coca-Cola™

Nous sommes allés l'après-midi visiter l'usine Coca-Cola™ de Grigny. En effet, cette usine permet de mettre une évidence une des valorisations possibles du dioxyde de Carbone, en effet, Coca-Cola™ utilise du dioxyde de Carbone de grade alimentaire (degré de pureté de 99,99 %) pour gazéifier ses boissons. Après un topo très général sur l'usine Coca-Cola™, nous avons pu poser des questions quant à l'utilisation du dioxyde de Carbone dans les lignes de production de l'usine. Nous avons ensuite pu voir les différentes étapes de fabrication des bouteilles Coca-Cola™ et Fanta™ et être impressionnés par la rapidité de ces lignes de production.

Mercredi 27 novembre, MINES ParisTech

Matin et après-midi

Comme le mercredi de la semaine précédente, nous avons passé notre mercredi à travailler sur notre mini-projet. De même, après avoir travaillé par groupe, nous nous sommes retrouvés en fin d'après midi pour faire un compte rendu de l'avancée globale de nos mini-projets et nous avons commencé à réfléchir à la construction du plan de rapport ainsi que sur la construction du diaporama pour la synthèse du vendredi. En effet, après avoir vu à quel point tous les groupes étaient interdépendants,

nous avons décidé de faire une présentation globale et non par groupe pour permettre une meilleure logique et une meilleure fluidité dans notre présentation.

Jeudi 28 novembre, MINES ParisTech

Matin, Cathy DESCAMPS et Philippe ARPENTINIER : Cette matinée était consacrée à l'étude et à l'appropriation du logiciel ASPEN qui permet d'obtenir les différentes données numériques nécessaires pour les calculs d'intégration énergétique et pour le dimensionnement de l'usine. En effet, le logiciel est capable de fournir les différentes valeurs de quantité d'énergie qu'on reçoit, les quantités de matière qui sortent... Maîtriser ASPEN était essentiel pour notre M.I.G. . On peut seulement regretter de ne pas avoir eu cette conférence plus tôt puisque nous étions bloqués pour faire les différents calculs énergétiques.

Vendredi 29 novembre, MINES ParisTech

Matin, Christian BEAUGER du centre PERSEE : Nous avons assisté à une présentation de Christian BEAUGER de PERSEE (Centre procédés, énergie renouvelable et systèmes énergétiques) sur les différents procédés liés au dihydrogène. Il a parlé des différentes techniques de production, de stockage et d'utilisation du dihydrogène. Il a surtout parlé de la pile à combustible, des utilisations que l'on pouvait en faire comme par exemple, s'en servir pour alimenter en énergie une antenne. Nous avons également pu voir les différentes étapes de la P.A.C. (Pile à combustible) ainsi que celle qui se situe dans les laboratoires du centre de recherche PERSEE à Sophia-Antipolis.

Après-Midi

Comme la semaine précédente, tout l'après midi était consacré au travail par groupe, au terme duquel nous avons fait une synthèse de l'avancement du projet, présentée à nos encadrants. Nous avions choisi de faire une présentation groupée et de ne pas la séparer par groupe de mini-projet, afin d'éviter la redite et se préparer au grand oral de janvier.

Lundi 2 décembre, Fontainebleau

Matin : Nous avons visité le Centre Thermodynamique des Procédés (C.T.P.) de l'école, nous nous y sommes rendus avec Alain GAUNAND. La matinée s'est divisée en trois présentations. Dans un premier temps, Elise EL AHMAR, chercheur au centre, nous a présenté de manière global le C.T.P., notamment l'enseignement et la recherche (quelle soit académique ou contractuelle). Elle nous a ainsi présenté les objectifs de la recherche dans ce centre (notamment l'élaboration de diagrammes de phases et la détermination de coefficients d'intégration binaire) ainsi que les quatre laboratoires présents sur le site. Les partenariats du centre, notamment avec l'université U.K.Z.N. en Afrique du Sud ou l'université Blaise Pascal, nous ont également été présentés. Enfin, Martha HAJIW, doctorante au centre, nous a exposé les enjeux relatifs à la biomasse et à la chimie verte : le C.T.P. profite notamment de la proximité de la forêt de Fontainebleau pour mener à bien ses recherches.

Dans un second temps, nous avons assisté à une présentation des hydrates, qui sont des structures cristallines responsables de congestion dans certains pipelines. Nous avons également appris l'historique de la découverte de ces hydrates, et l'enjeu qu'ils posaient aujourd'hui, notamment pour les pétroliers qui se retrouvent forcés de trouver des inhibiteurs satisfaisants.

Enfin, nous avons visité les différents laboratoires du site.

Après-midi

L'après-midi s'est quant à elle articulée en deux temps : dans un premier temps, M. GAUNAND nous a fait un cours de cinétique chimique pour nous présenter quelques aspects de cette matière. Nous avons ensuite avancé nos mini-projets, notamment grâce aux ressources de la bibliothèque du centre de recherche.

Mardi 3 décembre, C.E.A., Grenoble

Matin

Nous avons dans un premier temps assisté à une conférence de Nicolas BARDI, chef du département

des technologies biomasse et hydrogène au C.E.A. Ce-dernier nous a présenté le C.E.A., puis le centre de recherche que nous visitions : le L.IT.E.N. (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et des Nanomatériaux). M. BARDI nous a présenté l'historique de la filière hydrogène ainsi que les recherches en cours dans cette filière. Nous avons assisté à une nouvelles présentation de la Pile à Combustible. Ensuite, M. BARDI nous a présenté l'objectif du centre de recherche : rendre l'utilisation du dihydrogène compétitif, c'est-à-dire qu'il puisse se présenter comme une véritable alternative au pétrole d'ici quelques dizaines d'années. Enfin, il nous a exposé les différents moyens de développer le transport de dihydrogène sans créer de nouveaux pipelines, notamment en injectant le dihydrogène dans le gaz naturel.

Après-midi

Nous avons dans un premier temps visité les différents laboratoires de recherche du site. Nous avons eu l'occasion de voir à quel point l'utilisation du dihydrogène pouvait être compliquée, et quel matériel était aujourd'hui nécessaire pour faire avancer la recherche dans ce domaine. Enfin, nous avons assisté à une conférence tenue par Pierre BAURENS, sur la stockage de l'énergie électrique (on parle de « power to SNG »). L'intervenant nous a fait part d'un grand enjeu de l'industrie de la production d'énergie :stocker l'énergie en heure creuse pour pouvoir l'utiliser en période de consommation importante, et ce afin de limiter des pertes financières dues à une utilisation plus importantes des centrales. Il nous a exposé la notion de « power to gas », tout en précisant que le manque de retour sur expérience pénalisait fortement cette méthode.

Mercredi 4 décembre , Port Jérôme

Dans un premier temps, nous avons assisté à une conférence de présentation globale du site. Nous avons ainsi appris quels étaient les clients de cette usine : principalement la raffinerie Exxon Mobile installée de l'autre côté de la route. L'intervenant nous a également présenté les différents éléments de l'unité de production ainsi que quelques consignes de sécurité et quelques mesures de prévention adoptées sur le site. Après cette introduction, nous avons visité le site. Nous avons ainsi pu voir grandeur nature ce que pourrait donner l'usine que nous avons réalisé sur le papier.

Jeudi 5 décembre, MINES ParisTech

Matin, conférence de Jean-Pierre DAL PONT

Nous avons pu assister à cette conférence qui traitait d'industrialisation et de la mise en place d'un projet industriel. Cette présentation, clairement tournée vers l'économie, nous a principalement montré en quoi consistait un projet industriel et comment il s'organise. Nous avons également pu voir brièvement les différents problèmes et contraintes qui agissent sur un projet. Il nous a aussi expliqué comment pouvait être organisée une entreprise, soit par fonction, soit pas opérations.

Vendredi 6 décembre, MINES ParisTech

Matin

Nous avons présenté le travail que nous avions accompli pendant ces trois semaines à Marc Lucas et à nos trois encadrants (NDLR : Christophe COQUELET, Alain GAUNAND et Philippe ARPENTINIER). Nous avons passé toute la matinée à présenter notre travail et à répondre aux questions. Nous avons beaucoup apprécié les différentes remarques qui n'ont été faites et qui ont permis de nous concentrer sur certains points que nous n’avions pas toujours abordé de manière optimale. Nous avons décidé pour cette présentation de se diviser par pôle et non par mini-projet, pour permettre une meilleure logique, une meilleure cohérence et un meilleur enchainement durant notre oral.

Après-midi

Après avoir mangé au restaurant japonais avec les encadrants, nous avons décidé de faire au sein du groupe un debriefing sur notre M.I.G. et préparer le rapport écrit.

3. Compléments

3.1. Annexes de la partie 1.3.

Tableau 1. *Choix du procédé*.

Procédé	Vaporeformage	Gazéification du charbon	Électrolyse alcaline de l'eau	Coefficient
Quantité de CO_2 coproduit	7	0	10	2
Rendement énergétique	10	5	0	1
Prix de production (€/kgH_2)	10	8,6	0	4
Total pondéré	64	39,4	20	

Chaque critère est noté sur 10. Le rendement énergétique est pris en compte, car il traduit la sensibilité du prix de production d'un procédé à la fluctuation des prix de la matière première. Si le prix de la matière première varie, le prix de production augmentera d'autant plus que le rendement énergétique est faible. La quantité de CO_2 coproduit est importante si jamais la taxe carbone augmente dans les 20 années à venir. Le tableau 1 montre que le vaporeformage est le meilleur compromis entre prix de production et émissions de CO_2.

3.2. Annexes de la partie 2.5.

Séchage des gaz

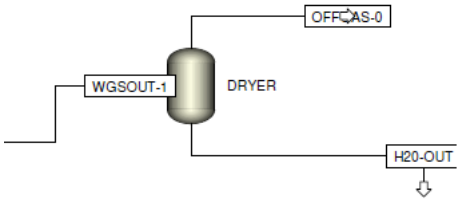


Figure 1. *Stripper sur Aspen.*

Le séchage est réalisé par un stripper, c'est-à-dire une colonne séparant les phases liquides et gazeuses.

Procédé PSA

Figure 2. *Unité PSA à 10 adsorbeurs, USA.* [DES092]

Description des étapes du PSA à 10 adsorbeurs :

Les bouteilles sont placées par couple. Le PSA fonctionne selon un cycle en 5 étapes, chacun des couples de bouteilles étant a une étape différente.

a) Adsorption :

Le gaz entre sous pression dans la bouteille et traverse les différents lits d'adsorbants. Les impuretés sont séparées du gaz purifié (dihydrogène en PSA1, dioxyde de carbone en PSA2). Celui-ci peut alors être récupéré.

En général, le flux de gaz a lieu du bas vers le haut.. Une fois que la capacité maximale d'adsorption est atteinte, on peut bascule l'entrée de gaz sur l'autre bouteille du couple, dont l'adsorbeur est propre, afin d'assurer un processus quasi-continu.

b) Décompression a co-courant :

La bouteille est dépressurisée, de manière a ce que le gaz encore présent à l'intérieur s'écoule dans le sens de passage précédent. La concentration des impuretés dans les adsorbants augmente.

c) Décompression a contre-courant :

Le sens de dépressurisation est inversé afin de libérer une partie des particules adsorbées et donc d'initier le processus de désorption.

d) Purge a contre-courant (élution) :

La régénération totale est ensuite réalisée grâce à la circulation dans la bouteille d'un gaz a adapter selon les cas.

Pour le dihydrogène, la purge est réalisée au dihydrogène pur, récupéré en sortie du PSA.

Pour le dioxyde de carbone, deux pistes sont possibles : soit le dioxyde de carbone est adsorbé et cette purge est réalisée au dioxyde de carbone pur ; soit ce sont les impuretés qui sont adsorbées et dans ce cas une circulation de gaz « déchet » suffit. Ce gaz provient d'une autre bouteille étant a l'étape de décompression a co-courant.

e) Recompression :

La recompression est assurée par du gaz issu de l'une des étapes précédents. Si l'objectif est de récupérer le gaz non adsorbé, on utilise une partie du gaz issu de l'étape de décompression à co-courant, voire du gaz purifié obtenu par l'étape d'adsorption. Si l'objectif est, en revanche, de récupérer

le gaz adsorbé, on utilise plutôt une partie du gaz issu de l'étape de décompression à contre-courant. Il s'agit d'approcher le gaz produit (dihydrogène ou dioxyde de carbone pur) au plus près de la vanne par laquelle il devra être aspiré lors de la recompression alors que le gaz de l'étape de décompression à co-courant passera à nouveau dans l'adsorbeur de façon a augmenter la proportion de particules captées. Une fois la pression initiale atteinte, le cycle peut recommencer.

Choix des adsorbants

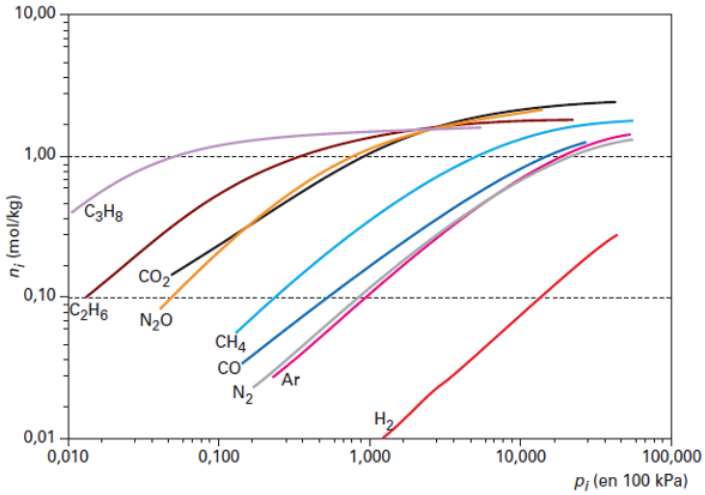


Figure 3. *Isothermes de corps purs à 40°C sur silicalite, échelle log-log.* [DES091]

Nous nous plaçons à l'entrée de l'adsorbeur sur un temps très court. La température peut être supposée constante en première approximation. L'extension des résultats à l'ensemble de l'adsorbeur, qui n'est pas un milieu isotherme mais adiabatique, ne sera pas réalisée.

Selon la pression partielle, nous obtenons la quantité de matière adsorbée. Pour la zéolite, les valeurs trouvées ne correspondent pas à la réalité puisque la capacité d'adsorption de cet adsorbant hydrophile est sensiblement affectée par la présence d'eau : pour 2% d'eau, la diminution est de 30 à 40%. Les calculs ont été effectués dans le « pire des cas », c'est-à-dire pour 40% de diminution.

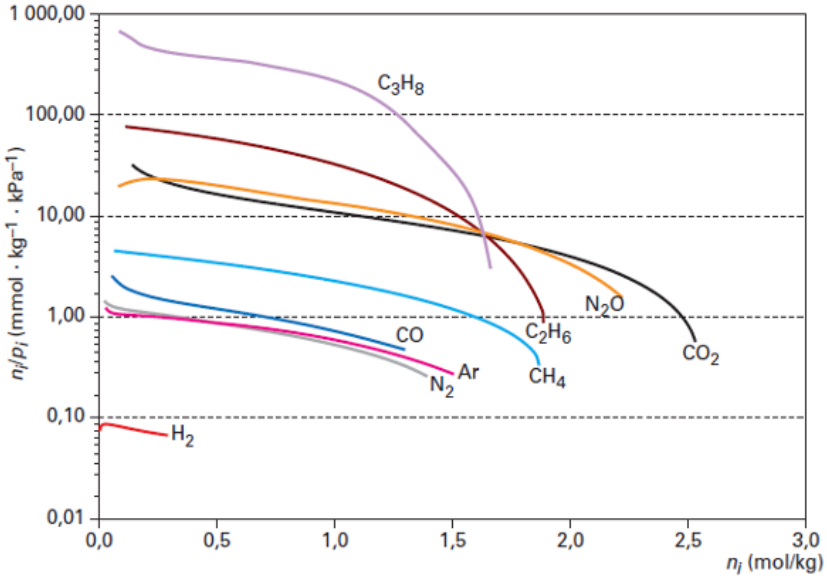


Figure 4. *Constantes de la loi de Henry à 40°C sur silicalite.* [DES091]

Nous pouvons ensuite reporter les valeurs obtenues sur ce second graphique, qui présente la valeur de la constante de la loi de Henry Ki = ni /pi selon la quantité de matière adsorbée.

Le rapport des constantes de la loi de Henry de deux espèces donne la sélectivité de l'adsorbant relativement à ces deux espèces. L'adsorbant dissocie d'autant mieux les deux espèces que la valeur du rapport est grande.

Choix de la pression de désorption et rendement

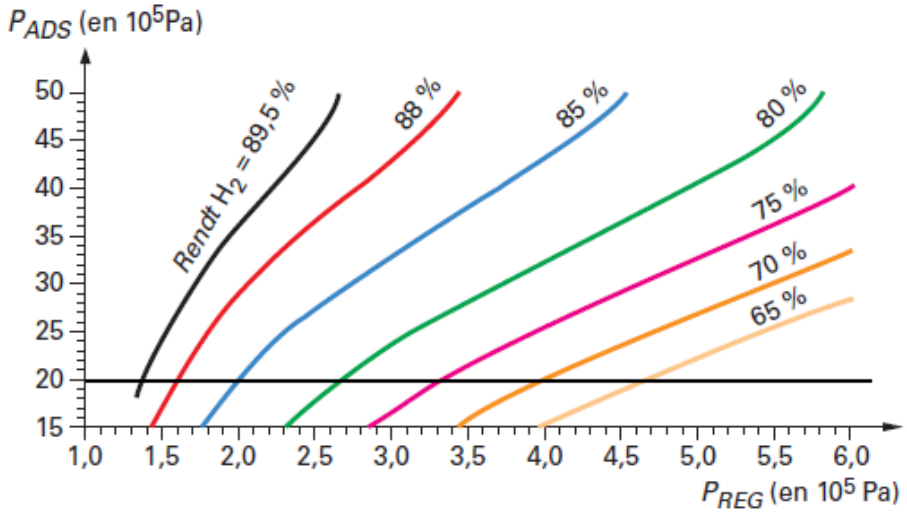


Figure 5. *Performances du PSA H_2 selon les pressions d'adsorption (P_{abs}) et de désorption (P_{reg}).* [DES091]

Comme la pression d'adsorption est fixée, nous choisissons la pression de désorption (ou pression de régénération des adsorbants, P_{reg}) qui permet le rendement maximal : P_{reg} = 1,4bar.

Nous obtenons alors un rendement η = 0,895.

Or, par définition, $\eta = (Q_{out} * y_{out}(H_2)) / (Q_{in} * y_{in}(H_2))$ avec $y(H_2)$ la fraction molaire de dihydrogène.

Nous en tirons Q_{out} = 49236,74 Nm^3/h.

Nous avons ensuite recours à la définition du coefficient de régénération RF (Regeneration Factor) :

$RF = (Q_{résiduaire} * y_{résiduaire}(H_2) * P_{ads}) / (Q_{in} * y_{in}(H_2) * P_{reg})$

Les performances du PSA augmentent quand RF diminue, puisqu'on visualise ici la quantité résiduaire, c'est-à-dire perdue, de dihydrogène, par rapport à la quantité entrante.

Par le calcul, on obtient : $RF = (1 - \eta)\, P_{ads} / P_{reg} = 1,5$.

On en déduit : $y_{résiduaire}(H_2) = 0,236$.

Procédé CPSA

De même, la littérature nous donne η = 0,91 dans le cas du CPSA.

On trouve alors Q_{out} = 50061,93 ncmh, puis RF = 1,28 et enfin $y_{résiduaire}(H_2) = 0,208$.

Tuyauterie et vannes

Afin de faire communiquer les différents adsorbeurs lors des phases d'équilibrage, le système PSA comprend un vaste réseau de tuyauterie compartimenté par des vannes. Un PSA 1024 comprend ainsi 60 vannes soit de contrôle, soit de type « tout ou rien ». Pour un CPSA, il faut leur ajouter les vannes du circuit de recyclage interne. Ces vannes s'ouvrent et se ferment plusieurs fois par cycle (soit plus de 100 000 fois par an) sous l'action d'un automate. Elles sont donc sujettes à une forte usure et doivent être changées annuellement.

3.3. Annexes de la partie 2.6

Résultats numériques de la simulation Aspen

Heat and Material Balance Table

Stream ID		7	10	GN0	GN1	GN2	GN3	H2O-0	H2O-1	H2O-2	H2O-3	H2O-OUT	MIXH2OGN	OFFGAS-0	SMRIN	SMROUT	WGS1IN	WGS1OUT	WGS2IN	WGS2OUT	WGSOUT-0	WGSOUT-1
From		WGS1	WGS2		DETENTE1	DETENTE2	CHAUFGN		EVAPH2O	COMPRH2O	COOLH2O	DRYER	MIXER	DRYER	PREREF	SMR	COOLER1	WGS1	COOLER2	WGS2	COMPRWGS	WGSCOOL
To				DETENTE1	DETENTE2	CHAUFGN	MIXER	EVAPH2O	COMPRH2O	COOLH2O	MIXER		PREREF		SMR	COOLER1	WGS1	COOLER2	WGS2	COMPRWGS	WGSCOOL	DRYER
Phase		MISSING	MISSING	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	MIXED
Substream: MIXED																						
Mole Flow	ncmh																					
N2		0.0	0.0	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	4.82624E-6	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000	750.0000
CH4		0.0	0.0	12585.00	12585.00	12585.00	12585.00	0.0	0.0	0.0	0.0	1.24431E-4	12585.00	2050.886	15217.75	2050.886	2050.886	2050.886	2050.886	2050.886	2050.886	2050.886
C2H6		0.0	0.0	825.0000	825.0000	825.0000	825.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	5.71034E-9	825.0000	.0802920	.3050994	.0802920	.0802920	.0802920	.0802920	.0802920	.0802920	.0802920
C3H8		0.0	0.0	315.0000	315.0000	315.0000	315.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	8.1934E-14	315.0000	1.02537E-5	4.13452E-5	1.02537E-5	1.02537E-5	1.02537E-5	1.02537E-5	1.02537E-5	1.02537E-5	1.02537E-5
N-BUT-01		0.0	0.0	345.0000	345.0000	345.0000	345.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0142E-18	345.0000	1.31907E-9	5.38555E-9	1.31907E-9	1.31907E-9	1.31907E-9	1.31907E-9	1.31907E-9	1.31907E-9	1.31907E-9
H2O		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39000.00	39000.00	39000.00	39000.00	9260.466	39000.00	1259.906	36328.78	20989.75	20989.75	12987.42	12987.42	10520.37	10520.37	10520.37
CO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.62137E-6	0.0	538.2790	12.04868	11007.66	11007.66	3005.329	3005.329	538.2790	538.2790	538.2790
H2		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.63686E-3	0.0	55007.61	2864.804	44538.24	44538.24	52540.57	52540.57	55007.62	55007.62	55007.62
CO2		0.0	0.0	180.0000	180.0000	180.0000	180.0000	0.0	0.0	0.0	0.0	.1077176	180.0000	14150.57	1509.588	3681.294	3681.294	11683.63	11683.63	14150.67	14150.67	14150.67
C		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9569E-44	9.8028E-21	9.8028E-21	9.8028E-21	9.8028E-21	9.8028E-21	9.8028E-21	9.8028E-21
H2S		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7703E-16	0.0	6.05169E-9	1.3617E-18	6.05169E-9	6.05169E-9	6.05169E-9	6.05169E-9	6.05169E-9	6.05169E-9	6.05169E-9
N2O		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0722E-22	2.1392E-13	2.1392E-13	2.1392E-13	2.1392E-13	2.1392E-13	2.1392E-13	2.1392E-13
Mole Frac																						
N2		0.0	0.0	.0500000	.0500000	.0500000	.0500000	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2116E-10	.0138888	.0101684	.0132314	9.03420E-3	9.03420E-3	9.03420E-3	9.03420E-3	9.03420E-3	9.03420E-3	9.03420E-3
CH4		0.0	0.0	.8390000	.8390000	.8390000	.8390000	0.0	0.0	0.0	0.0	1.34366E-8	.2330556	.0278058	.2684699	.0247041	.0247041	.0247041	.0247041	.0247041	.0247041	.0247041
C2H6		0.0	0.0	.0550000	.0550000	.0550000	.0550000	0.0	0.0	0.0	0.0	6.1663E-13	.0152777	1.08860E-6	5.38253E-6	9.67165E-7	9.67165E-7	9.67165E-7	9.67165E-7	9.67165E-7	9.67165E-7	9.67165E-7
C3H8		0.0	0.0	.0210000	.0210000	.0210000	.0210000	0.0	0.0	0.0	0.0	8.8476E-18	5.83333E-3	1.3902E-10	7.2941E-10	1.2351E-10	1.2351E-10	1.2351E-10	1.2351E-10	1.2351E-10	1.2351E-10	1.2351E-10
N-BUT-01		0.0	0.0	.0230000	.0230000	.0230000	.0230000	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0952E-22	6.38889E-3	1.78844E-14	9.5011E-14	1.5889E-14	1.5889E-14	1.5889E-14	1.5889E-14	1.5889E-14	1.5889E-14	1.5889E-14
H2O		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	.9999882	.7222222	.0170817	.6409082	.2528340	.2528340	.1564412	.1564412	.1267241	.1267241	.1267241
CO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9105E-10	0.0	7.29797E-3	2.12561E-4	.1325938	.1325938	.0362009	.0362009	6.48389E-3	6.48389E-3	6.48389E-3
H2		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.76756E-7	0.0	.7457918	.0505405	.5364895	.5364895	.6328823	.6328823	.6625994	.6625994	.6625994
CO2		0.0	0.0	.0120000	.0120000	.0120000	.0120000	0.0	0.0	0.0	0.0	1.16318E-5	3.33333E-3	.1918530	.0266319	.0443433	.0443433	.1407362	.1407362	.1704533	.1704533	.1704533
C		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2273E-48	1.1808E-25	1.1808E-25	1.1808E-25	1.1808E-25	1.1808E-25	1.1808E-25	1.1808E-25
H2S		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.3908E-20	0.0	8.2049E-14	2.4023E-23	7.2896E-14	7.2896E-14	7.2896E-14	7.2896E-14	7.2896E-14	7.2896E-14	7.2896E-14
N2O		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8915E-27	2.5768E-18	2.5768E-18	2.5768E-18	2.5768E-18	2.5768E-18	2.5768E-18	2.5768E-18
Mass Flow	tonne/hr																					
N2		0.0	0.0	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668	0.0	0.0	0.0	0.0	6.03194E-9	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668	.9373668
CH4		0.0	0.0	9.007693	9.007693	9.007693	9.007693	0.0	0.0	0.0	0.0	8.90610E-8	9.007693	1.467918	10.89208	1.467918	1.467918	1.467918	1.467918	1.467918	1.467918	1.467918
C2H6		0.0	0.0	1.106785	1.106785	1.106785	1.106785	0.0	0.0	0.0	0.0	7.6607E-12	1.106785	1.07716E-4	4.09309E-4	1.07716E-4	1.07716E-4	1.07716E-4	1.07716E-4	1.07716E-4	1.07716E-4	1.07716E-4
C3H8		0.0	0.0	.6197209	.6197209	.6197209	.6197209	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6119E-16	.6197209	2.01728E-8	8.13412E-8	2.01728E-8	2.01728E-8	2.01728E-8	2.01728E-8	2.01728E-8	2.01728E-8	2.01728E-8
N-BUT-01		0.0	0.0	.8946463	.8946463	.8946463	.8946463	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6300E-21	.8946463	3.4206E-12	1.3966E-11	3.4206E-12	3.4206E-12	3.4206E-12	3.4206E-12	3.4206E-12	3.4206E-12	3.4206E-12
H2O		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	31.34634	31.34634	31.34634	31.34634	7.443121	31.34634	1.012653	29.19934	16.87056	16.87056	10.43867	10.43867	8.455774	8.455774	8.455774
CO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.52557E-9	0.0	.6726792	.0150570	13.75611	13.75611	3.755714	3.755714	.6726792	.6726792	.6726792
H2		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.47217E-7	0.0	4.947306	.2576563	4.005705	4.005705	4.725423	4.725423	4.947306	4.947306	4.947306
CO2		0.0	0.0	.3534298	.3534298	.3534298	.3534298	0.0	0.0	0.0	0.0	2.11503E-4	.3534298	27.78462	2.964074	7.228217	7.228217	22.94078	22.94078	27.78483	27.78483	27.78483
C		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.7280E-47	5.2530E-24	5.2530E-24	5.2530E-24	5.2530E-24	5.2530E-24	5.2530E-24	5.2530E-24
H2S		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0402E-18	0.0	8.1015E-12	1.8229E-21	8.1015E-12	8.1015E-12	8.1015E-12	8.1015E-12	8.1015E-12	8.1015E-12	8.1015E-12
N2O		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1053E-25	4.2006E-16	4.2006E-16	4.2006E-16	4.2006E-16	4.2006E-16	4.2006E-16	4.2006E-16
Total Flow	ncmh	0.0	0.0	15000.00	15000.00	15000.00	15000.00	39000.00	39000.00	39000.00	39000.00	9260.575	54000.00	73757.33	56683.27	83017.91	83017.91	83017.91	83017.91	83017.91	83017.91	83017.91
Total Flow	tonne/hr	0.0	0.0	12.91964	12.91964	12.91964	12.91964	31.34634	31.34634	31.34634	31.34634	7.443333	44.26598	36.82265	44.26598	44.26598	44.26598	44.26598	44.26598	44.26598	44.26598	44.26598
Total Flow	cum/hr	0.0	0.0	394.9297	414.0875	459.5018	1354.364	31.47982	53913.39	4417.520	3378.687	7.455883	4733.051	1.37419E+5	4743.455	12102.14	6621.309	6655.404	5177.351	5174.213	7869.738	7168.149
Temperatare	C			10.00000	6.868002	.1450139	450.0000	30.00000	105.0000	653.5510	450.0000	20.00000	450.0000	20.00000	417.6406	937.2062	375.0000	375.0000	225.0000	225.0000	176.0909	20.00000
Pressure	bar	30.00000	30.00000	36.00000	34.00000	30.00000	30.00000	1.000000	1.000000	30.00000	30.00000	1.000000	30.00000	1.000000	30.00000	30.00000	30.00000	30.00000	30.00000	30.00000	20.00000	20.00000
Vapor Frac				1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.0	1.000000	1.000000	1.000000	0.0	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	.8740773
Liquid Frac				0.0	0.0	0.0	0.0	1.000000	0.0	0.0	0.0	1.000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	.1259227
Solid Frac				0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Enthalpy	J/kmol			-7.8381E+7	-7.8468E+7	-7.8655E+7	-5.5002E+7	-2.8545E+8	-2.3933E+8	-2.1921E+8	-2.2747E+8	-2.8620E+8	-1.7956E+8	-8.2661E+7	-1.7106E+8	-6.4314E+7	-8.4171E+7	-8.7778E+7	-9.3009E+7	-9.4125E+7	-9.5593E+7	-1.0604E+8
Enthalpy	J/kg			-4.0601E+6	-4.0646E+6	-4.0743E+6	-2.8490E+6	-1.5845E+7	-1.3285E+7	-1.2168E+7	-1.2627E+7	-1.5886E+7	-9.7730E+6	-7.3871E+6	-9.7730E+6	-5.3813E+6	-7.0428E+6	-7.3446E+6	-7.7823E+6	-7.8757E+6	-7.9985E+6	-8.8723E+6
Enthalpy	Watt			-1.4571E+7	-1.4587E+7	-1.4622E+7	-1.0225E+7	-1.3796E+8	-1.1568E+8	-1.0595E+8	-1.0994E+8	-3.2846E+7	-1.2017E+8	-7.5559E+7	-1.2017E+8	-6.6169E+7	-8.6599E+7	-9.0310E+7	-9.5692E+7	-9.6841E+7	-9.8350E+7	-1.0909E+8
Entropy	J/kmol-K			-1.1948E+5	-1.1936E+5	-1.1910E+5	-69822.50	-1.6189E+5	-36691.34	-32100.80	-42162.48	-1.6441E+5	-44933.36	4865.745	-39412.68	26979.79	5026.270	711.9955	-8280.462	-10256.01	-9412.234	-38677.29
Entropy	J/kg-K			-6189.111	-6182.856	-6169.045	-3616.741	-8986.337	-2036.679	-1781.865	-2340.373	-9126.067	-2445.534	434.8312	-2251.656	2257.467	420.5607	59.57447	-692.8472	-858.1463	-787.5455	-3236.227
Density	kmol/cum			1.694544	1.616145	1.456415	.4941253	55.27308	.0322737	.3938831	.5149890	55.41408	.5090188	.0239463	.5311402	.3060489	.5593829	.5565173	.7153942	.7158281	.4706443	.5167090
Density	kg/cum			32.71378	31.20027	28.11663	9.539269	995.7599	.5814203	7.095914	9.277671	998.3168	9.352527	.2679590	9.332014	3.657698	6.685383	6.651135	8.549929	8.555115	5.624836	6.175371
Average MW				19.30536	19.30536	19.30536	19.30536	18.01528	18.01528	18.01528	18.01528	18.01558	18.37364	11.18996	17.50386	11.95135	11.95135	11.95135	11.95135	11.95135	11.95135	11.95135
Liq Vol 60F	cum/hr	0.0	0.0	38.17139	38.17139	38.17139	38.17139	31.40675	31.40675	31.40675	31.40675	7.457728	69.57814	174.2461	77.89277	165.1184	165.1184	177.7956	177.7956	181.7038	181.7038	181.7038

3.4. Annexes de la partie 3.1.

Transformation chimique du dioxyde de carbone

La production mondiale d'urée représente 70 millions de tonnes, répartie majoritairement entre la Chine, la Russie, l'Inde et les États-Unis. La plus grosse usine française de production d'urée est située à Gonfreville-l'Orcher et produit 950 tonnes chaque jour. Cette urée est principalement utilisée pour la production d'engrais azotés, libérant leur ammoniac dans le sol où ils sont déposés, et émettant à nouveau dans le même temps leur dioxyde de carbone.

Le dioxyde de carbone entre également en jeu dans la synthèse du méthanol, sous catalyse CuO, SnO ou ZrO2, selon la réaction $CO_2 + 6H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$. La réaction s'effectue à 250°C, sous 50 bar[CAN13].

Enfin, le dioxyde de carbone entre également en jeu dans la synthèse de polycarbonates. Entre 1990 et 2010, la demande mondiale en polycarbonates a été multipliée par cinq (Figure 1), pour atteindre 3 Mt/an, grâce notamment à la demande grandissante des pays asiatiques en plastiques pour la construction, le vitrage automobile et l'isolation électrique. Le marché continue de progresser chaque année.

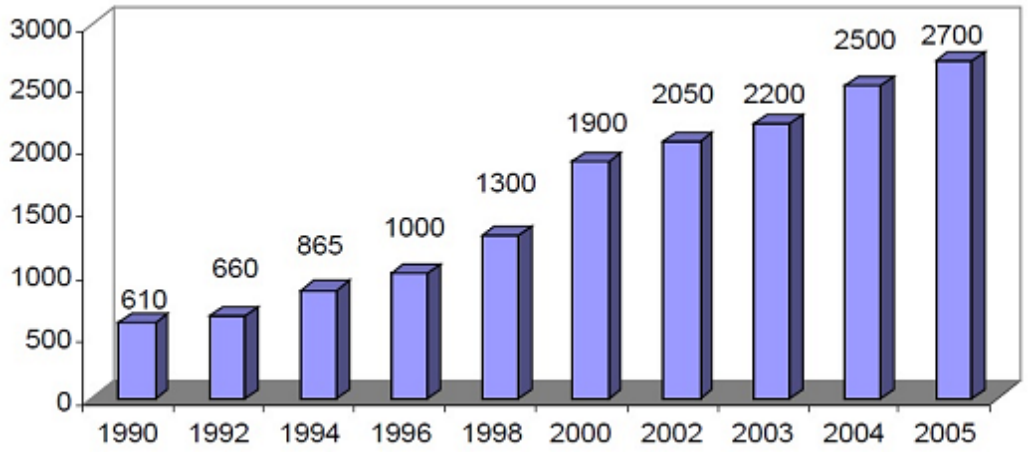


Figure 6 : *Évolution de la consommation de polycarbonates (en kilotonnes)*

Source : Bayer MaterialScience et Thibaut Cantat, CEA, 2013

La chimie fine envisage pour sa part d'utiliser le CO_2 comme base pour la synthèse de molécules courtes et fonctionnalisées[CAN13], sous catalyses spécifiques.

Ainsi, l'objectif est d'inverser certaines réactions exothermiques pour stocker de l'énergie, créant ainsi un réel cycle du carbone (Figure 2), au cours duquel des énergies renouvelables pourraient entrer en jeu comme origine de l'énergie.

L'insécurité de leur production n'est alors plus un problème, puisque l'énergie, stockée quand elle est disponible, pourrait être libérée à la demande.

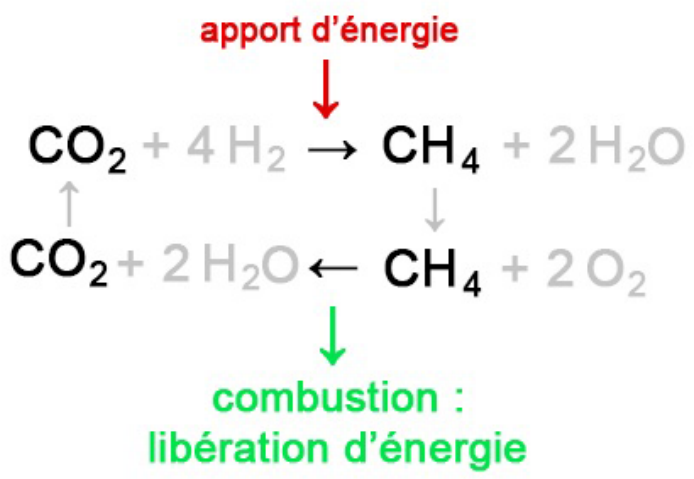


Figure 7 : *Cycle énergétique du carbone.*

Source : Thibaut Cantat, CEA, 2013

3.5. Annexes de la partie 3.2.

3.5.1. Complément sur le captage de dioxyde de carbone

Le gaz recomprimé peut ainsi être utilisé dans un dispositif de PSA à 5 bouteilles(le plus couramment utilisé) similaire à celui qui a permis de séparer le dihydrogène. Le principal désavantage du PSA dans une unité de production telle que la notre est le fait qu'il soit un dispositif discontinu. En effet, le PSA fonctionne selon un cycle en 5 étapes, chacune des bouteilles étant à une étape différente. [GIR12]

1) Adsorption : le gaz entre sous pression, l'adsorption a lieu, séparant ainsi le CO_2 des impuretés. Généralement le gaz remonte la bouteille. Une fois que la capacité maximale d'adsorption est atteinte, on bascule l'entrée de gaz sur une autre bouteille, dont l'adsorbeur est propre.

2) Dépressurisation à cocourant : on dépressurise la bouteille de manière à ce que le gaz encore présent dedans, s'écoule dans le sens de passage précédent.

3) Dépressurisation à contre-courant : on libère une partie des particules adsorbés en dépressurisant dans le sens opposé à celui d'entrée la bouteille.

4) Purge à contre-courant : la régénération totale est ensuite réalisée grâce à la circulation dans la bouteille d'un gaz à adapter en fonction de deux cas. Soit le CO_2 est adsorbé et alors on fait cette purge avec CO_2 pur, soit ce sont les impuretés qui sont adsorbées et dans ce cas une circulation de gaz «déchet» suffit. Ce gaz provient d'une autre bouteille étant à l'étape de dépressurisation à cocourant.

5) Repressurisation : la repressurisation est assurée par une partie du gaz issu de l'étape 3 et par du CO_2 traité ou du gaz «déchet» (même choix que précédemment). L'idée est que ce dernier soit le plus prés de la vanne par laquelle il devra être aspiré lors de la dépressurisation alors que le gaz de l'étape 3 passera à nouveau dans l'adsorbeur de façon à augmenter la proportion de particules captées. Une fois la pression initiale atteinte, le cycle peut recommencer.

3.5.2. Choix du procédé

Les notes, de 1 à 5, sont attribuées avec la seule exigence de comparer, pour chaque critère, toutes les méthodes entre elles, établissant comme un classement. Plus la note est élevée, plus le procédé est satisfaisant. Des coefficients permettent ensuite d'ajuster l'influence de chaque critère, l'accent étant mis sur l'objectif d'exploiter notre usine à long terme (sur au moins 40 ans).

	Absorption chimique	Absorption physique	Cryogénie	Membrane	Adsorption	Coefficient
Consommation énergétique	2	3	1	5	4	3
Coûts autres	1	3	1	5	4	2
Pureté	4	4	5	1	3	2
CCR	4	4	5	3	2	1
Influence de PCO_2	5	3	5	2	3	1
Mise en œuvre	1	3	2	5	4	2
Maturité	5	5	3	1	4	1
Perspectives	1	3	4	5	4	3
Total	35	50	44	58	55	

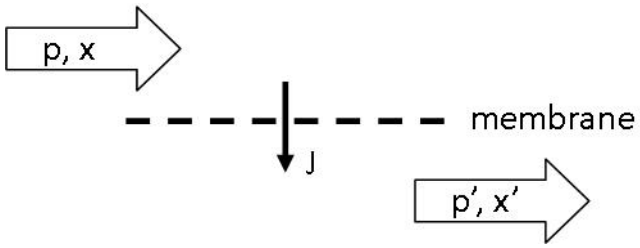
Les procédés adéquats paraissent donc être l'utilisation de membranes et l'adsorption, d'autant plus que l'absorption physique est peu adaptée à la production de grade alimentaire en raison des pertes en solvant toxique inhérentes à cette technique.

L'adsorption permet de capter la quasi-intégralité du CO_2 et de l'eau contenus dans le gaz traité, et une certaine proportion des autres gaz, H_2, CH_4, N_2 et CO. Les capacités d'adsorption par l'alumine de ces derniers étant sensiblement identiques (référence : tableau de Léna), nous considérons que

l'adsorbant capte la même fraction α du gaz passant à son contact, qu'il s'agisse de H_2, de CH_4, de N_2 ou de CO. C'est conscients de la grossièreté de cette approximation (supposant la quantité adsorbée d'un élément proportionnelle à sa concentration initiale) que nous déterminons la valeur de α ; connaissant la composition du gaz en entrée du premier PSA (75% H_2, 19% CO_2, 2,7% CH_4, 1,6% H_2O, 1% N_2 et 0,7% CO) et sachant que le gaz désorbé contient 20,8% de H_2, il vient : α = 7,3%.

Nous simulons ainsi le PSA par un captage de 100% du CO_2 et de H_2O entrant, et de 7,3% de H_2, CH_4, N_2 et CO.

Modélisation du fonctionnement d'une membrane :



Nous supposons que le gaz à traiter est composé d'une fraction molaire x de CO_2 et 1 – x de H_2 (d'autres composés sont présents dans la réalité, mais en faible proportion, et ils traversent de toute façon généralement beaucoup moins la membrane que H_2 et CO_2), et que le gaz récupéré de l'autre côté de la membrane contient une fraction x' de CO_2. En considérant que la transition entre le gaz et la membrane, de chaque côté de celle-ci, est régi par la loi de Henry, et que la diffusion dans l'épaisseur de la membrane suit la loi de Fick, il devient possible, sachant la membrane très fine, de calculer le débit par unité de surface du constituant i gazeux franchissant la membrane :

$$Ji=Pi\mu xip-x'ip'.10-10\ Ncm3.cm-2.s-1$$

où le coefficient de perméabilité Pi du constituant i s'exprime en barrer, l'épaisseur de la membrane μ en cm, et les pressions en mmHg. On peut dès lors calculer la pureté du gaz sortant de la membrane, dans la pratique en itérant plusieurs fois la formule suivante à partir d'une valeur arbitraire (telle que 0,9) :

$$x'=JCO2JCO2+JH2=11+\alpha H2/CO21-xp-1-x'p'xp-x'p'$$

Afin de récupérer une proportion τ du CO_2 entrant dans la membrane, la surface de celle-ci doit être de :

$$A=\tau x\Phi\mu.1010PCO2xp-x'p'\ cm2$$

où Φ (en Ncm3.s-1) est le débit d'entrée total des gaz et τ le taux de captage du CO_2 exigé pour notre installation.

Parmi les différentes membranes existantes, quatre ont été sélectionnées, paraissant convenir à notre installation :

	P_{CO2} (barrer)	$\alpha_{CO2/H2}$	$\alpha_{CO2/N2}$	$\alpha_{CO2/CH4}$	μ (μm)
Poly(RTIL)	340	40	42	27	200
PEBAX® (PEG-POSS)	73 à 150	10	50	20	60 à 100
Hydrogel	50 à 500	10 à 20	30 à 60	-	20 à 30
Polyuréthane	69 à 190	5	17 à 29	-	80 à 130

Tout en étant conscients que la comparaison de ces résultats est limitée par les différences de leurs dates respectives de publication, nous avons choisi d'utiliser une membrane en poly(RTIL) dans notre installation.

Nous pouvons alors calculer que la pureté du CO_2 filtré par une membrane à la sortie du second PSA vaut 99,70%, et que l'ajout d'une seconde membrane en série l'augmente à 99,99%, ce qui correspond à nos exigences.

Il apparaît également que l'utilisation d'un PSA suivi de deux membranes au lieu de simplement trois membranes est justifiée : non seulement le gaz sortant du premier PSA a un débit et une température trop élevés pour convenir immédiatement à une membrane, mais surtout les trois membranes purifieraient le CO_2 au-delà de ce que l'on requiert (à 99,999% selon nos calculs effectués comme précédemment), ce qui n'est pas avantageux économiquement.

Pour un taux de captage du CO_2 τ = 85%, l'aire de la première membrane doit valoir :

$$A=0,85.0,90.13000.200.10103600.340.0,90.7500-0,997.750=2,7.102\ m^2$$

ce qui représente une installation d'un volume de 82 dm3 pour un agencement de la membrane en spirale (référence : Gas Purification Encyclopedia), parfaitement envisageable pour notre usine.

3.6. Annexes de la partie 4

3.6.1. Composition des gaz au cours du processus

Pour connaître la composition des gaz le long du processus, nous nous sommes basés sur les résultats de la modélisation Aspen. L'idée est de mettre en entrée du gaz naturel contenant une mole de méthane. Par produits en croix, on parvient à connaître la composition molaire du gaz à entre chaque étape. La figure suivante illustre ce résultat :

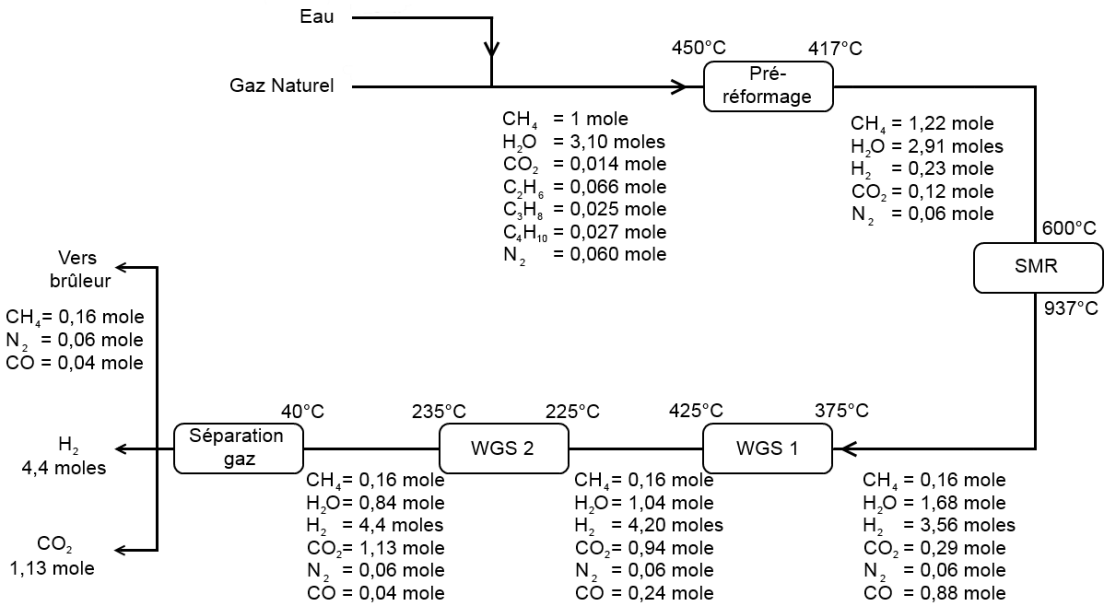


Figure 8. *Composition des gaz au long du procédé.*

3.6.2. Détermination du pouvoir calorifique des gaz

Pour connaître le pouvoir calorifique d'un mélange de gaz, nous avons besoin de connaître le pouvoir calorifique (ou C_P) de chacun de ses constituants.

Dans notre étude nous nous placerons dans l'approximation d'Ellingham, ce qui implique que les Cp sont constants.

Cependant nos domaines de températures vont de 10 à 1000°C. Pour avoir une représentation correcte, nous avons choisi de ne pas prendre la valeur d'un Cp à la température canonique de 25°C. Nous avons préféré faire une moyenne selon la formule suivante :

$$C_p = (Cp\ (Tmax) + Cp\ (T\square\square\square))/2$$

Où T_{min} est la température minimale à laquelle est portée la molécule

T_{max} est la température maximale à laquelle est portée la molécule

Pour le méthane, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'hydrogène, l'eau, l'oxygène et l'azote, T_{min} = 25°C et T_{max} = 927°C

Pour l'éthane et le butane, T_{min} = 25°C et T_{max} = 127°C

Enfin, pour le propane, on a utilisé l'encyclopédie des gaz d'Air Liquide en prenant la valeur à 25°C.

Voici le récapitulatif des valeurs que nous avons utilisées pour notre étude :

$C_P(CH_4)$ = 58,6 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(CO_2)$ = 46,7 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(CO)$ = 63,3 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(H_2)$ = 59,7 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(O_2)$ = 32,5 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(H_2O)$ = 80,5 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(N_2)$ = 31,8 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(C_2H_6)$ = 59,0 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

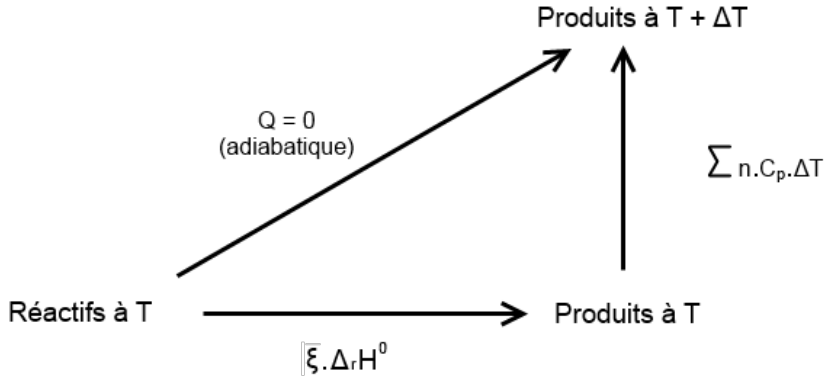
$C_P(C_3H_8)$ = 83,8 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

$C_P(C_4H_{10})$ = 100 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

3.6.3 Température de sortie du pré reformage et des shifts

Dans ces trois cas, il s'agit de déterminer la température de sortie des produits d'une réaction chimique. Nous allons détailler le cas général et donner les valeurs que nous avons prises pour les applications numériques.

On considère une réaction chimique se déroulant dans une enceinte adiabatique. On note Δ_rH^0 l'enthalpie de réaction en $kJ.mol^{-1}$. Le schéma que l'on considère est le suivant :



Avec ξ l'avancement de la réaction et n le nombre de moles de l'espèce associée au C_P. La somme porte sur tous les composants du mélange à savoir les produits et les espèces spectatrices

Un bilan enthalpique nous permet d'écrire la formule $-\xi.\Delta_rH^0 = nCp\Delta T$

Nous connaissons ξ et n grâce à l'annexe A1.

Nous connaissons Δ_rH^0 grâce aux tables Y.

Nous connaissons les C_p grâce à l'annexe A2 et nous connaissons la valeur de la température d'entrée.

Nous pouvons donc trouver la température de sortie.

Pour la première réaction de shift :

Δ_rH^0 = -41 $kJ.mol^{-1}$

ξ = 0,64 mole

La composition est donnée par la Figure 8.

$T_{entrée}$ = 375°C

On trouve **T_{sortie} = 441°C**

Pour la deuxième réaction de shift :

$\Delta_r H^0 = -41$ kJ.mol^{-1}

$\xi = 0{,}20$ mole

$T_{entrée} = 225°C$

On trouve **T_{sortie} = 245°C**

La composition est donnée par la figure 8.

Pour la réaction de pré reformage, il y a trois réactions en parallèle :

$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2$

$\Delta_r H^0 = 373{,}1$ kJ.mol^{-1}

$\xi = 0{,}066$ mole

$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$

$\Delta_r H^0 = 531{,}7$ kJ.mol^{-1}

$\xi = 0{,}025$ mole

$C_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 4CO + 9H_2$

$\Delta_r H^0 = 693{,}2$ kJ.mol^{-1}

$\xi = 0{,}027$ mole

La composition finale est donnée par la Figure 8.

$T_{entrée}$ = 450°C

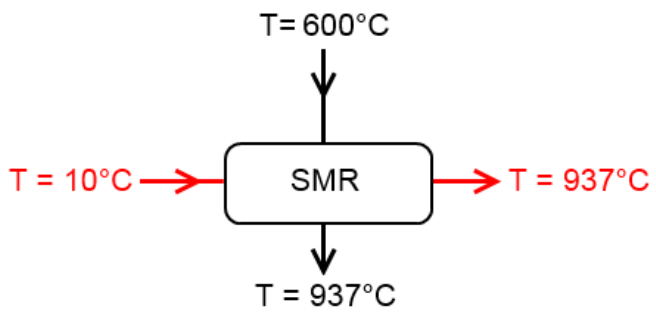
On trouve **T_{sortie} = 418°C**

3.6.4. Flux du brûleur

L'objectif est de savoir ce que l'on doit brûler pour réussir à obtenir dans le brûleur les conditions souhaitées

3.6.4.1. Rappels sur le brûleur

Comme on le voit sur le schéma X, il y a deux flux qui entrent dans le SMR. Le premier est le flux principal où se produit la réaction. Le deuxième est le flux du brûleur, c'est-à-dire les gaz que l'on va brûler. Le schéma X rappelle les températures d'entrées et de sorties de ces différents flux.



3.6.4.2. Quantité de chaleur à fournir par le SMR

On note Q la quantité de chaleur à fournir par le SMR. Nous la définissons comme l'énergie nécessaire pour amener le flux principal de 600°C à 937°C et pour maintenir la réaction

a. Chauffer les réactifs

La formule donnant l'énergie nécessaire pour chauffer des gaz est

$Q_1 = nCp\Delta T$

On connaît n grâce au schéma X1.

On connaît les C_P grâce à l'annexe A2.

On a ΔT = 337 K

Nous trouvons **Q_1 = 110,2 kJ**

b. Chaleur pour maintenir la réaction

Dans le SMR se produit deux réactions parallèles qu'il faut prendre en compte :

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

$\Delta_r H^0 = 226$ kJ.mol^{-1}

ξ = 1,06 mole

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

$\Delta_r H^0 = -41$ kJ.mol^{-1}

ξ = 0,17 mole

Nous trouvons **Q_2 = 232,6 kJ**

c. Valeur numérique de Q

L'énergie nécessaire est simplement la somme des deux énergies précédentes $Q = Q_1 + Q_2$

Nous trouvons **Q = 342,8 kJ**

3.6.4.3. Gaz à brûler pour fournir cette énergie

a) Hypothèses

Nous avons fait plusieurs hypothèses pour simplifier les calculs.

Nous allons considérer que le gaz naturel et les gaz en sortie de cycle ne sont composés que de méthane. On considère donc que l'on brûle N moles de méthane, N étant l'inconnue du problème.

La deuxième hypothèse est que la combustion s'effectue dans l'air et qu'elle est complète.

b) La réaction de combustion

Au vu des hypothèses, la seule réaction qui dégage de la chaleur est $CH_4 + O_2$ $2H_2O + CO_2$

Pour déterminer le $\Delta_r H^0$ associé, nous avons employé la formule suivante :

$\Delta_r H^0(T) = 2\Delta_f H^0(T)(H_2O) + \Delta_f H^0(T)(CO_2) - \Delta_f H^0(T)(CH_4)$

La température de la réaction étant de 937°C ≈ 1200 K, nous obtenons **$\Delta_r H^0$(937°C) = -983,1 kJ.mol^{-1}**

c) Nature des gaz avant la combustion

En entrée du brûleur la composition des gaz est la suivante :

N moles de CH_4 en provenance d'une part des gaz « déchets » et d'autre part du gaz naturel

2N moles de O_2 contenues dans l'air

8N moles de N_2 contenues dans l'air

0,06 mole de N_2 rejetée par le processus

d) Nature des gaz après la combustion

En sortie du brûleur la composition des gaz est la suivante :

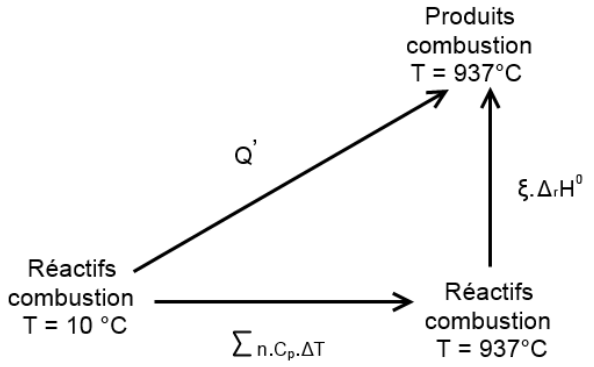
2N moles de H_2O produit de la combustion

N moles de CO_2 produit de la combustion

8N + 0,06 mole de N_2 car l'azote est une espèce spectatrice

e) Equation et résultat

Pour trouver l'équation nous nous appuyons sur :



Comme dans l'annexe ci-dessus, lorsque l'on chauffe les réactifs, on chauffe également les espèces inertes, ici l'azote. En faisant un bilan enthalpique nous trouvons donc que la chaleur Q' libérée par la combustion de nos gaz vaut Q' = $nCp\Delta T + \xi.\Delta_r H^0$

Les quantités de matière, notées dans l'équation n, sont connues car données dans l'annexe plus haut.

Les C_P sont donnés plus haut.

ΔT vaut 927 K

ξ = N car la réaction de combustion est totale

$\Delta_r H^0$ est déterminé dans cette annexe, paragraphe 3) b)

Donc la seule inconnue dont dépend Q' est N

Enfin, en réalisant un bilan enthalpique sur le SMR, on obtient que Q' = Q où Q est défini dans la partie 2) c) de cette annexe

La résolution de cette équation du premier degré conduit à la formule suivante

$$N = -Q + 0{,}06\,\Delta T.CP(N2)\Delta rH0 + \Delta T\,(CPCH4 + 2CPO2 + 8CPN2)$$

Nous obtenons **N = 0,53 mole**

Donc pour un cycle qui admet en entrée 1 mole de CH_4, il est nécessaire de brûler 0,53 mole de CH_4. Une partie de ces besoins proviendra des gaz déchets (0,16 mole) l'autre sera prélevée sur le gaz naturel d'entrée (**0,37 mole**)

3.7. Annexes de la partie 5.3

Bilan économique global (2013)

Coûts opératoires annuels

Gaz naturel (166,640 t/an | payé 650 €/t)	- 108 M€
Eau (201,375 t/an | payé 50 €/t)	- 10 M€
Électricité nucléaire (41,150,000 kWh | payé 7 cts/kWh)	- 3 M€
Dihydrogène (33,980 t/an | vendu 5000 €/t)	+ 170 M€
Dioxyde de carbone	
Alimentaire (110,000t/an | vendu 100 €/t)	+ 11 M€
Industriel (2,000 t/an | vendu 30 €/t)	+ 0,06 M€
Stocké (1,000 t/an | payé 38€/t)	- 0,04 M€
Rejeté (275,580 t/an | taxé 6 €/t)	- 1,7 M€
Vapeur d'eau (48,200 t/an | vendu 25 €/t)	+ 1 M€
Coûts opératoires annuels :	+ 59 M€

Coûts fixes annuels

Masse salariale (20 employés | Salaire moyen : 100,000 €/an)	- 2 M€
Maintenance	- 10 M€
Assurances	- 7,5 M€
Autres	- 2 M€
Coûts fixes annuels :	- 21,5 M€

Coûts du capital

Terrain de 15 000 m2 dans la région de St Nazaire	6 M€
Équipements industriels	70 M€
Travaux de construction de l'usine	5 M€
Couts du capital :	81 M€

Dépense annuelle pour l'amortissement sur 10 ans :	- 8 M€
Bénéfice brut les dix premières années :	+ 30 M€
Taxe professionnelle : 33,33%	
Bénéfice net les dix premières années :	+ 19,5 M€

Bénéfice brut après amortissement :	+ 38 M€
Taxe professionnelle : 33,33%	
Bénéfice net après amortissement :	+ 25 M€

3.5. Seconde annexe de la partie 5.3.

Bilan économique global (2040)

Coûts opératoires annuels

Gaz naturel (166,640 t/an | payé 650 €/t)	- 108 M€
Eau (201,375 t/an | payé 50 €/t)	- 10 M€
Électricité nucléaire (41,150,000 kWh | payé 7 cts/kWh)	- 3 M€
Dihydrogène (33,980 t/an | vendu 5000 €/t)	+ 170 M€
Dioxyde de carbone	
Alimentaire (110,000t/an | vendu 100 €/t)	+ 11 M€
Industriel (2,000 t/an | vendu 30 €/t)	+ 0,06 M€
Stocké (1,000 t/an | payé 38€/t)	- 0,04 M€
Rejeté (275,580 t/an | taxé 50 €/t)	- 14 M€
Vapeur d'eau (48,200 t/an | vendu 25 €/t)	+ 1 M€

Coûts opératoires annuels :	+ 47 M€

Coûts fixes annuels

Masse salariale (20 employés | Salaire moyen : 100,000 €/an)	- 2 M€
Maintenance	- 10 M€

Assurances	- 7,5 M€
Autres	- 2 M€
Coûts fixes annuels :	- 21,5 M€

Bénéfice brut (après amortissement) :	+ 26 M€
Taxe professionnelle : 33,33%	
Bénéfice net :	+ 17,3 M€

Glossaire

SMR : *Steam Methane Reforming* ou vaporeformage du méthane : $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$, c'est la réaction au cœur de notre production de dihydrogène

WGS : *Water Gas Shift* : procédé permettant de se débarrasser du monoxyde de carbone et d'augmenter la production de dihydrogène : $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$, il est à l'origine de 85% du dioxyde de carbone produit par l'usine

PSA : *Pressure Swing Adsorption*, fonctionnement par alternance de pression : adsorption à haute pression, désorption à basse pression

Par extension, ces sigles désignent aussi les réacteurs ou les unités où siègent la réaction

Hydrogénation : Transformation d'un composé au contact de dihydrogène (par exemple : $H_2 + S \rightarrow H_2S$)

Adsorption : absorption en surface : les réactifs sont adsorbés puis relâchés par les catalyseurs pour accélérer une réaction, on adsorbe des composants pour les séparer du dihydrogène

H_2 : *Dihydrogène*

H_2O : *Eau* (en grande majorité, considérée sous forme de vapeur)

CH_4 : *Méthane* : constituant majeur du gaz naturel, à hauteur de 85%

CO_2 : *Dioxyde de carbone* : déchet habituellement relâché dans l'atmosphère. Sur l'unité de production, il est capté puis revendu.

CO : *Monoxyde de carbone* : produit par le vaporeformage des alcanes, c'est un gaz extrêmement toxique

GN : *Gaz naturel* (83,9% CH_4 ; 5,5% C_2H_6 ; 2,1% C_3H_8 ;1,2% CO_2 ; 5,0% N_2)

Off-gas : Gaz obtenu à la fin du procédé global (il est renvoyé aux brûleurs)

ppm : *Parties par million* (100ppm correspond à 0,01%)

Nm^3 : *Normaux m^3* (Volume qui serait occupé par la même quantité de gaz dans les conditions normales : à la pression atmosphérique (1,013bar) et à 0°C)

teqCO2 : *Tonne équivalent CO_2* (mesure la capacité d'un gaz à capter les rayonnements infrarouges en comparaison avec le dioxyde de carbone)

$\Delta rH°$: Enthalpie standard de réaction (quantité d'énergie thermique reçue par le système réactionnel lorsqu'une mole de réactifs est consommée. Si positive, on parle de réaction endothermique, si négative, de réaction exothermique)

C_p : Capacité calorifique à pression constante (en J/K elle désigne la quantité de chaleur à apporter à un système pour le réchauffer de 1 degré)

Adiabatique : se dit d'une enceinte ne permettant aucun transfert thermique entre l'intérieur et l'extérieur

HT/BT : *Haute/Basse température* (utilisé par exemple pour différencier les deux réactions de WGS)

Aspen : Logiciel utilisé pour simuler des processus thermodynamiques avec réactions chimiques

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

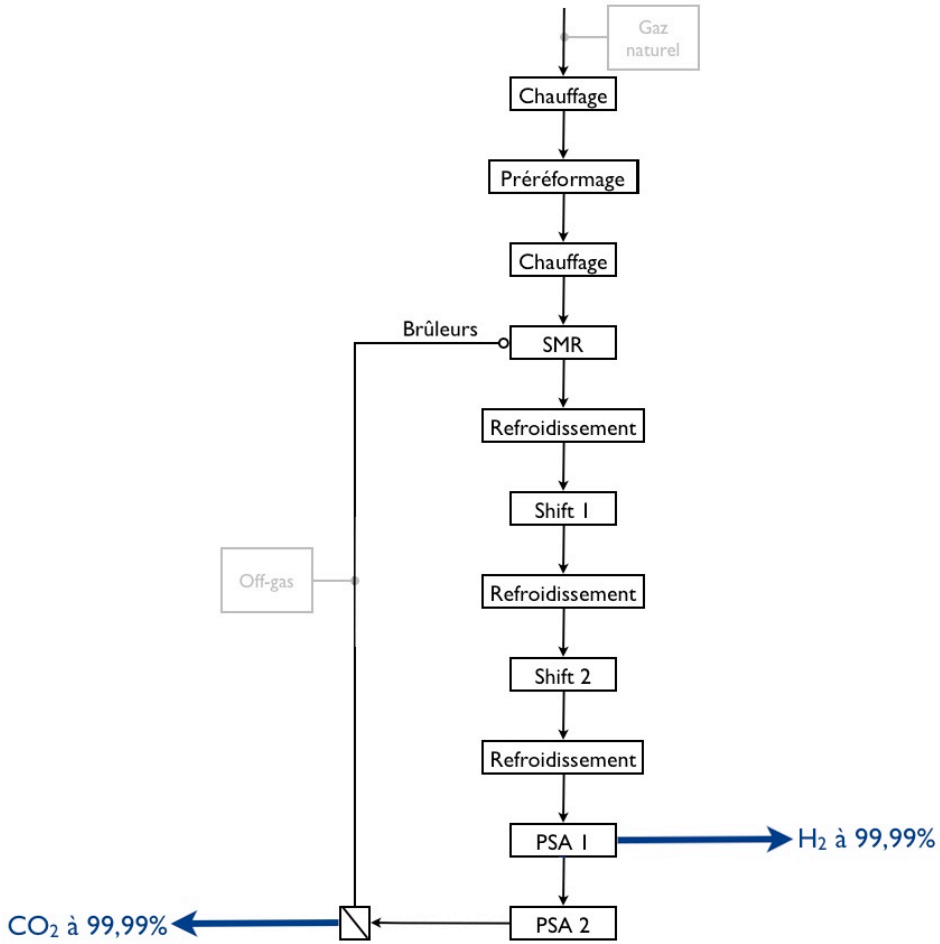



Schéma du procédé industriel