



Centre Thermodynamique des Procédés

Stratégie et perspectives scientifiques du Centre Thermodynamique des Procédés (CTP) Période 2013 - 2018

- 30 septembre 2013 -

Adresse :

MINES Paristech - CTP

35, Rue Saint Honoré

77305 Fontainebleau Cedex

Tél : (33) 1 6469 4963

Fax : (33) 1 6469 4968

jocelyne.galy@mines-paristech.fr

1. HISTORIQUE ET PRESENTATION DU CTP

Le Centre Thermodynamique des Procédés (CTP) est l'aboutissement d'une évolution de plus de trente ans de l'équipe TEP (Thermodynamique et Equilibres entre Phases) de MINES ParisTech. Créée au début des années 80 au CEREP (Centre Réacteurs Et Processus) le CEREP/TEP est devenu CENERG/TEP en 2001 puis CEP/TEP en 2004. En 2013 il est devenu le CTP.

La principale thématique de recherche du CTP est l'étude des diagrammes de phases. Ce thème de recherche se retrouve au cœur des procédés industriels et systèmes énergétiques. Le diagramme de phases est une « carte » qui précise si une transformation de la matière est possible, quel « chemin » doit être utilisé pour séparer des constituants ou quelle puissance faut-il apporter pour comprimer un mélange gazeux. Un diagramme de phases permet de dimensionner un nouveau procédé ou une nouvelle opération unitaire (prospective) ; il est aussi utile pour les optimisations énergétiques, consommation des matières « premières », sécurité, environnement. La figure 1 illustre un exemple de diagramme de phases utiles pour le dimensionnement des unités d'absorption des gaz acides par des alkanolamines dans le cadre du captage du CO₂. La grandeur clef qui sera utilisée lors l'unité d'absorption est la relation entre la pression partielle du CO₂ et le taux de charge.

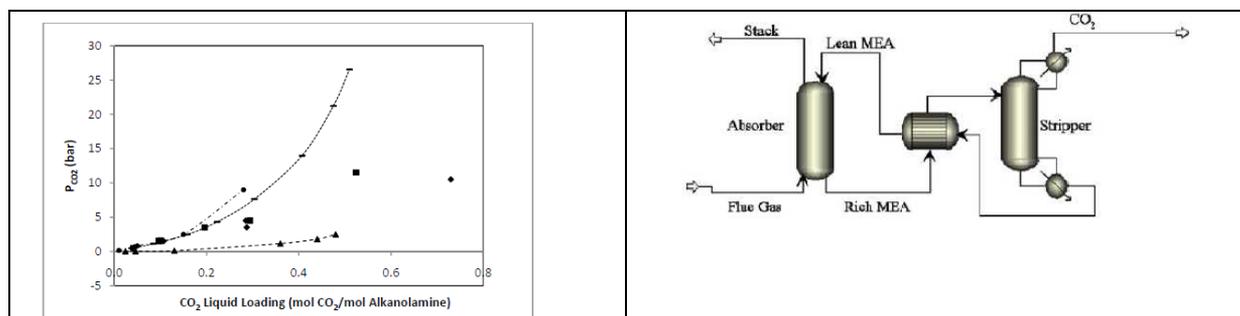


Figure 1 : Captage du CO_2 par les solutions aqueuses d'amines : exemple de diagramme de phase et d'unité de captage (absorption + régénération).

La détermination des diagrammes de phases s'effectue de plusieurs manières :

1. Utilisation de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés thermodynamiques à l'équilibre. Si les données sont disponibles dans la littérature, les paramètres d'interaction binaires seront déterminés par minimisation de fonction objective. Des modèles prédictifs peuvent être aussi utilisés.

Il existe plusieurs types de modèles thermodynamiques qui peuvent être utilisés pour déterminer les propriétés des fluides. Ces modèles prennent en compte les différentes interactions moléculaires existantes au sein des fluides. Ils peuvent aussi tenir compte des réactions chimiques présentes. Ces modèles peuvent être ceux utilisés par l'industrie, voire innovants : ils doivent permettre de répondre à un problème posé, mais également de pouvoir générer toutes les propriétés thermodynamiques et représenter dans la mesure du possible le diagramme de phases complet. Les modèles prédictifs sont très appréciés dans la mesure où ils permettent d'apporter une solution dans le cadre de l'optimisation ou le développement d'un procédé innovant ou existant.

2. Si les données ne sont pas disponibles, le CTP les déterminera au moyen des équipements de mesures disponibles dans son laboratoire.

Le CTP dispose d'équipements de mesures pour la détermination des équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide, des masses volumiques, chaleurs de mélange, constante de la loi de Henry, etc... Les équipements disponibles permettent la réalisation de travaux pour des gammes de pression allant de quelques mbar à 700 bars et de température de 90 à 500 K. Les techniques utilisées sont basées sur les méthodes dites statique-analytique ou statique-synthétique. Le CTP dispose de 4 laboratoires dont un laboratoire haute sécurité permettant le travail avec des fluides de natures toxiques comme les composés soufrés ou azotés.

3. Si besoin, les équipements seront modifiés ou développés si les techniques expérimentales existantes ne sont pas adaptées.

Le CTP (anciennement TEP) possède un savoir-faire reconnu pour la conception d'équipements de mesures dédiés à la détermination des diagrammes de phases. Pour faire face à aux problèmes de mesures, le CTP modifie ou développe de nouvelles cellules. Le CTP a également acquis une reconnaissance pour la conception d'équipements de mesures haute pression où l'échantillonnage des phases est réalisé à l'aide d'échantillonneurs capillaires couplés à un analyseur de type chromatographe en phase gazeuse.



Echantillonneur ROLSI™, brevet Armines

4. Le traitement des données s'effectue par les modèles thermodynamiques existants ou ceux développés spécifiquement.

Le CTP a développé une compétence en estimation des incertitudes de mesures très utiles pour la détermination des paramètres des modèles. L'ajustement des paramètres des modèles repose sur des analyses statistiques et des critères parfaitement définis. Si les modèles n'existent pas, le CTP, grâce à ses compétences, est en mesure de proposer des solutions innovantes. C'est-à-dire proposer des modèles adaptés pour répondre aux besoins scientifiques et technologiques.

Plus particulièrement, le CTP propose depuis 2009 une activité plus orientée modélisation qui vise à développer des modèles d'intérêts pour des applications industrielles. L'équipe CTP va afficher une orientation plus marquée vers le « Génie des Procédés » et « l'Energétique ». A ce titre, il doit se spécialiser dans la compréhension et la maîtrise des procédés de séparation, car la thermodynamique est au cœur de ces opérations unitaires. Il doit aussi se perfectionner dans la compréhension des cycles thermodynamiques afin de mieux répondre aux besoins industriels. Enfin, il doit être un partenaire des décideurs pour orienter leurs actions. Le CTP, de par son histoire, affiche une activité de prestation de services de haute qualité. Ceci ne l'empêche pas de publier et d'assurer une certaine cohérence dans ses activités.

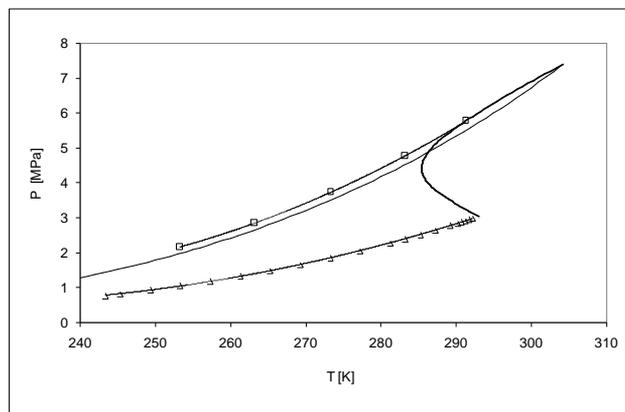


Figure 2 : Diagramme de phases Pression Température du système R116 + R744

Le projet du CTP consiste :

- en une meilleure participation à la définition des programmes d'actions dans le cadre d'études souhaitées par les divers responsables d'usines pour résoudre des problèmes ponctuels ou accompagner le développement de procédés ;
- en une meilleure participation à des projets d'envergure nationale et internationale (ADEME, Joint Industrial Projects, projets européens, etc...) ;
- à être l'Équipe « soutien » des autres équipes du Département Energétique et Procédés de MINES ParisTech, de par sa compétence en détermination des propriétés thermodynamiques et diagrammes de phases et en analyse de fluides (volet expérimental) . Dans le cadre de projets communs, il peut assurer des travaux de nature un peu plus fondamentale permettant la publication dans des journaux de rang A.

Le CTP est en train de développer un « nouveau » thème de recherche, très lié à l'étude des diagrammes de phases comportant une phase solide. Cela inclut les aspects précipitations, hydrates de gaz, définition des eutectiques, etc. Pour cette thématique, il est primordial de disposer de nouveaux modèles thermodynamiques permettant la détermination des équilibres entre phases solide- liquide, solide-vapeur, et solide-liquide-vapeur.

- **Equilibres de phases en présence d'une phase solide**

Une toute nouvelle activité est en train de voir le jour au CTP. Elle est complémentaire puisqu'elle consiste à étudier les diagrammes de phases en présence d'une phase solide. Cette activité est amenée à devenir une équipe autonome du CTP d'ici 2 à 3 ans. Les solides peuvent, par exemples, se former en condition cryogénique lors des procédés de séparation des gaz de l'air ou lors du captage du CO₂ par les fumées. Les molécules concernées sont le CO₂, les NO_x et les SO_x principalement. Une thèse visant à développer une équation d'état originale est

en cours avec le partenaire industriel Air Liquide. D'autres travaux pour le compte du GPA ou d'autres partenaires industriels comme EREIE, TOTAL ou Petronas sont également en cours d'étude. Dans le contexte du contrat-cadre, signé entre Air Liquide et ARMINES, des études ont été menées pour déterminer les diagrammes de phases de systèmes impliquant des gaz de l'air en condition cryogénique ou non.

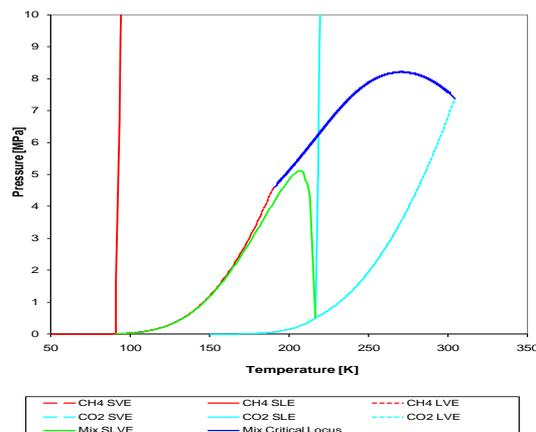


Figure 3 : Diagramme de phases système méthane CO₂

- Cinétique et calcul de réacteurs polyphasiques et de précipitation

La thématique cinétique et précipitation s'est jusqu'ici développée sur des projets liés à l'industrie hydrométallurgique (ERAMET, UMICORE) et aux industries de spécialités (RHODIA devenue SOLVAY - terres rares, et Saint-Gobain). Elle s'appuie sur des mesures de cinétique en réacteurs à température entre ambiante et voisinage de l'ébullition, en solutions aqueuses acide ou basique concentrées, avec analyses des particules solides (cas de précipitations) et des solutions. L'objectif de ces études est d'établir une modélisation des processus incluant les équilibres en solution, le micro-mélange des réactifs et d'ajuster ces paramètres cinétiques, en vue de la conception de réacteurs industriels en fonctionnement continu. L'expérience acquise sur plusieurs systèmes polyphasiques réactifs gaz-liquide (attaques de solides, oxydation de solutions, extraction liquide-liquide, cristallisations, procédés sol-gel) pourra également être mise à profit sur d'autres systèmes déjà examinés au CTP - thématiques CO₂, biomasse, réactions sur les gaz de l'air - tout en bénéficiant des capacités de réalisations techniques de l'Équipe.

2 ACTIVITES DE RECHERCHE

La grande majorité des thèmes de recherche du CTP est liée à des applications industrielles. Les travaux, particulièrement amonts (TRL 1 à 3), sont utiles à de nombreux domaines d'activité et pour de nombreuses applications industrielles, avec en ligne de mire l'optimisation des dépenses énergétiques, la prise en compte des contraintes environnementales et la sécurité des procédés.

Les 3 activités majeures du CTP sont les suivantes :

1. "Oil and gas engineering" et captage, transport et stockage du CO₂
2. Biomasse et Chimie verte
3. Optimisation des systèmes thermodynamiques et énergétiques

2.1. "Oil and Gas Engineering" et Captage, transport et stockage du CO₂

Les gouvernements insistent pour trouver des solutions pour la réduction des émissions de CO₂ d'origine industrielle (production d'énergie, cimenteries, etc..). Plusieurs solutions de captage existent (solvants physiques et chimiques, cryogénie, adsorption, hydrates de gaz, etc..) dont il faut optimiser le dimensionnement et le fonctionnement. Pour cela, il est indispensable d'étudier les phénomènes du point de vue moléculaire en réalisant des expériences visant à comprendre ces phénomènes et définir les diagrammes de phases. Par exemple, l'Équipe

va développer un nouveau banc d'essais et les modèles associés en vue de l'estimation des teneurs en eau dans les gaz et la mesure des points de dissociation des hydrates de gaz en l'absence d'excès d'eau. Il est à noter que cette demande d'étude revient fréquemment de la part des partenaires industriels de l'équipe et semble être un fort besoin industriel.

De même, lors du transport du CO₂, la connaissance du diagramme de phases des fumées riches en CO₂ et des impuretés qu'elles peuvent contenir est primordiale pour dimensionner les compresseurs, évaluer les risques en cas de fuites ou de présence d'eau (formation d'hydrates). La connaissance des diagrammes de phases dans les conditions de stockage est indispensable, ceux-ci peuvent être complexes du fait des interactions possibles entre le CO₂ et la nature des roches. Le CTP collabore avec le Centre de Géosciences de MINES ParisTech sur ce sujet.

Le traitement des gaz et des hydrocarbures liquides reste un domaine d'opportunités de recherche intéressantes (gaz naturel, charbon, gaz et huile de schiste). En effet, l'exploration souterraine a mis en évidence de nouveaux gisements d'hydrocarbures dont il faut assurer le traitement avant utilisation. De même, certains pays ayant un accès limité à ces ressources se tournent de nouveau vers le charbon et son procédé « Coal to Liquid ». Ce traitement consiste à supprimer le CO₂ et les produits soufrés, à éviter la formation d'hydrates de gaz lors du transport du gaz naturel (ajout de méthanol, connaissance précise de la teneur en eau lors du traitement, impact des composés aromatiques lors du lavage du gaz, teneur en méthanol, déshydratation). Les diagrammes de phases sont aussi indispensables pour l'optimisation des opérations unitaires des unités de pétrochimie. L'équipe travaille avec la « Gas Processors Association » (Tulsa, USA) qui finance des études sur les diagrammes de phases des composés présents dans le « Oil and Gas Engineering ». D'autres études sont en cours avec les sociétés Petronas et TOTAL. Deux projets de thèse sont en cours : la première est financée par la société Processium sur l'étude des diagrammes de phases des composés soufrés (mesures + développement d'un modèle prédictif). La seconde, en collaboration avec l'université d'Heriot Watt, concerne le développement d'un modèle prédictif dans l'optique de la prédiction des points de dissociation d'hydrates et des diagrammes de phases (water content).

2.2. *Biomasse et chimie verte*

La ressource en biomasse prend de plus en plus d'importance dans le paysage énergétique mondial, mais aussi en tant que ressource de matière première. Le concept de bio raffinerie se développe de plus en plus. Les procédés de transformation de la biomasse ne doivent pas simplement servir à produire des biocarburants, mais aussi à extraire des molécules à haute valeur ajoutée pour les industries pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire. L'équipe élabore un projet dans ce sens en partenariat avec la Réserve de Biosphère de Fontainebleau et du Gâtinais (UNESCO). Le développement de ces unités passe par une compréhension des diagrammes de phases qui s'avèrent être plus complexes que ceux que l'on peut rencontrer avec le gaz naturel : plus de composés, présence de molécules de natures chimiques variées (alcools, acides, aromatiques, etc..) qui présentent d'un point de vue moléculaire des interactions susceptibles de compliquer les schémas classiques de séparation (distillation ou extraction liquide-liquide). Le CTP va étudier ces diagrammes de phases et collaborer avec des instituts de recherche comme l'Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles ou le CEA Tech.

Dans le cadre d'un programme de recherche, l'Équipe est en train de développer une nouvelle compétence en ce qui concerne l'étude des diagrammes de phases des composés oxygénés *via* l'utilisation de la calorimétrie. Cela permettra de disposer de mesures complémentaires qui permettront de mieux caractériser les diagrammes de phases et de les prédire. Bien entendu, cette approche et cette méthodologie peuvent s'appliquer aux autres activités de recherche.

2.3. *Optimisation des systèmes thermodynamiques et énergétiques*

L'étude des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes ou composés fluorés fait partie d'une politique et d'un programme de recherches initiés depuis le début des années 90. Plusieurs thèses et plusieurs articles ont été déposés. La réfrigération, la climatisation, les cycles de Rankine ou les pompes à chaleurs sont des systèmes énergétiques dont l'optimisation repose aussi sur le choix du fluide. Ce fluide peut être un composé pur ou en mélange dont il faut déterminer les propriétés thermodynamiques, thermo physiques et les diagrammes de phases. Le CTP a déjà réalisé de nombreux travaux sur ce sujet. Il collabore avec le Centre Efficacité énergétique des Systèmes (CES) dans le cadre d'une thèse en partenariat avec EDF. Le CTP a réalisé de nombreuses études pour Arkema et NECSA en Afrique du sud. Un projet ANR est déposé (PREDIREF). Le projet du CTP dans les années à venir est de développer une expertise en simulation moléculaire sur ces fluides.

Il existe de nombreuses possibilités en matière de mélange de fluides et il serait absurde de vouloir déterminer expérimentalement tous les diagrammes. Les résultats de la simulation moléculaire permettront de faire un premier tri afin de focaliser les travaux de mesures sur les fluides d'intérêts.

L'autre application des composés fluorés concerne la séparation des constituants : ces fluides permettent de réduire les coûts énergétiques associés à l'extraction des composés organiques issus des synthèses Fischer - Tropsch (par exemple).

3. LE PARTENARIAT

3.1 Les partenaires directs - PME

Le CTP a développé un savoir-faire pour la construction d'équipements de mesures des propriétés thermodynamiques d'équilibre entre phases. L'équipe est régulièrement contactée pour fabriquer et vendre ces équipements à d'autres laboratoires de recherche. Pour continuer à valoriser son savoir-faire tout en poursuivant ses activités d'innovations et recherche, l'équipe a décidé en 2012 de signer un contrat cadre avec la société Top Industrie (basée en Seine et Marne). Cette société est spécialisée dans le domaine de la haute pression et commercialise différents équipements de mesures. L'idée de l'association est de concevoir et réaliser des équipements et d'assurer la formation des opérateurs au CTP et sur site client. L'objectif est, d'une part, de satisfaire nos contacts, d'autre part, de nouer de nouvelles relations avec d'autres institutions ou compagnies pour la réalisation de projets de recherches communs. De même, le CTP continuera à solliciter ses trois licenciés (Alpha Mos, EIF et Top Industrie) pour la commercialisation de l'échantillonneur ROLSI™.

Processium est membre du pôle de compétitivité Axelera et bénéficie de soutien financier de la part des industriels présents dans la région lyonnaise. Le transfert des méthodes développées au sein du CTP se fera avec la société Processium. En retour, Processium favorisera le développement de nouveaux modèles, techniques, et compétences en finançant des travaux de thèse. Par ailleurs le CTP s'est engagé avec Processium pour les projets e-thermo et Modellium visant la création et le développement de banques de données incluant des modèles et méthodes de traitement.

3.2. Le Partenaire industriel du CTP : Air Liquide

Le CTP a signé un contrat-cadre avec Air Liquide avec qui il a un fort lien depuis plus de 15 ans. Ce contrat-cadre assure une visibilité annuelle à l'équipe et permet aux enseignants-chercheurs du CTP d'être au fait de l'actualité scientifique de l'Air Liquide. Air Liquide finance des projets de recherche et des thèses. Cela contribue fortement aux développements de nouvelles idées et autres compétences au sein de l'Équipe.

4. LES COLLABORATIONS

Du fait de sa taille, de l'universalité de sa thématique de recherche, l'Équipe cherche à nouer des collaborations avec d'autres équipes de recherche académiques.

4.1. Au sein de MINES ParisTech

Le CTP collabore avec plusieurs autres équipes du Département Énergétique et Procédés de MINES ParisTech, dans le cadre des axes stratégiques « efficacité énergétique » et « décarbonation des procédés », ou d'autres Centres de recherche de l'École.

Par exemple, avec le CES (Centre Efficacité énergétique des Systèmes) dans le cadre du captage du CO₂ ou l'optimisation des cycles thermodynamiques (modélisation des fluides). Cela permet au Département d'intégrer les aspects fondamentaux liés à la connaissance des fluides et la modélisation de leurs propriétés thermo physiques, les aspects simulation de procédés et cycles jusqu'au dimensionnement des démonstrateurs. Le CTP collabore avec le CES dans le cadre de l'analyse des gaz et la mise en œuvre de solutions de prélèvements de fluides en vue de l'analyse de leurs compositions. D'autres actions sont à venir avec PERSEE (Centre Procédés, Énergies Renouvelables et Systèmes Énergétiques), notamment dans le cadre de l'utilisation des fluides supercritiques comme solvant d'extraction.

Le CTP collabore également avec le Centre de Géosciences de MINES ParisTech sur le stockage du CO₂ et le développement d'un modèle thermodynamique visant à modéliser le comportement du CO₂ et ses impuretés dans les aquifères salins.

4.2. Au sein de ParisTech, de l'Institut Mines Telecom et de PSL

Le CTP collabore avec l'ENSTA ParisTech dans le cadre de thématiques scientifiques liées à l'étude de la biomasse et de la chimie verte, l'étude des composés fluorés, les hydrates de gaz et les fluides supercritiques. Le CTP collabore également avec le Centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint Etienne sur la thématique hydrates de gaz. Des approches ont été tentées avec Chimie ParisTech en ce qui concerne le calcul des propriétés thermodynamiques des composés purs.

4.3. Collaborations nationales et réseaux

Le CTP, par l'intermédiaire de son directeur, participe de manière active au groupe de travail Thermodynamique et Procédés de la Société Française de Génie des Procédés où participent l'Institut Français du Pétrole et Energies Nouvelles. Le CTP est également membre du GDR Thermodynamique moléculaire et procédés créé en juillet 2012. Au sein du GDR, participent le LSPM de l'université Paris XIII, le LGRC de l'ENSIC, le LaTEP de l'ENSGTI, l'ENSIACET, l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand. Le CTP est également membre du réseau des hautes pressions du CNRS. Il participe activement au sein de la réserve de Biosphère de Fontainebleau et du Gâtinais (UNESCO).

4.4. Collaborations internationales

Le CTP collabore avec de nombreux groupes à l'échelle internationale. Dans un premier temps, du fait que le CTP est membre du GPA, il côtoie les autres chercheurs sollicités lors des appels d'offres. On citera la Western Australia University, le LTP d'Oldenburg en Allemagne, l'université d'Heriot Watt en Ecosse, l'université d'Alberta au Canada. Le CTP collabore avec l'université d'Heriot Watt (participation à un Joint Industrial Project et deux thèses en co-tutelle). Il collabore également avec le DTU au Danemark et avec l'Université Kwazulu Natal de Durban en Afrique du Sud.

4.5. Collaborations industrielles

Pour les 5 prochaines années, le CTP va nouer des relations avec d'autres partenaires industriels : TOTAL et Petronas pour leurs activités très en phase avec celles proposées par la Gas Processors Association. BASF concernant la partie chimie et ses besoins en propriétés thermodynamiques pour le dimensionnement de leurs unités de séparation. Arkema, voire Honeywell, pour l'étude des fluides fluorés présents dans les systèmes thermodynamiques.

5. ENSEIGNEMENT ET FORMATION

Le CTP participe à divers types d'enseignements : formation continue, ISUPFERE, Master TRADD, Master GTESD, cycle ingénieur civil de MINES ParisTech. Le CTP a un rôle important à jouer concernant la formation des techniciens et des ingénieurs. Il accueille en son sein des stagiaires en formation de DUT mesures physiques.

Les activités de cinétique et de conception de procédés servent de base à plusieurs enseignements de MINES ParisTech, de Master (GTESD, co-habilité avec AgroParisTech, et de ParisTech (ENSTA ParisTech), et devrait contribuer au projet de Master PSL en Energétique et Procédés, et l'enseignant-chercheur de cet axe d'étude gère l'option Procédés-Energie de l'Ecole.

Le CTP est également responsable de l'option Procédés et Energie de MINES ParisTech. Cette option vise à apporter aux étudiants du cycle ingénieur civil des bases sur la conduite et l'optimisation – économique, énergétique, exergetique - des procédés, notamment leur décarbonisation, le développement de procédés d'exploitation de ressources renouvelables (bio-raffineries), et sur la gestion du changement dans les industries de transformation – méthodes d'industrialisation, risques, ACV, écologie industrielle et territoriale, éthique.

A la rentrée 2013, le CTP va également organiser un MIG (cours visant à montrer aux élèves de première année du cycle ingénieur civil « Métier de l'Ingénieur Généraliste ») où il sera question de production d'hydrogène, captage de CO₂ et sa valorisation en tant que fluide alimentaire. Air Liquide est partenaire du CTP dans l'organisation du MIG (Métiers de l'ingénieur Généraliste).