



**HAL**  
open science

## Contributions du Génie Frigorifique et du Génie des Procédés pour un meilleur environnement

Jocelyn Bonjour

► **To cite this version:**

Jocelyn Bonjour. Contributions du Génie Frigorifique et du Génie des Procédés pour un meilleur environnement. Energie électrique. Université de Technologie de Compiègne, 2004. tel-00012144

**HAL Id: tel-00012144**

**<https://theses.hal.science/tel-00012144>**

Submitted on 13 Apr 2006

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

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

# **HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

*présentée devant*

**L'UNIVERSITE de TECHNOLOGIE de COMPIEGNE**

par

**Jocelyn BONJOUR**

Maître de Conférences

Conservatoire National des Arts et Métiers

**CONTRIBUTIONS DU GENIE FRIGORIFIQUE ET  
DU GENIE DES PROCEDES POUR UN MEILLEUR ENVIRONNEMENT**

Soutenu le 10 Mai 2004 devant la commission d'examen

Jury

## **Président**

**M. LALLEMAND**      Professeur, INSA de Lyon

## **Rapporteurs**

**G. GREVILLOT**      Directeur de Recherche, CNRS-LSGC, Nancy  
**J. LEBRUN**          Professeur, Université Libre de Liège (Belgique)  
**L. TADRIST**          Directeur de Recherche, CNRS-IUSTI, Marseille

## **Examineurs**

**A. BEJAN**              Professeur, Université Duke (Durham, Caroline du Nord, USA)  
**D. CLAUSSE**          Professeur, Université de Technologie de Compiègne  
**F. MEUNIER**          Professeur, CNAM Paris

## Résumé

Pour évoluer vers un meilleur environnement, deux types de méthodes peuvent être envisagées : substituer aux opérations "polluantes" des opérations "propres" (ou moins polluantes) ou proposer des solutions curatives de traitement de la pollution.

Ce document présente tout d'abord quelques initiatives dans le domaine du Génie Frigorifique visant à limiter l'impact environnemental de certaines de ses activités. Il s'agit par exemple d'actions de recherche sur le transfert de chaleur par ébullition, visant à maîtriser les mécanismes régissant ce phénomène et finalement à améliorer les évaporateurs des machines frigorifiques. L'impact de la présence d'huile de lubrification dans les circuits frigorifiques sur les performances des installations est ensuite évoqué, de même que l'effet du choix de fluides zéotropes. Une démarche d'optimisation (minimisation) de la consommation énergétique des compresseurs de machines à ammoniac refroidis par eau est enfin proposée.

Le Génie des Procédés fournit quant à lui des moyens de traitement de polluants de l'air (Composés Organiques Volatils, dioxyde de carbone, ...), entre autres grâce au phénomène d'adsorption, en vue de leur séparation, leur capture, leur concentration et éventuellement leur récupération. On présente ici le développement d'un nouveau procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects permettant ces opérations.

Ce procédé peut être amélioré en le combinant à d'autres procédés comme la condensation. Les modes d'analyse usuels en Génie Energétique (et notamment ceux du Génie Frigorifique et du Génie Climatique) peuvent constituer une aide pour optimiser une telle chaîne de traitement de l'air. En particulier, on suggère l'utilisation d'un outil original pour l'évaluation de procédés couplés : un diagramme de type psychrométrique pour le couple azote-toluène en présence d'un charbon actif adsorbant.

## Abstract

In order to reach a better environment, two groups of methods can be considered: substituting polluting by clean (or at least with a lower impact) operations or developing pollution treatment solutions.

This document first presents various researches in Refrigeration aiming to limit the environmental impact of some activities in this field. For instance, researches on boiling heat transfer -and specifically on the mechanisms governing this phenomenon- are developed. The motivation of such studies lies in the enhancement of evaporators. The effect of the presence of oil or of the choice of zeotropic mixtures on refrigerating machines performances is then highlighted. Lastly, a new method for the optimization (minimization) of the energy consumption of water-cooled ammonia compressors is proposed.

Process Engineering provides solutions for the treatment of some air pollutants (e.g. Volatile Organic Compounds or carbon dioxide), among which some use the phenomenon of adsorption, and allow the pollutant separation, capture, concentration and possibly recovery. A new TSA (Temperature Swing Adsorption) process with indirect heating and cooling is developed for performing these operations.

This TSA process can be enhanced if combined with other processes such as condensation. The analysis methods typical of Energy Engineering (mainly Refrigeration and Air Conditioning) are shown to be an appreciable help for the optimization of the overall air treatment system. This is the incentive for suggesting the use of a new tool, namely a psychrometric-like chart for nitrogen-toluene mixtures in the presence of an activated carbon adsorbent.

Ребѣнку, которого я горжусь назвать своим сыном  
A Véronique ... qui occupe toujours autant mes pensées  
A mes parents et ma famille, en témoignage de mon affection



*"... We must discuss each question within the uncertainties that are allowed. And as evidence grows it increases the probability perhaps that some idea is right, or decreases it. But it never makes absolutely certain one way or the other. Now we have found that this is paramount importance in order to progress. We absolutely must leave room for doubt or there is no progress and there is no learning. There is no learning without having to pose a question. And a question requires doubt. People search for certainty. But there is no certainty ...".*

*Richard Feynman*

*Prix Nobel de Physique, 1965*

*Extrait du discours au Symposium Galilée, Italie, 1964*



## AVANT-PROPOS

Les travaux présentés dans ce document ont été réalisés au Centre de Thermique de Lyon (CETHIL, UMR CNRS 5008), au sein de l'Equipe Energétique et Thermique (EET) dirigée par le Professeur André Lallemand, puis au Laboratoire du Froid du CNAM (Equipe d'Accueil E.A. 21) dirigé par le Professeur Francis Meunier.

Je souhaite exprimer en premier lieu ma profonde gratitude au Professeur Francis Meunier : tout en supervisant régulièrement les activités de recherche que j'ai développées depuis ma nomination comme Maître de Conférences au CNAM, il a su me laisser une grande liberté dans le co-encadrement de deux doctorants et ainsi me permettre de me former à la direction de recherches dans d'excellentes conditions. C'est ainsi en partie grâce à lui que le début de ma carrière s'est déroulée de manière positive.

J'adresse mes remerciements au Professeur Monique Lallemand qui fut mon directeur de thèse puis qui a assuré le suivi de travaux relatifs au transfert de chaleur par ébullition. Elle m'a donné goût à la recherche et a su me transmettre efficacement ses connaissances et sa rigueur scientifique, qui m'ont été particulièrement utiles par la suite. Elle a accompagné ma découverte du monde de l'enseignement supérieur et de la recherche, tant au niveau national qu'international, pour me permettre d'en appréhender le fonctionnement et ainsi de m'y établir professionnellement.

Je tiens à remercier Monsieur Georges Grévilot, Directeur de Recherche au CNRS (LSGC, Nancy), Monsieur Jean Lebrun, Professeur à l'Université Libre de Liège et Monsieur Lounès Tadriss, Directeur de Recherche au CNRS (IUSTI, Marseille) , pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Chacun d'eux est un expert internationalement reconnu dans un domaine connexe à ceux abordés dans ce document et c'est donc un honneur pour moi que de leur soumettre mes travaux.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Adrian Bejan, Professeur à l'Université Duke (Durham, Caroline du Nord), d'avoir accepté d'examiner ce travail. Il a su faire évoluer mon regard sur la recherche scientifique, notamment dans le domaine de l'énergétique grâce à sa théorie constructale.

Je souhaite remercier très vivement Madame Danièle Clause, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne pour sa participation au jury de soutenance. Depuis plusieurs années, elle m'a prodigué de judicieux conseils pour le déroulement du début de ma carrière. Elle s'est gracieusement impliquée dans la préparation de cette Habilitation à Diriger des Recherches par ses nombreuses recommandations avisées ainsi que par son aide matérielle pour la soutenance dans son établissement.

Que tous mes camarades des laboratoires où j'ai mené ces travaux, enseignants, chercheurs, ingénieurs, techniciens, secrétaires, stagiaires de DEA ou stagiaires-ingénieurs, trouvent ici l'expression de mon amicale sympathie. Ces mots s'adressent en particulier à Monsieur Jean-Bertrand Chalfen, Ingénieur de Recherche au LIMSI-CNRS, pour sa fructueuse collaboration scientifique et technique.

Marc Clause et Mohammed Youbi-Idrissi méritent un remerciement particulier : les résultats présentés ici n'auraient pas pu être obtenus sans leur travail. Leur thèse fut, pour l'un comme pour l'autre, une véritable réussite scientifique grâce à leurs nombreuses qualités de chercheurs. Elle fut aussi l'occasion de développer une profonde amitié.

Enfin, si les relations professionnelles sont nécessaires, une vie personnelle épanouie constitue un appui primordial pour mener à bien de tels travaux. C'est aussi grâce à l'aide et à la patience de mon épouse Véronique que je peux présenter aujourd'hui ce mémoire. Qu'elle trouve dans ces lignes toute ma reconnaissance pour son indéfectible soutien.



## SOMMAIRE

<b>AVANT PROPOS</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : Contexte géographique et thématique</b>	<b>15</b>
1. Etude de l'ébullition naturelle convective en espace confiné (travaux de thèse)	17
1.1. <i>Transfert de chaleur en ébullition confinée</i>	18
1.2. <i>Interprétation physique des résultats</i>	18
1.3. <i>Prédiction des paramètres thermiques de l'ébullition confinée</i>	19
1.4. <i>Ebullition confinée de mélanges de fluides</i>	19
2. Transfert de chaleur au cours de l'ébullition en vase	20
3. Réponses à diverses contraintes environnementales liées à la production de froid	20
4. Séparation et capture de gaz par adsorption	21
<b>CHAPITRE 2 : Transfert de chaleur au cours de l'ébullition en vase</b>	<b>23</b>
1. Synthèse bibliographique	27
1.1. <i>Théorie de la nucléation</i>	27
1.2. <i>Croissance des bulles</i>	28
1.3. <i>Détachement et ascension des bulles</i>	29
2. Structure de l'écoulement diphasique en ébullition libre sur une paroi verticale	31
2.1. <i>Dispositif expérimental et technique de mesure</i>	31
2.2. <i>Résultats et interprétation</i>	33
3. Phénomène de coalescence en ébullition libre	36
3.1. <i>Dispositif expérimental</i>	36
3.2. <i>Principaux résultats et interprétation</i>	37
4. Utilisation des plans d'expériences pour l'étude de l'ébullition	39
4.1. <i>Méthodologie des plans d'expériences</i>	40
4.2. <i>Utilisation des plans d'expériences pour l'interprétation des résultats</i>	40
5. Conclusion	42
<b>CHAPITRE 3 : Réponses à diverses contraintes environnementales liées à la production de froid</b>	<b>43</b>
1. Impact de l'huile sur les performances des machines frigorifiques	48
1.1. <i>Comportement des mélanges frigorigène-huile</i>	49
1.1.1. <i>Notions de solubilité et de miscibilité</i>	49
1.1.2. <i>Caractère zéotropique des mélanges frigorigène-huile</i>	49
1.1.3. <i>Calcul de l'enthalpie des mélanges frigorigène-huile</i>	50
1.2. <i>Conséquences sur le fonctionnement des machines frigorifiques</i>	51
1.3. <i>Mesure de solubilité dioxyde de carbone-huile</i>	54
2. Comportement des machines frigorifiques utilisant des mélanges zéotropes	55
2.1. <i>Modèle de compresseur</i>	56
2.2. <i>Modèle des échangeurs (évaporateur et condenseur)</i>	56
2.2.1. <i>Modèle de l'évaporateur</i>	56
2.2.2. <i>Modèle du condenseur</i>	57
2.3. <i>Modèle de bouteille</i>	57
2.4. <i>Bouclage, structure du modèle global</i>	58

2.5. <i>Principaux résultats</i>	59
3. Amélioration des machines frigorifiques à ammoniac	61
4. Conclusion	65
<b>CHAPITRE 4 : Séparation et capture de gaz par adsorption</b>	<b>67</b>
1. Synthèse bibliographique	71
1.1. <i>Différents adsorbants</i>	71
1.2. <i>Isothermes d'adsorption</i>	72
1.3. <i>Procédés de capture ou de séparation de gaz par adsorption</i>	73
2. Approche expérimentale	75
2.1. <i>Constitution de l'installation</i>	75
2.2. <i>Description des cycles</i>	76
2.3. <i>Résultats expérimentaux : performances principales</i>	77
3. Approche numérique : modélisation et validation	79
4. Recherche de conditions opératoires	81
4.1. <i>Impact du débit d'eau de refroidissement pendant l'adsorption</i>	81
4.2. <i>Impact de la température de régénération</i>	84
4.3. <i>Impact du débit de purge au cours de la régénération</i>	85
5. Optimisation de l'adsorbeur, transfert d'échelle	85
5.1. <i>Amélioration de la géométrie de l'adsorbeur</i>	85
5.2. <i>Vers des adsorbants de taille industrielle</i>	86
6. Conclusion	89
<b>CHAPITRE 5 : Perspectives de recherches</b>	<b>91</b>
1. Perspectives thématiques	95
1.1. <i>Transfert de chaleur par ébullition</i>	95
1.2. <i>Production de froid</i>	96
1.3. <i>Capture de polluants par adsorption</i>	96
2. Production ou stockage de froid par adsorption	97
3. Analyse énergétique de procédés de capture de COV par adsorption et condensation	98
3.1. <i>Description de procédés TSA utilisant une thermo-frigopompe</i>	98
3.1.1. <i>Couplage direct</i>	99
3.1.2. <i>Systèmes combinés</i>	100
3.2. <i>Développement de diagrammes psychrométriques COV-azote</i>	101
3.2.1. <i>Diagramme psychrométrique azote/toluène</i>	101
3.2.2. <i>Opérations de traitement de flux d'azote/toluène</i>	106
3.3. <i>Travail à effectuer</i>	112
4. Conclusion	112
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>113</b>
<b>Liste des références bibliographiques</b>	<b>117</b>
<b>Annexe A : Curriculum Vitæ et liste de l'ensemble des publications</b>	<b>125</b>
<b>Annexe B : Tirés-à-part de quelques publications</b>	<b>133</b>

## **Introduction**



*"La révolution industrielle a irrémédiablement modifié les rapports entre l'humanité et la nature. Il se fait jour une véritable inquiétude que, d'ici la moitié ou la fin du 21<sup>ème</sup> siècle, les activités humaines auront changé les conditions fondamentales qui ont permis à la vie d'apparaître sur terre."* (Extrait d'une brochure éditée par l'ONU visant à présenter ses activités en matière de protection de l'Environnement, 2003)

*"La protection de l'environnement est capitale pour la qualité de la vie des générations actuelles et futures"* (Extrait d'une allocution de Margot Wallström, Commissaire Européen à l'Environnement, 2003)

*"The Parties should protect the climate system for the benefit of present and future generations of humankind, on the basis of equity and in accordance with their common but differentiated responsibilities and respective capabilities."* (Extrait de l'Article 3 de la Convention des Nations Unies sur les Changements Climatiques)

Ces quelques lignes illustrent la prise de conscience de la communauté internationale en matière environnementale. Il appartient fondamentalement à la sphère politique de fixer un cadre pour la poursuite d'objectifs tels que la préservation, la protection et l'amélioration de la qualité de l'environnement, ou encore l'utilisation rationnelle des ressources naturelles. Une telle politique ne peut être élaborée qu'en s'appuyant sur des travaux scientifiques et techniques. Le rôle de la communauté scientifique est ainsi de proposer des méthodes d'analyses environnementales, mais surtout de développer des stratégies et des solutions pour atteindre les objectifs cités précédemment.

Pour évoluer vers un meilleur environnement, deux types d'actions peuvent être entreprises :

- substituer aux activités "polluantes" des activités "propres", ou au moins à moindre impact environnemental ;
- proposer des solutions curatives de traitement de la pollution.

Les acteurs du Génie Frigorifique sont principalement orientés vers le premier type d'action, à savoir limiter l'impact environnemental de leurs activités. Ainsi, le remplacement des frigorigènes de type CFC au profit de fluides inoffensifs vis-à-vis de la couche d'ozone est pratiquement achevé dans les pays industrialisés. Aujourd'hui, la recherche d'une meilleure efficacité énergétique conduit à de moindres rejets de gaz à effet de serre pour un même effet frigorifique. C'est dans cet esprit qu'ont été menés les travaux sur le transfert de chaleur avec changement de phase présentés au Chapitre 2 : ils visent à maîtriser les phénomènes régissant l'ébullition et finalement à améliorer les évaporateurs des machines frigorifiques. Il en est de même de ceux relatifs à la production de froid abordés au Chapitre 3 : un dimensionnement aussi exact que possible nécessite la prise en compte de phénomènes considérés jusqu'à présent (plus ou moins à juste titre) comme étant de second ordre sur le comportement des machines frigorifiques. Nous montrerons ainsi l'impact de l'huile de lubrification dans les circuits ou du choix de fluides zéotropes sur les performances des installations. Nous aborderons aussi une démarche d'optimisation (minimisation) de la consommation énergétique des compresseurs de machines à ammoniac refroidis par eau.

Le Génie des Procédés offre quant à lui une large gamme d'approches pour le traitement curatif de divers polluants de l'air comme les COV (Composés Organiques Volatils) ou le dioxyde de carbone. Parmi ces solutions, les procédés à adsorption permettent de réaliser des opérations de séparation, de capture, et éventuellement de récupération. Nous présenterons

ainsi le développement d'un nouveau procédé TSA (Temperature Swing Adsorption, Adsorption Modulée en Température) à chauffage et refroidissement indirects dans le Chapitre 4.

Enfin, ce procédé et ses concurrents peuvent être améliorés en les combinant à d'autres procédés comme la condensation, en particulier en cherchant à minimiser la consommation énergétique globale de la chaîne de traitement et à maximiser ses performances. Les modes d'analyse usuels en Génie Energétique (et notamment ceux du Génie Frigorifique et du Génie Climatique) peuvent constituer une aide pour ce travail d'optimisation. Le Chapitre 5 propose diverses pistes quant à de telles perspectives de recherche, ainsi que le développement d'un outil original pour l'évaluation de procédés couplés : un diagramme de type psychrométrique pour le couple azote-toluène en présence d'un charbon actif adsorbant.

Avertissements :

*Le premier chapitre ("Contexte géographique et thématique") est dédié à mon déroulement de carrière et ne doit donc pas être réellement considéré comme s'insérant dans la ligne directrice du reste du manuscrit.*

*En raison du risque de confusion entre les notations typiques du Génie des Procédés et du Génie Energétique, j'ai choisi de proposer une nomenclature spécifique à chacun des chapitres située au début de ceux-ci.*

*En ce qui concerne les références bibliographiques, les articles sont indiqués par les noms d'auteurs suivis de l'année de parution. Si le nombre d'auteurs est supérieur ou égal à trois, la mention "et al." est employée. En cas d'ambiguïté, une lettre accolée à l'année est ajoutée. Toutes les références bibliographiques citées sont regroupées à la fin de ce document.*

# **Chapitre 1**

## **Contexte géographique et thématique**



Mes premières activités de recherche se sont déroulées au cours de la préparation de mon DEA (1992-1993) puis de ma thèse (1993-1996) au Centre de Thermique de Lyon (CETHIL, UMR CNRS 5008), sous la direction du Pr. Monique Lallemand. Le sujet de recherche qui m'avait été confié portait sur l'étude de l'ébullition naturelle convective en espace confiné.

Recruté ensuite pendant deux années comme Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (1996-1998) au Département de Génie Energétique de l'INSA de Lyon, j'ai poursuivi mes activités de recherche au CETHIL sur une thématique proche de mon sujet initial, à savoir l'étude des phénomènes régissant le transfert de chaleur par ébullition en vase (ou encore ébullition libre, c'est-à-dire en absence de confinement). Un tel travail s'était en effet avéré nécessaire, certaines lacunes quant à la compréhension de l'ébullition libre étant apparues à la suite de mes travaux de thèse.

J'ai ensuite été nommé Maître de Conférences en Septembre 1998 à la Chaire de Physique du Froid Industriel du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) de Paris. M'établir à Paris représentait alors une réponse à des contraintes d'ordre familial, mais également la possibilité d'une ouverture vers de nouveaux domaines de recherche. Ce changement d'Etablissement et de laboratoire de rattachement s'est en effet traduit par un changement très net de thématique : en accord avec le Pr. Francis Meunier, Titulaire de la Chaire du Froid du CNAM et Directeur de l'IFFI (Institut Français du Froid Industriel), j'ai entrepris des travaux dans le domaine de la production de froid, ainsi que dans le domaine de la capture et de la séparation de gaz par adsorption.

Dans ce chapitre est présentée une synthèse des principaux résultats de mes travaux de thèse sur l'ébullition confinée. Ce sujet ne sera volontairement pas développé dans la suite du mémoire, afin d'insister sur les trois thématiques abordées après ma thèse qui m'ont amené à encadrer des étudiants de DEA et des doctorants. Celles-ci seront toutefois brièvement introduites dans ce chapitre pour mettre en relief la variété thématique que j'ai rencontrée.

## **1. Etude de l'ébullition naturelle convective en espace confiné (travaux de thèse)**

L'ébullition en espace confiné est l'ébullition qui se produit dans un milieu dont au moins l'une des dimensions est suffisamment faible pour modifier les caractéristiques thermiques mais aussi hydrodynamiques de l'ébullition libre. Plusieurs géométries sont susceptibles d'être qualifiées de milieux confinés : tubes de faible diamètre, espaces annulaires de faible épaisseur, ou encore espaces de petite taille formés par deux plaques parallèles. Ce mode d'ébullition peut être utilisé comme une technique passive (sans consommation énergétique) d'intensification des transferts thermiques pour le refroidissement (composants électroniques, moteurs, ...) mais est également parfois imposé par la technologie (par exemple à l'interstice entre les plaques et les tubes des échangeurs à tubes et calandre). L'étude de l'ébullition en espace confiné a été initiée il y a bientôt 40 ans par Katto et Yokoya (1966). Ces auteurs ont étudié l'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique entre deux plaques circulaires, la plaque inférieure étant chauffée. Ils ont ainsi mis en évidence que, pour des espacements supérieurs à 1 à 2 mm, la surchauffe de la paroi est égale à celle obtenue en ébullition libre. Par contre, lorsque l'espacement diminue, la surchauffe diminue également, passe par un minimum puis croît brutalement. La densité de flux critique quant à elle diminue avec l'espacement entre les plaques. De nombreux auteurs ont rapporté des observations similaires pour d'autres géométries confinées (Rampisela, 1993 ; Monde, 1988 ; Yao et Chang, 1983 ; Fujita *et al.*, 1988 ; etc.).

Au CETHIL, l'objectif de ce travail de recherche était d'acquérir des connaissances fondamentales dans ce domaine pour compléter les travaux de thèse de Jomard (1991),

portant sur l'optimisation de la géométrie d'évaporateurs assurant le refroidissement des semi-conducteurs des motrices des T.G.V. par ébullition confinée (canaux rectangulaires étroits) du R113 ou de ses substituts (FC72 par exemple).

### ***1.1. Transfert de chaleur en ébullition confinée***

Pour étudier les échanges thermiques en ébullition confinée, plusieurs dispositifs expérimentaux (de même conception générale mais de conditions opératoires et de géométries diverses) ont été conçus et réalisés. L'ébullition confinée avait lieu dans des canaux rectangulaires verticaux, limités par une paroi chauffée (densité de flux thermique imposée) et une paroi parallèle adiabatique. Une importante base de données pour l'ébullition du R113 sous différentes pressions dans des espaces confinés de hauteur variable (60 à 120 mm) et d'épaisseur variant de 0,3 mm à 2,5 mm ou en absence de confinement a ainsi été obtenue. L'analyse des résultats a permis de mettre en évidence qu'aux faibles flux, le confinement conduit à une intensification notable des transferts thermiques par rapport à l'ébullition libre (pouvant atteindre 300 %), mais qu'il entraîne une dégradation des échanges aux forts flux. Cette dégradation s'accompagne d'une diminution sensible de la densité de flux critique lorsque l'épaisseur du canal diminue.

L'analyse détaillée des performances thermiques de l'ébullition confinée a fait l'objet de deux articles (Bonjour et Lallemand, 1995 ; Bonjour et Lallemand, 1997a). Le premier, publié dans *International Journal of Thermal Science*, présente l'influence de la pression et du confinement sur le coefficient d'échange tandis que le second, publié dans *International Communication in Heat and Mass Transfer*, concerne l'influence de ces paramètres sur la densité de flux critique. Les résultats de ce dernier article ont été repris par d'autres chercheurs par la suite (Kim et Suh, 2003).

### ***1.2. Interprétation physique des résultats***

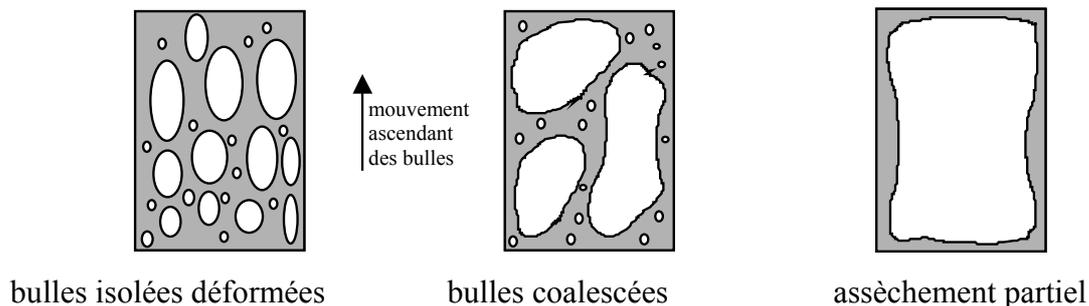
Pour identifier les mécanismes de transfert de chaleur en ébullition confinée, on a étudié l'ébullition confinée sur un site de nucléation artificiel et unique générant un unique chapelet de bulles. L'étude de l'influence de l'épaisseur du canal a permis de mettre en évidence une augmentation du transfert par chaleur latente lorsque la bulle est écrasée et que sa microcouche (fine couche de liquide se situant entre la base de la bulle et la paroi chauffée) est élargie par rapport à l'ébullition libre. En comparant les essais effectués en orientation horizontale par le Pr. D. Gentile au Laboratoire de Mécanique Physique (St Cyr l'Ecole) et ceux effectués au CETHIL en orientation verticale, nous avons montré l'importance du transfert par chaleur sensible et l'amélioration due à la convection (effet de la gravité dans le thermosiphon en position verticale et de la restriction de section de passage dans le canal impliquant une augmentation de la vitesse du fluide). Ces résultats ont été présentés dans un article publié dans *International Journal of Thermal Science* (Bonjour *et al.*, 1997).

L'amélioration ou la dégradation des échanges thermiques dépend beaucoup des régimes d'écoulement s'établissant dans le canal, lors de l'ébullition sur une surface comportant de nombreux sites. Les différents régimes ont été déterminés par voie expérimentale. Aidé de R. de Carvalho, chercheur associé du CNRS au CETHIL pendant 6 mois, une installation expérimentale spécifique permettant d'utiliser la technique de la détection des phases par sonde anémométrique à fil chaud dans les écoulements diphasiques a été conçue et réalisée. Elle permettait de mesurer localement (au centre du canal) le taux de présence de la vapeur, la fréquence et le temps de passage des bulles. En ébullition confinée, trois régimes ont été identifiés visuellement (fig. 1.1) puis à l'aide des mesures anémométriques. La transition entre ces régimes correspond à des valeurs particulières de la densité de flux critique réduite

(rapport entre la densité de flux appliquée à la paroi et la densité de flux critique pour l'épaisseur de canal considérée). Ainsi, on observe :

- le régime des bulles isolées déformées pour  $q/q_{crit,e} < 0,2$  ;
- le régime des bulles coalescées pour  $0,2 < q/q_{crit,e} < 0,7$  ;
- le régime d'assèchement partiel pour  $q/q_{crit,e} > 0,7$ .

Les deux premiers régimes conduisent à une amélioration des transferts de chaleur par rapport à l'ébullition libre, tandis que le dernier implique une dégradation. La détermination des régimes en ébullition confinée a été publiée dans *International Journal of Multiphase Flow* (Bonjour et Lallemand, 1998), article dont les résultats ont été plusieurs fois repris ou cités par la suite par d'autres chercheurs (Kandlikar, 2002 ; Kang et Han, 2002 ; Lin *et al.*, 2002)



**Figure 1.1 :** Régimes d'ébullition confinée  
(vue de face, à travers la paroi de confinement transparente)

### 1.3. Prédiction des paramètres thermiques de l'ébullition confinée

Différentes lois de comportement ont été mises au point à partir des résultats expérimentaux obtenus en ébullition confinée. La première permet de prédire la densité de flux critique en ébullition confinée pour différents fluides et différentes pressions avec une précision d'environ 5 % (Bonjour et Lallemand, 1997a). Une corrélation basée sur l'analyse dimensionnelle permet d'évaluer le coefficient d'échange avec une précision de 20 % (Bonjour *et al.*, 1996) pour l'ébullition confinée à bulles isolées déformées ( $q/q_{crit,e} < 0,2$ ). Enfin, en modifiant une corrélation issue de la littérature afin de prendre en compte l'influence du confinement sur le phénomène de la nucléation, une corrélation a été proposée (Bonjour et Lallemand, 1997b) pour prédire le coefficient d'échange avec une précision de 20 % pour le régime des bulles coalescées ( $0,2 < q/q_{crit,e} < 0,7$ ).

### 1.4. Ebullition confinée de mélanges de fluides

Dans le cadre de la poursuite de la collaboration entre le CETHIL et le LMP, une étude de l'ébullition libre et confinée d'un mélange eau/éthylène-glycol à partir d'un site de nucléation artificiel a été réalisée. En ébullition libre, l'utilisation d'un mélange conduit à des coefficients d'échange plus faibles que pour un corps pur en raison de l'évaporation préférentielle du constituant le plus volatil, qui conduit à des diamètres de bulles plus faibles. Cependant, l'existence d'un gradient de concentration dans la phase liquide induit un phénomène de diffusion de masse du fluide le plus volatil, ce qui modère la dégradation des échanges. En ébullition confinée, on obtient des coefficients d'échange plus élevés avec le mélange qu'avec un corps pur car les bulles, de plus faible diamètre, ne coalescent pas. De plus, l'augmentation locale de la température de saturation implique une augmentation de la viscosité du fluide, ce qui limite également le phénomène de coalescence. Les premiers résultats de ce travail ont été présentés à l'*International Symposium on the Physics of Heat Transfer in Boiling and*

*Condensation* à Moscou en Mai 1997 (Boulangier *et al.*, 1997) et les conclusions de cette étude expérimentale et phénoménologique ont été présentées en Août 1998 à l'*International Heat Transfer Conference* en Corée (Lallemant *et al.*, 1998).

## **2. Transfert de chaleur au cours de l'ébullition en vase**

Les précédentes recherches sur l'ébullition confinée ont permis de compléter la compréhension des mécanismes de transfert de chaleur dans une telle situation, mais ces mécanismes devaient être comparés à ceux régissant l'ébullition libre (en vase), parfois également mal identifiés. Les premiers travaux sur l'ébullition sont relativement anciens (Nukiyama, 1934), car l'ébullition intervient dans de nombreux systèmes de l'Energétique et du Génie des Procédés. Elle est en particulier fréquemment utilisée pour le refroidissement de parois chauffées, car les coefficients d'échange caractéristiques de l'ébullition sont de l'ordre de plusieurs milliers de  $W/m^2.K$ , soit plus de cent fois ceux obtenus à l'aide d'un refroidissement par convection d'air. Mais elle intervient également dans des opérations de distillation, dans des opérations nécessitant un transfert de chaleur à partir d'une température bien contrôlée, et notamment dans les évaporateurs de machines frigorifiques.

On montrera cependant, à partir d'une synthèse bibliographique dans le Chapitre 2 que, si certains phénomènes comme la nucléation (formation de bulles sur une paroi chauffée), la croissance et le détachement des bulles ou encore certains paramètres d'influence (rugosité et encrassement des parois, pression, etc.) ont été largement étudiés, plusieurs limites subsistent, dont :

- la coalescence de bulles (réunion de deux bulles ou plus pour en former une de plus grosse taille) ;
- la structure des écoulements diphasiques associés à l'ébullition, souvent notablement différente de celle observée en absence de transfert de chaleur (de type écoulement air/eau).

Dans ce même Chapitre 2, nous détaillerons ensuite les différentes actions qui ont alors été entreprises pour répondre à ces questions. Nous aborderons en particulier l'étude de la coalescence de bulles issues d'un nombre limité de sites de nucléation artificiels et ses conséquences sur la fréquence d'émission des bulles, puis l'étude de la structure de l'écoulement diphasique associé à l'ébullition sur une paroi verticale. Nous finirons avec une étude visant à mettre en évidence l'opportunité de l'utilisation de la méthode des plans d'expérience dans le domaine de l'ébullition.

## **3. Réponses à diverses contraintes environnementales liées à la production de froid**

Les technologies de production de froid ont beaucoup évolué au cours des dernières années, principalement en raison de l'abandon des fluides frigorigènes de type CFC (chlorofluorocarbonés) et de la disparition progressive des fluides de type HCFC (hydrochlorofluorocarbonés), sous la contrainte de conventions internationales (comme le Protocole de Montréal, signé en 1987, ou celui de Kyoto, datant de 1997). Ces fluides frigorigènes ont en effet été identifiés par la communauté scientifique comme partiellement responsables du "trou" de la couche d'ozone. De plus, les fluides frigorigènes ("nouveaux" ou "anciens") participent au réchauffement de la planète (effet de serre). C'est pourquoi, au-delà de nécessaires réflexions sur l'augmentation des performances des machines frigorifiques pour limiter leur consommation énergétique, de nouveaux fluides non chlorés de type HFC (hydrofluorocarbonés) comme le R407C ou le R410A sont progressivement adoptés. De même, on assiste à un regain d'intérêt pour les fluides dits "naturels" ( $CO_2$ ,  $NH_3$ , ...).

Les HFC sont associés à de nouvelles huiles de lubrification. La présence de ces huiles au sein des systèmes modifie les performances des machines pour des raisons thermodynamiques (changement de l'équilibre thermodynamique, miscibilité, ...) ou thermiques (modification des propriétés thermophysiques), en particulier au niveau des évaporateurs et des condenseurs. Le Chapitre 3 abordera l'analyse de l'impact de l'huile sur les propriétés thermodynamiques du fluide. Cette analyse complète un travail expérimental sur une pompe à chaleur de petite puissance fonctionnant au R407C -en collaboration avec un partenaire industriel-. On montrera l'importance de la prise en compte des propriétés d'équilibre huile-fluide frigorigène (solubilité) pour le dimensionnement de cycles frigorifiques. Un modèle simplifié de pompe à chaleur réversible nous permettra de mettre en évidence les spécificités du fonctionnement d'une telle machine lorsqu'un fluide zéotrope comme le R407C est retenu.

Parmi les fluides "naturels", l'ammoniac présente la particularité d'un nécessaire refroidissement des culasses du compresseur. Ceci se traduit par une consommation électrique supplémentaire (pompe), par la consommation d'eau, et par un transfert de chaleur supplémentaire, pouvant être quantifiés en terme de production d'entropie. On mettra alors en évidence l'existence d'un débit d'eau optimal pour minimiser la production d'entropie ou la consommation énergétique totale (compression+pompage).

#### **4. Séparation et capture de gaz par adsorption**

La séparation de mélanges gazeux est une opération de première importance dans l'industrie. Elle couvre en effet des domaines aussi larges que la production de gaz purs (azote, oxygène, etc.), la séparation d'isomères (propane-propylène) ou la dépollution d'effluents contaminés par des solvants. Parmi les procédés utilisés pour ce type d'opération, on trouve l'adsorption qui peut constituer un procédé avantageux pour la production de gaz. L'adsorption est surtout un des procédés les plus couramment utilisés pour la dépollution d'effluents gazeux, en particulier pour la capture des COV (Composés Organiques Volatils).

Pour fonctionner, les procédés d'adsorption alternent des phases d'adsorption et de désorption, cette dernière permettant de régénérer l'adsorbant. Le mode de désorption permet de distinguer deux grandes familles de procédés d'adsorption pour le traitement d'effluents gazeux. La première est la famille des procédés d'adsorption modulée en pression (AMP ou PSA pour Pressure Swing Adsorption). Les procédés PSA sont principalement utilisés pour la production de gaz purs comme la production d'azote à partir de l'air. La deuxième famille est celle des procédés d'adsorption modulée en température (AMT ou TSA pour Temperature Swing Adsorption). Les procédés TSA sont quant à eux principalement utilisés pour la dépollution d'effluents gazeux, le chauffage permettant de désorber plus facilement que par une variation de pression les composés fortement adsorbés comme les composés organiques volatils. Le procédé développé dans le chapitre 4 appartient à cette dernière famille.

Les procédés TSA souffrent de deux inconvénients majeurs : des temps de désorption longs à cause du temps nécessaire au chauffage de l'adsorbant et des consommations énergétiques importantes. L'originalité du procédé TSA proposé réside dans l'utilisation d'un adsorbant muni d'un échangeur interne. Cet échangeur interne permet de chauffer l'adsorbant par condensation de vapeur lors de la phase de désorption. Il permet également la circulation d'eau pour refroidir rapidement l'adsorbant après la phase de chauffage et pour limiter les augmentations de température dues à l'adsorption des composés. Nous montrerons la faisabilité de ce procédé, ses principales performances pour la capture et la séparation de gaz, en mettant en relief les bilans énergétiques. Nous proposerons également quelques améliorations pour l'optimisation de la géométrie de l'échangeur et pour un transfert vers une échelle industrielle.



## **Chapitre 2**

### **Transfert de chaleur au cours de l'ébullition en vase**



## Nomenclature

### Notations latines

a	distance inter-site	m
$c_p$	capacité thermique massique	J/kg.K
D	diamètre	m
e	épaisseur	m
f	fréquence	Hz
H	hauteur	m
Ja	nombre adimensionnel de Jakob	
$M$	masse molaire	kg/mol
N	nombre de bulles	
P	pression	Pa
Q	puissance	W
$\dot{q}$	densité de flux thermique	W/m <sup>2</sup>
$R$	constante universelle des gaz parfaits ( $R = 8,314$ J/mol.K)	J/mol.K
r	rayon	m
$r^*$	rayon d'équilibre	m
T	température	K
t	temps	s
U	différence de potentiel	V
v	volume massique	m <sup>3</sup> /kg

### Notations grecques

$\alpha$	taux de présence de vapeur ("taux de vide")	
$\Delta h_{lv}$	chaleur latente de vaporisation	J/kg
$\Delta T$	différence de température	K
$\delta$	épaisseur d'une couche limite	m
$\lambda$	conductivité thermique	W/m.K
$\sigma$	tension superficielle	N.m

### Indices

b	bulles
c	critique
i	ième bulle
l	liquide
p	paroi
sat	saturation
t	total
v	vapeur



L'ébullition est le processus de changement de phase associé à la formation de bulles de vapeur dans un liquide. Ce phénomène est complexe car il fait intervenir, en plus des variables habituellement associées à la convection monophasique, celles associées au changement de phase. Pour l'étude de l'ébullition, on définit une température de référence, à savoir la température de saturation  $T_{\text{sat}}$  correspondant à la pression du liquide. Le terme de "surchauffe" représente alors la différence entre une température (de paroi, d'une phase vapeur, ...) et la température de saturation. On parle alors de "surchauffe de la paroi" ou bien de vapeur surchauffée :

$$\Delta T_{\text{sat}} = T_p - T_{\text{sat}} \quad \text{ou} \quad \Delta T_{\text{sat}} = T_v - T_{\text{sat}} \quad (2.1)$$

Dans ce chapitre, on exclura l'ébullition convective forcée (fluide mis en mouvement sous l'effet d'un organe extérieur comme un compresseur ou une pompe) pour se concentrer sur l'ébullition naturelle convective (ébullition en vase, ou encore "pool boiling").

## 1. Synthèse bibliographique

L'étude de l'ébullition est relativement ancienne (cf. chapitre 1). Ses paramètres macroscopiques d'influence sur la courbe d'ébullition (courbe reliant la densité de flux imposée sur la paroi chauffée à la surchauffe de la paroi) ont été largement étudiés et sont présentés dans la plupart des ouvrages généraux traitant de l'ébullition. Pour mémoire, on peut rappeler qu'augmenter la pression augmente le coefficient d'échange (courbe d'ébullition décalée vers les faibles surchauffes). Le flux critique (flux correspondant à la transition brutale de l'ébullition nucléée à l'ébullition en film) passe par un maximum lorsque la pression augmente. Augmenter la rugosité intensifie également les échanges mais n'a que peu d'influence sur le flux critique. Pour expliquer ses mécanismes, les chercheurs se sont principalement attachés à analyser les phénomènes microscopiques régissant la nucléation (naissance), la croissance et le détachement des bulles.

### 1.1. Théorie de la nucléation

La nucléation est relativement bien comprise et décrite par de nombreux auteurs (Collier, 1972 ; Rohsenow, 1973 ; Cole, 1974 ; Stephan, 1992 ; ...). On montre que pour qu'un noyau sphérique de vapeur de rayon  $r^*$  soit en équilibre avec le liquide environnant à température homogène  $T_l = T_{\text{sat}}$ , sous une pression saturante  $P_l$ , il faut que :

$$P_v - P_l = \frac{2\sigma}{r^*} \quad (2.2)$$

où  $P_v$  est la pression à l'intérieur du noyau et  $\sigma$  la tension superficielle. En introduisant la relation de Clausius-Clapeyron, en supposant une faible valeur de la surchauffe et en assimilant la vapeur à un gaz parfait, on obtient une relation indiquant que l'équilibre mécanique de la bulle se produit si :

$$T_v - T_{\text{sat}} \approx \frac{2 \sigma R T_{\text{sat}}^2}{r^* P_{\text{sat}} M \Delta h_{lv}} \quad (2.3)$$

où  $\Delta h_{lv}$  est la chaleur latente de vaporisation,  $M$  la masse molaire du fluide et  $R$  la constante universelle molaire des gaz parfaits.

Si on augmente lentement  $\Delta T_{\text{sat}}$  en diminuant lentement la pression  $P_l$ , le rayon d'équilibre  $r^*$  peut être de l'ordre de la taille moléculaire. Grâce à des fluctuations thermiques, certaines molécules se regroupent et forment un embryon de la taille du rayon d'équilibre pouvant

donner naissance à une bulle. Il s'agit alors de nucléation homogène. La nucléation hétérogène s'en distingue car elle correspond à une génération de vapeur à partir de noyaux de vapeur préexistants qui peuvent être des bulles de gaz incondensables, des particules en suspension ou des corps étrangers comportant des sites remplis de gaz ou de vapeur. Dans le cas d'une surface solide, la nucléation a lieu dans les cavités de la surface. Cependant, peu de cavités sont destinées à devenir actives, c'est-à-dire à émettre des bulles. En effet, quand une surface est initialement sèche, puis mouillée par un fluide, plusieurs situations peuvent se produire. La cavité peut être totalement mouillée et, dans ce cas, il est difficile qu'elle devienne active. En revanche, si pour des raisons géométriques ou de tension superficielle (dépôts ou inclusions), la pénétration du liquide est impossible, des poches de gaz ou de vapeur sont créées. Ces poches peuvent alors servir de germes pour les bulles, rendant ces sites actifs.

Collier (1972), ainsi que Rohsenow (1973), indique que l'équation (2.3) prédit des valeurs de surchauffe nettement supérieures à celles rencontrées dans la pratique lors de l'ébullition sur des surfaces immergées chauffées. Cette inadéquation peut provenir de l'hypothèse de l'homogénéité de la température du liquide, puisque, dans la réalité, les courants de convection induisent des gradients de température au sein du liquide. Pour avoir une meilleure estimation de la taille des cavités actives, on suppose l'existence d'un profil linéaire de température dans une couche d'épaisseur  $\delta$  de liquide au voisinage de la paroi. On suppose également que, pour que la bulle croisse à partir d'un germe, il faut qu'en tout point autour de la bulle la température du liquide soit supérieure ou égale à la température minimum de la vapeur définie par l'équation (2.3). On peut alors évaluer la taille des cavités permettant de générer des bulles, ainsi qu'une relation entre la densité de flux et la surchauffe :

$$r_c = \sqrt{\frac{2\sigma T_{\text{sat}}(v_v - v_l)}{\Delta h_{\text{lv}}}} \frac{\delta}{\Delta T_{\text{sat}}} \quad \dot{q} = \frac{\lambda_l \Delta h_{\text{lv}}}{8\sigma T_{\text{sat}}(v_v - v_l)} (T_p - T_{\text{sat}})^2 \quad (2.4)$$

Néanmoins, ces relations ne peuvent être considérées comme satisfaisantes pour prédire de manière générale la relation entre densité de flux et surchauffe de la paroi (Rohsenow, 1973). D'autres paramètres doivent ainsi être pris en compte, comme la présence de gaz incondensables, l'angle de contact fluide/paroi (Bankoff, 1957), la géométrie des cavités (Clark et al., 1959 ; Mikic et Rohsenow, 1969), une meilleure représentation des profils de température au sein du liquide (Madejski, 1966), ...

## 1.2. Croissance des bulles

De nombreux travaux ont mis en évidence l'existence de deux phases successives lors de la croissance d'une bulle : une phase isotherme pendant laquelle la croissance est très rapide, contrôlée par les forces d'inertie du liquide, suivie d'une phase isobare limitée par la diffusion thermique dans le liquide, correspondant à une croissance plus lente. Lors de la croissance, ces phases sont caractérisées par un changement de forme de la bulle : plutôt hémisphérique aux premiers instants, elle tend ensuite vers une géométrie sphérique. De plus, il semble que le rayon de la bulle soit proportionnel au temps durant la phase isotherme, et proportionnel à  $t^n$  durant la phase isobare ( $n$  est de l'ordre de 1/2). De nombreux modèles ont été proposés au cours des cinq dernières décennies pour ces deux phases de croissance. Les premiers modèles visaient à prédire la croissance de bulles dans un liquide, tandis que les plus récents s'intéressent à la croissance de bulles sur des parois. Dans ce dernier cas, c'est essentiellement la présence d'un gradient de température dans le liquide à proximité de la paroi qui modifie la croissance de la bulle. Sans pouvoir évoquer ici tous ces modèles, on peut citer :

-le modèle de Rayleigh (publié en 1917) cité par de nombreux auteurs dont Rohsenow (1973). Ce modèle représente la croissance d'un germe de vapeur sphérique au sein d'un liquide de volume infini au repos à température homogène. Il est basé sur la différence entre la pression du liquide à l'interface liquide/vapeur et loin de la bulle. En intégrant l'équation de conservation de l'énergie cinétique, on obtient un rayon de bulle proportionnel au temps ( $r \sim t$ ). Plesset et Zwick (1954) ont étendu ce modèle pour prendre en compte le gradient de pression entre la vapeur au sein de la bulle et la pression du liquide près de l'interface.

-le modèle de Forster et Zuber (1954) représentant une bulle à pression et température uniformes supposée à l'équilibre thermodynamique et constamment de forme sphérique. En intégrant l'équation de Rayleigh précédente, l'équation de l'énergie dans le liquide, un bilan thermique à l'interface liquide/vapeur (conduction dans une couche limite autour de la bulle), et une équation représentant la courbe de saturation (équation de Clapeyron), Forster et Zuber obtiennent une croissance du type  $r \sim t^{1/2}$  pour la phase isobare. Le modèle est modifié par Scriven (1959) pour inclure un terme convectif de diffusion de la chaleur sans faire l'hypothèse d'une couche limite autour de l'interface. Seule la constante de proportionnalité est changée.

-les modèles de Mikic et al. (1970) ou de Lee et Merte (1996) décrivant la croissance d'une bulle sphérique tangente à une paroi. La faiblesse de ces deux modèles tient dans cette hypothèse car les bulles ne sont généralement ni sphériques ni tangentes à la paroi.

Plusieurs auteurs ont montré l'existence d'une "microcouche" (couche de liquide "coincée" entre une bulle en forme de sphère tronquée et la paroi) qui participe de manière importante à la croissance de la bulle. On note également parfois la présence d'une "macrocouche" (couche située au-dessus du dôme d'une bulle présente sur une paroi horizontale) participant également à la croissance. Enfin, des phénomènes secondaires sont parfois évoqués (effet Marangoni -caractérisé par un écoulement de liquide près de l'interface liquide/vapeur en raison d'un gradient de tension superficielle-, micro-convection engendrée par l'expansion de la bulle, ...). On a ainsi assisté au développement des modèles suivants :

-le modèle de Han et Griffith (1965) : bulle en forme de sphère tronquée et croissance uniquement due à la macrocouche.

-le modèle de Cooper (1969) : bulle hémisphérique et croissance due à la microcouche. Sous cette hypothèse, mais avec une bulle de type sphère tronquée, on peut citer le modèle de Saini et al. (1975).

-les modèles de Zijl et al. (1979) ou de Srinivas et Kumar (1984) : bulles de forme ellipsoïdale et contribution des micro- et macrocouches.

Enfin, avec la généralisation de l'outil informatique pour la simulation, de nombreuses améliorations des modèles précédents (forme des couches, forme des bulles, ...) ont été proposées récemment. Ces nouveaux modèles nécessitent une résolution numérique.

### ***1.3. Détachement et ascension des bulles***

Au cours de sa croissance, la forme d'une bulle évolue sous l'influence de différentes forces qui lui sont appliquées. Tant que la résultante de ces forces est orientée vers la paroi, la bulle continue sa croissance. Lorsque les forces tendant à détacher la bulle deviennent supérieures à celles tendant à la retenir, la bulle se détache et quitte la paroi pour adopter un mouvement ascensionnel. Pour déterminer la forme et le volume (souvent le rayon équivalent) de la bulle

à ce moment, il convient donc de proposer un bilan de forces prenant en compte les forces statiques (les quatre premières ci-dessous) et les forces dynamiques :

- la force de flottabilité, qui regroupe le poids de la bulle et la poussée d'Archimède, généralement évaluée pour une sphère ;
- la force due à la pression de contact : elle correspond au déficit de poussée d'Archimède à la base de la bulle par rapport à celle évaluée pour une sphère ;
- les forces de tension superficielle, interaction entre les molécules de deux phases distinctes en contact ;
- le frottement visqueux à l'interface dû à un gradient de tension superficielle : en présence d'un gradient de température (ou de concentration dans le cas de l'ébullition d'un mélange de fluides) le long de l'interface liquide/vapeur, il se produit un gradient de tension superficielle tendant à mettre en mouvement le liquide et la vapeur à l'interface dans le sens d'une augmentation de la tension superficielle (effet Marangoni, déjà brièvement évoqué).
- les forces d'inertie : résistance du liquide à son déplacement lors de l'expansion ou de la translation (verticale) de la bulle ;
- la force de traînée, généralement calculée pour une sphère ;
- les forces ascensionnelles dues au sillage de la bulle précédente : si la fréquence de détachement des bulles est suffisante, l'écoulement de liquide induit dans le sillage d'une bulle venant de quitter la paroi exerce une force orientée vers le haut sur la bulle suivante.

L'importance relative de ces forces (et donc leur prise en compte ou non) donne lieu à une large controverse entre les différents auteurs. Le bilan de ces forces permet de proposer différentes corrélations pour évaluer le diamètre de détachement des bulles. La plus ancienne est sans doute celle de Fritz (1935), citée par Rohsenow (1973) et inclut l'angle de contact entre le liquide et la paroi. De nombreuses corrélations ont depuis été établies. Elles sont souvent basées sur les nombres sans dimension d'Eötvös (qui compare flottabilité et tension superficielle) et de Jakob (rapport entre chaleur sensible et chaleur latente), comme celle de Cole et Rohsenow (1969). Klausner et Zeng (1993) retiennent flottabilité et forces dynamiques. On peut enfin citer celle Zuber (1963) opposant tension superficielle et flottabilité, comme celle de Buyevitch et Webbon (1997). Ces derniers en déduisent une relation entre fréquence d'émission des bulles et diamètre.

L'ascension des bulles peut être caractérisée par leur vitesse et leur trajectoire. En ce qui concerne la vitesse, on s'intéresse généralement à la vitesse terminale (vitesse de la bulle, relativement constante, observée après une course de quelques millimètres). Un certain nombre de corrélations ont été proposées et semblent bien admises. C'est en particulier le cas de celles de Peebles et Garber (1953) qui, selon des critères basés sur les nombres de Reynolds, Weber et Froude, recommandent le choix parmi quatre corrélations.

Trois types de trajectoires ont été rapportés (Haberman et Morton, 1953) : rectiligne, hélicoïdale ou en zigzag. Les trajectoires sont fonction de la taille des bulles, mais aucun critère ne semble se dégager. De plus, la trajectoire des bulles est souvent particulièrement complexe à interpréter en raison du phénomène de coalescence (réunion de bulles au nombre de deux ou plus pour en former une seule) qui perturbe notablement le mouvement de chaque bulle considérée individuellement. Enfin, même sans coalescence, la trajectoire de chaque bulle est fortement influencée par les mouvements du liquide et des bulles situées à proximité, si bien que, plus que la trajectoire de chaque bulle, c'est le "mouvement d'ensemble" (structure de l'écoulement diphasique) qui doit être étudié comme un tout. Les deux paragraphes suivants vont donc présenter mes travaux dans ces deux directions : étude de la coalescence et de la structure de l'écoulement diphasique en ébullition en vase.

## 2. Structure de l'écoulement diphasique en ébullition libre sur une paroi verticale

On s'intéresse ici à l'ébullition en vase sur une paroi verticale chauffée. Dans cette configuration, les bulles générées en partie inférieure de la paroi ont un mouvement ascendant à proximité de la paroi et "lèchent" cette dernière. Leur passage perturbe donc les phénomènes se produisant en partie supérieure de la paroi, dont le flux critique qui se déclenche généralement dans cette zone. La hauteur de la paroi a également un impact sur les courbes d'ébullition (Park et Bergles, 1985). De même, la largeur de la paroi semble un paramètre important puisque des variations de taux de présence de la vapeur sont observées le long d'un axe horizontal : Carvalho (1992) indique la succession de zones à forte et à faible taux de vapeur lors de l'ébullition du FC72 sur une paroi carrée de 5 cm de côté.

L'écoulement diphasique obtenu lors de l'ébullition ne peut pas être considéré comme un cas particulier d'écoulement diphasique liquide/gaz où le liquide et le gaz ne sont pas de même nature, comme c'est le cas pour un écoulement air/eau. En effet, aux phénomènes d'écoulement s'ajoutent des phénomènes thermiques comme la croissance à la paroi, le détachement ou encore la condensation des bulles loin de la paroi. C'est pourquoi une étude expérimentale de la structure de l'écoulement dans cette situation a été entreprise. Ses principaux résultats ont été publiés dans un article de *l'International Journal of Multiphase Flow* (Bonjour et Lallemand, 2001) et à la "*Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*" (Bonjour et al., 2001).

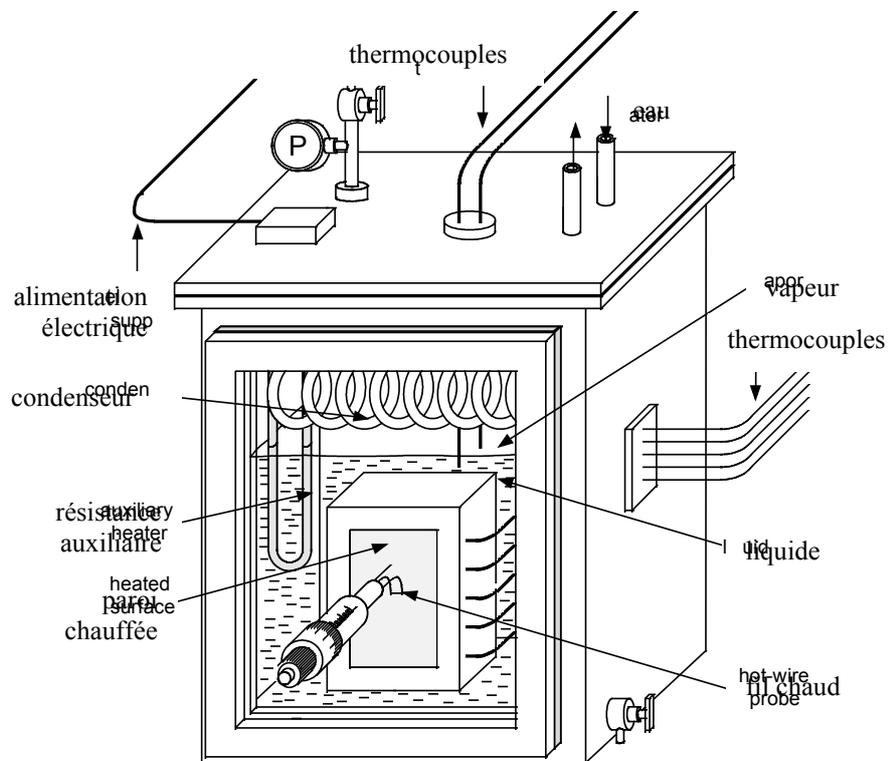
### 2.1. Dispositif expérimental et technique de mesure

Différentes techniques permettant d'effectuer des mesures locales du taux de présence de la vapeur à proximité de la surface chauffée ont été recensées par Galaup (1975) :

- les méthodes optiques, basées sur la variation d'indice de réfraction de chacune des phases ;
  - les méthodes utilisant des sondes résistives ou capacitives qui permettent une distinction des phases selon la résistance ou la capacité électrique mesurée ;
  - les méthodes basées sur l'absorption d'un rayonnement ;
  - l'anémométrie à fil chaud, qui permet de détecter quelle est la phase présente sur le capteur grâce aux différences de coefficient d'échange entre le fil chaud et la phase considérée.
- C'est cette dernière technique qui a finalement été retenue après une analyse comparative des avantages et inconvénients de chacune.

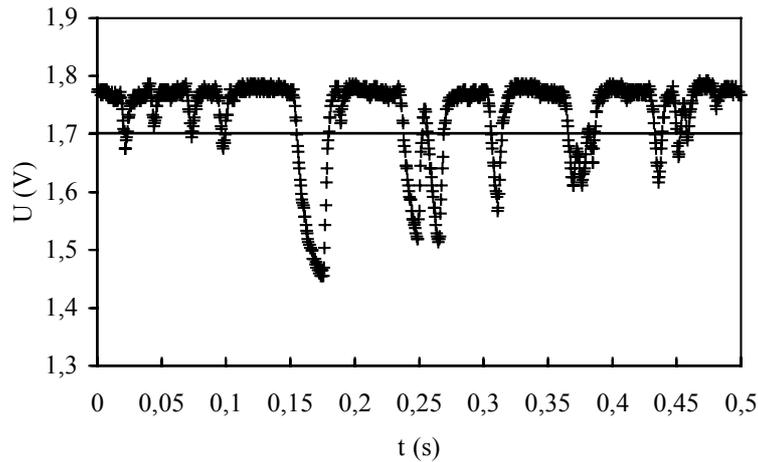
Un schéma de l'installation expérimentale est présenté sur la figure 2.1. Cette installation est constituée d'une cuve remplie du fluide d'étude (pentane) dans laquelle est immergé un échantillon en cuivre chauffé au moyen de résistances électriques (flux de chaleur imposé). L'échantillon est isolé thermiquement sur toutes ces faces à l'exception d'une sur laquelle se développe l'ébullition. Différents thermocouples permettent de mesurer la température de la surface chauffée et du fluide pour connaître la surchauffe de la paroi. La pression de saturation (donc la température) peut être ajustée indépendamment de la puissance thermique fournie à l'échantillon au moyen d'une résistance électrique auxiliaire. Les vapeurs formées par ébullition sont condensées au moyen d'un serpentin refroidi par l'eau du réseau de ville et restent dans la cuve. Enfin, la sonde anémométrique est positionnée à proximité de la paroi chauffée. Elle est mobile selon l'axe normal à la surface chauffée (distance de 0,1 à 18 mm) tandis que l'échantillon peut être déplacé verticalement et latéralement. Relativement à la position de l'échantillon, la sonde peut ainsi être déplacée dans les trois directions de l'espace, ce qui constitue une amélioration par rapport au système utilisé pour l'ébullition confinée. Les caractéristiques du fil chaud (diamètre, longueur, longueur sensible) sont des paramètres essentiels à la qualité des résultats obtenus grâce à cette technique. Dans le cas d'une longueur sensible trop importante, les bulles de petite taille ne recouvrent pas la totalité du capteur et ne

sont pas détectées. Un diamètre de capteur trop important risque de perturber l'écoulement dans le canal. Dans notre expérience, le capteur utilisé est un fil de tungstène recouvert de platine, de diamètre  $3,8 \mu\text{m}$  et de longueur sensible  $0,127 \text{ mm}$ . Les fils électriques reliés au capteur sont branchés sur l'anémomètre dont le signal de sortie (figure 2.2) est enregistré au moyen d'une carte d'acquisition (fréquence d'acquisition de  $2000 \text{ Hz}$  et durée d'enregistrement de  $6 \text{ s}$ ). Le principe de l'anémomètre est de faire varier la tension aux bornes d'une résistance de contrôle insérée dans un pont de Wheatstone comportant le capteur dans une autre branche afin de maintenir sa température à une valeur de consigne. Ainsi, dans le cas d'une augmentation de température du capteur due au passage d'une bulle (en raison du coefficient d'échange thermique vapeur/fil plus faible que dans le cas liquide/fil), la tension d'alimentation est réduite grâce à un circuit d'asservissement pour maintenir constante la température du fil chaud. Les niveaux de tension élevés correspondent donc au passage de la phase liquide sur le capteur alors que les faibles valeurs représentent le passage de bulles. La distinction entre la phase liquide et la phase vapeur nécessite la détermination d'un seuil fixé à  $1,7 \text{ V}$  pour ces essais.



**Figure 2.1** : Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la structure de l'écoulement diphasique en ébullition en vase

Selon la procédure mise au point pour l'ébullition confinée, la surchauffe du capteur est fixée à  $70 \text{ K}$ . Pour cette surchauffe, des bulles de très faible diamètre ( $<0,1 \text{ mm}$ ) sont générées sur le fil lui-même. Cette ébullition parasite se traduit par des oscillations du signal de haute fréquence mais de faible amplitude (entre  $1,75 \text{ V}$  et  $1,8 \text{ V}$ , figure 2.2). La fréquence d'émission des bulles générées sur la paroi chauffée est de l'ordre de  $0$  à  $100 \text{ Hz}$  et leur taille est de quelques millimètres. Le passage des bulles étudiées correspond sans aucun doute aux larges variations du signal qui ne peuvent donc pas être confondues avec les variations dues aux bulles parasites. On doit enfin souligner que sans cette ébullition parasite, la détection de phases n'est pas possible car la différence entre les coefficients d'échange fil/liquide (sans ébullition) et fil/vapeur est trop faible, ce qui se traduit par un signal plat.



**Figure 2.2** : Signal de sortie de l'anémomètre en fonction du temps

Conformément aux indications de Carvalho (1992), l'instant correspondant au passage d'une bulle est défini comme le temps à partir duquel le signal décroît de manière monotone jusqu'à une valeur inférieure au seuil. Le dernier point est le temps atteint à la fin de la croissance monotone du signal à partir d'une valeur inférieure au seuil jusqu'à une valeur supérieure au seuil. Un code de calcul a été développé pour effectuer le traitement du signal, la mesure du taux de présence de la vapeur (par abus de langage "taux de vide", de l'anglais "void fraction"), la détermination de la fréquence de passage des bulles et de leur durée moyenne, selon les expressions :

$$\alpha = \frac{\sum t_{b,i}}{t_t} \quad f_b = \frac{N}{t_t} \quad t_b = \frac{\sum t_{b,i}}{N} \quad (2.5)$$

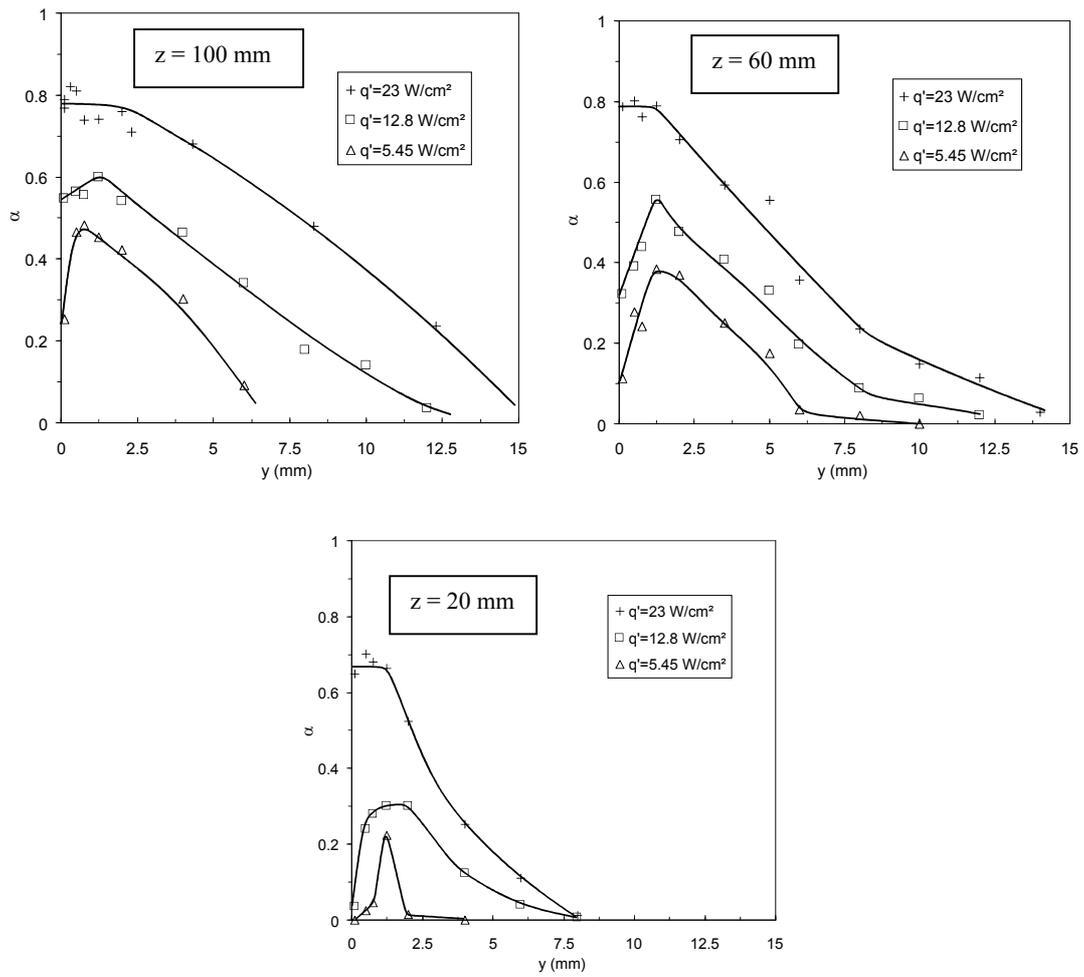
où  $\alpha$  est le taux de présence,  $t_t$  le temps d'échantillonnage total,  $t_{b,i}$  la durée de la  $i^{\text{ème}}$  bulle et  $N$  le nombre de bulles détectées durant le temps d'échantillonnage.

## 2.2. Résultats et interprétations

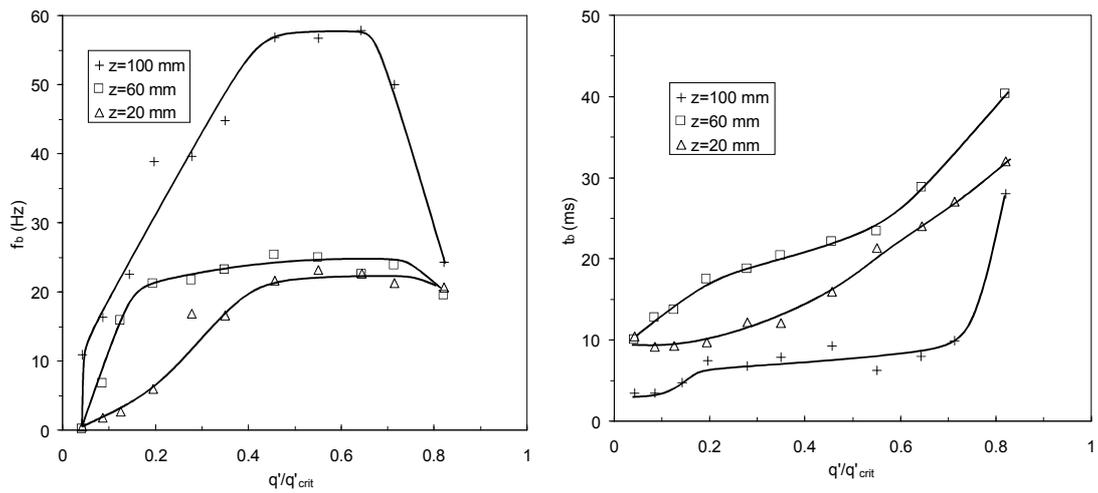
Un grand nombre de résultats expérimentaux ont été obtenus pour l'ébullition du pentane, en faisant varier la position de la sonde anémométrique et pour différentes densités de flux. Par exemple, la figure 2.3 représente les profils de taux de présence de la vapeur pour trois densités de flux (5,45 ; 12,8 et 23 W/cm<sup>2</sup>) et trois positions selon l'axe vertical ( $z = 20$  ; 60 et 120 mm), au centre de l'échantillon. En fonction de la densité de flux réduite (flux divisé par le flux critique), on représente aussi la fréquence de passage et le temps moyen de passage des bulles (figure 2.4). De ces résultats, on peut proposer trois types de structure d'écoulement, pour les forts flux, les flux modérés et les faibles flux, les deux derniers présentant un certain nombre de caractéristiques communes.

### Aux fortes densités de flux

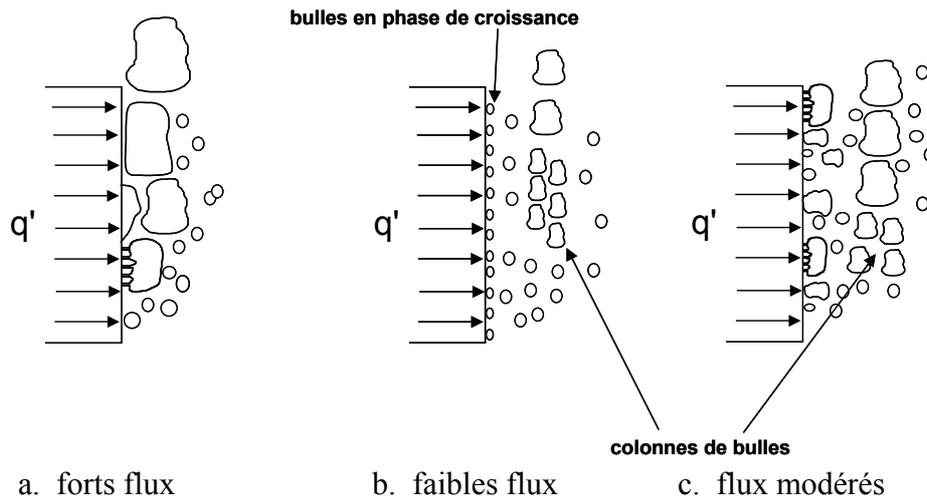
Pour ces forts flux, quelle que soit la position verticale, le taux de vide est constant à proximité de la paroi (figure 2.3). De larges masses de vapeur sont présentes et restent plus ou moins stables sur la paroi, ou bien glissent le long de celle-ci. La zone de forts flux correspond à une densité réduite de l'ordre de 0,7 (chute de la fréquence et augmentation du temps de passage, figure 2.4). Ce mode d'écoulement est représenté schématiquement sur la figure 2.5.a. Par analogie avec le nom proposé par Gaertner (1965) pour l'ébullition sur une paroi horizontale, on peut appeler ce régime d'écoulement "transition vers le flux critique".



**Figure 2.3 :** Profils de taux de présence de la vapeur le long de la normale à la paroi



**Figure 2.4 :** Fréquence de passage et temps de passage des bulles



**Figure 2.5** : Structures des écoulements diphasiques

### Aux faibles densités de flux

Aux faibles flux, les profils de taux de vide présentent un maximum à une distance à la paroi de l'ordre de 1,5 mm. Les bulles de pentane ayant un diamètre moyen de l'ordre de 0,8 mm, on en déduit que les bulles se détachent selon la normale à la paroi avant d'adopter un mouvement ascendant dans une colonne de bulles, et qu'elles ne lèchent que peu la paroi au cours de leur ascension. Un détachement selon la normale à la paroi a déjà été observé par d'autres auteurs (Buyevich et Webbon, 1996 ; Bibeau et Salcudean, 1994 ; Prodanovic et al., 1997). Le détachement selon la normale à la paroi se produit lorsque les forces de tension superficielle sont plus importantes que les forces de poussée, ce qui semble être le cas pour le pentane et les surchauffes de paroi rencontrées au cours de ces expériences, selon le critère proposé par Buyevich et Webbon (1997) basé sur un nombre sans dimension dit "de tension superficielle" ("dimensionless surface tension number", noté  $N_{\sigma}$  par ces auteurs).

Dans la colonne de bulles ascendantes, alors que la fréquence de passage des bulles augmente avec la position selon l'axe vertical, le temps de passage des bulles est maximal à mi-hauteur de la paroi. Ceci est probablement dû à deux effets contradictoires. D'abord, au cours de leur ascension, les bulles provenant de la partie inférieure de la colonne se regroupent avec celles générées au milieu de la paroi, pour former des bulles de plus gros diamètre, ce qui tend à augmenter leur temps de passage. Mais cet effet est modéré par l'augmentation de la vitesse d'ascension des bulles avec leur diamètre qui tend à réduire le temps de passage sur la sonde. A partir de ces divers graphes, on peut considérer que le régime de faibles flux correspond à une densité de flux réduite de l'ordre de 0,2, valeur pour laquelle plusieurs points d'inflexion apparaissent et indiquent un changement de comportement. Ces diverses caractéristiques nous incitent à nommer ce comportement "le régime des bulles isolées", toujours par analogie avec les travaux de Gaertner (1965) et une représentation schématique de cette structure d'écoulement est proposée sur la figure 2.5.b.

### Aux flux modérés

La région dite des flux modérés (figure 2.5.c) correspond à une densité de flux réduite comprise entre 0,2 et 0,7 et est analogue à l'ébullition nucléée pleinement développée décrite par Gaertner (1965). On observe, comme pour le régime des bulles isolées, une colonne de bulles située à 1,5 mm de la paroi, dans laquelle les bulles (souvent coalescentes) semblent préférentiellement adopter leur mouvement d'ascension. Il est aussi probable que des bulles

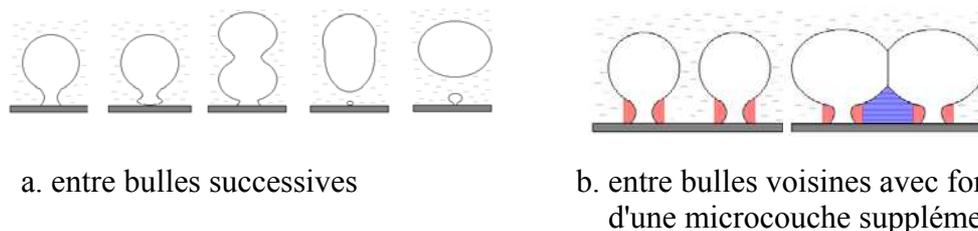
encore attachées à la paroi coalescent sur la paroi elle-même car la densité de flux augmentant, un nombre très important de sites de nucléation sont actifs, comme le confirment les observations visuelles.

### 3. Phénomène de coalescence en ébullition libre

La coalescence est la réunion de deux bulles, au minimum, en une seule de diamètre plus important. Dans la littérature, la coalescence est souvent étudiée dans le cadre d'écoulements diphasiques liquide/gaz où le liquide et le gaz sont de nature différente (air/eau par exemple), ce qui exclut la coalescence sur une paroi chauffée au cours de l'ébullition. De plus, même lorsque la coalescence a lieu au cours de l'ébullition, les résultats sont souvent descriptifs et peu d'études mettent en relief l'impact thermique de ce phénomène. Enfin, les études systématiques de la coalescence restent peu nombreuses et récentes, ce sujet n'ayant été véritablement abordé que depuis le début des années 90. Goldstein et al. (2002), dans leur vaste analyse bibliographique des travaux de recherche sur le transfert de chaleur au cours de l'année 2000, soulignent "l'intérêt notable de la communauté des thermiciens (...) pour la caractérisation des interactions entre les sites de nucléation".

Une part importante des résultats présentés dans les paragraphes suivants est issue du travail de DEA de Marc Clausse, et ce thème a donné lieu à une publication dans *Experimental Thermal and Fluid Science* (Bonjour et al., 2000a). Cette publication a ensuite été citée par Goldstein et al. (2002) et ses principaux résultats repris par d'autres auteurs (Chen et Chung, 2002 ; Zhang et Shoji, 2003).

Il existe trois types de coalescence : entre des bulles adjacentes, entre des bulles consécutives au voisinage de la paroi et entre des bulles consécutives au sein du liquide (Afify, 1988 ; Williamson et El-Genk, 1991, Buyevich et Webbon, 1996). Si l'impact sur les transferts de chaleur de la coalescence au sein du liquide reste probablement modeste (elle n'intervient que pour modifier la structure de l'écoulement, comme évoqué dans le paragraphe précédent), la coalescence entre bulles successives et surtout la coalescence entre des bulles voisines jouent certainement un rôle sur le coefficient d'échange. La première modifie en particulier la fréquence et le diamètre de détachement des bulles (figure 2.6.a), tandis que la seconde augmente l'importance de l'évaporation de la microcouche de liquide se trouvant entre les bulles (figure 2.6.b).

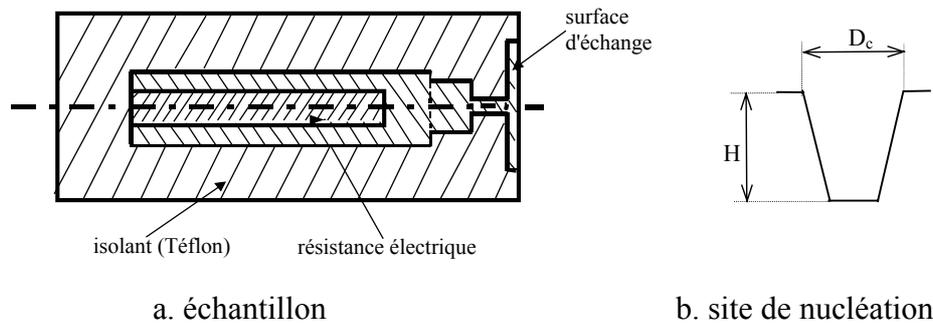


**Figure 2.6** : Différentes étapes de la coalescence entre bulles successives et bulles voisines

#### 3.1. Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental spécifique a été réalisé. Son principe de fonctionnement reste comparable à celui présenté dans le paragraphe 2.2.1. La visualisation par caméra rapide a été rendue possible en utilisant des hublots et des sources lumineuses facilement déplaçables. Par contre, pour ce genre d'étude, une difficulté importante réside dans l'obtention de sites de nucléation en nombre contrôlé tout en empêchant l'ébullition à partir de sites parasites. La solution retenue a consisté à donner à l'échantillon une géométrie adaptée : le flux de chaleur

est amené au centre d'un disque de métal fin par un cylindre de faible diamètre (figure 2.7.a). Le disque est très soigneusement poli jusqu'à une finition "miroir" puis trois sites sont créés par indentation mécanique grâce à une pointe dont l'empreinte laissée sur la surface est schématisée sur la figure 2.7.b. Sa hauteur est  $H=280\ \mu\text{m}$ , son diamètre  $D_c = 200\ \mu\text{m}$  et son angle d'ouverture  $15^\circ$ . Les sites sont situés aux sommets d'un triangle équilatéral dont le côté est de longueur variable ( $a = 0,26\ \text{mm}$  ;  $0,64\ \text{mm}$  ;  $1,05\ \text{mm}$  ;  $1,5\ \text{mm}$  ;  $1,82\ \text{mm}$ ). Ces distances sont à rapporter au diamètre des bulles isolées de pentane  $D_b$  dont la valeur varie de  $0,8$  à  $1\ \text{mm}$  environ, selon la surchauffe de la paroi.



**Figure 2.7** : Géométrie de l'échantillon et des sites artificiels

### 3.2. Principaux résultats et interprétation

Le tableau 2.1 indique, pour chaque distance inter-site, l'activité des sites et le nombre de bulles coalesçant. Par exemple, pour  $a = 0,26\ \text{mm}$ , les trois sites deviennent progressivement actifs en augmentant le flux de chaleur. Aux faibles flux, seul un site est actif, avant l'activation d'un deuxième puis du troisième. Lorsque 2 sites sont actifs, les bulles qu'ils génèrent coalescent. Pour  $a = 1,05\ \text{mm}$ , les trois sites sont immédiatement actifs, mais on n'observe pas de coalescence, le diamètre des bulles étant inférieur à la distance inter-site.

**Tableau 2.1** : Activité des sites et apparition de la coalescence, selon la distance inter-site

a (mm)	nombre de sites actifs (à flux croissant)	nombre de sites donnant lieu à coalescence
0,26	1 puis 2 puis 3	2 puis 3
0,64	1 puis 2	2
1,05	3	---
1,50	1 puis 2 puis 3	---
1,82	1 puis 2 puis 3	---

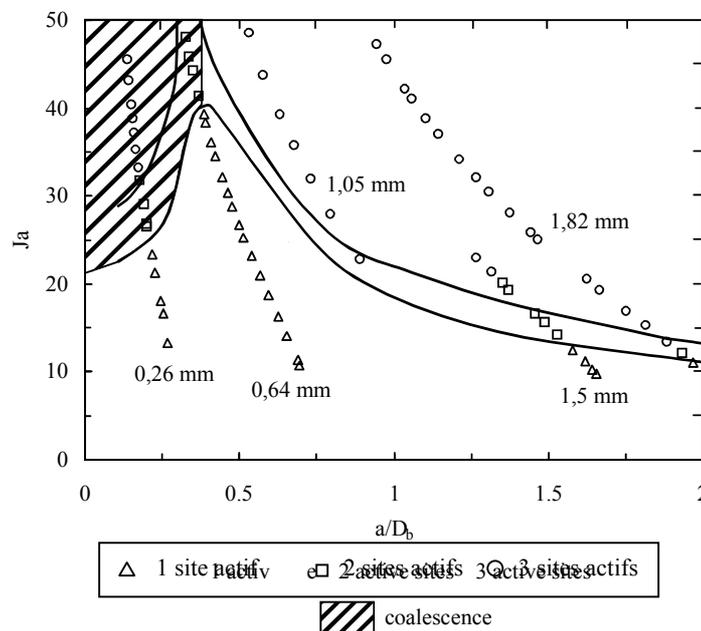
Pour comprendre ces résultats, deux phénomènes compétitifs pour l'activité des sites doivent être évoqués, à savoir le remplissage de sites voisins ("seeding") et la déviation du flux de chaleur :

-le premier -tendant à faciliter l'activation des sites- est dû au fait que, lorsqu'une bulle (croissant sur un site actif) est de diamètre supérieur à la distance inter-site, de la vapeur peut pénétrer dans un site de nucléation voisin initialement inactif. Ce dernier est alors activé et commence à émettre des bulles.

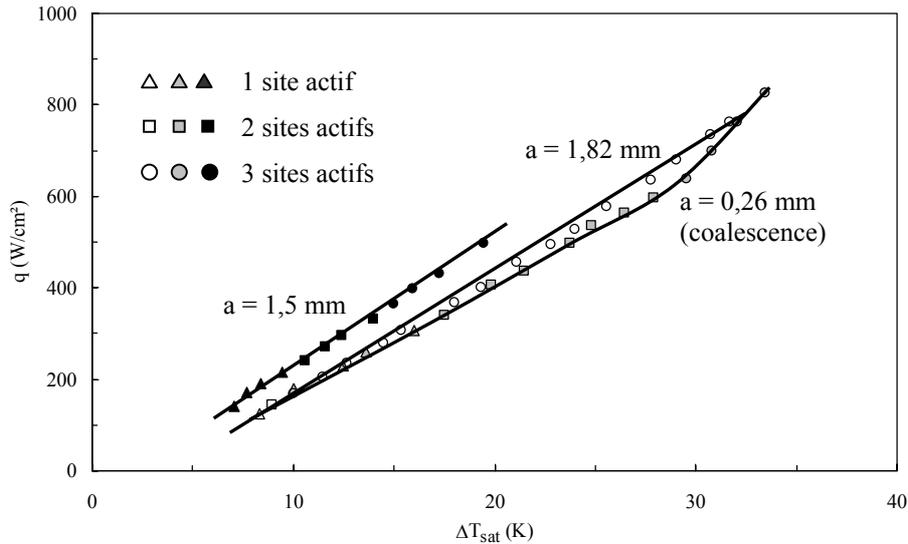
-le second phénomène tend quant à lui à limiter l'activation des sites. Lorsqu'un premier site est actif, le flux de chaleur arrivant à la paroi est dévié vers lui en raison de la plus faible résistance thermique locale près de la bulle (fort coefficient d'échange local dû à l'évaporation). Le flux est ainsi distribué de manière non-homogène et la fraction de flux parvenant près des autres sites s'avère parfois insuffisante pour les activer.

Ainsi, pour une faible distance inter-site ( $a = 0,26$  mm), le remplissage permet de compenser la déviation de flux, ce qui n'est plus possible pour une distance inter-site plus élevée ( $a = 0,64$  mm) pour laquelle seuls deux des trois sites sont actifs. Aux fortes distances, seul le phénomène de déviation intervient. Ces observations sont résumées au moyen d'une "carte d'activation et de coalescence" (figure 2.8) qui constitue le premier pas pour déterminer des critères de coalescence à partir de deux nombres sans dimension (rapport distance inter-site sur diamètre des bulles et nombre de Jakob,  $Ja = c_p \cdot \Delta T_{\text{sat}} / \Delta h_{\text{LV}}$ ). La coalescence a lieu pour une faible distance inter-site (adimensionnelle) et de forts nombres de Jakob (région en haut à gauche de la carte).

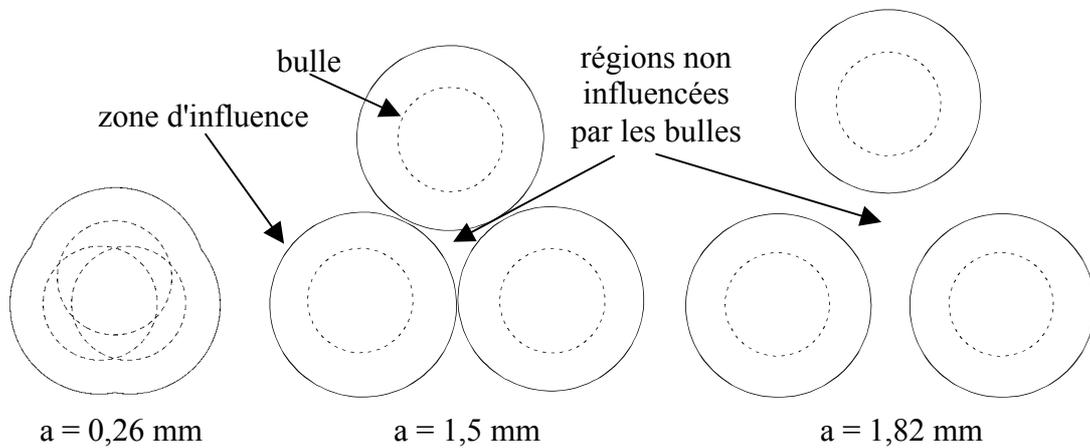
L'impact de la coalescence sur le transfert de chaleur peut être évalué à partir de l'observation de quelques courbes d'ébullition obtenues lors de ces essais (figure 2.9). Pour  $a = 0,26$  mm, l'apparition de la coalescence se traduit par un changement de pente de la courbe, ce qui peut être considéré comme une intensification des échanges. Ce changement de pente est peu prononcé pour 2 sites actifs (densité de flux de  $300$  W/cm<sup>2</sup> environ) mais notable pour 3 sites actifs ( $600$  W/cm<sup>2</sup> soit une surchauffe de  $30$  K). C'est pour une distance inter-site de  $1,5$  mm que le coefficient d'échange est le plus élevé (courbe la plus à gauche), et, pour cette distance, la coalescence ne se produit pas. Une interprétation de ces résultats peut être fournie à partir de la notion de zone d'influence des bulles, qui est une zone de  $1,5$  à  $2$  fois le diamètre des bulles (Mikic et Rohsenow, 1969). Comme schématisé sur la figure 2.10 (distances à l'échelle), pour  $a = 0,26$  mm, les bulles coalescent et les zones d'influence se superposent, si bien que la zone d'influence globale est plus faible que pour les autres configurations. Pour  $a = 1,82$  mm, un large domaine, situé entre les bulles, n'est pas influencé par celles-ci. Par contre, pour  $a = 1,5$  mm, ce domaine non influencé est minimal.



**Figure 2.8** : Carte d'activation et de coalescence



**Figure 2.9** : Effet de la coalescence et de la distance inter-site sur les courbes d'ébullition



**Figure 2.10** : Représentation schématique des bulles et de leur zone d'influence

#### 4. Utilisation des plans d'expériences pour l'étude de l'ébullition

Comme cela transparait dans les paragraphes précédents, les études expérimentales relatives au transfert de chaleur par ébullition requièrent un grand nombre d'essais, cette remarque s'appliquant d'ailleurs à de nombreux autres domaines des sciences dès lors que l'approche expérimentale est retenue. De plus, dans le cas de l'ébullition, une grande attention doit être portée à la procédure expérimentale (état de surface des parois, flux de chaleur croissant ou décroissant en raison de l'hystérésis d'ébullition, présence de gaz incondensables, vieillissement parfois rapide des fluides, ...). Enfin, l'obtention d'une courbe d'ébullition, sur une gamme de densité de flux s'étendant de 0 au flux critique, nécessite un temps relativement long (typiquement une journée) car tous les points de la courbe doivent être obtenus en régime stationnaire après chaque échelon de densité de flux. Ces impératifs constituent sans aucun doute un frein au développement de la recherche dans ce domaine. C'est pour tenter de contourner ces difficultés qu'une étude a été conduite pour mettre en évidence l'opportunité, ou non, dans le domaine de l'ébullition, de l'utilisation de la méthode des plans d'expériences (Winer, 1962 ; Vigier, 1988). Les principaux résultats présentés sont issus du DEA de David Bonneville et ont fait l'objet d'un développement plus complet à l'*Eurotherm Seminar N° 62 on Heat Transfer in Condensation and Evaporation* à Grenoble en Novembre 1998 (Bonjour et al., 1998).

#### 4.1. Méthodologie des plans d'expériences

Supposons que l'on souhaite mettre en évidence l'impact sur les courbes d'ébullition de 3 paramètres représentés chacun par 2 niveaux -par exemple pression (1 et 3 bar), confinement (canal de 0,5 mm ou ébullition libre  $e = \infty$ ) et orientation de la surface d'échange (verticale ou horizontale)-, comme indiqué dans le tableau 2.2. Il faut donc obtenir  $2^3=8$  courbes d'ébullition, soit 60 à 80 points de mesure ("observations", c'est-à-dire couples densité de flux/surchauffe de paroi, chaque courbe étant habituellement constituée de 8 à 10 points). Dans la méthodologie des plans d'expériences, la densité de flux constitue un 4<sup>ème</sup> paramètre aussi représenté par 2 niveaux (fort ou faible flux) et la surchauffe de la paroi est l'observation résultant de la combinaison de ces 4 facteurs. Il convient alors d'obtenir  $2^4=16$  observations pour connaître le plan d'expériences factoriel complet, soit 4 à 5 fois moins d'observations que pour l'ensemble des courbes d'ébullition. Un modèle mathématique prenant en compte l'influence de chaque paramètre et leurs interactions (avec élimination des effets non statistiquement significatifs) peut être développé pour prédire la surchauffe de la paroi en fonction de toute combinaison des paramètres. Ce modèle peut également être appliqué avec une valeur de pression ou de densité de flux comprise entre les niveaux retenus pour le plan d'expériences, si bien qu'il est possible de reconstituer l'intégralité d'une famille de courbes d'ébullition à partir d'essais effectués dans des conditions extrêmes (niveaux élevés et faibles de flux, de pression, de confinement, ...).

**Tableau 2.2** : Conditions expérimentales

	Facteurs			
	pression (bar)	épaisseur du canal (mm)	orientation	flux thermique (W)
Niveau 1	1	0,5	verticale	2
Niveau 2	3	$\infty$	horizontale	9

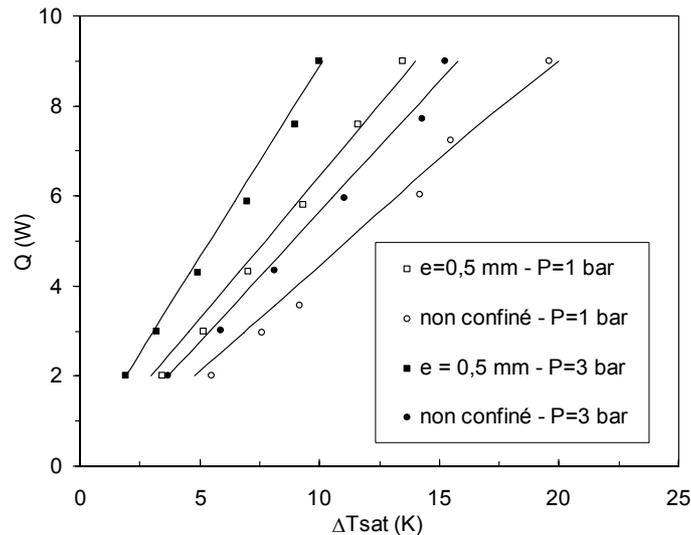
En utilisant la méthodologie de Taguchi (1987), le plan d'expériences complet peut encore être réduit et devient un plan dit "factoriel fractionnaire", sous l'hypothèse qu'un certain nombre d'interactions entre facteurs sont négligeables et que les interactions entre plus de deux facteurs sont toutes négligeables. Dans ce cas, on peut restreindre le nombre d'observations à 8.

Pour évaluer l'intérêt de cette méthode, on a comparé des familles de courbes d'ébullition complètes obtenues expérimentalement à celles prédites à partir d'un plan factoriel complet, puis d'un plan factoriel fractionnaire. Un exemple d'une telle comparaison est présenté sur la figure 2.11, avec les conditions expérimentales du tableau 2.2. L'accord entre les points expérimentaux et les courbes issues du modèle mathématique est relativement satisfaisant pour ces paramètres lorsque le plan factoriel complet est réalisé : l'écart reste inférieur à 10%, ce qui correspond à l'ordre de grandeur sur les incertitudes associées à un relevé de courbes d'ébullition. Par contre, il a été montré que l'accord est notablement moins bon si seul un plan fractionnaire est réalisé. Il en est de même si les paramètres retenus ont un effet peu ou non linéaire sur le transfert de chaleur (par exemple la nature du fluide, ou l'orientation de la surface d'échange passant de vertical à horizontal).

#### 4.2. Utilisation des plans d'expériences pour l'interprétation des résultats

Au-delà de la prédiction des courbes d'ébullition, un résultat de la méthode des plans d'expériences réside dans l'obtention d'un tableau de données statistiques (analyse de la variance), permettant de fournir des indices pour l'interprétation de résultats. Un exemple (partiel) d'une telle démarche est présenté ici. Le tableau 2.3 est un extrait du tableau complet

d'analyse de la variance des essais décrits dans le paragraphe précédent (figure 2.11). Dans ce tableau, seules subsistent les valeurs des effets et interactions considérés comme statistiquement significatifs. Les autres ont été éliminés un à un selon la procédure de Snédécour (suppression du paramètre le moins significatif, puis augmentation du nombre de degrés de liberté du rapport de Snédécour). Les paramètres statistiques (variance de chaque paramètre, résidus, tests expérimental et théorique de Snédécour, ...) ne sont pas indiqués, car les commenter nécessiterait de préciser leur mode de calcul et finalement de réaliser ici l'analyse complète de la variance. Ces étapes sont décrites précisément dans la communication mentionnée précédemment (Bonjour et al., 1998).



**Figure 2.11** : Comparaison des courbes d'ébullition expérimentales et issues du modèle mathématique associé au plan d'expériences complet

**Tableau 2.3** : Tableau d'analyse des effets et interactions

Source	Effet ou interaction
épaisseur du canal	-1,29
pression	1,04
flux thermique	-4,90
orientation	-0,99
pression/orientation	-0,27
pression/flux	-0,15
épaisseur/orientation	0,72
épaisseur/flux	0,40
orientation/flux	0,46

La valeur absolue de chaque effet ou interaction indique directement son poids sur l'observation (surchauffe de la paroi). Ainsi, l'impact direct le plus important est celui du flux, puisque la valeur absolue de son effet est de 4,90 et donc nettement supérieure à celle de tous les autres. Son signe négatif indique qu'augmenter le flux tend à faire augmenter la surchauffe, ce qui est bien connu lors de l'obtention d'une courbe d'ébullition. Au contraire, augmenter la pression diminue la surchauffe de la paroi (signe positif de l'effet de la pression) mais cet effet est plus faible que celui du flux.

L'interaction confinement/pression n'est pas significative (elle n'apparaît pas dans le tableau). Ceci indique que lorsque le confinement passe du niveau 1 au niveau 2, la réponse

de la pression devient négligeable et vice-versa. En d'autres termes, la pression limite l'effet du confinement et le confinement limite l'impact de la pression. Physiquement, ceci est dû au fait qu'augmenter la pression se traduit par une diminution du diamètre des bulles, qui ne peuvent donc plus être écrasées dans l'espace confiné. Inversement, le confinement tend à augmenter le diamètre des bulles par écrasement et augmentation de l'évaporation de la microcouche, effet qu'une augmentation de pression ne peut contrecarrer.

L'interaction la plus significative est l'interaction confinement/orientation. En effet, en orientation verticale, le confinement permet (s'il reste modéré) d'augmenter le coefficient d'échange thermique car, même si la taille des bulles augmente, elles peuvent être évacuées par le haut du canal. Par contre, en orientation horizontale, la vapeur s'accumule dans le canal et n'est que difficilement évacuée par la périphérie du canal. On assiste rapidement à un assèchement de la paroi et à une nette dégradation des échanges.

Chaque effet ou interaction peut ainsi être analysé pour mettre en évidence sa contribution au transfert de chaleur, et pour mieux appréhender les mécanismes physiques se produisant lors des essais.

## **5. Conclusion**

Après une brève synthèse des connaissances actuelles sur l'ébullition, au moins deux axes de recherche méritant de nouveaux travaux ont été identifiés. Le premier, le phénomène de coalescence de bulles, a un impact certain mais mal déterminé sur le transfert de chaleur. Il est apparu que la coalescence n'est pas souhaitable pour augmenter le coefficient d'échange, mais que c'est au contraire lorsque les zones d'influence des bulles sont tangentes que le coefficient d'échange semble le plus élevé. Des critères pour l'apparition de la coalescence ont été proposés (carte de coalescence basée sur deux nombres sans dimension). Ces critères ne doivent pas être considérés comme définitifs et universels, mais demandent au contraire à être confirmés.

Le second axe concerne la structure de l'écoulement diphasique (ou encore la trajectoire des bulles) à proximité de la paroi chauffée verticale. Aux flux faibles ou modérés (densité de flux réduite inférieure à 0,7), les bulles se détachent principalement selon la normale à la paroi pour se regrouper -et éventuellement coalescer, surtout aux flux modérés (densité de flux réduite entre 0,2 et 0,7)- dans une colonne riche en vapeur située à environ 1,5 mm de la paroi. Aux forts flux, les bulles restent majoritairement près de la paroi, coalesçant alors qu'elles sont encore attachées puis ayant un mouvement ascendant le long de celle-ci. Même si l'impact de l'écoulement sur le coefficient d'échange est sans doute moins prononcé que celui de la nucléation et de la croissance des bulles, une bonne connaissance de la structure de l'écoulement ne peut qu'être une aide importante pour le développement de modèles globaux du transfert de chaleur par ébullition. Le déclenchement du flux critique est quant à lui notablement influencé par l'écoulement, lors de la formation de masses de vapeur restant près de la surface d'échange qui ne se détachent pas selon la normale à la paroi.

Enfin, la méthodologie des plans d'expériences pour l'étude de l'ébullition a été testée. Cette méthodologie constitue une aide et éventuellement un gain de temps pour le chercheur. Elle permet de limiter le nombre d'essais et permet de quantifier l'impact de paramètres expérimentaux sur le transfert de chaleur par ébullition. On peut ainsi déterminer quels sont les paramètres influents et quels phénomènes doivent être étudiés ou analysés en priorité. Cette méthodologie est ainsi un outil intéressant pour l'ébullition, à condition également de bien identifier ses limites, à savoir principalement qu'il convient de réduire le nombre de paramètres ayant un effet non linéaire sur le transfert de chaleur.

## **Chapitre 3**

### **Réponses à diverses contraintes environnementales liées à la production de froid**



## Nomenclature

### Notations latines

A	surface	m <sup>2</sup>
C <sub>g</sub>	concentration globale (fraction massique)	
C	concentration locale	
c <sub>p</sub>	capacité thermique massique	J/kg.K
D	diamètre	m
h	enthalpie massique	J/kg
K	coefficient d'échange global	W/m <sup>2</sup> .K
k	coefficient polytropique	
L	longueur	m
M	masse	kg
$\dot{m}$	débit massique	kg/s
NEQ	quantité non-évaporée	%
P	pression	Pa
P(s)	production d'entropie	W/K
$\dot{Q}$ , $\dot{Q}_0$	puissance thermique, puissance frigorifique	W
S	surface d'échange	m <sup>2</sup>
T	température	K
U	coefficient d'échange	W/m <sup>2</sup> .K
V	volume	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	débit volumique	m <sup>3</sup> /s
v	volume massique	m <sup>3</sup> /kg
$\dot{W}$	puissance mécanique	W
X, X'	titre massique en vapeur sans présence d'huile, avec présence d'huile	
x, x'	fraction massique, molaire	
y	fraction massique en phase vapeur	

### Notations grecques

$\alpha$	taux de présence de vapeur ("taux de vide")	
$\alpha$	coefficient de pertes thermiques vers l'ambiance	
$\Gamma$	glissement de vitesse	
$\Delta h_{lv}$	chaleur latente de vaporisation	J/kg
$\Delta T$	différence de température	K
$\zeta$	taux de remplissage	
$\eta_{eff}$ , $\eta_v$	rendement effectif, volumétrique	
$\lambda$	conductivité thermique	W/m.K
$\rho$	masse volumique	kg/m <sup>3</sup>
$\tau$	taux de compression	
$\omega$	vitesse de rotation	rad/s

## Indices

amb	ambiance
asp	aspiration
bal	balayé
bout	bouteille
bub	température ou pression de bulle
c	compresseur
cond	condensation ou condenseur
dis	refoulement
eau	eau
eff	effectif
evap	évaporation ou évaporateur
ext	extérieur
i	i <sup>ème</sup> élément de discrétisation
in	entrée
int	intérieur
is	isentropique
j	j <sup>ème</sup> constituant d'un mélange
k	condensation
l ou L	liquide
m	mélange
oil	huile
out	sortie
r	frigorigène
ref	référence
sat	saturation
t	total
v ou V	vapeur
w	eau
0	évaporation

## Opérateurs

—	moyenne arithmétique
~	moyenne entropique

Sous l'impulsion de rapports internationaux d'experts et de chercheurs, la communauté mondiale a pris conscience du poids des activités de production de froid et de climatisation dans la dégradation de l'environnement, et particulièrement dans les récents dérèglements climatiques. Ces derniers sont en effet en partie liés à l'utilisation de fluides frigorigènes appauvrissant la couche d'ozone ou participant à l'effet de serre.

Pour limiter la diminution de l'épaisseur de la couche d'ozone, les fluides frigorigènes de type CFC (Chlorofluorocarbonés) ont été bannis depuis plusieurs années. Leurs substituts de type HCFC (Hydrochlorofluorocarbonés) ont un impact plus modeste sur la couche d'ozone, mais leur disparition est planifiée. Les HFC (Hydrofluorocarbonés), quant à eux, n'ont pas d'effet sur la couche d'ozone, de même que les fluides dits "naturels" (principalement ammoniac, CO<sub>2</sub> et hydrocarbures tels le propane) pour lesquels on assiste à un regain d'intérêt ou à de véritables développements. Tous ces fluides contribuent en revanche à l'effet de serre, ce que l'on dénomme "effet direct" et que l'on mesure au moyen du GWP (Global Warming Potential). Ainsi, le GWP<sub>100</sub> indique la quantité de CO<sub>2</sub> (gaz considéré comme référence en matière d'effet de serre) qui aurait un impact équivalent à celui d'un kilogramme de fluide émis dans l'atmosphère à un horizon de 100 ans. De plus, la production d'énergie nécessaire à l'utilisation de ces systèmes contribue elle aussi à l'effet de serre en raison des rejets de CO<sub>2</sub> des centrales électriques, ce que l'on dénomme "effet indirect". Pour réduire la contribution de la production de froid et de la climatisation à l'effet de serre, plusieurs directions peuvent ainsi être suivies :

- utiliser des fluides à faible GWP (effet direct), parmi lesquels les fluides naturels sont des fluides ayant la faveur de nombreux frigoristes ;
- minimiser la charge en fluide frigorigène (effet direct) en dimensionnant les installations "au plus juste", ce qui requiert une certaine précision quant à l'estimation des besoins, mais aussi des performances des machines ;
- améliorer les performances des installations de sorte à réduire la consommation énergétique (réduction de l'effet indirect).

Les activités de recherche décrites dans ce chapitre constituent une contribution à l'élaboration de réponses aux contraintes environnementales liées à la production de froid et suivent ces lignes directrices. Par exemple, on montrera que, si l'effet de l'huile de lubrification sur les performances des installations frigorifiques peut sembler de second ordre, un choix inapproprié quant à la solubilité du frigorigène avec les huiles peut conduire à une sous-estimation de la puissance frigorifique de 10%. On mettra également en relief les spécificités du comportement des fluides frigorigènes non-azéotropiques dans les installations frigorifiques. On proposera enfin des pistes pour l'optimisation du débit d'eau de refroidissement des culasses des compresseurs des installations à ammoniac. Ce dernier fluide présente en effet des propriétés thermodynamiques et thermophysiques favorables à son utilisation dans les machines frigorifiques, mais conduit à des températures de refoulement au compresseur particulièrement élevées en l'absence de refroidissement du compresseur.

Ces actions de recherche constituant des approches relativement distinctes, relevant d'une littérature scientifique spécifique, il n'est pas proposé de synthèse bibliographique générale mais une brève revue pour chaque thème.

Notons enfin que plusieurs articles et communications ont été publiés sur ces thèmes, dans le cadre de la thèse de Mohammed Youbi-Idrissi (Youbi-Idrissi, 2003) ou en collaboration avec le Professeur Adrian Bejan et sont cités au fil du texte. Certaines publications ont elles-même été ensuite citées par d'autres chercheurs, comme Colasson et al. (2003).

## 1. Impact de l'huile sur les performances des machines frigorifiques

Le rôle principal de l'huile dans les circuits frigorifiques est la lubrification des pièces mécaniques en mouvement du compresseur. Elle assure également une fonction d'étanchéité statique (pour obturer les micro-orifices que peuvent présenter les pièces ou assemblages) ou dynamique en maintenant un joint fluide entre des pièces en mouvement ou entre des zones à des pressions différentes (Duminil, 2003). Elle joue enfin parfois un rôle d'agent de refroidissement du compresseur, permet de limiter le bruit, ou encore facilite l'évacuation des impuretés ou dépôts pouvant circuler dans le circuit (Giniès, 2003). Dans les installations frigorifiques utilisant des fluides de type CFC, les huiles choisies étaient généralement des huiles minérales, de structure de type paraffinique, naphthénique, ou aromatique, en raison de leur forte miscibilité. Cependant, la faible miscibilité de ces huiles avec les substituts des CFC a rendu le développement de nouvelles huiles synthétiques nécessaire (Marsh et Kandil, 2002). Les principales huiles associées à ces fluides sont :

- les huiles POE (polyol-ester) : elles sont biodégradables et largement utilisées dans les systèmes de froid commercial ;
- les huiles PAG (polyalkylène-glycol) : d'excellent pouvoir lubrifiant, elles sont couramment utilisées dans les systèmes mobiles en raison de leur compatibilité avec la plupart des élastomères ;
- les huiles PVE (polyvinyléther) : elles présentent une plus forte miscibilité et un pouvoir lubrifiant plus élevé que les huiles POE, mais avec un coût également notablement plus élevé.

Il serait souhaitable que l'huile restât confinée au compresseur, mais une fraction, plus ou moins importante, s'échappe inévitablement du circuit pour migrer vers les autres organes des installations frigorifiques. Cette migration implique diverses conséquences, parmi lesquelles les deux principales sont :

- une tendance à augmenter les chutes de pressions le long des canalisations et des échangeurs thermiques, en raison de la viscosité de l'huile plus élevée que celle des frigorigènes ;
- une tendance à réduire les coefficients d'échange globaux des évaporateurs et des condenseurs.

Ce dernier point a fait l'objet de très nombreux travaux avec les CFC dans le passé depuis les observations de Stephan (1963) jusqu'à des temps plus récents (Hughes et al., 1984 ; Schlager et al., 1988 ; ...). Bien qu'une diminution des coefficients d'échange soit systématiquement observée au niveau des échangeurs dans leur ensemble, certains auteurs ont remarqué des effets locaux d'intensification du transfert de chaleur. C'est en particulier le cas dans l'évaporateur, pour une zone de titres modérés, où la présence d'huile favorise le phénomène de moussage, qui semble parfois propice à une amélioration du transfert thermique par ébullition (Stephan, 1963, Kedzierski et Kaul, 1993). De nouvelles études basées sur une approche comparable à celles menées avec les CFC mais avec des HFC et leurs nouvelles huiles ont été proposées pour évaluer les coefficients d'échange pour de nombreuses configurations géométriques, gamme de titres en vapeur, etc. (Bassi et Bansal, 2003 ; Youbi-Idrissi et al., 2000 ; Shao et Granryd, 1995 ; ...). Ces calculs de coefficients d'échange requièrent généralement l'évaluation des propriétés thermophysiques du mélange frigorigène-huile ou de l'huile seule. Sur ce thème, une abondante littérature est également disponible (Baustian et al., 1986 ; Mermond et al., 1999 ; ...).

Ainsi, l'effet de l'huile sur les coefficients d'échange et sur les pertes de charge est abordé par un grand nombre d'équipes de chercheurs. C'est pourquoi nous avons souhaité privilégier

dans nos travaux un autre aspect de l'impact de l'huile semblant moins abordé, à savoir l'aspect thermodynamique et en particulier l'impact de la solubilité du frigorigène dans l'huile sur l'évaluation de l'enthalpie du mélange frigorigène-huile circulant dans les échangeurs.

## ***1.1. Comportement des mélanges frigorigène-huile***

### *1.1.1. Notions de solubilité et de miscibilité*

La solubilité représente, pour une huile miscible avec un frigorigène, à l'état d'équilibre, la fraction massique  $x_r$  (ou molaire,  $x_r$ ) de fluide frigorigène dissoute dans la phase liquide homogène constituée du frigorigène et de l'huile. On a ainsi une relation  $x_r = 1 - x_{oil} = M_{l,r} / (M_{l,r} + M_{oil})$ . Les courbes de miscibilité représentent fréquemment la pression du système en fonction de la fraction massique (en huile ou frigorigène) pour différentes températures. Plusieurs modes de prédiction de ces courbes ont été proposés dans la littérature, à partir de modèles thermodynamiques (facteurs d'activité, équations d'état, ...) ou à partir de formes polynomiales empiriques ou semi-empiriques. Dans tout ce qui suit, les données de solubilité utilisées le sont sous la forme suggérée par Cavestri (1995), qui fait intervenir la fraction molaire  $x_r$  :

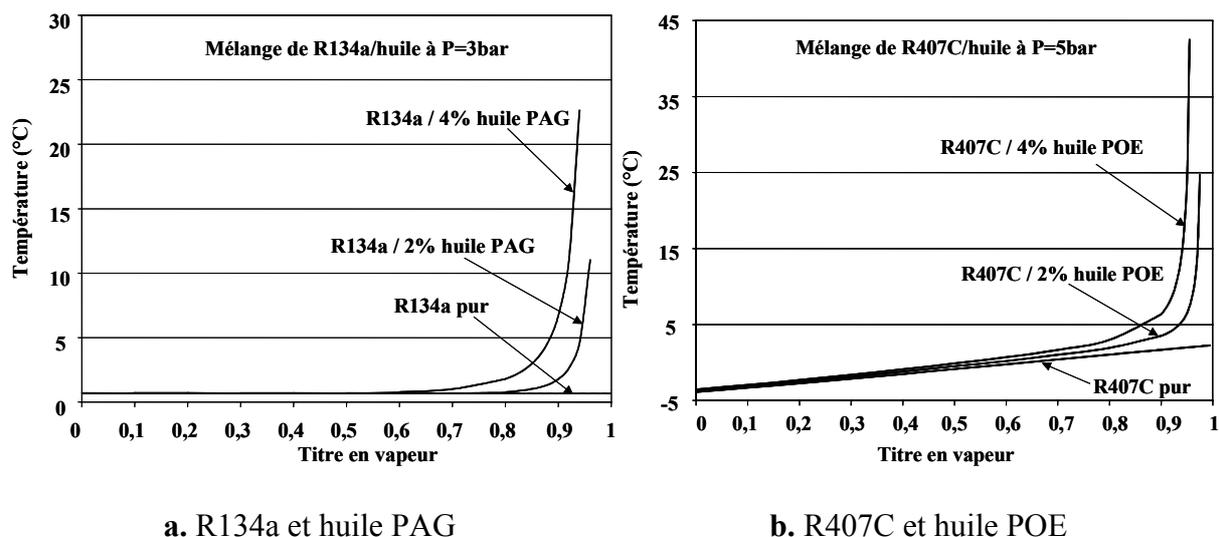
$$P(x_r, T) = x_r \cdot P_{sat}(T) + x_r \cdot (1 - x_r) \cdot (a + bT + cT^2 + d x_r + e x_r T + f x_r T^2) \cdot P_{sat}(T) \quad (3.1)$$

Une attention particulière doit être portée à distinguer la notion de solubilité de la notion de miscibilité : cette dernière est la propriété -qualitative- qui spécifie les conditions de température et de pression pour lesquelles un couple frigorigène-huile constitue une seule phase liquide homogène.

### *1.1.2. Caractère zéotropique des mélanges frigorigène-huile*

Le comportement thermodynamique d'un mélange frigorigène-huile diffère notablement de celui du frigorigène pur, car la présence d'une quantité d'huile même faible confère au mélange un caractère fortement non-azéotropique. Ceci est dû à la forte disparité des températures d'ébullition des fluides en présence, à savoir typiquement 250 °C pour l'huile et des températures généralement inférieures à 0 °C pour les frigorigènes usuels. Ce comportement est illustré sur la figure 3.1.a qui représente la température de deux mélanges R134a-huile PAG et du R134a pur en fonction du titre en vapeur. Pour une pression donnée, la température de bulle du R134a est constante. Pour cette même pression, la température de bulle du mélange est pratiquement égale à celle du fluide pur jusqu'à un titre critique, puis elle augmente dans la région des forts titres en vapeur. Si le frigorigène est lui-même un fluide zéotrope, le comportement non-azéotropique du mélange est encore plus marqué (figure 3.1.b, pour du R407C avec une huile POE). Cette dernière figure et les développements suivants sont obtenus en négligeant une éventuelle solubilité préférentielle de chacun des constituants du R407C avec l'huile.

Ainsi, à partir d'un certain titre en vapeur, il faut appliquer à un mélange frigorigène-huile une température supérieure à celle de saturation pour pouvoir évaporer le frigorigène dissout dans l'huile. La phase vapeur se trouve alors à une température supérieure à la température de saturation du frigorigène seul et apparaît artificiellement comme surchauffée (on parle de "surchauffe apparente") bien qu'elle soit en équilibre avec la phase liquide.



**Figure 3.1** : Evolutions à pression constante de la température en fonction du titre en vapeur pour différents mélanges frigorigène-huile en équilibre liquide-vapeur

### 1.1.3. Calcul de l'enthalpie des mélanges frigorigène-huile

Pour le calcul de l'enthalpie d'un mélange liquide-vapeur d'une solution frigorigène-huile, on admet généralement que la phase vapeur ne contient pas d'huile, car la pression partielle de celle-ci est négligeable (très faible pression de vapeur saturante). On admet aussi que la chaleur de mélange de ces deux espèces est négligeable devant les autres enthalpies. En supposant ensuite que l'huile et le fluide sont parfaitement miscibles, plusieurs chercheurs (Thome et Phil, 1995 ; Conde, 1996 ; ...) posent alors l'équation suivante :

$$dh = \Delta h_{lv} . dX + (1 - X) . c_{p,m}(T=T_{sat}(P)) . dT_{bub} + c_{p,v}(T) . X . dT_{bub} \quad (3.2)$$

où  $\Delta h_{lv}$  est la chaleur latente de vaporisation,  $X$  le titre en vapeur. La capacité thermique massique  $c_{p,m}$  est la capacité du mélange frigorigène-huile liquide tandis que  $c_{p,v}$  est celle de la vapeur seule. Cette équation a été utilisée par plusieurs auteurs mais en négligeant l'impact de la solubilité, intervenant théoriquement dans l'évaluation de  $c_{p,m}$ . Une expression pouvant être déduite de l'équation (3.2) mais permettant de faire apparaître de manière plus immédiate le lien avec les données de solubilité est donnée par Youbi-Idrissi et al. (2003a) :

$$h = \left( \frac{\dot{m}_{l,r}}{\dot{m}_{l,r} + \dot{m}_{oil} + \dot{m}_v} \right) h_{l,r} + \left( \frac{\dot{m}_{oil}}{\dot{m}_{l,r} + \dot{m}_{oil} + \dot{m}_v} \right) h_{oil} + \left( \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}_{l,r} + \dot{m}_{oil} + \dot{m}_v} \right) h_v \quad (3.3)$$

où  $h_{l,r}$  et  $h_v$  sont les enthalpies du frigorigène liquide et vapeur, à l'état saturé et à la température du système,  $h_{oil}$  est l'enthalpie de l'huile à cette même température obtenue par intégration entre la température de référence (correspondant à l'enthalpie de référence choisie) et la température du système ( $h_{oil} = h_{ref} + \int_{T_{ref}}^T c_{p,oil} . dT$ ). La littérature fournit différentes expressions pour la capacité thermique massique de l'huile.

En notant respectivement  $C_g = \dot{m}_{oil} / (\dot{m}_{l,r} + \dot{m}_{oil} + \dot{m}_v)$  la fraction massique en huile circulant dans la machine frigorifique (évaluée en un point où le frigorigène est sous forme liquide) et  $X' = \dot{m}_v / (\dot{m}_{l,r} + \dot{m}_{oil} + \dot{m}_v)$  le titre en vapeur tenant compte de la présence d'huile, l'équation (3.3) peut être mise sous la forme :

$$h = (1 - X' - C_g)h_{l,r} + C_g h_{oil} + X' h_v \quad (3.4)$$

Notons qu'en raison de ces écritures et des hypothèses précédentes, le titre en vapeur ne peut pas être supérieur à la valeur  $X'_{max} = 1 - C_g$ . D'autres relations entre ces différentes fractions massiques sont utiles, en particulier celle entre la concentration circulante et la solubilité  $x_r = 1 - C_g / (1 - X')$  et celle entre les titres en vapeur avec et sans présence d'huile  $X = X' / (1 - C_g)$ .

A partir de ce mode de calcul de l'enthalpie du mélange frigorigène-huile, des diagrammes de type Mollier (log P-h) ont été établis pour différents frigorigènes (R134a, R407C, ...) associés à diverses huiles (POE ou PAG) et pour différentes concentrations. Un exemple d'un tel diagramme (ainsi que le diagramme du frigorigène seul en "trame" de fond : isothermes en pointillés, courbe de saturation en trait plein) est présenté sur la figure 3.2. Sur ce diagramme, les isothermes du frigorigène seul et du mélange dans la zone liquide sont pratiquement confondues, la différence ne tenant qu'à la contribution de l'enthalpie de l'huile. Dans la zone diphasique, aux faibles titres, ces isothermes sont également confondues, mais, le titre augmentant, elles se différencient progressivement. Les isothermes du mélange sont toujours au-dessous de celles correspondant au frigorigène seul (plus faible pression du système pour une même température). Inversement, et conformément à la notion de surchauffe apparente évoquée précédemment, pour une température supérieure à la température de rosée du R407C pur, il subsiste une phase liquide, composée principalement d'huile mais contenant une certaine fraction de frigorigène liquide dissout dans cette huile, ce que précise les valeurs de titres inférieures à 1 avec des isotitres pourtant situées dans la zone vapeur du frigorigène seul. Une analyse systématique de l'impact de la concentration en huile (Youbi-Idrissi et al., 2001 et 2003a) a permis de montrer que les isothermes du fluide pur et celles du mélange se différencient pour des titres d'autant plus faibles que :

- la concentration en huile est importante,
- la solubilité du frigorigène dans l'huile est élevée.

## ***1.2. Conséquences sur le fonctionnement des machines frigorifiques***

Il est généralement admis que l'évaporateur est l'élément de la machine frigorifique le plus pénalisé par la présence d'huile (Thome et Phil, 1995 ; ...). L'utilisation de diagrammes de Mollier analogues à celui de la figure 3.2 permet d'évaluer la variation d'enthalpie dans un évaporateur fonctionnant avec du R134a seul ou en considérant la présence de l'huile (huile PAG ISO68 avec une concentration  $C_g = 4\%$ ). Dans l'exemple choisi, typique d'un fonctionnement industriel, la pression de condensation est fixée à 10 bar, la pression d'évaporation à 2 bar et la température d'entrée à l'évaporateur à  $-10\text{ °C}$ . Le sous-refroidissement est de 5 K et la surchauffe, fixée par un détendeur thermostatique à égalisation interne, à 7 K, ce qui conduit à une température en sortie de  $-3\text{ °C}$ . Ces données conduisent au cycle représenté sur la figure 3.3, où l'on remarque que la variation d'enthalpie réellement obtenue à l'évaporateur ( $\Delta h_{13} = 383 - 248 = 135\text{ kJ/kg}$  sur la figure 3.3) est inférieure à celle calculée pour le frigorigène pur ( $\Delta h_{12} = 150\text{ kJ/kg}$ ).

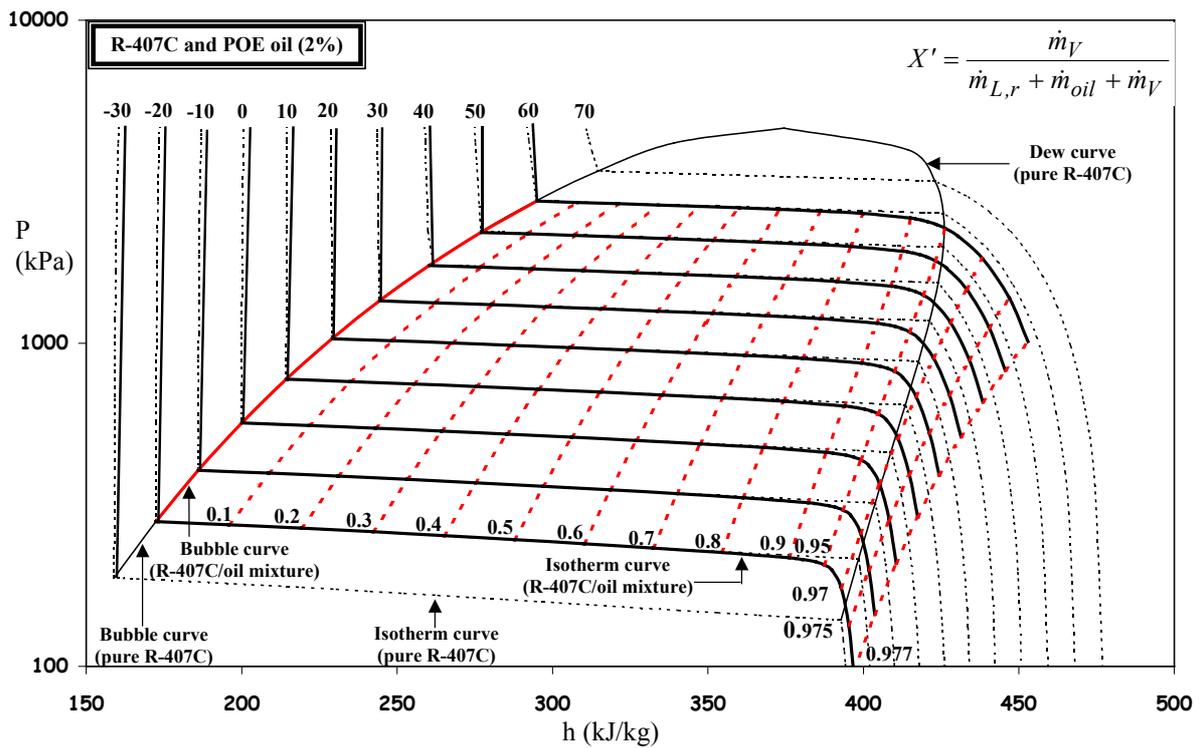


Figure 3.2 : Diagramme de Mollier avec et sans présence d'huile (R407C + 2% huile POE)

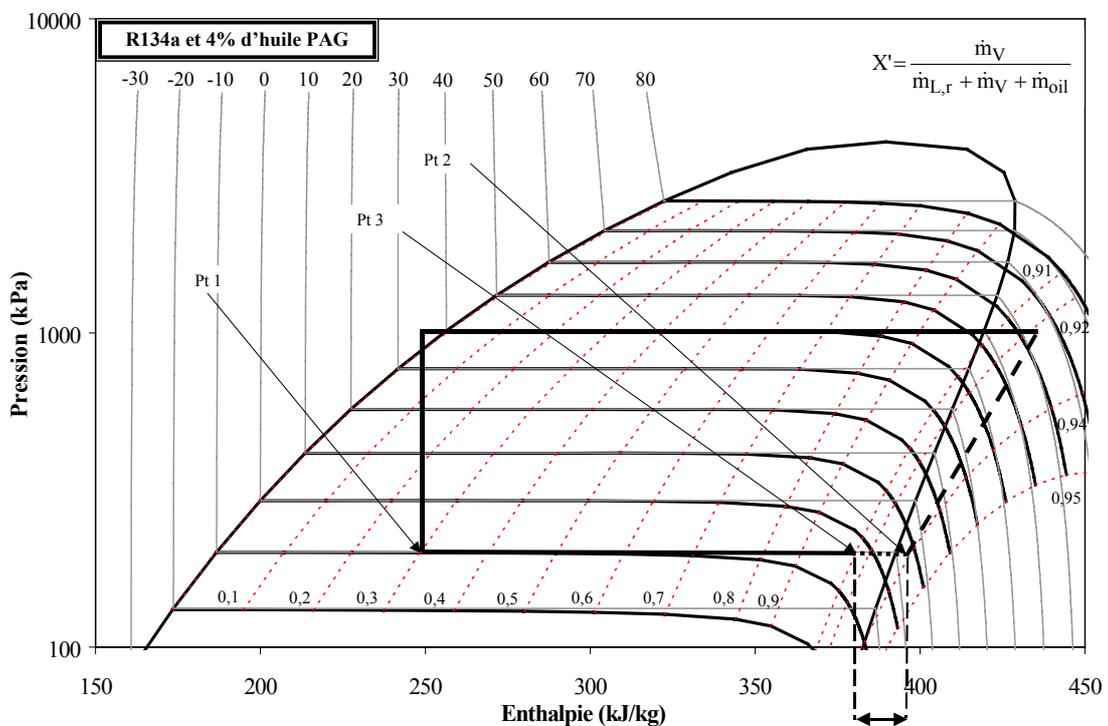


Figure 3.3 : Variation d'enthalpie dans l'évaporateur avec et sans prise en compte de l'huile

Ainsi, négliger la présence de l'huile dans ces conditions de fonctionnement conduit à une erreur d'environ 10% sur le calcul de la variation d'enthalpie au niveau de l'évaporateur. De tels calculs pour d'autres conditions de fonctionnement ont permis de conclure que cette erreur est d'autant plus faible que la surchauffe appliquée à la sortie de l'évaporateur est forte. Comme précédemment, l'erreur est d'autant plus importante que le frigorigène est soluble dans l'huile ou que la concentration est élevée.

La figure 3.3 montre aussi qu'à la sortie de l'évaporateur, il subsiste une phase liquide composée de fluide frigorigène et d'huile. Le diagramme de Mollier classique (pour les fluides frigorigènes seuls) ne permet pas d'identifier ce phénomène. En revanche, la nouvelle présentation du diagramme donne l'information sur le titre en vapeur à la sortie de l'évaporateur et donc la quantité de fluide frigorigène dissoute dans l'huile. Cette dernière est appelée quantité non-évaporée et est définie par l'expression :

$$NEQ(\%) = 100 \times \dot{m}_{l,r} / (\dot{m}_{l,r} + \dot{m}_v) = 100 \cdot (1 - X' / (1 - C_g)) \quad (3.5)$$

D'après les données de la figure 3.3, le titre en sortie d'évaporateur en présence d'huile est  $X' = 0,92$ , ce qui implique que  $NEQ = 5,2 \%$ . La quantité non-évaporée au niveau de l'évaporateur rentre au compresseur où la température est plus élevée. Lorsque cette quantité s'évapore, le rendement volumétrique du compresseur diminue ainsi que le COP de la machine. De plus, la viscosité de l'huile de lubrification et son pouvoir lubrifiant peuvent être amoindris.

Ces tendances, obtenues de manière théorique, ont pu être validées (Youbi-Idrissi et al., 2003b ; Youbi-Idrissi et al., 2004) en partenariat avec un industriel sur le site de son laboratoire d'essais sur une installation de grande puissance (environ 500 kW) fonctionnant avec du R407C et une huile POE.

Pour cette validation, la variation d'enthalpie dans l'évaporateur pour des surchauffes apparentes variant de 1,5 K à 15 K a été évaluée par différentes méthodes :

- sans tenir compte de la présence d'huile, uniquement à partir des mesures de température et de pression à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur  $\Delta h_r = h_r(P_{out}, T_{out}) - h_r(P_{in}, T_{in})$
- en tenant compte de la présence d'huile, mais uniquement à partir des mesures de température et de pression à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur  $\Delta h_{r,oil} = h_{r,oil}(P_{out}, T_{out}) - h_{r,oil}(P_{in}, T_{in})$  où  $h_{r,oil}$  est calculée grâce au modèle développé auparavant
- en tenant compte de la présence d'huile c'est-à-dire en utilisant un bilan d'énergie conventionnel à partir de la puissance cédée par le frigoporteur (eau) et du débit massique de fluide (frigorigène + huile)  $\dot{m}_{r,oil}$  mesuré expérimentalement ( $\Delta h'_{r,oil} = \dot{m}c_p \Delta T_{eau} / \dot{m}_{r,oil}$ , sous l'hypothèse que l'évaporateur est adiabatique).

Expérimentalement, avec un taux de circulation d'huile de l'ordre de 2% principalement imposé par la technologie du compresseur, l'écart entre  $\Delta h_r$  et  $\Delta h_{r,oil}$  varie de 10% aux faibles surchauffes à environ 1,8% pour les fortes surchauffes, les incertitudes ayant été estimées à environ 2%. Cette tendance correspond à la présence d'une quantité non-évaporée de frigorigène en sortie d'évaporateur dont l'existence a pu être confirmée visuellement. Le modèle a finalement été validé en comparant les rapports prédit  $\Delta h_{r,oil} / \Delta h_r$  et expérimental  $\Delta h'_{r,oil} / \Delta h_r$  et en observant un écart ne dépassant jamais 2,2%.

### 1.3. Mesure de solubilité dioxyde de carbone-huile

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en relief l'impact de la solubilité des fluides frigorigènes dans les huiles pour une évaluation correcte des performances des installations frigorifiques. De telles données sont relativement peu souvent publiées pour les fluides frigorigènes usuels, et pratiquement inexistantes pour le dioxyde de carbone.

Actuellement, les données de solubilité sont généralement obtenues à l'aide de cellules de mesure en verre à l'intérieur desquelles on introduit des quantités connues d'huile et de fluide frigorigène. En imposant la température de l'ensemble, en mesurant le volume occupé par la vapeur (grâce au caractère transparent de la cellule) et en mesurant la pression à l'intérieur de la cellule, on déduit la relation d'équilibre liquide/vapeur pour le mélange. Malheureusement, ces cellules demeurent fragiles et leur pression admissible limitée (typiquement inférieure à 20 bar). Or, les fluides frigorigènes récemment développés présentent, pour un certain nombre d'entre eux, de fortes pressions de fonctionnement pour les températures intéressant le frigoriste. Par exemple, avec le R410A, la plage de mesure doit être de 4 à 30 bar. Avec le CO<sub>2</sub>, la pression maximale est de l'ordre de 120 bar.

Un nouveau dispositif de mesure de solubilité avec une pression maximale admissible de 120 bar a été conçu et réalisé (Youbi-Idrissi et al., 2003c). La cellule d'essai étant en acier inoxydable (donc non transparente), une nouvelle procédure de calcul de solubilité n'utilisant pas la mesure visuelle du volume de vapeur a été développée. La fraction massique de frigorigène dans la phase liquide peut être exprimée grâce à la relation :

$$x = \frac{M_l}{M_{oil} + M_l} = \frac{M_r - M_v}{M_{oil} + M_r - M_v} \quad (3.6)$$

avec  $M_v = (V_t - V_{oil} - V_L)\rho_v(P, T)$  et  $V_l = M_l / \rho_l = (M_r - M_v) / \rho_l$ .

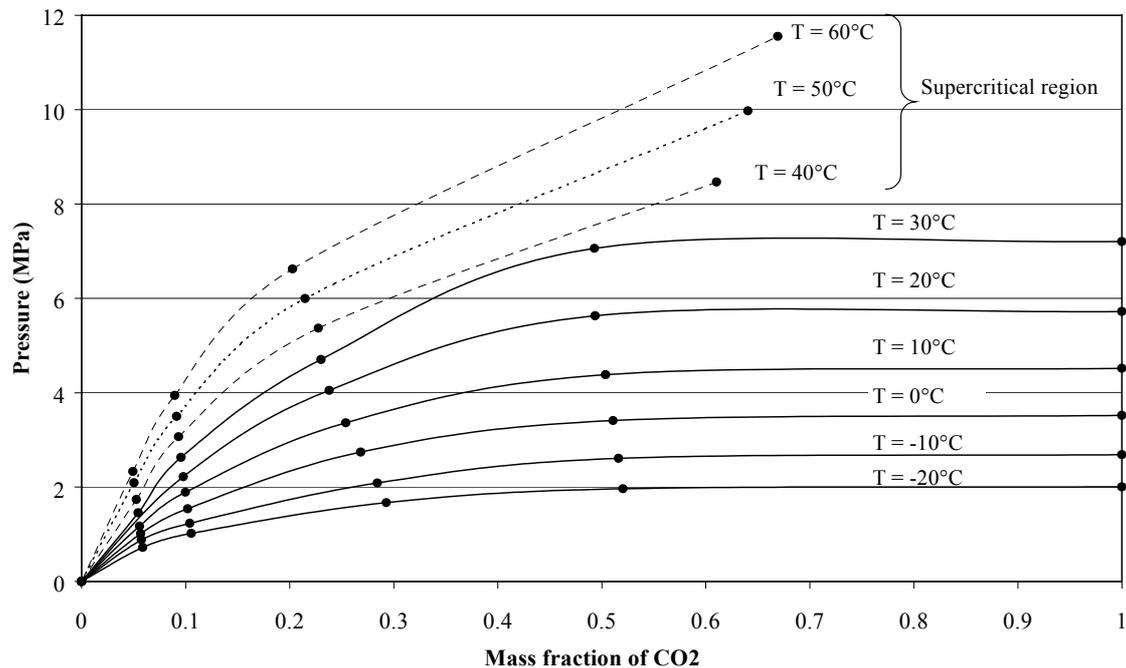
En combinant ces équations et en tenant compte de la variation de la masse volumique de l'huile avec la température, on obtient finalement l'expression :

$$M_v = \frac{\left( V_t - \frac{M_{oil}}{\rho_{oil}(T)} - \frac{M_r}{\rho_l(P)} \right) \rho_v(P, T) \rho_l(P)}{\rho_v(P, T) + \rho_l(P)} \quad (3.7)$$

Les courbes de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'huile EA318-120 (type PAG) ont été publiées (figure 3.4). Ce type d'huile présente un comportement miscible avec le CO<sub>2</sub> pour une fraction massique en CO<sub>2</sub> inférieure à 0,5 environ. Pour les températures supérieures à la température critique (31,6 °C), et en l'absence d'indication visuelle, il est difficile de proposer une interprétation des résultats quant à la miscibilité des fluides.

Enfin, une discussion relative au choix des dimensions de la cellule a été proposée : si une cellule de grand volume permet de réduire les incertitudes relatives sur la mesure, elle implique des essais de longue durée. Un compromis a été recherché et nous avons finalement retenu une cellule de 314 cm<sup>3</sup>. Avec cette cellule, il faut néanmoins parfois plus de 24 h pour obtenir un point stationnaire d'une courbe de solubilité (généralement représentée au moyen d'une dizaine de points). La gamme complète de données de solubilité pour des applications

usuelles en froid est typiquement constituée de 5 à 10 courbes, ce qui donne une indication de l'ampleur du travail expérimental à réaliser.



**Figure 3.4 :** Courbes de solubilité du couple CO<sub>2</sub>/huile EA 318-120

## 2. Comportement des machines frigorifiques utilisant des mélanges zéotropes

Le R407C figure parmi les HFC candidats au remplacement du R22, qui est un HCFC condamné à brève échéance. Le R407C est un mélange zéotrope caractérisé par un glissement de température (écart entre la température de rosée et de bulle pour une pression constante) de l'ordre de 5 K. Son caractère zéotrope implique de plus une variation de composition par rapport à sa composition nominale lors du fonctionnement d'installations frigorifiques. Les recherches présentées ici visent à contribuer à la compréhension des phénomènes induits par cette variation de composition et s'inscrivent ainsi à la suite de travaux antérieurs parmi lesquels on citera :

- Chen et Kruse (1995) qui ont montré l'importance du choix du modèle de taux de vide pour simuler le fonctionnement d'une machine frigorifique fonctionnant avec un mélange zéotrope binaire constitué de R23 (fraction massique de 20 à 25% selon les essais) et de R152a (75 à 80%).
- Ghassempouri (1999) qui a porté son attention sur l'écart entre la composition circulante et la composition nominale en fonction de la géométrie des accumulateurs haute ou basse pression dans les circuits frigorifiques.
- Haberschill et al. (2002) qui ont développé un modèle de machine frigorifique fonctionnant au R407C pour mettre en évidence l'influence sur les performances (COP, puissance frigorifique, ...) de plusieurs paramètres (charge en fluide, composition de charge, fuites modifiant la composition, ...).

Un modèle global de machine frigorifique a été développé pour fournir quelques éléments de réponse à ces questions. Ce modèle est constitué de quatre modèles élémentaires : modèle du compresseur, modèle du condenseur, modèle de l'évaporateur et modèle de la bouteille de réserve. Le détendeur est considéré comme parfait (isenthalpe et sans accumulation de

masse). Un bilan de masse sur chaque modèle élémentaire puis sur le modèle global permet d'évaluer la composition locale et circulante du frigorigène lorsque la machine est chargée avec un fluide non-azéotrope. Ce modèle permet de déterminer les performances globales d'une machine simulée dont les principales caractéristiques sont issues d'une pompe à chaleur industrielle existante fonctionnant au R407C. Cependant, notre objectif n'étant pas spécifiquement la modélisation de cette machine mais bien l'étude du fonctionnement d'une machine utilisant un mélange zéotrope, certaines "libertés" ont été prises quant aux caractéristiques réelles de la machine. On estime en effet que ces aspects un peu moins physiques de la modélisation ne compromettent pas la validité des tendances générales liées à la présence du R407C.

## 2.1. Modèle de compresseur

Les principales hypothèses de ce modèle sont une compression supposée polytropique avec une loi de variation du coefficient polytropique  $k$  posée par analogie avec le modèle de Gay (1999), ce qui permet d'évaluer la température de refoulement  $T_{dis}$ . On suppose de plus une variation du rendement effectif  $\eta_{eff}$  et du rendement volumétrique  $\eta_v$  ne dépendant que du taux de compression  $\tau$ . Ce modèle peut ainsi être résumé par les équations suivantes :

$$T_{dis} = T_{asp} \left( \frac{P_{evap}}{P_{cond}} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \dot{m} = \eta_v \frac{\omega \cdot \dot{V}_{bal}}{v_{asp}} \quad \dot{W}_{eff} = \frac{\dot{m} \Delta h_{is}}{\eta_{eff}} \quad (3.8)$$

avec les relations issues de données expérimentales :

$$\eta_v = 1,053 - 0,028\tau \quad \eta_{eff} = 0,616 + 0,064\tau - 0,012\tau^2 \quad k = \left( -1,14 \cdot 10^{-4} \cdot T_{asp} + 1,18 \right) \tau^{0,031} \quad (3.9)$$

Ces corrélations sont valides pour un taux de compression compris entre 2,9 et 6 environ et une température d'aspiration comprise entre 281 et 298 K.

## 2.2. Modèle des échangeurs (évaporateur et condenseur)

### 2.2.1. Modèle de l'évaporateur

Ce modèle permet d'étudier le comportement d'un évaporateur tubulaire d'une géométrie donnée dans un régime permanent. Il suppose que le fluide frigorigène est à l'état d'équilibre et que les pertes de charge dans l'évaporateur et les pertes thermiques vers l'extérieur sont négligeables. L'évaporateur est discrétisé en sous-volumes numérotés de  $i = 1$  à  $n$ . Pour une valeur initiale estimée de pression d'évaporation, on calcule l'enthalpie, le coefficient d'échange global et la masse de chaque composant du fluide frigorigène selon les relations suivantes pour le  $i^{\text{ème}}$  volume de contrôle :

$$h_i = h_{i-1} + \frac{K_i \cdot dS_i \cdot \Delta T_i}{\dot{m}} \quad \text{où } K_i \cdot dS_i = \left( \frac{1}{U_{i,r} \cdot dS_{i,r}} + \frac{\ln(D_{ext} / D_{int})}{2\pi \cdot dL_i \cdot \lambda} + \frac{1}{U_{i,eau} \cdot dS_{i,eau}} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

où  $U_{i,r}$  et  $U_{i,eau}$  sont les coefficients d'échange thermique côté fluide frigorigène et côté eau.  $dS_i$  est la surface d'échange élémentaire et  $dL_i$  sa longueur. La masse de chaque fluide  $j$  contenue dans le sous-volume  $i$  de l'évaporateur est calculée par l'équation suivante :

$$dM_{j,i} = dV_i (y_{j,i} \rho_{V,i} \alpha_i + x_{j,i} \rho_{L,i} (1 - \alpha_i)) \quad (3.11)$$

où  $\alpha$ ,  $dV_j$ ,  $y$  et  $x$  sont respectivement le taux de vide, le sous-volume, la fraction massique du composant  $j$  dans la phase vapeur et la fraction massique dans la phase liquide. Ce bilan massique local permet d'obtenir la composition locale en frigorigène dans chaque tronçon  $i$ , qui, tous calculs faits, s'écrit :

$$C_{j,i} = \frac{(1 - X_i)\Gamma_i \cdot x_{j,i} + X_i \cdot y_{j,i}}{(1 - X_i)\Gamma_i + X_i} \quad (3.12)$$

où  $X$  est le titre en vapeur et  $\Gamma$  le glissement de vitesse. On rappelle la relation entre taux de vide et glissement de vitesse :

$$\alpha_i = \frac{X_i}{\Gamma_i \frac{\rho_{V,i}}{\rho_{L,i}} (1 - X_i) + \frac{X_i}{\rho_{V,i}}} \quad (3.13)$$

Pour le calcul du taux de vide, nous avons sélectionné la corrélation de Hughmark (1962) tandis que le coefficient d'échange thermique côté eau a été calculé par la corrélation de Dittus-Boelter. Cette même corrélation a été appliquée du côté fluide frigorigène dans la zone de vapeur surchauffée. Concernant le coefficient d'échange local en évaporation, la corrélation de Gungor et Winterton (1987) a été retenue.

Le programme informatique converge lorsqu'une pression d'évaporation annulant l'écart entre la surchauffe calculée et imposée est obtenue.

### 2.2.2. Modèle du condenseur

Pour ce qui est du condenseur, nous avons considéré dans ce modèle un condenseur tubulaire d'une géométrie connue. Le modèle est développé de façon similaire à celui de l'évaporateur en considérant les mêmes hypothèses. De la même façon que dans le modèle d'évaporateur, le taux de vide a été calculé par la corrélation de Hughmark. Dans toutes les zones monophasiques (côté eau et côté frigorigène en phase de désurchauffe et sous-refroidissement) la corrélation de Dittus-Boelter a été appliquée. Pour le coefficient d'échange local en condensation, nous avons appliqué la corrélation de Dobson et Chato (1998). Le programme informatique converge en annulant l'écart entre la pression de condensation calculée et imposée.

### **2.3. Modèle de bouteille**

Ce modèle permet de boucler le bilan de masse et de déterminer par la suite la composition du fluide circulant dans la machine. La masse du frigorigène dans la bouteille est calculée en négligeant les masses contenues dans le compresseur et dans les canalisations, par la relation suivante :

$$M_{\text{bout}} = M_t - M_{\text{evap}} - M_{\text{cond}} \quad (3.14)$$

En connaissant le volume de la bouteille, le niveau de remplissage  $\zeta$  peut être déterminé :

$$\zeta = \frac{M_{\text{bout}} / V_{\text{bout}} - \rho_V(P_{\text{cond}})}{\rho_L(P_{\text{cond}}, T_{\text{out,cond}}) - \rho_V(P_{\text{cond}})} \quad (3.15)$$

où  $T_{\text{out,cond}}$  est la température de sortie condenseur (côté frigorigène).

## 2.4. Bouclage, structure du modèle global

Pour constituer le modèle complet de la machine, les modèles élémentaires ont été regroupés selon l'algorithme indiqué sur la figure 3.5. La détente est supposée isenthalpique. Les pressions d'évaporation et de condensation sont ajustées à chaque itération en respectant la surchauffe et la masse totale, introduites comme données du problème.

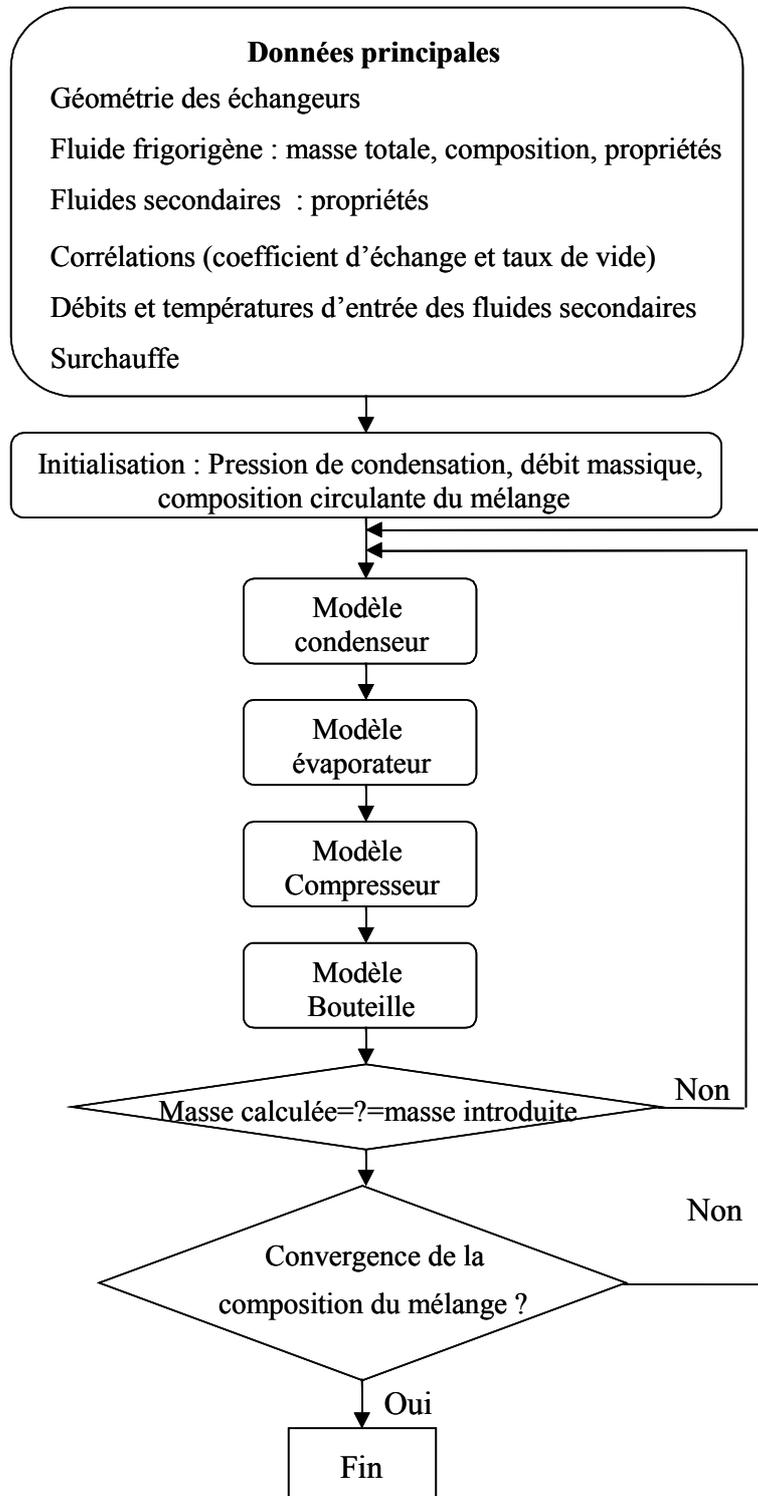


Figure 3.5 : Algorithme du modèle complet

La charge en composant  $j$  contenue dans tout le système est la somme des masses contenues dans chaque élément et la charge totale est la somme des masses de chaque composant :

$$M_{j,t} = M_{j, \text{evap}} + M_{j, \text{cond}} + M_{j, \text{bout}} \quad M_t = \sum_j^k M_{j,t} \quad (3.16)$$

où  $k$  est le nombre de composants du mélange de frigorigènes.

## 2.5. Principaux résultats

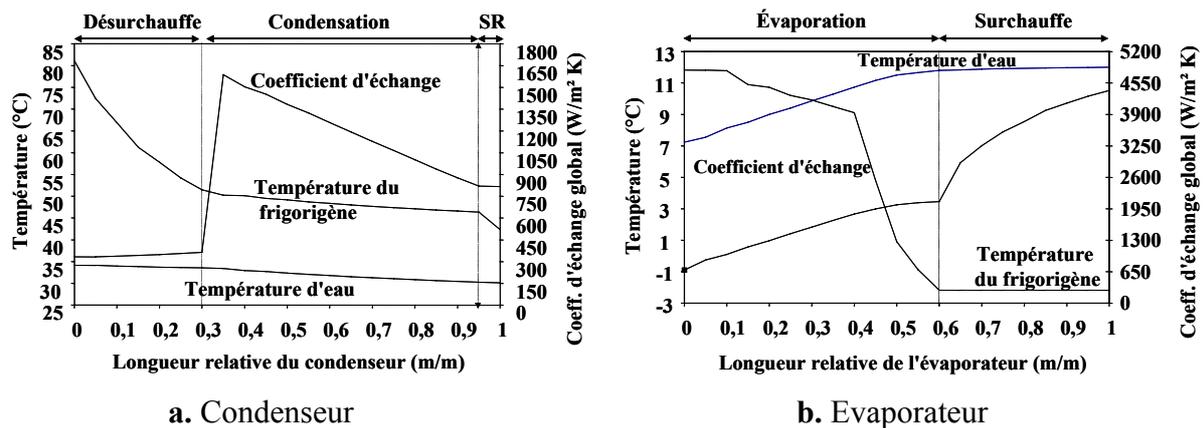
Ce modèle a été appliqué à une machine frigorifique eau/eau fonctionnant au R407C, dont les caractéristiques essentielles sont données dans le tableau 3.1. Le modèle fournit les principaux indicateurs de performance de l'installation, donnés dans le Tableau 3.2 afin de fixer les ordres de grandeurs. Nous avons ainsi pu vérifier que les valeurs obtenues sont comparables avec l'expérience. Des profils de coefficients d'échange le long des échangeurs ont également été obtenus, donnés à titre d'exemple sur la figure 3.6. De tels profils ont également été obtenus par Haberschill et al. (2002) et ont été exploités en détail. C'est pourquoi nous ne commenterons pas ici nos profils mais nous nous attacherons plutôt aux profils de composition du mélange de fluides frigorigènes.

**Tableau 3.1** : Quelques caractéristiques de la machine frigorifique modélisée

<b>Fluide frigorigène : R407C</b>		
Composition nominale (massique)	R134a : 52% - R125 : 25 % - R32 : 23%	
Masse totale	7 kg	
<b>Compresseur</b>		
Vitesse de rotation (tr/min)	3000	
Cylindrée (cm <sup>3</sup> )	107	
<b>Echangeurs</b>		
	Evaporateur (contre courant)	Condenseur (contre courant)
Surface d'échange (m <sup>2</sup> )	3	2
Diamètre (mm)	25,4	25,4
Fluide secondaire	Eau	Eau
Débit fluide secondaire (kg/s)	0,9	1,3
Température d'entrée (°C)	12	30
Surchauffe (K)	7	---

**Tableau 3.2** : Principaux indices de performance de la machine frigorifique

Basse et haute pression (bar)	5,34 et 20,8
Sous-refroidissement (K)	5
Débit frigorigène (kg/s)	0,111
Puissance frigorifique et calorifique (kW)	16,9 et 21,9
Puissance mécanique du compresseur (kW)	5,12
COP et EER	4,28 et 3,3



**Figure 3.6 :** Profils de température et du coefficient d'échange le long des échangeurs

Pour analyser les profils de composition, il convient tout d'abord de définir les compositions que nous évoquerons :

-la composition nominale du frigorigène est la composition du fluide tel qu'il doit être fourni par le fabricant. Dans le cas du R407C, les fractions massiques des différents composants sont de 0,52 de R134a, 0,25 de R125 et 0,23 de R32, selon la norme ASHRAE. On admet une incertitude absolue sur la fraction massique de  $\pm 0,02$ .

-la composition locale (éq. 3.12) est la composition du fluide présent localement en tout point du circuit qui diffère de la composition nominale pour diverses raisons :

- différence de composition entre les phases liquide et vapeur lors des changements de phase, due à l'évaporation prioritaire des fluides les plus volatils (dont la température d'ébullition est plus basse), c'est à dire le R32 et le R125 dans le cas du R407C ;

- glissement de vitesse entre les phases liquide et vapeur dans les échangeurs, dû à la différence de la masse volumique et donc à un déplacement plus rapide de la phase vapeur par rapport à la phase liquide ;

- éventuelle miscibilité préférentielle de l'huile avec l'un des composants ;

- effet de la géométrie du circuit frigorifique (volume interne des échangeurs et de la bouteille accumulatrice), appelé "effet accumulateur" (Ghassempouri, 1999). Cet effet est surtout observé dans les bouteilles accumultrices à haute pression où la vitesse de la vapeur est faible, ce qui induit un enrichissement en composant le moins volatil (R134a).

-la composition circulante est la composition locale du fluide dans les zones monophasiques du circuit.

La notion de composition circulante peut cependant sembler "contestable" en ce sens qu'elle n'est qu'une valeur particulière de la composition locale. Elle est cependant expérimentalement beaucoup plus simple à évaluer que la composition locale puisqu'il suffit de réaliser le prélèvement d'un échantillon dans une canalisation et d'en analyser la composition par exemple par chromatographie.

Les valeurs des compositions nominale et circulante, ainsi que les profils de composition locale, sont représentés pour chaque composant du R407C le long du circuit de la pompe à

chaleur sur la figure 3.7. On remarque que la différence entre concentration nominale et circulante est plus importante pour le R134a (circulante inférieure de 0,03 à la nominale, celle-ci étant de 0,52) et pour le R32 (circulante augmentée de 0,03 par rapport à la nominale, égale à 0,23), tandis que les concentrations circulante et nominale du R125 sont pratiquement identiques (environ 0,25).

L'évolution de la composition locale représentée sur la figure 3.7 met en évidence la présence de deux pics de composition :

-le premier apparaît au début de la condensation du mélange. Il est le résultat de deux phénomènes qui se produisent simultanément : d'une part, la condensation en premier du composant le moins volatil (R134a) mais également, le glissement élevé de vitesse car la vapeur circule plus rapidement que le liquide au début de la condensation où le titre en vapeur est élevé (entre 0,9 et 1).

-le deuxième pic -relativement plus important que le premier- apparaît plutôt à la fin de l'évaporation. Il est le produit d'un effet d'accumulation du R134a qui s'évapore en dernier dans l'évaporateur.

Le déficit global en R134a dans la composition circulante (-0,03 par rapport à sa concentration nominale) est compensé par un enrichissement local dans les zones diphasiques. En revanche, pour les composants les plus volatils (R125 et le R32), c'est la situation inverse qui se produit. En d'autres termes, la différence de composition du frigorigène entre nominale et circulante correspond à une redistribution de chaque composant du mélange respectant nécessairement la loi de la conservation de la masse le long du circuit pour les trois composants.

### **3. Amélioration des machines frigorifiques à ammoniac**

Pour les raisons environnementales évoquées auparavant, on assiste également à un regain d'intérêt de la communauté des frigoristes pour l'ammoniac, principalement dans des installations de grosse puissance, mais aussi de plus en plus souvent dans des unités de plus petite taille (Hansen, 1999). Les principaux avantages de ce fluide sont des propriétés thermophysiques favorables pour de forts coefficients d'échange et des pertes de charge limitées, et une forte chaleur latente de vaporisation conduisant à des débits massiques modérés. Ses deux majeurs inconvénients sont les nécessaires précautions de sécurité dues à sa nature toxique et ses températures de refoulement élevées rendant le refroidissement des compresseurs nécessaire, généralement au moyen d'une circulation d'eau. Notre objectif est alors d'examiner deux facettes d'un probable compromis entre :

-l'efficacité du refroidissement du compresseur par circulation d'eau. Le refroidissement limite la consommation énergétique du compresseur, ainsi que la température de refoulement, c'est-à-dire la température d'entrée de l'ammoniac au condenseur. La surface d'échange du condenseur est alors mieux utilisée puisqu'elle est davantage consacrée à la condensation (fort coefficient d'échange thermique) qu'à la désurchauffe (faible coefficient). Les gradients thermiques dans le condenseur -et donc les irréversibilités- sont également réduits, ce qui se traduit par une plus faible production d'entropie

et

-le débit d'eau de refroidissement du compresseur. Ce débit induit une surconsommation énergétique (puissance mécanique de pompage) ainsi qu'un transfert de chaleur (donc des irréversibilités, pouvant être quantifiées en terme de production d'entropie) croissant lorsque le débit augmente.

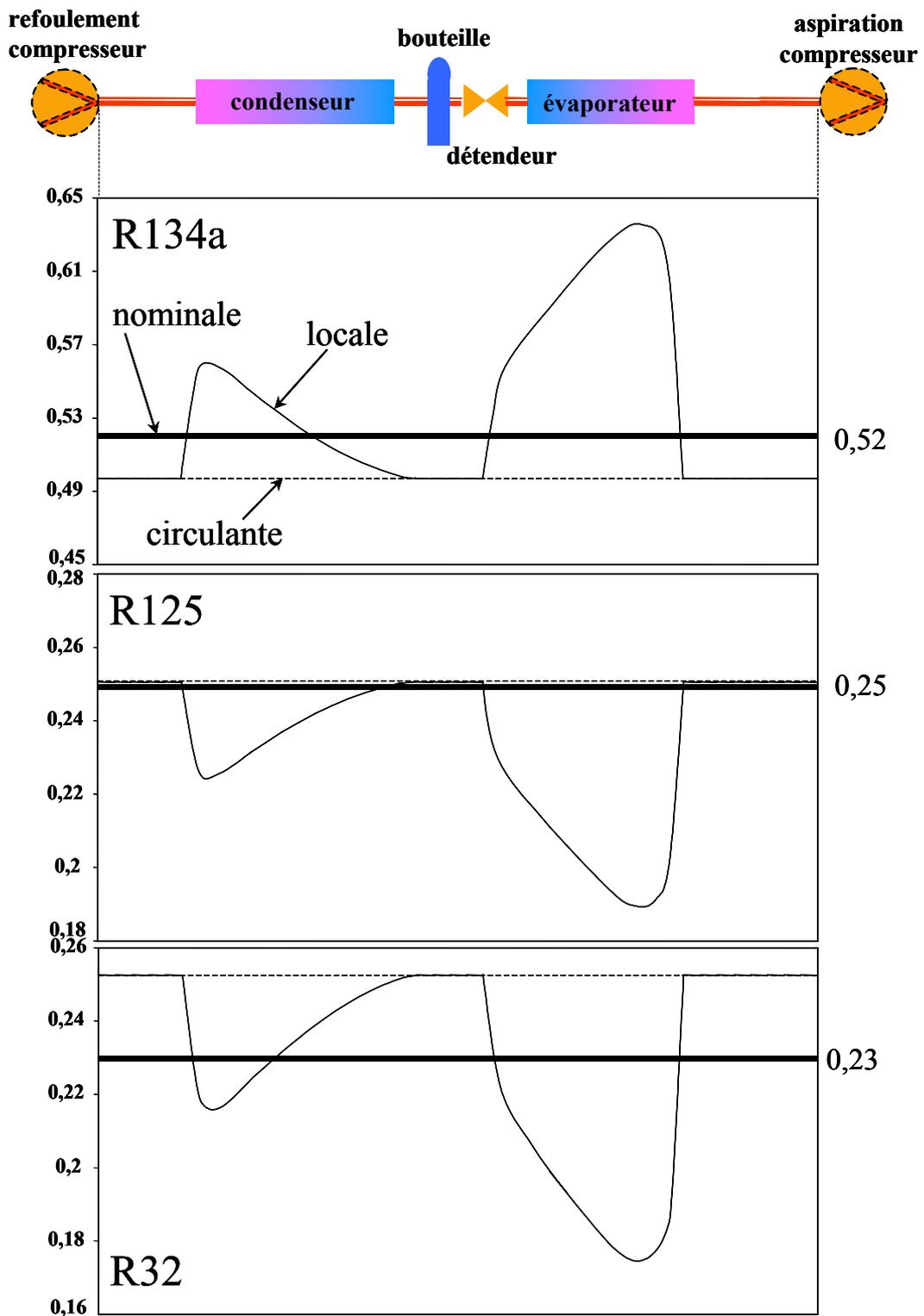
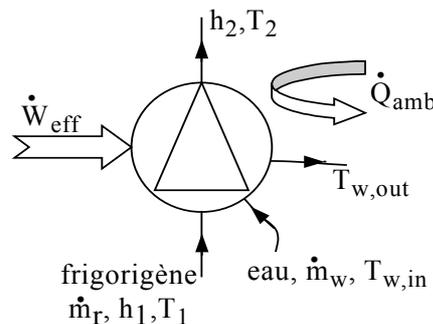


Figure 3.7 : Profils des compositions nominales (—), circulantes (-----) et locales (—)

La minimisation de la puissance mécanique consommée a été analysée dans une publication en cours d'expertise (Bonjour et Bejan, 2004) tandis que l'analyse second-principe a été publiée à l'International Congress of Refrigeration (Bonjour et al., 2003a)

### Analyse second-principe

De nombreux essais ont été réalisés sur une machine frigorifique à ammoniac réelle pour caractériser le fonctionnement du compresseur pour une large gamme de conditions opératoires (taux de compression, pressions d'aspiration et de refoulement, débits de refroidissement). Un modèle global du refroidissement du compresseur et de ses rendements volumétrique et effectif, basé sur des corrélations identifiées à partir des expériences, a été proposé. Ce modèle est original car peu de modèles de compresseurs refroidis sont disponibles dans la littérature, mais il constitue une extension de ceux proposés par Hannay et al. (1999) et Grodent et al. (1999). Dans ces modèles (figure 3.8), la puissance sur l'arbre du compresseur est convertie en puissance transmise au fluide et en chaleur dissipée vers l'ambiance, cette dernière étant considérée comme proportionnelle à la puissance sur l'arbre. Dans notre cas, cette puissance est également convertie en chaleur évacuée par l'eau de refroidissement, évaluée au moyen d'un coefficient d'échange global.



**Figure 3.8** : Schéma du compresseur refroidi

Les principales équations du modèle sont ainsi :

-les corrélations des rendements effectif et volumétrique en fonction du taux de compression :

$$\eta_v = \frac{\dot{V}_{\text{aspiré}}}{\dot{V}_{\text{bal}}} = 0,96 - 0,06 \times \tau \quad (3.17)$$

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\Delta h_{\text{is}}}{\dot{W}_{\text{eff}} / \dot{m}_r} = 0,76 - 0,009(\tau - 2)^2 - 0,04 / (\tau - 1,75) \quad (3.18)$$

-le bilan thermique du compresseur

$$\dot{W}_{\text{eff}} + \dot{Q}_{\text{amb}} + \dot{m}_w \cdot c_{p,w} \cdot (T_{w,in} - T_{w,out}) = \dot{m}_r \cdot (h_2 - h_1) \quad (3.19)$$

$$\text{avec } \dot{Q}_{\text{amb}} = -\alpha \cdot \dot{W}_{\text{eff}} \text{ et } \dot{Q}_w = AU_w \cdot (\bar{T}_w - \bar{T}_c) = \dot{m}_w \cdot c_{p,w} \cdot (T_{w,in} - T_{w,out}) \quad (3.20)$$

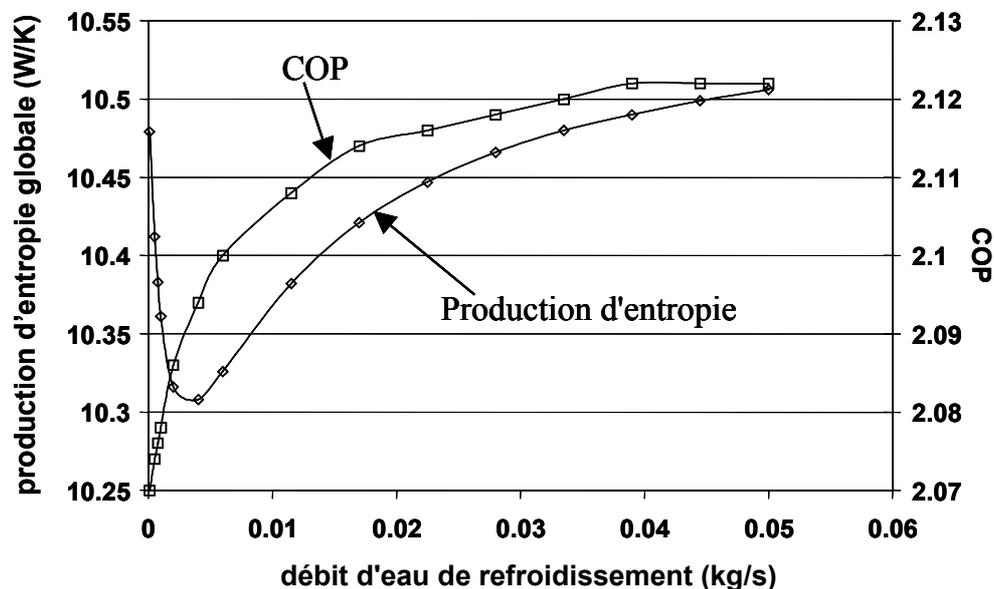
où les températures moyennes de l'eau et du frigorigène sont respectivement :

$$\bar{T}_w = (T_{w,in} + T_{w,out}) / 2 \quad \text{et} \quad \bar{T}_c = (T_1 + T_2) / 2 \quad (3.21)$$

Par identification à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux, le coefficient de proportionnalité des pertes vers l'ambiance est fixé à la valeur  $\alpha = 0,3$  et le coefficient d'échange global pour l'eau de refroidissement en fonction du débit d'eau à  $AU_w = 122 \times \dot{m}_w^{0,067}$  (avec  $\dot{m}_w$  en kg/s et  $AU_w$  en W/K).

La notion de rendement effectif (équation 3.18) doit être distinguée de la notion de rendement isentropique (Terrier, 1999). Ce dernier ne dépend pas (ou peu) du taux de compression mais représente principalement les pertes thermiques du compresseur. Dans notre cas, les pertes sont dirigées vers l'ambiance et vers l'eau de refroidissement et sont modélisées par les équations (3.20) et (3.21).

Ce modèle de compresseur a ensuite été intégré dans un modèle plus classique d'une machine frigorifique idéalisée (pas de pertes de charge, pas d'apports ni de pertes thermiques à travers les canalisations, ...) comparable à celui présenté au paragraphe 2, afin de mettre en évidence l'impact du débit d'eau de refroidissement du compresseur sur les performances globales de l'installation, principalement en terme de production d'entropie. On montre ainsi que, conformément au principe de compromis évoqué auparavant, la production d'entropie au compresseur augmente avec le débit d'eau tandis que celle au condenseur diminue. Les productions d'entropie à l'évaporateur et au détendeur sont faibles et pratiquement indépendantes du refroidissement. Il existe ainsi un débit d'eau permettant de minimiser la production d'entropie totale de l'installation (figure 3.9). Il est de plus intéressant de noter que, si l'on s'en tient à la définition usuelle du  $COP = \dot{Q}_0 / \dot{W}_{eff}$ , celui-ci croît avec le débit d'eau (figure 3.9).



**Figure 3.9** : Production d'entropie globale de l'installation et COP en fonction du débit d'eau de refroidissement du compresseur

Ainsi, contrairement aux systèmes frigorifiques dont le compresseur n'est pas refroidi, un minimum de production d'entropie ne correspond pas à un maximum de COP. L'absence d'un tel lien entre le COP et la production d'entropie peut être éclairée par une expression issue de la combinaison des 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principes de la thermodynamique conduisant à l'expression :

$$\text{COP} = \frac{\alpha \cdot \tilde{T}_0}{T_{\text{amb}}} - \frac{\tilde{T}_0}{\dot{W}_{\text{eff}}} \left( \frac{\dot{Q}_w}{\tilde{T}_w} + \frac{\dot{Q}_k}{\tilde{T}_k} + P(s) \right) = \frac{\alpha \cdot \tilde{T}_0}{T_{\text{amb}}} + \frac{\tilde{T}_0}{\dot{W}_{\text{eff}}} \left( \frac{|\dot{Q}_w|}{\tilde{T}_w} + \frac{|\dot{Q}_k|}{\tilde{T}_k} - P(s) \right) \quad (3.22)$$

où  $\tilde{T}_0$  et  $\tilde{T}_k$  sont les températures entropiques<sup>‡</sup> du fluide frigo- ou caloporteur à l'évaporateur et au condenseur, et  $\tilde{T}_w$  et la température entropique<sup>‡</sup> de l'eau de refroidissement du compresseur. Une analyse détaillée des termes de l'équation 3.22 permet de montrer que l'absence de maximum du COP tient au fait que lorsque le débit d'eau des culasses augmente, la puissance transmise à l'eau  $\dot{Q}_w$  augmente fortement, tandis que celle évacuée au condenseur  $\dot{Q}_k$  diminue légèrement et que la production d'entropie  $P(s)$  passe par un minimum.

D'un point de vue environnemental, le COP ne devrait donc pas être le seul indicateur des performances d'un cycle frigorifique dont le compresseur est refroidi par eau.

### Minimisation de la consommation énergétique globale

Une autre approche du compromis entre le bénéfice tiré du refroidissement du compresseur et la consommation d'eau consiste à comparer la puissance mécanique nécessaire au pompage de l'eau à la diminution de puissance mécanique de compression de l'ammoniac induite par le refroidissement. A cet effet, un modèle thermique et hydraulique du compresseur a été développé. Le compresseur est alors traité selon les méthodes habituellement dédiées aux échangeurs thermiques mais, lors de l'intégration des bilans d'énergie le long des circuits de refroidissement d'eau et de compression de l'ammoniac, un terme supplémentaire correspondant à la conversion de puissance mécanique en puissance thermique intervient. Les profils de température de l'eau et de l'ammoniac le long de cet "échangeur" peuvent présenter plusieurs allures, selon les débits d'eau et d'ammoniac et selon le coefficient d'échange thermique global eau/ammoniac. On montre finalement qu'il existe un débit d'eau optimal pour minimiser la puissance mécanique totale nécessaire à la compression et au pompage de l'eau. Ce minimum est néanmoins peu marqué. Il correspond approximativement, pour le compresseur à ammoniac initialement utilisé, au débit d'eau recommandé par le fournisseur. Cette dernière remarque confirme le bien-fondé de la démarche adoptée pour la détermination du débit d'eau de refroidissement de compresseurs destinés à l'industrie frigorifique.

## 4. Conclusion

Pour limiter l'impact environnemental des activités de réfrigération, les pratiques en matière de choix du fluide frigorigène ont fortement évolué au cours des deux décennies précédentes. Deux tendances principales se sont dégagées : l'utilisation de nouveaux fluides de type HFC et le retour de fluides naturels comme le dioxyde de carbone et l'ammoniac.

Les HFC impliquent le choix de nouvelles huiles. Les travaux présentés ici ont permis d'étudier l'impact thermodynamique d'un tel choix sur les propriétés des mélanges frigorigène-huile, et en particulier sur leur enthalpie. C'est pourquoi un modèle de calcul a été développé

---

<sup>‡</sup> La température entropique d'un tel fluide circulant à travers un organe de la machine est calculée grâce à l'expression  $\tilde{T} = (T_{\text{in}} - T_{\text{out}}) / \ln(T_{\text{in}} / T_{\text{out}})$ , où "in" et "out" désignent respectivement l'entrée et la sortie du composant considéré.

et utilisé pour réaliser un diagramme de Mollier modifié incluant la présence d'huile. Ne pas prendre en compte la présence du lubrifiant tend à surestimer la puissance frigorifique disponible lors du dimensionnement. L'installation risque par conséquent d'être sous-dimensionnée lors de son fonctionnement. Il a de plus été montré que le choix d'une huile doit préférentiellement se porter sur le couple présentant la plus faible solubilité, à condition que la miscibilité ne soit pas atteinte. Sous cette condition, et si la surchauffe en sortie d'évaporateur est suffisante (5 à 10 K), l'impact thermodynamique du choix de l'huile reste généralement limité.

Pour bien prendre en compte l'impact de l'huile, une donnée primordiale réside dans les courbes de solubilité frigorigène/huile. Un nouveau dispositif pour la mesure de solubilité a été conçu, réalisé, puis utilisé pour obtenir des données originales concernant la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une huile PAG.

Le R407C figure parmi les HFC candidats au remplacement du R22, qui est un HCFC condamné à brève échéance. Le R407C est un mélange zéotrope caractérisé par un glissement de température de l'ordre de 5 K, ce qui se traduit par une variation de composition par rapport à sa composition nominale lors du fonctionnement d'installations frigorifiques. Un modèle de machine frigorifique (dans un premier temps idéalisée) a été mis au point de sorte à analyser les variations locales de la composition du fluide en circulation. En particulier, ce modèle a permis d'explicitier la différence entre composition nominale, circulante et locale.

Enfin, deux approches ont été suggérées pour optimiser le débit d'eau de refroidissement des culasses de compresseurs de machines frigorifiques à ammoniac. La première, basée sur l'analyse selon le second principe, a permis de montrer qu'il existe un débit d'eau permettant de minimiser la production d'entropie totale d'une telle installation. La seconde approche vise à minimiser la consommation d'énergie mécanique globale d'un compresseur (puissance mécanique de compression de l'ammoniac à laquelle s'ajoute la puissance nécessaire à la circulation d'eau).

## **Chapitre 4**

### **Séparation et capture de gaz par adsorption**



## Nomenclature

### Notations latines

A	section	$m^2$
C	concentration en phase gazeuse	$mol/m^3$
$c_p, \bar{c}_p$	capacité thermique massique, molaire	J/kg.K, J/mol.K
$D_z$	dispersion axiale	$m^2/s$
$d_p$	diamètre des billes d'adsorbant	m
H	hauteur	m
h	coefficient d'échange thermique	$W/m^2.K$
k	coefficient de cinétique	$s^{-1}$
$\bar{M}$	masse molaire	kg/mol
m	masse	kg
N	nombre d'ailettes	
n	concentration en phase adsorbée ("quantité adsorbée")	$mol/kg_{ads}$
P	pression	Pa
R	constante universelle des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ )	J/mol.K
R	rayon	m
T	température	K
t	temps	s
t	épaisseur d'une ailette	m
u	vitesse	m/s
V	volume	$m^3$
z	coordonnée axiale	m

### Notations grecques

$\alpha$	diffusivité thermique	$m^2/s$
$\Delta H$	chaleur isostérique d'adsorption	J/mol
$\varepsilon$	porosité	
$\varepsilon$	efficacité	
$\eta$	efficacité d'ailette	
$\lambda$	conductivité thermique	W/m.K
$\mu$	viscosité dynamique	Pa.s
$\rho$	masse volumique	$kg/m^3$
$\Sigma$	surface d'échange thermique linéique	$m^2/m$
$\phi$	rapport entre le volume de métal et d'adsorbant	

### Indices et exposants

ads	adsorbant
atm	atmosphérique
f	ailette (de l'anglais " <i>fin</i> ")
i	ième composant
ini	initial
p	paroi
reg	régénération
sat	saturation



Les travaux présentés dans ce chapitre ont débuté grâce à une collaboration avec le LIMSI-CNRS (UPR 3251, Orsay) où l'installation expérimentale initiale fut conçue et réalisée. A l'origine, elle permettait l'étude du transfert de chaleur par changement de phase (ébullition ou condensation d'eau) en régime transitoire à l'intérieur d'un tube, en vue du chauffage ou du refroidissement de blocs de cuivre simulant un lit de charbon actif adsorbant (Mativet, 1997). En 1998-1999, cette installation fut profondément modifiée pour réaliser un véritable adsorbant de géométrie originale, permettant la circulation de gaz au travers d'un adsorbant et incluant les moyens de mesure nécessaires à cette nouvelle utilisation. Cette installation fut enfin transférée au CNAM au début de l'année 2001. Outre la participation aux modifications de l'année 1998-1999, j'ai mené personnellement certains travaux de recherche en lien avec cette installation, soit en l'utilisant pour l'obtention de résultats expérimentaux, soit en développant et en exploitant un modèle numérique de son comportement. Les résultats expérimentaux et numériques ont permis de mettre en évidence l'intérêt de ce nouveau procédé TSA ("Temperature Swing Adsorption", Adsorption Modulée en Température) pour la capture de COV (Composés Organiques Volatils). La thèse de Marc Clause (Septembre 2000-Décembre 2003), à l'encadrement de laquelle j'ai contribué, constitue un complément à ces travaux pour l'analyse du comportement local de l'adsorbant et pour la mise en évidence des performances du procédé avec plusieurs composés adsorbables. Ces deux derniers aspects ne sont pas développés ici. Ils ont été publiés dans des conférences (Clause et al., 2002 ; Clause et al., 2003a) et dans un article de revue (Clause et al., 2003b) dont une copie est fournie à l'Annexe B.

## 1. Synthèse bibliographique

Les informations générales relatives à ce chapitre proviennent des ouvrages de Ruthven (1984), Yang (1997) et Do (1998), et reprennent des éléments de la synthèse bibliographique de Marc Clause (Clause, 2003).

Par le terme adsorption, on désigne la fixation de molécules d'un fluide (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption -généralement retenue pour la séparation/purification de gaz-, où les forces liant l'adsorbat à l'adsorbant sont de type intermoléculaires (Van Der Waals) ou électrostatiques, et l'adsorption chimique ou chimisorption où il se produit une réaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant (force de covalence). L'adsorption est un phénomène exothermique qui fait intervenir la "chaleur d'adsorption".

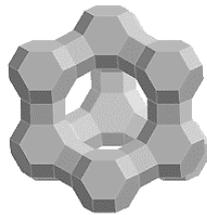
Les procédés de séparation par adsorption sont conduits au moyen de colonnes remplies d'adsorbant appelées adsorbants. Dans la majorité des cas, l'adsorbant n'est pas mis en mouvement et on parle de lit fixe, qui est le type d'adsorbant retenu dans nos travaux.

### 1.1. Différents adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant). Selon la norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont classés selon leur diamètre (d), en macropores (d > 50 nm), mésopores (2 < d < 50 nm), et micropores (d < 2 nm). Il existe de nombreuses variétés d'adsorbant, tout matériau poreux pouvant être utilisé. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée parmi les adsorbants suivants :

-le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé industriellement. Il adsorbe préférentiellement les composés organiques par rapport à l'eau et peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants.

-les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. La structure primaire consiste en un assemblage de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et d' $\text{AlO}_4$ . Ces éléments s'assemblent par la mise en commun d'atomes d'oxygène pour former une structure secondaire qui peut être sous forme de cubes, d'octaèdres, etc. La structure finale de la zéolithe consiste en un assemblage de ces unités secondaires en une structure cristalline régulière comme représenté sur la figure 4.1. Les atomes de Si ou Al sont positionnés sur les sommets et les atomes d'oxygène au milieu des arêtes. La taille de l'ouverture principale est fixée par une couronne d'atome d'oxygène (12 dans le cas de la faujasite) et est la donnée géométrique fixant principalement la taille des molécules pouvant être capturées.

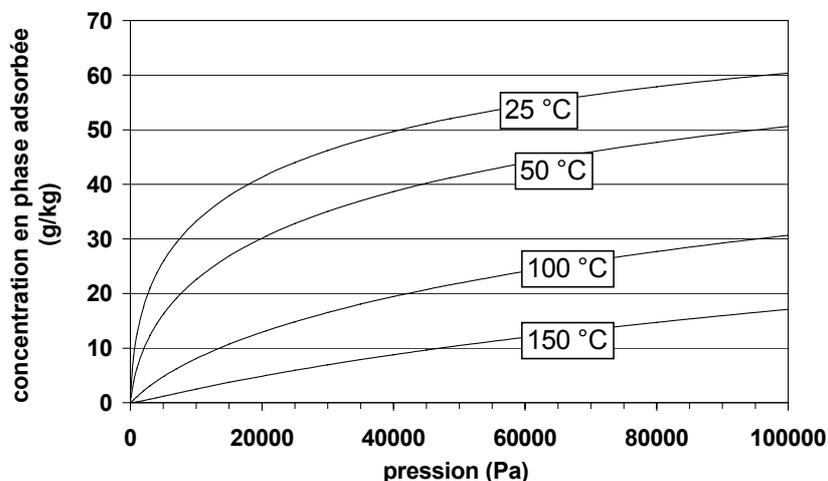


**Figure 4.1** : Structure de la faujasite

-d'autres adsorbants (gel de silice, alumine activée, ...) sont utilisés principalement pour la déshumidification d'effluents gazeux du fait de leur grande affinité pour l'eau.

## 1.2. Isothermes d'adsorption

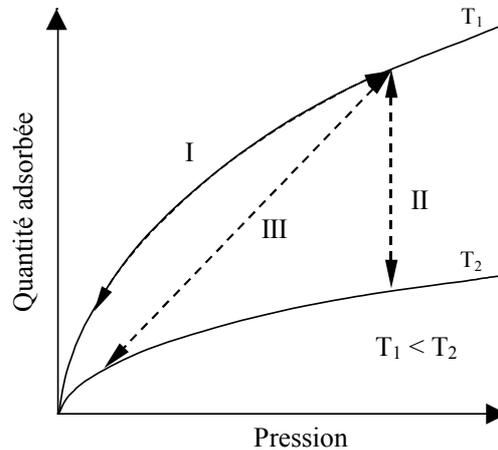
L'adsorption d'un constituant sur un adsorbant dépend de sa pression et dans le cas de l'adsorption multi-constituants, de la présence des autres composés. La relation d'équilibre entre la quantité de composant adsorbé et ces paramètres à température constante est appelée isotherme d'adsorption. D'une manière générale, augmenter la pression du gaz permet d'augmenter la quantité adsorbée tandis qu'une augmentation de température la réduit (figure 4.2). Plusieurs formes de relations mathématiques ont été proposées pour décrire les isothermes (équations de Dubinin, de Langmuir, de O'Brien Myers etc.).



**Figure 4.2** : Isothermes d'adsorption de l'éthane sur de l'AMBERSORB™ 600

### 1.3. Procédés de capture ou de séparation de gaz par adsorption

Les adsorbants sont généralement utilisés de manière cyclique : à une phase d'adsorption succède une phase de désorption, permettant de réutiliser le lit pour une nouvelle phase d'adsorption. Ces procédés sont alors définis par leur mode de régénération, dont on cite ici les deux exemples principaux (figure 4.3) :



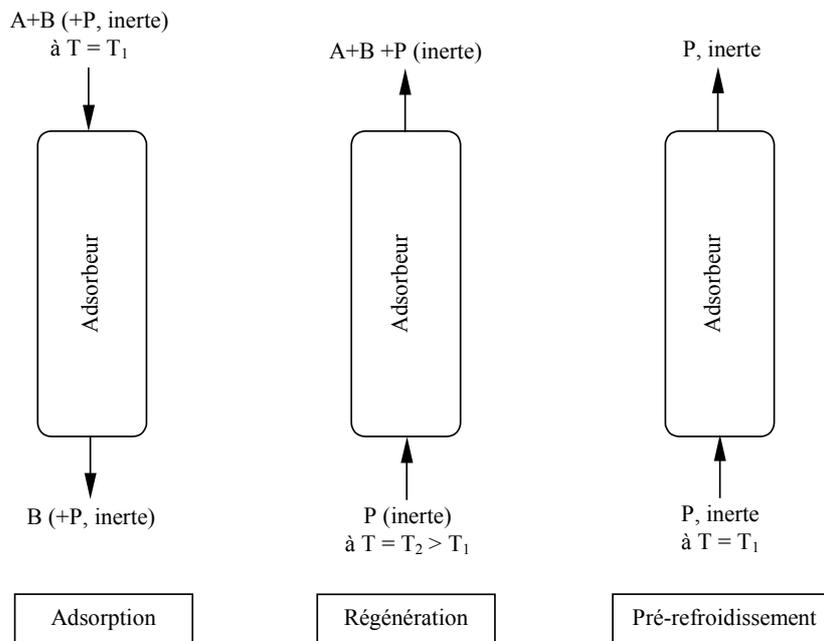
**Figure 4.3** : Représentation d'isothermes montrant différents modes de régénération :  
(I) PSA, (II) TSA et (III) TSA par gaz chaud

- l'Adsorption Modulée en Pression (AMP ou PSA, Pressure Swing Adsorption). La régénération est effectuée par diminution de la pression totale dans le lit. L'adsorption modulée en pression est fréquemment utilisée pour la séparation fractionnée de mélanges de gaz. La pression d'alimentation des procédés PSA est généralement égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La pression de régénération peut, quant à elle, être inférieure à la pression atmosphérique, le procédé étant alors nommé Adsorption Modulée sous Vide (AMV ou VSA, Vacuum Swing Adsorption).
- l'Adsorption Modulée en Température (AMT ou TSA, Temperature Swing Adsorption). La régénération est effectuée par chauffage du lit, classiquement par la circulation d'un gaz de purge pré-chauffé. Dans ce cas, à l'action du chauffage, s'ajoute une réduction de la pression partielle de l'adsorbant. C'est le procédé le plus ancien d'adsorption en cycle. Il comporte deux phases principales : la phase d'adsorption et la phase de régénération qui correspond au chauffage de l'adsorbant (figure 4.4). Une phase dite de pré-refroidissement est couramment ajoutée après la phase de régénération. Durant celle-ci, l'adsorbant est refroidi afin que sa température soit à nouveau proche de celle désirée pour l'adsorption.

Durant la phase d'adsorption, en absence de gaz vecteur inerte (P), le produit le moins fortement adsorbé (B sur la figure 4.4) est récupéré avec une pureté élevée. Au contraire, le produit le plus fortement adsorbé (A), récupéré pendant la phase de régénération, a une pureté moindre du fait de la présence de B et du gaz de purge P. La phase de régénération est opérée à contre-courant de la phase d'adsorption afin de garantir que la sortie de l'adsorbant durant l'adsorption sera parfaitement régénérée, évitant ainsi toute pollution de l'effluent.

Pour le chauffage du lit, deux méthodes par chauffage direct (contact direct entre le fluide caloporteur et l'adsorbant) sont principalement utilisées. La première consiste à chauffer le lit par balayage d'un gaz de purge chaud. Le débit de purge doit être important afin de permettre

un chauffage rapide de la colonne, ce qui peut conduire à une dilution importante des composés désorbés. La deuxième méthode emploie de la vapeur d'eau comme moyen de chauffage. Le chauffage du lit est alors plus rapide que dans le premier cas et les débits de purge nécessaires sont réduits, permettant une plus forte concentration des produits désorbés. Cependant, ceux-ci devront être éventuellement séchés par la suite. De plus, ces produits ne doivent pas être miscibles avec l'eau sous peine de rendre la séparation plus complexe et coûteuse. De même, l'adsorbent devra être séché avant la phase d'adsorption pour éviter une adsorption compétitive entre l'eau résiduaire et les produits à traiter.



**Figure 4.4 :** Les différentes phases du cycle TSA

L'avantage principal du procédé TSA est de pouvoir désorber plus facilement des espèces fortement adsorbées que par un procédé PSA, une variation de température étant plus efficace qu'une variation de pression pour changer l'état d'équilibre thermodynamique. Pour cette raison, les procédés TSA sont utilisés, par exemple, pour la capture des Composés Organiques Volatiles (COV) présents dans de nombreux effluents. Cependant, les temps importants nécessaires pour chauffer et refroidir l'adsorbent, empêchent l'utilisation du TSA en cycle rapide contrairement au PSA, conduisant à une moins bonne utilisation de la capacité de l'adsorbant. Aussi, les adsorbents pour cycles TSA sont de taille importante ce qui a un impact sur le coût d'installation. De plus, les pertes thermiques doivent être minimales pour une utilisation efficace de l'énergie. Du fait du temps de chauffage important, la phase de régénération est considérée comme la phase limitante. Néanmoins, contrairement aux procédés PSA qui utilisent de l'énergie mécanique, les procédés TSA, peuvent utiliser de la chaleur résiduaire ce qui réduit alors leur coût de fonctionnement.

De nombreuses solutions pour améliorer les performances des procédés TSA ont été développées récemment, principalement en cherchant à réduire les temps de régénération :

Le Cloirec (1998) cite les régénérations par infra-rouge, par effet joule direct, par induction électromagnétique ou encore par micro-ondes comme alternatives au chauffage par balayage de gaz chaud ou de vapeur d'eau pour le traitement des COV par adsorption. Si certains de ces modes sont compétitifs (coût du kg de solvant récupéré) par rapport aux modes classiques, ils

sont surtout adaptés au cas des tissus de carbone activé utilisés comme filtres, leurs performances dans le cas de colonnes garnies de grain d'adsorbant étant moindres.

Salden *et al.* (1998) ont proposé un procédé VTSA (Vacuum Temperature Swing Adsorption) à chauffage indirect utilisant un lit de garde. La phase de régénération est décomposée en deux étapes : une première de chauffage, pendant laquelle les entrées et sorties sont fermées. Une fois la température de régénération atteinte, un faible débit de purge est introduit pour faciliter la sortie des produits désorbés, qui est principalement assurée par l'intermédiaire d'une pompe à vide. Ce procédé permet une phase de désorption plus rapide du fait du chauffage simultané de la colonne sur toute sa hauteur et de l'emploi d'une pompe à vide.

Bonnissel *et al.* (1998) ont développé l'utilisation de modules thermoélectriques à effet Peltier couplés à un adsorbant composite de forte conductivité thermique. Cette installation permet un chauffage in-situ de l'adsorbant sur l'ensemble de la colonne pour atteindre rapidement la température de régénération et donc de raccourcir le temps de cette phase. De plus, lors de la phase d'adsorption, les modules sont utilisés en mode refroidissement, ce qui permet de limiter les élévations de température dues à l'adsorption des composés. Par l'utilisation de ces modules, les temps de cycles sont de l'ordre de quelques minutes ce qui permet une réduction de la quantité d'adsorbant à installer.

Ko *et al.* (2001) ont étudié l'impact d'un refroidissement indirect par l'intermédiaire d'un chemisage de l'adsorbant où de l'eau est en circulation (l'eau est purgée pendant la phase de régénération). Le refroidissement permet de limiter l'échauffement du lit lors de la phase d'adsorption et conduit à un refroidissement plus rapide du lit lors de la phase de pré-refroidissement. Dans ce procédé, la régénération est effectuée classiquement par un balayage de gaz chaud.

Cependant, ces nouveaux procédés utilisent pour la plupart de l'énergie électrique éliminant ainsi l'un des avantages du cycle TSA (utilisation de chaleur résiduaire peu coûteuse) et n'apportent parfois que des améliorations pour l'une des phases (adsorption ou régénération).

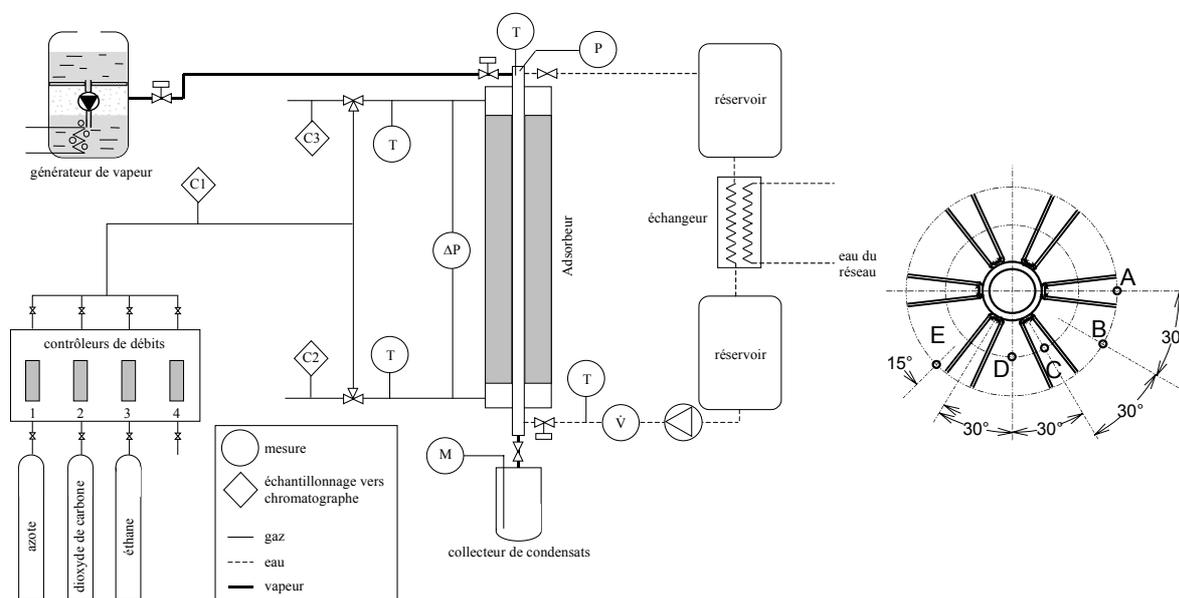
Le nouvel adsorbant que nous proposons est muni d'un échangeur interne. Cet échangeur permet la circulation d'eau pendant la phase d'adsorption pour limiter les augmentations de température et pendant la phase de pré-refroidissement pour en diminuer la durée. Pendant la phase de régénération, de la vapeur d'eau circule dans l'échangeur, afin de chauffer l'ensemble de la colonne sans contact direct entre l'adsorbant et la vapeur.

## **2. Approche expérimentale**

### **2.1. Constitution de l'installation**

Le procédé (figure 4.5) est constitué en premier lieu d'une colonne (hauteur = 1 m) formée de deux tubes concentriques (diamètre externe du tube interne : 19,05 mm et diamètre interne du tube externe : 69,85 mm). A l'intérieur du tube interne peut circuler de la vapeur d'eau se condensant pour chauffer la colonne, ou de l'eau froide dont la température peut être contrôlée (10 °C à 30 °C à l'entrée, à raison d'un débit maximum de 360 L/h) pour en assurer le refroidissement. La vapeur circule de haut en bas et l'eau de refroidissement de bas en haut. La face externe du tube interne est munie de 12 ailettes radiales. La face externe du tube extérieure est isolée thermiquement pour limiter les déperditions de chaleur. L'adsorbant (AMBERSORB™ 600) remplit l'espace annulaire formé par les deux tubes. Il s'agit de petites sphères de diamètre moyen 0,65 mm. La masse d'adsorbant contenu dans la colonne atteint

1,96 kg tandis que les masses métalliques (tubes interne et externe, ailettes) représentent environ 8 kg. Dans le cas d'une application industrielle, le rapport entre ces masses serait inversé (typiquement 2 à 5 fois plus d'adsorbant que de parties métalliques). Les flux gazeux traversent le lit dans le sens choisi par l'opérateur grâce à un jeu de vannes adapté.



**Figure 4.5 :** Schéma du dispositif expérimental et détail de la colonne (coupe)

En ce qui concerne l'instrumentation, on dispose de thermocouples, répartis en diverses positions axiales et angulaires au sein du lit d'adsorbant (positions A à E sur la figure 4.5 représentant la coupe de la colonne), ainsi que sur la paroi interne, et d'un capteur de pression différentielle pour mesurer la chute de pression induite par le lit. Différents contrôleurs de débit permettent de fixer et de mesurer les débits de gaz. On utilise un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur TCD pour connaître les compositions du gaz en entrée ou en sortie. Enfin, la consommation en vapeur lors des phases de chauffage est mesurée à l'aide d'un capteur de niveau situé dans un réservoir de collecte des condensats se trouvant en partie inférieure de la colonne.

## 2.2. Description des cycles

Les cycles utilisés par la suite comportent généralement 4 phases :

**a.** la phase d'adsorption, durant laquelle le flux d'azote pollué à traiter traverse le lit de haut en bas. Au contact de l'adsorbant, les polluants s'adsorbent dans le lit tandis que l'azote ressort purifié. Durant cette étape, le refroidissement du lit au moyen de la circulation d'eau dans l'échangeur interne permet de limiter les effets thermiques induits par l'adsorption (augmentation de température), maintenant ainsi une capacité d'adsorption maximale. Cette étape s'achève lorsque la concentration en polluant en sortie de lit atteint une fraction donnée de la concentration en entrée (également appelée "charge" par la suite).

**b.** la phase de concentration, qui correspond au début du chauffage de l'échangeur, au moyen de vapeur d'eau se condensant à la température de régénération ( $T_{reg}$ ). Un faible débit de gaz de purge (azote), circulant de bas en haut, est utilisé pour déplacer les polluants. On cesse la phase de concentration lorsque la variation de température moyenne du lit ( $T - T_{ini}$ ) représente une fraction donnée de la variation théorique maximale de température ( $T_{reg} - T_{ini}$ ). Le débit de purge peut éventuellement être nul.

c. la phase de régénération, pendant laquelle le chauffage se poursuit avec un débit de purge augmenté (sens inchangé). Ce débit de purge est un paramètre important de l'étude. Tout d'abord, un débit excessif limite la capacité de purification du procédé, puisqu'une partie de l'azote purifié doit être prélevée pour cette phase. En revanche, son augmentation facilite la désorption des polluants, mais elle conduit à une phase désorbée moins concentrée. Ainsi, si l'objectif du procédé est de récupérer un flux de polluant concentré, ce débit doit être faible. Il s'ensuit une nette diminution de la concentration en sortie de lit et lorsque cette concentration égale la concentration de charge (phase d'adsorption), on considère qu'il n'est plus nécessaire de poursuivre la régénération. Le chauffage est alors interrompu.

d. le pré-refroidissement, qui permet enfin de refroidir le lit en vue de la phase d'adsorption à venir. On fait alors circuler l'eau de refroidissement dans le tube interne. Un très faible débit d'azote traverse le lit de bas en haut pour éviter une dépressurisation de la colonne. Cette phase peut être optionnelle dans certaines conditions pour lesquelles l'échange thermique est suffisamment efficace et rapide pour commencer la phase d'adsorption sans perte notable de capacité. On stoppe le pré-refroidissement lorsque l'écart entre les températures moyennes du lit et de l'eau est de 10 K. Dans les premiers instants de cette étape, l'eau entre en ébullition car la surchauffe de la paroi est supérieure à la surchauffe minimale pour initier la nucléation des bulles. Tant que cette surchauffe est suffisamment élevée, le coefficient d'échange thermique est fort -typiquement de l'ordre de  $1000 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ , comme mesuré par Mativet et al. (1999)- et le refroidissement du lit efficace. Ceci dure environ 10 à 30 s pour une paroi initialement à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ensuite, le coefficient d'échange diminue car le transfert de chaleur se fait par convection forcée monophasique.

Une part importante des résultats présentés ici a été publiée dans un article paru dans *Industrial Engineering and Chemistry Research* (Bonjour et al., 2002) et au *Congrès de la Société Française du Génie des Procédés* (Bonjour et al., 2003b). Ces travaux permettent de montrer les performances du nouveau procédé pour la capture d'un COV dans l'air. Néanmoins, pour conserver des durées de manipulations raisonnables, le COV est simulé par de l'éthane et l'air par de l'azote.

### **2.3. Résultats expérimentaux : performances principales**

Avant la présentation des résultats, il convient de préciser la définition de divers paramètres utilisés pour comparer les performances de différents procédés ou protocoles expérimentaux. Ces paramètres peuvent être relatifs à l'azote, si le procédé est utilisé en vue de la production d'azote purifié, ou à l'éthane si l'objectif est la capture de celui-ci. Le taux de récupération (d'azote) est le rapport entre la quantité d'azote pur obtenue durant la phase d'adsorption et la quantité totale d'azote traversant le lit durant un cycle complet. La concentration moyenne (en éthane) dans la phase désorbée est le rapport entre la quantité d'éthane désorbée et de gaz sortant du lit au cours des périodes de chauffage (concentration et régénération). L'enrichissement désigne le rapport entre la concentration moyenne dans la phase désorbée et la concentration de la charge. Enfin, la productivité (donnée relative à l'éthane) est la quantité d'éthane traitée par unité de masse d'adsorbant et par unité de temps.

Les résultats expérimentaux sont obtenus en régime cyclique permanent, c'est à dire, lorsque les caractéristiques d'un cycle sont identiques à celle du cycle précédent. Pour ce type de procédé, il faut généralement 3 à 5 cycles, ce qui est beaucoup moins que dans les procédés de type PSA, pour lesquels il faut parfois plus de 100 cycles (Yang, 1997). Le tableau 4.1 présente les principales conditions opératoires (débits, charge, ...) et performances de trois expériences. Dans les trois cas, le débit total en adsorption est de 20 NL/min, le débit de purge

est de 0,2 NL/min pendant la concentration et de 2 NL/min durant la régénération et le pré-refroidissement.

**Tableau 4.1.** Conditions opératoires et principaux résultats de trois expériences

température de régénération	°C	150	150	135
charge de l'alimentation	% éthane	10	1	1
durée des phases		min		
concentration		10	10	10
régénération		20	20	20
pré-refroidissement		10	10	10
adsorption		15	45	45
débits		NL/min		
concentration (azote)		0.2	0.2	0.2
régénération (azote)		2	2	2
pré-refroidissement (azote)		2	2	2
adsorption (azote + éthane)		18 + 2	19,8 + 0.2	19,8 + 0.2
concentration moyenne (désorption)	%	42,9	17,6	17,6
récupération d'azote	%	81,3	93,5	93,5
éthane traité	g/cycle	40,2	12,05	12,05
consommation énergétique	kJ/cycle	838	900	705,8
consommation de vapeur	g/cycle	373	400	315
consommation énergétique		kJ/cycle		
pertes thermiques		299	315	215
chauffage adsorbant		151	173	143
chauffage tube interne		70	78	66
chauffage tube externe		134	160	132
chauffage ailettes		135	151	127
chauffage azote		5	5	4,8
chaleur de désorption		44	18	18

Lorsque la concentration de la charge augmente de 1% à 10%, la concentration moyenne de la phase désorbée en éthane augmente de 17,6% à 42,9%, soit un enrichissement de 18 à 4,3 par rapport à la charge, ce qui est nettement supérieur aux enrichissements pour les procédés TSA conventionnels. La quantité d'éthane traitée (par cycle) augmente de 12 à 40 g/cycle, si bien que la productivité augmente de 4,4 g/kg<sub>ads</sub>.h à 22,4 g/kg<sub>ads</sub>.h, car la durée d'un cycle est d'environ 55 min pour une concentration de charge de 10 % mais de 85 min pour une charge de 1 %, la masse d'adsorbant étant de 2 kg. Le taux de récupération d'azote diminue quant à lui de 93,5% à 81,3%, mais ces taux de récupération restent supérieurs à ceux usuellement rencontrés avec des procédés PSA -de l'ordre de 50 % d'après Yang (1997)-. Enfin, la consommation énergétique n'est pas sensible à la charge (840 à 900 kJ/cycle) et une part importante (35 %) de l'énergie est dissipée sous forme de déperditions thermiques vers l'ambiance. On a pu montrer expérimentalement que ces pertes sont peu liées aux déperditions de la colonne elle-même, mais plutôt dues aux extrémités et au collecteur de condensats. Une part également majeure est utilisée pour le chauffage des parties métalliques (30 % environ). Ces valeurs conduisent à des consommations énergétiques spécifiques de 20,9 MJ/kg d'éthane et 74,97 MJ/kg pour des charges de 10% et 1% respectivement. Contrairement à celle obtenue pour une charge à 1%, la valeur pour 10% est du même ordre de grandeur que celles relevées par LeVan et Schweiger (1989) -soit 2 à 50 MJ/kg de polluant, selon la nature de celui-ci- au cours de leur analyse bibliographique de procédés à chauffage direct. Réduire la température de régénération affecte peu les performances mais permet de limiter la consommation énergétique, principalement en réduisant les pertes thermiques vers l'ambiance et le chauffage des parties métalliques.

### 3. Approche numérique : modélisation et validation

Un modèle numérique monodimensionnel du procédé a été développé. Les principales hypothèses sont les suivantes :

- les gaz sont supposés parfaits ;
- les pertes thermiques de la colonne vers l'ambiance ne sont pas prises en compte ;
- la température de paroi est égale à celle du fluide caloporteur (eau ou vapeur) et est considérée comme homogène et constante ;
- les températures de l'adsorbant et du gaz sont supposées égales (théorie de l'équilibre thermique local).

Les équations régissant le problème sont les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de la chaleur. Ces équations décrivent le comportement de l'adsorbant pour les phases d'adsorption et de désorption. Le bilan de masse pour le composant  $i$  (éthane ou azote) s'écrit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial u C_i}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_{\text{ads}} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (4.1)$$

où  $C_i$  est la concentration en phase gazeuse du gaz  $i$  ( $\text{mol/m}^3$ ),  $u$  la vitesse interstitielle de l'écoulement ( $\text{m/s}$ ),  $D_z$  le coefficient de dispersion axiale ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\varepsilon$  la porosité du lit,  $\rho_{\text{ads}}$  la masse volumique de l'adsorbant ( $\text{kg/m}^3$ ) et  $n_i$  la concentration de composant  $i$  en phase adsorbée par kilogramme d'adsorbant ( $\text{mol/kg}_{\text{ads}}$ ). Dans le cas de l'azote (composé inerte), le dernier terme de cette équation (terme source représentant l'adsorption ou la désorption vers le solide) est nul.

Pour décrire la conservation de la quantité de mouvement, on retient la forme de l'équation d'Ergun :

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2 d_p^2} u + \frac{1,75 (1-\varepsilon) \sum_i \bar{M}_i C_i}{\varepsilon d_p} |u| u \quad (4.2)$$

où  $P$  est la pression (Pa),  $\mu$  la viscosité dynamique (Pa.s),  $d_p$  le diamètre des billes d'adsorbant (m) et  $\bar{M}_i$  la masse molaire du composant  $i$  ( $\text{kg/mol}$ ).

L'équation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{1}{\rho_{\text{ads}} c_{p,\text{ads}}} \sum_i \bar{c}_{p,i} \frac{\partial u C_i T}{\partial z} + \frac{\eta h \Sigma}{(1-\varepsilon) \rho_{\text{ads}} c_{p,\text{ads}}} (T_p - T) + \frac{1}{c_{p,\text{ads}}} \sum_i \Delta H_i \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (4.3)$$

où  $T$  est la température (K),  $c_{p,\text{ads}}$  la capacité thermique massique de l'adsorbant ( $\text{J/K.kg}_{\text{ads}}$ ),  $\bar{c}_{p,i}$  la capacité thermique molaire du composant  $i$  ( $\text{J/mol.K}$ ),  $\eta$  l'efficacité d'ailette,  $h$  le coefficient de transfert de chaleur convectif entre la paroi et le gaz ( $\text{W/m}^2.\text{K}$ ),  $\Sigma$  la surface d'échange thermique par unité de longueur de colonne ( $\text{m}^2/\text{m}$ ),  $T_p$  la température de paroi et  $\Delta H_i$  la chaleur d'adsorption/désorption du composant  $i$  ( $\text{J/mol}$ ). Le produit  $\eta h$  est issu d'un modèle numérique validé à partir d'expériences (Bonjour et al., 2000b).

A ces équations principales sont associées des équations de bouclage à savoir les isothermes d'adsorption (figure 4.2) sous la forme mathématique de Toth, la loi des gaz parfaits et une

équation de type LDF (Linear Driving Force) pour décrire le transfert de masse à l'intérieur de l'adsorbant :

$$n_{i,\text{sat}} = f(T, P) \quad \sum_i C_i = \frac{P}{RT} \quad \frac{\partial n_i}{\partial t} = k (n_{i,\text{sat}} - n_i) \quad (4.4)$$

où  $k$  est le coefficient de cinétique ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $n_{i,\text{sat}}$  la concentration de composant  $i$  en phase adsorbée à saturation ( $\text{mol}/\text{kg}_{\text{ads}}$ ). Il existe de nombreuses relations permettant de calculer la cinétique  $k$  (Yang, 1997). Cependant ces relations mettent en jeu les différents modes de transports à l'intérieur des grains (diffusion dans les micropores, de surface etc.) et surtout leur prépondérance entre eux. S'il est possible de définir le phénomène de transport prépondérant à l'échelle d'un micro-échantillon d'adsorbant, la démarche est beaucoup moins aisée dans le cas d'une colonne d'adsorption. C'est pourquoi, ce paramètre est ici utilisé comme un paramètre numérique d'ajustement, ce qui est une approche courante (Kumar et Dissinger, 1986).

Ce système d'équations est résolu en utilisant la méthode des lignes. La discrétisation en espace est effectuée par la méthode des volumes finis à deux maillages décalés (un pour la vitesse et l'autre pour toutes les autres grandeurs : pression, température et concentrations en phase gazeuse et adsorbée). Le système d'équations différentielles est résolu à l'aide de l'intégrateur spécialisé DASPK. Deux volumes virtuels sont utilisés pour la prise en compte des conditions aux limites (tableau 4.2). Ils sont considérés comme adiabatiques et remplis d'un matériau poreux inerte de même porosité que l'adsorbant.

**Tableau 4.2.** Conditions aux limites en entrée et sortie

	Adsorption	Pré-chauffage	Régénération ou pré-chauffage (pas de purge) (avec purge)
Entrée	$C_i _{z=0} = C_{i,\text{entrée}}$ $u _{z=0} = u_{\text{entrée}}$ $T _{z=0} = T_{\text{entrée}}$	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=0} = 0$ $u _{z=0} = 0$ $\frac{\partial T}{\partial z} _{z=0} = 0$	$C_i _{z=0} = C_{i,\text{entrée}}$ $u _{z=0} = u_{\text{entrée}}$ $T _{z=0} = T_{\text{entrée}}$
Sortie	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=H} = 0$ $P _{z=H} = P_{\text{atm}}$ $\frac{\partial T}{\partial z} _{z=H} = 0$	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=H} = 0$ $P _{z=H} = P_{\text{atm}}$ $\frac{\partial T}{\partial z} _{z=H} = 0$	$\frac{\partial C_i}{\partial z} _{z=H} = 0$ $P _{z=H} = P_{\text{atm}}$ $\frac{\partial T}{\partial z} _{z=H} = 0$

La validation du modèle (Bonjour et al., 2002) est basée sur la comparaison de résultats expérimentaux et numériques de courbes de perçage en adsorption ou en désorption (fraction molaire en sortie de colonne en fonction du temps, figure 4.6), et la progression des ondes thermiques en adsorption ou l'évolution de la température du lit en désorption (figure 4.7).

Les courbes de perçage comme les évolutions thermiques prédites sont en très bon accord avec l'expérience, à condition de choisir un coefficient de cinétique approprié, à savoir  $k = 0,1 \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur a été confirmée expérimentalement par Grenier (2001) pour le couple éthane/Amborsorb, grâce à un appareil spécifiquement dédié à la mesure de cinétique (Bourdin et al., 1998). L'impact de la cinétique sur la courbe de perçage n'est notable que pour de très faibles valeurs ( $< 0,005 \text{ s}^{-1}$ ). Son effet sur la prédiction des ondes thermiques est plus remarquable : le temps d'apparition des ondes, ainsi que leur amplitude, augmente avec le

coefficient de cinétique. En revanche, la sensibilité du modèle à la dispersion  $D_z$  reste toujours mineure.

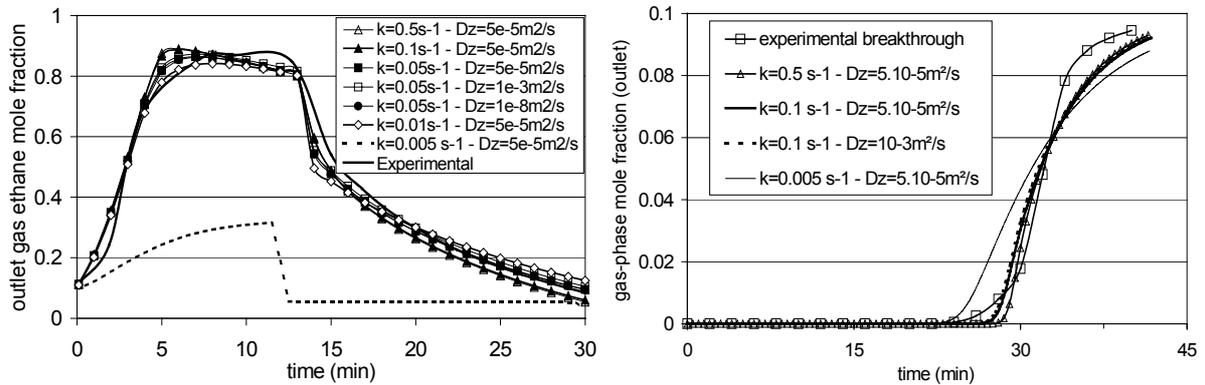


Figure 4.6 : Courbes de perçage en désorption (gauche) et adsorption (droite)

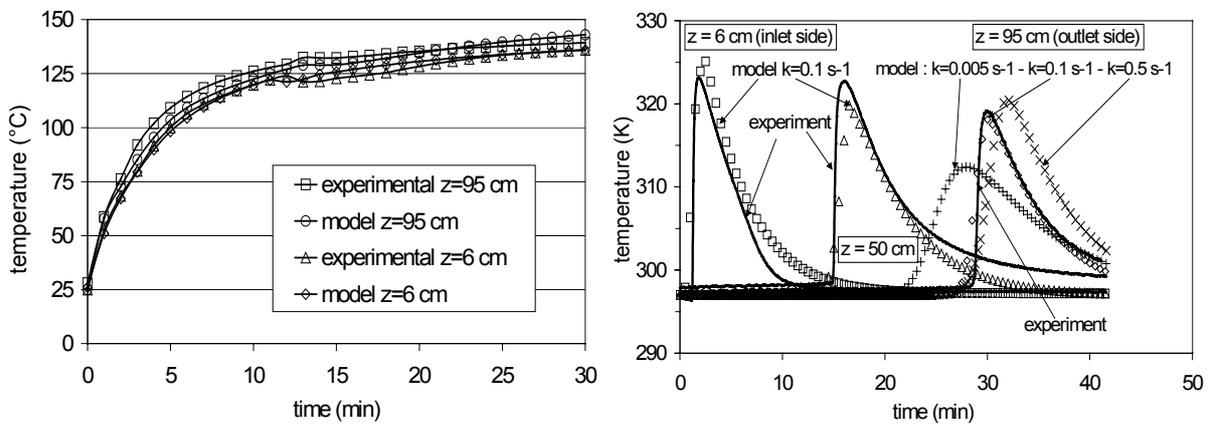


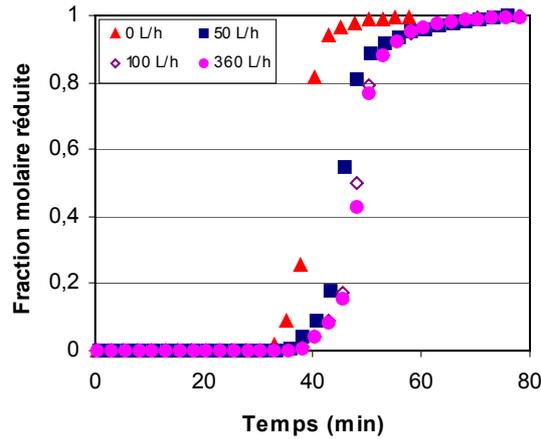
Figure 4.7 : Evolution de la température du lit en fonction du temps en désorption (gauche) et en adsorption (droite, propagation des ondes thermiques)

#### 4. Recherche de conditions opératoires

Pour tirer le meilleur parti du procédé et déterminer les conditions opératoires permettant de maximiser les performances, plusieurs travaux numériques et expérimentaux ont été réalisés (Clausse, 2003 ; Bonjour et al., 2003b). On peut retenir les tendances décrites dans les trois paragraphes suivants.

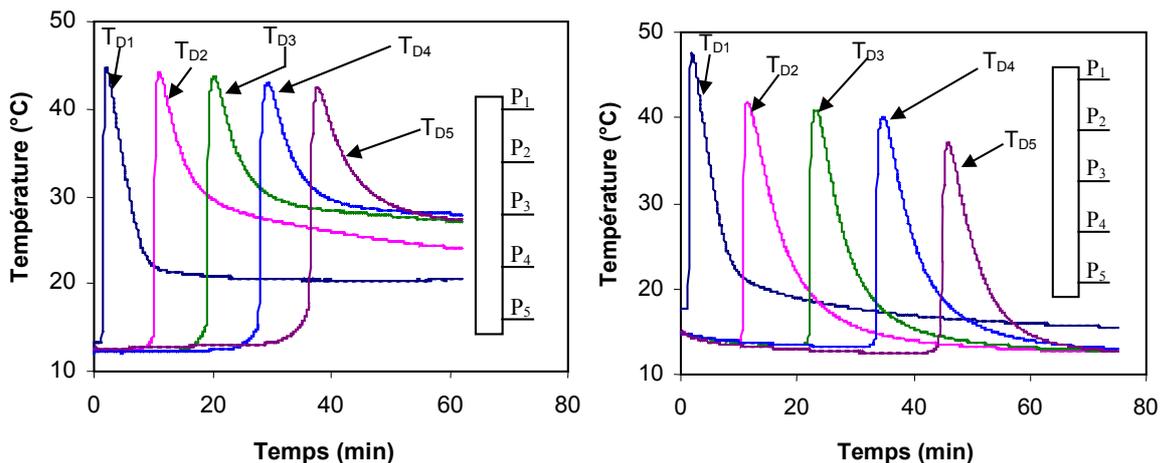
##### 4.1. Impact du débit d'eau de refroidissement pendant l'adsorption

La figure 4.8 représente les courbes de perçage réduites (évolution temporelle de la fraction molaire d'éthane en sortie divisée par la fraction molaire en entrée) obtenues expérimentalement pour trois débits d'eau de refroidissement (50 ; 100 et 360 L/h) et en absence de débit d'eau (designé par "0 L/h"). Les débits des gaz sont de 13,5 NL/min pour l'azote et de 1,5 NL/min pour l'éthane, soit une fraction molaire en éthane de 10%. En absence de débit d'eau, le temps de perçage à 50% est notablement plus faible que lorsqu'un refroidissement est réalisé (38 min sans refroidissement pour 48 min à 360 L/h). Le temps de perçage étant approximativement proportionnel à la capacité de la colonne, il apparaît que la colonne permet de traiter 26% de polluant supplémentaire lorsqu'elle est refroidie.



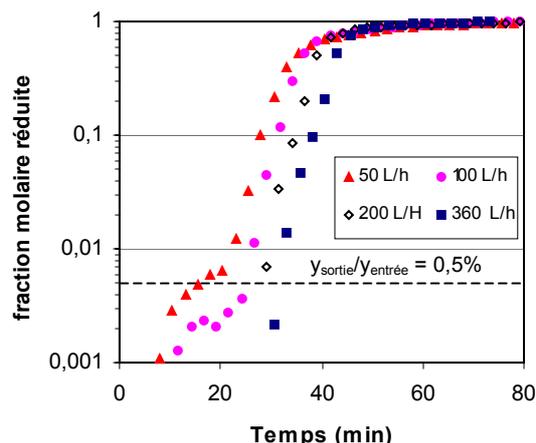
**Figure 4.8 :** Courbes de perçage réduites pour différents débits d'eau

Cette augmentation de capacité est liée à la répartition de température au sein du lit. En effet, l'adsorption étant exothermique, la capture du polluant génère des ondes thermiques se propageant dans le lit (figure 4.9). En absence de refroidissement (figure 4.9, gauche), la température augmente au moment de l'adsorption. Elle redescend ensuite à cause des pertes thermiques vers l'extérieur et de la présence des masses métalliques environnantes qui agissent alors comme puits de chaleur. Les ondes thermiques sont relativement rapprochées et la température finale du lit est égale à celle du gaz entrant dans la colonne. Au contraire, avec un débit d'eau de 360 L/h (figure 4.9, droite), le gaz est refroidi et la chaleur d'adsorption est évacuée par l'eau. Le comportement observé est identique au cas sans débit de refroidissement mais la température du lit diminue au-delà de la température d'entrée de gaz pour retrouver une valeur proche de la température initiale. Pour des temps supérieurs à 70 min, le lit est à nouveau à sa température initiale (à l'exception de la tranche 1 qui est influencée par la température d'entrée du gaz d'alimentation) alors que dans le cas sans refroidissement plus de la moitié du lit est encore à une température supérieure à 30 °C.



**Figure 4.9 :** Ondes thermiques à débit d'eau nul (gauche) ou 360 L/h (droite)

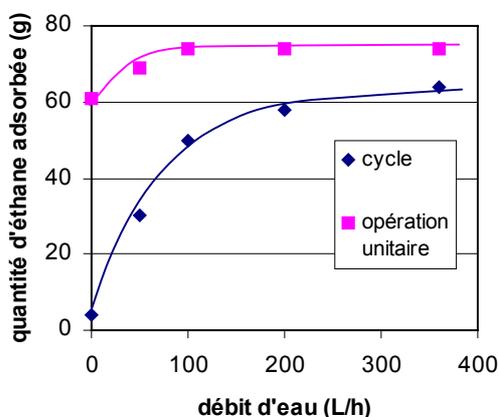
Lors de la mise en œuvre du procédé, des phases de chauffage (désorption) et de refroidissement (adsorption) sont alternées. Aussi, il est nécessaire d'étudier les courbes de perçage de l'adsorbent initialement à haute température. L'adsorbent est préalablement chauffé à une température moyenne de 135 °C (température usuelle en fin de désorption avec de la vapeur à 150 °C) avant de procéder à l'adsorption. Les courbes de perçage sont tracées sur la figure 4.10 en échelle semi-logarithmique.



**Figure 4.10** : Courbes de perçage en adsorption en cycle (échelle semi-logarithmique)

Lors de la conduite de cycles TSA, on interrompt généralement la phase d'adsorption lorsque la concentration en sortie est égale à une fraction donnée de celle d'entrée. Pour une valeur de 0,5% de cette fraction, on relève la quantité d'éthane adsorbée qui est représentée sur la figure 4.11 en fonction du débit d'eau, pour des opérations unitaires d'adsorption à partir d'un lit initialement froid (courbes de perçage de la figure 4.8) ou en cycle (courbes de la figure 4.10).

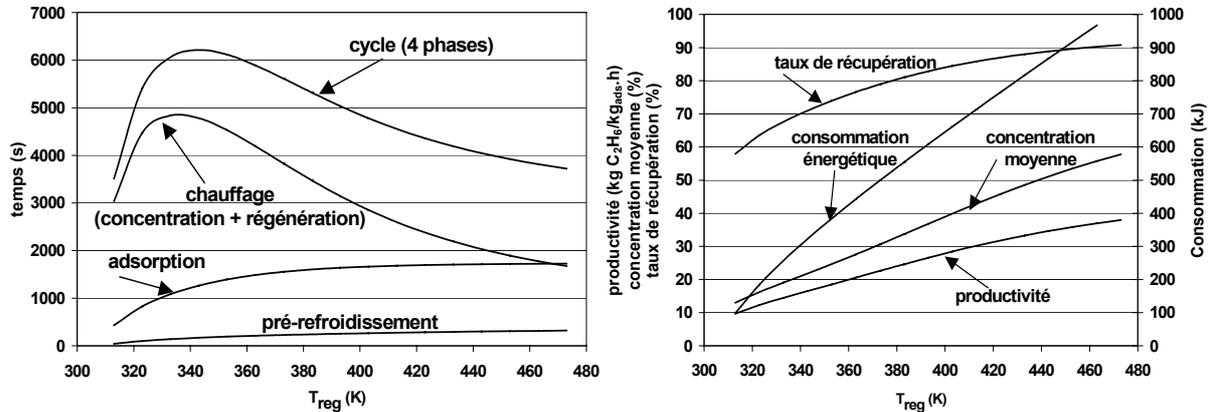
Pour les conditions opératoires retenues (débits de gaz, fraction molaire en éthane, etc.), le débit d'eau a une influence notable sur la quantité adsorbée lors d'opérations en cycle, contrairement au cas de l'adsorption en opération unitaire (figure 4.11). En effet, un débit d'eau élevé permet de vaincre rapidement l'inertie thermique des parties métalliques de l'échangeur, grâce à un fort coefficient d'échange eau/paroi. Ainsi, pour un débit de 360 L/h, les performances sont proches de celles obtenues en opération unitaire. Ce débit peut être considéré comme optimal pour les conditions expérimentales retenues. En effet, la température moyenne du métal à la fin de la phase d'adsorption étant proche de la température de source froide, seul le refroidissement de l'adsorbant demeure insuffisant. Comme celui-ci est limité par le coefficient de transfert de chaleur du gaz, une augmentation du débit d'eau n'entraînerait pas une diminution notable de la température de l'adsorbant en fin d'adsorption et la quantité de polluant adsorbé ne serait que peu augmentée.



**Figure 4.11** : Comparaison des quantités d'éthane adsorbées en cycle et en opération unitaire (concentration en sortie égale à 0,5% de celle d'entrée)

## 4.2. Impact de la température de régénération

La figure 4.12, obtenue numériquement, permet de mettre en évidence l'effet du choix de la température de régénération sur la durée des phases du cycle et sur ses principales performances. La température de l'eau de refroidissement est de 298 K, le débit d'azote au cours des phases de pré-refroidissement et de régénération est de 2 NL/min et il est égal à 0,5 NL/min durant la période de concentration.



**Figure 4.12** : Impact de la température de régénération sur le procédé

Sur la figure 4.12, on constate que le temps de pré-refroidissement reste toujours notablement plus faible que celui des autres phases, ce qui explique que cette phase est parfois optionnelle. Plus la température de régénération augmente et plus la phase d'adsorption peut être longue, car le lit est mieux régénéré. Cependant, cette augmentation est modeste pour des températures de régénération élevées (à partir de 380 K environ). Le temps de chauffage (concentration + régénération) passe par un maximum pour  $T_{reg} = 335$  K. Lorsque la température de régénération est élevée (de l'ordre de 380 K et plus), la désorption de l'éthane est rapide car la température est le paramètre moteur. On obtient ainsi des temps relativement faibles pour cette étape. Pour de faibles températures de régénération ( $T < 330$  K), le lit est mal régénéré si bien qu'une faible quantité d'éthane est traitée au cours de chaque cycle. Le temps de régénération est dans ce cas également plutôt court, mais le procédé est peu productif. Le maximum de temps de chauffage pour la gamme de températures intermédiaires correspond ainsi à une quantité relativement modérée d'éthane traitée avec une faible vitesse de désorption, ce qui constitue finalement un compromis peu recommandable.

Les trois principaux paramètres caractérisant les performances du procédé sont tracés, avec la consommation énergétique par cycle (hors déperditions thermiques de la colonne vers l'ambiance, non prises en compte par le modèle) sur la figure 4.12 (droite). On constate que, sur la gamme de températures étudiée, augmenter la température de régénération permet d'augmenter l'ensemble de ces performances (productivité, taux de récupération et concentration moyenne), mais que ceci se traduit par une augmentation notable de la consommation énergétique du procédé. Ainsi, la recherche d'une valeur minimale d'un paramètre particulier fixe la température de régénération minimale. Compte tenu de la durée des phases et des débits, on peut montrer que le rapport entre la consommation énergétique et la quantité d'azote purifiée, ainsi que le rapport entre la consommation et la quantité d'éthane traitée, passent tous les deux par une valeur minimum (0,74 MJ/Nm<sup>3</sup> d'azote et 5111 MJ/kg d'éthane respectivement) pour  $T_{reg} = 323$  K, température pour laquelle les performances sont particulièrement faibles. Pour  $T_{reg} = 423$  K, ces consommations spécifiques sont deux fois plus élevées mais les performances notablement améliorées.

### 4.3. Impact du débit de purge au cours de la régénération

Une étude de sensibilité au débit de purge (phase de régénération) des principales performances du procédé a également été réalisée grâce à la simulation numérique. La figure 4.13 présente les résultats de cette étude pour une température d'eau de refroidissement de 298 K et de vapeur de 423 K, un débit d'azote au cours du pré-refroidissement de 2 NL/min et de 0,5 NL/min durant la période de concentration.

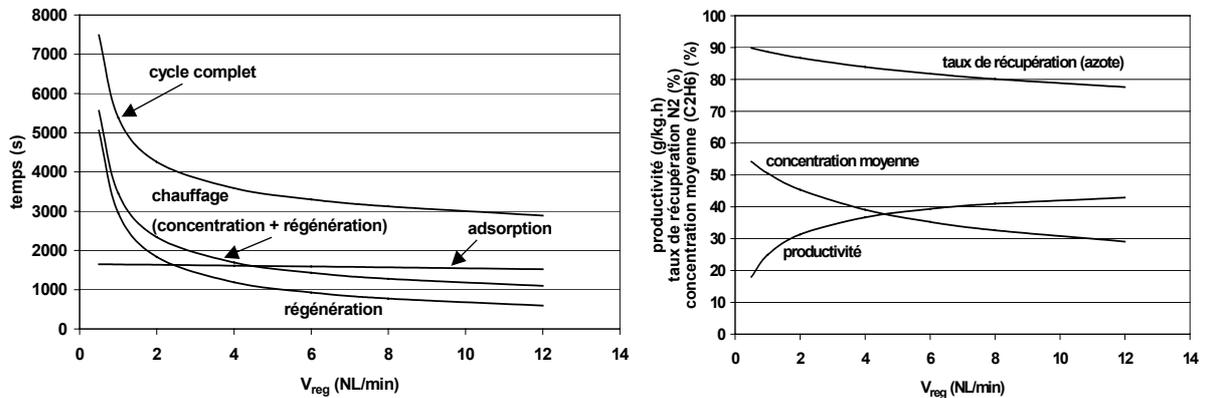


Figure 4.13 : Durée des phases et du cycle selon le débit de purge (régénération)

Augmenter le débit de régénération permet de diminuer rapidement le temps de chauffage (donc de cycle) sans affecter la durée de la phase d'adsorption. Cependant, adopter un débit supérieur à 4 NL/min ne permet plus de réduire notablement les temps de chauffage. De plus, c'est approximativement pour cette valeur de débit que le temps d'adsorption devient supérieur au temps de chauffage, ce qui est fréquemment un critère de choix (temps de "travail" au moins égal au temps "mort"). Un débit élevé permet d'obtenir une productivité élevée, grâce à de faibles temps de cycle, mais il se traduit également par une baisse de la concentration moyenne en éthane de la phase désorbée, qui a pour conséquence de rendre le post-traitement plus difficile. Le taux de récupération d'azote diminue lorsque le débit de régénération augmente car de plus en plus d'azote est consommé au cours de cette phase. Enfin, on peut montrer que la consommation énergétique diminue de 775 kJ/cycle (10500 kJ/kg d'éthane) à 650 kJ/cycle (9500 kJ/kg) lorsque le débit de régénération augmente de 0,5 à 12 NL/min, ce qui représente un gain limité.

## 5. Optimisation de l'adsorbeur, transfert d'échelle

### 5.1. Amélioration de la géométrie de l'adsorbeur

Les divers bilans thermiques présentés auparavant ont montré le poids important dans la consommation énergétique des pertes thermiques vers l'ambiance et du chauffage des parties métalliques. C'est pourquoi nous avons souhaité proposer et appliquer une méthodologie pour l'optimisation de la géométrie de l'adsorbeur. Cette approche a été réalisée en collaboration directe avec le Professeur Adrian Bejan de l'Université Duke (Caroline du Nord, USA) et a donné lieu à une publication dans *l'International Journal of Heat and Mass Transfer* (Bonjour et al., 2004).

L'adsorbeur peut être considéré comme un échangeur thermique particulier, constitué de tubes co-axiaux de longueur H dont le tube interne est muni d'ailettes et dont l'espace annulaire est rempli d'un matériau poreux dont la conductivité thermique équivalente est connue. L'adsorption étant d'autant plus importante que le lit est efficacement refroidi (cf. paragraphe 4.1), on doit chercher à maximiser son efficacité thermique :

$$\varepsilon = (T_{\text{entrée}} - T_{\text{sortie}}) / (T_{\text{entrée}} - T_p) \quad (4.5)$$

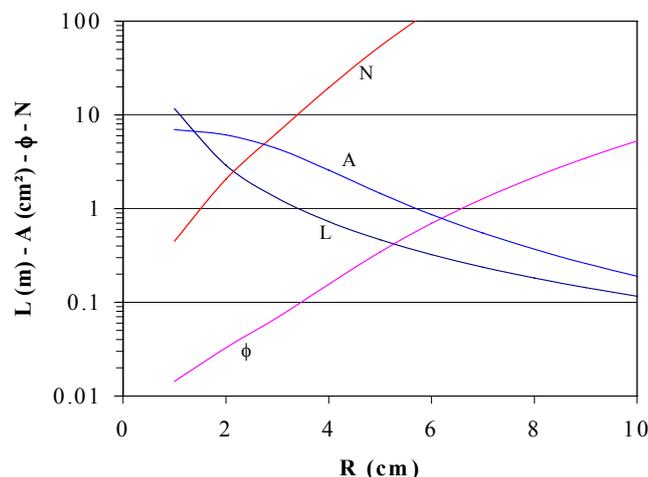
A partir d'un modèle simplifié du transfert de chaleur entre la paroi externe du tube interne de l'adsorbeur et le gaz circulant dans l'adsorbeur, diverses équations mathématiques reliant l'efficacité de cet échangeur, sa géométrie, les propriétés des matériaux (métal, adsorbant) et du fluide ont été obtenues. Cette analyse permet de déterminer une relation fonctionnelle entre le rayon de l'adsorbeur (R) et le nombre d'ailettes (N), tous les autres paramètres étant fixés :

$$\frac{\pi^3 R^4}{2N^2} + \frac{2\pi^2 R^5}{3(\lambda_f / \lambda) N t} = \frac{\alpha V}{u[-\ln(1-\varepsilon)]} \quad (4.6)$$

où  $V = \pi R^2 H$  est le volume total de l'espace annulaire (adsorbant + ailettes) si l'on néglige le rayon du tube interne devant celui du tube externe,  $\lambda$  la conductivité thermique (effective) de l'adsorbant,  $\lambda_f$  celle des ailettes,  $u$  la vitesse du gaz,  $\alpha$  la diffusivité thermique équivalente du lit d'adsorbant et  $t$  l'épaisseur des ailettes. A partir de relations géométriques simplifiées, on définit le taux de métal dans la section de l'échangeur  $\phi$  et l'aire occupée par un secteur angulaire entre deux ailettes  $A$  :

$$\phi = \frac{V_f}{V} = \frac{Nt}{\pi R} \quad \text{et} \quad A = \frac{\pi R^2}{N} \quad (4.7)$$

Ces divers paramètres sont tracés sur la figure 4.14 en fonction du rayon de l'adsorbeur pour atteindre une efficacité  $\varepsilon = 0,99$  avec les données de notre adsorbeur  $V = 3,65 \text{ dm}^3$ ,  $u = 0,3 \text{ m/s}$ ,  $\alpha = 3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $t = 1 \text{ mm}$ ,  $\lambda = 0,3 \text{ W/m.K}$  et  $\lambda_f = 15 \text{ W/m.K}$ . En particulier, pour une telle efficacité et un rayon de 3,5 cm, l'adsorbeur doit avoir une longueur de 1 m et environ 11,3 ailettes (notons que notre adsorbeur en possède 12, et apparaît donc comme dimensionné pour atteindre une forte efficacité).



**Figure 4.14** : Exemple de relation entre les différentes caractéristiques géométriques de l'adsorbeur pour atteindre une efficacité de 0,99

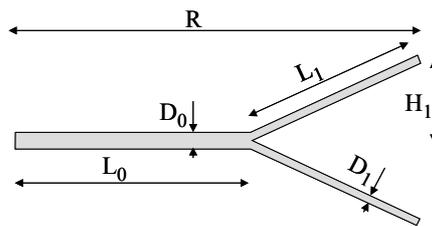
## 5.2. Vers des adsorbeurs de taille industrielle

Pour des applications pratiques, les adsorbeurs sont généralement de taille beaucoup plus importante (quelques  $\text{m}^3$ ) que la colonne modèle présentée précédemment. Pour une grosse colonne, les pertes thermiques vers l'ambiance sont vraisemblablement de nettement moindre

importance et la proportion des masses métalliques et d'adsorbant beaucoup plus favorable à la consommation énergétique. Ce paragraphe a pour objet de proposer quelques pistes pour un tel dimensionnement et de donner quelques ordres de grandeur des performances du procédé dans un tel contexte.

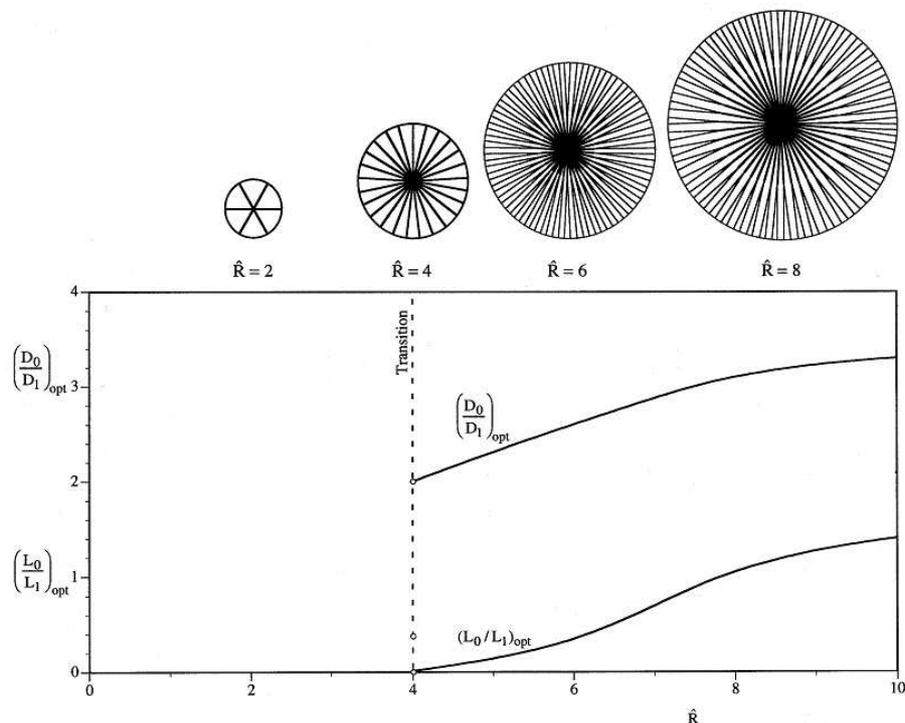
### Modification de la forme des ailettes

Lorsque le rayon de l'adsorbent devient important, l'efficacité des ailettes tend à diminuer. Il est donc nécessaire soit d'augmenter de manière importante le nombre d'ailettes (cf. figure 4.14), soit de changer de matériau pour adopter par exemple du cuivre de forte conductivité thermique, soit encore de concevoir une nouvelle géométrie d'ailettes. Une géométrie d'ailettes en forme de "Y" est proposée sur la figure 4.15.



**Figure 4.15** : ailette en forme de "Y"

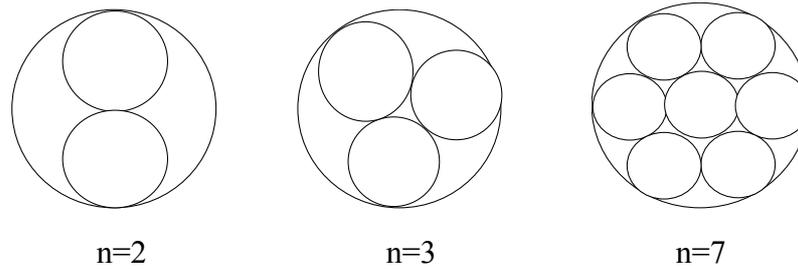
A l'aide d'un modèle numérique de transfert de chaleur dans le lit et les ailettes, des relations ont été établies pour déterminer les caractéristiques de telles ailettes (rapport  $D_0/D_1$  et  $L_0/L_1$ ) conduisant à une efficacité maximale (figure 4.16, pour une valeur particulière de rapport  $\phi \cdot \lambda_f / \lambda = 30$ ) en fonction du rayon adimensionnel ( $\hat{R} = R / A_1^{1/2}$ , où  $A_1 = L_1 \cdot H_1$ ). Il a en particulier été montré que pour  $\hat{R} < 4$ , des ailettes purement radiales présentent une meilleure efficacité globale que des ailettes en "Y".



**Figure 4.16** : Caractéristiques des ailettes en "Y" optimales en fonction du rayon

### Fractionnement de l'adsorbeur

Pour maintenir l'efficacité de l'adsorbeur pour de grands volumes, une autre possibilité consiste à réaliser un assemblage en parallèle de  $n$  colonnes de plus petit diamètre (dénommées "unités") comme représenté sur la figure 4.17 pour  $n = 2 ; 3$  ou  $7$ . Par exemple, pour un volume d'adsorbant de  $4 \text{ m}^3$  (soit environ  $2 \text{ t}$  de charbon, ce qui est typique d'applications industrielles), avec des ailettes en cuivre ( $\lambda_f = 390 \text{ W/m.K}$ ) d'épaisseur  $1 \text{ mm}$ , une efficacité souhaitée de  $0,9$ , une vitesse de gaz de  $0,09 \text{ m/s}$  et un rapport longueur/diamètre de l'assemblage de  $5$  environ, plusieurs possibilités sont évaluées dans le tableau 4.3.



**Figure 4.17** : Arrangement de  $n$  ( $=2, 3$  ou  $7$ ) unités formant un assemblage

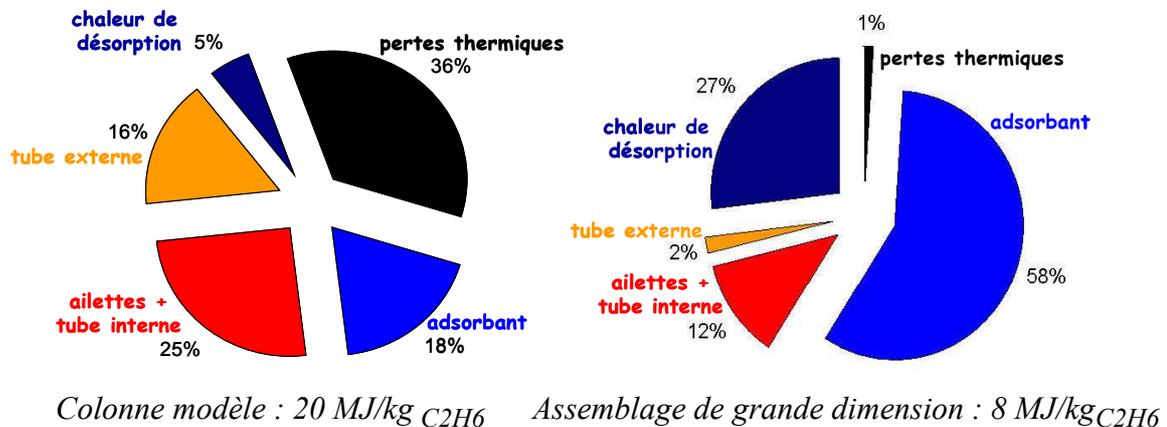
**Tableau 4.3** : Caractéristiques d'assemblages et des unités correspondantes

$n$	$R$ (m)	$L$ (m)	$N$	$V_{\text{total}}$ ( $\text{m}^3$ )	$\hat{R}$	$m_{\text{ailettes}}$ (kg)	$m_{\text{enveloppe}}$ (kg)	$m_{\text{métal}}$ (kg)
1	0,5	5	40	4	5,83	843,7	39,0	882,7
2	0,4	4	27	8	4,25	765,4	50,0	815,4
3	0,35	3,5	22	6,33	2,65	729,8	57,4	787,2
4	0,317	3,17	19	5,84	2,46	704,9	62,8	767,7
7	0,26	2,6	15	5,05	2,18	680,0	74,0	754,0
14	0,209	2,09	12	5,02	1,95	669,3	95,6	764,9

Pour  $n = 1$ , "l'assemblage" est constitué d'une colonne unique (il s'agit naturellement du cas limite) dont le volume correspond au volume d'adsorbant. Cet assemblage nécessite un nombre trop important d'ailettes (40) et ne peut pas véritablement être envisagé. Augmenter le nombre d'unités permet de réduire leur rayon et le nombre d'ailettes par unité, pour atteindre un nombre raisonnable d'ailettes pour 4 à 14 unités (20 à 12 ailettes/unité). Le volume de l'assemblage est maximum ( $8 \text{ m}^3$ ) pour 2 unités car la moitié de l'assemblage ne contient pas d'adsorbant. L'encombrement diminue progressivement en fractionnant davantage l'adsorbeur. Tandis que la masse des ailettes diminue lorsque le nombre d'unité augmente (moins d'ailettes par unité), la masse de métal correspondant aux enveloppes des unités croît, si bien que la masse totale de parties métalliques passe par un minimum pour un assemblage de 7 unités, de  $52 \text{ cm}$  de diamètre chacune et comportant chacune 15 ailettes. Cette configuration peut être considérée comme optimale puisqu'elle minimise la masse de métal, présente un nombre d'ailettes envisageable en pratique, tout en répondant aux contraintes de fonctionnement imposées initialement. Notons que dans cette configuration, des ailettes radiales et non en "Y" doivent être retenues car  $\hat{R} = 2,18 < 4$ .

## Transfert d'échelle : performances énergétiques

Sur la base du dimensionnement précédent, on remarque que le rapport entre la masse d'adsorbant et les masses métalliques est de  $2000/754 = 2,65$  alors que pour la colonne modèle, ce rapport est de  $1,96/8 = 0,25$ . En admettant que la vitesse de circulation dans chacune des unités de l'adsorbant de grande dimension reste identique à celle des expériences (tableau 4.1), le débit de gaz traité est multiplié par un facteur 350. On admet également un LUB (Length of Unused Bed) de 50% -lui aussi identique à celui évalué pour les expériences sur la colonne pilote- ce qui est une hypothèse défavorable. On considère ensuite que le coefficient de pertes thermiques vers l'ambiance est identique pour chaque unité de l'assemblage et pour la colonne de laboratoire, mais avec des surfaces d'échange différentes. Alors, en raisonnant sur une concentration de charge de 10% et une température de régénération de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1<sup>ère</sup> colonne du tableau 4.1), on obtient la répartition énergétique représentée sur la figure 4.18. Pour la colonne modèle, les valeurs présentées sont directement calculées à partir des données du tableau 4.1.



**Figure 4.18** : Répartition des consommations énergétiques de la colonne modèle (gauche) et d'une colonne de grande dimension (droite)

Les répartitions dans les deux situations sont radicalement différentes : les pertes thermiques qui représentaient la contribution majeure pour le modèle sont négligeables après transfert d'échelle. La part d'énergie nécessaire au chauffage des parties métalliques est notablement réduite, tandis que celle dédiée au chauffage de l'adsorbant et à la chaleur de désorption est augmentée. Tous calculs faits, la consommation spécifique est divisée par un facteur de 2,5 et est alors dans la partie basse de la fourchette relevée par LeVan et Schweiger (1989), comme précisé dans le paragraphe 2.3.

## 6. Conclusion

Pour améliorer le fonctionnement des cycles TSA, un nouveau procédé avec chauffage et refroidissement indirects utilisant un adsorbant muni d'un échangeur interne a été développé. Ses performances en terme de productivité, pureté et surtout enrichissement ont été évaluées et elles sont globalement plus élevées que celles des procédés conventionnels. Pour expliquer de telles performances, le comportement de l'adsorbant a été analysé au moyen de simulations numériques. Une part importante de cette amélioration réside dans la possibilité de chauffer (ou de refroidir) la colonne simultanément sur toute sa longueur, c'est-à-dire sans propagation d'un front thermique généré par la circulation d'un gaz chaud (ou en limitant l'amplitude des

ondes thermiques grâce au refroidissement). De plus, grâce à l'expansion thermique en phase de régénération, le débit de gaz de purge peut être réduit pour obtenir une forte concentration de la phase désorbée. Ces performances conduisent malheureusement à une consommation énergétique relativement importante. Il a cependant été montré que, grâce à une méthode d'optimisation du dimensionnement d'assemblages d'adsorbateurs en parallèle, la consommation spécifique pourrait probablement être réduite avec des installations de taille industrielle, pour obtenir des consommations proches de celles des procédés TSA conventionnels. On doit de plus souligner que l'énergie est requise sous forme de vapeur (forme d'énergie réputée "dégradée" par rapport à l'électricité considérée comme noble) à une pression modeste (typiquement 5 bar, soit 150 °C). Pour faire définitivement ses preuves, ce procédé devrait maintenant être utilisé dans des conditions de fonctionnement plus réalistes vis-à-vis de son éventuelle industrialisation, principalement en utilisant un COV modèle, tel le toluène, plutôt qu'un gaz faiblement adsorbable.

## **Chapitre 5**

### **Perspectives de recherche**



## Nomenclature

### Notations latines

C	concentration en phase gazeuse	$\text{kg}_{\text{tol}}/\text{m}^3$
$c_p$	capacité thermique massique	$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$
E	efficacité	
h	enthalpie massique <sup>(1)</sup>	$\text{J}/\text{kg}$
$M$	masse molaire	$\text{kg}/\text{mol}$
m, M	masse	$\text{kg}$
n	quantité adsorbée	$\text{mol}/\text{kg}_{\text{ads}}$
P	pression	$\text{Pa}$
Q	énergie	$\text{J}$
q	masse adsorbée	$\text{kg}_{\text{tol}}/\text{kg}_{\text{ads}}$
R	constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)	$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$
r	constante massique d'un gaz parfait	$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$
T	température	$\text{K}$
V	volume	$\text{m}^3$
w	teneur massique en toluène	$\text{kg}_{\text{tol}}/\text{kg}_{\text{N}_2}$
y	fraction molaire	

### Notations grecques

$\Delta H$	chaleur isostérique d'adsorption	$\text{J}/\text{kg}$
$\Delta h_{\text{lv}}$	chaleur latente de vaporisation	$\text{J}/\text{kg}$
$\varepsilon$	degré de saturation	

### Indices

ads	adsorbant ou phase adsorbée
CA	charbon actif
des	désorption ou régénération
N2	azote
r	rosée
sat	saturation
stock	stockage
tol	toluène

### Opérateurs

—	grandeur molaire
*	grandeur réduite

---

<sup>(1)</sup> dans ce chapitre, l'enthalpie massique peut être rapportée à l'unité de masse d'azote ( $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{N}_2}$ ) ou d'adsorbant ( $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{ads}}$ )



Au terme de cette synthèse de travaux de recherche ayant pour motivation commune la préservation de notre environnement par des actions dans les domaines du génie frigorifique et du génie des procédés, il convient maintenant d'évoquer les différentes poursuites possibles. Chaque activité (ébullition, production de froid et capture de polluants par adsorption) présente des perspectives immédiates, dont les grandes lignes sont brièvement évoquées ici. Mais au-delà de ces perspectives thématiques directes, deux approches nécessitant une réelle complémentarité entre l'énergétique et le génie des procédés seront proposées. La première ne sera que relativement peu développée et a pour finalité la production ou le stockage de froid par adsorption, tandis que la seconde, plus détaillée, consiste en l'analyse énergétique de procédés de récupération de COV par couplage d'adsorption et de condensation.

## **1. Perspectives thématiques**

### ***1.1. Transfert de chaleur par ébullition***

L'utilisation de corrélations pour décrire le transfert de chaleur par ébullition s'est jusqu'à présent avéré globalement fructueux pour le calcul de coefficients d'échange ainsi que pour le dimensionnement de systèmes thermiques basés sur ce phénomène. Ce mode d'analyse continuera sans doute à être satisfaisant pendant plusieurs années et peut-être même une ou deux dizaines d'années. Il n'en demeure pas moins que l'objectif des chercheurs est aujourd'hui de parvenir à une modélisation phénoménologique de l'ébullition capable de représenter les variations spatiales et temporelles observées expérimentalement. Les perspectives que j'évoque ici s'inscrivent dans cet objectif.

Le tout premier chemin méritant d'être emprunté à la suite des travaux présentés au Chapitre 2 conduit indéniablement à une extension des investigations expérimentales relatives à la structure de l'écoulement diphasique associé à l'ébullition en vase sur une paroi verticale. Ces résultats n'ont en effet été obtenus qu'à proximité d'un axe vertical situé au centre de la paroi chauffée. Des résultats concernant la structure de l'écoulement le long de l'axe horizontal dans les mêmes conditions opératoires et sur la même installation ont d'ailleurs été présentés par Louahlia-Gualous et Lallemand (2003). Ces nouvelles données ont permis de proposer de nouveaux mécanismes pour le déclenchement du flux critique lors de l'ébullition sur une paroi verticale. A terme, on devrait ainsi obtenir une importante base de données consistant en une cartographie fine des structures d'écoulement pour un grand nombre de conditions (flux, nature du fluide, pression, ...). Dans le même esprit, les expériences menées sur l'étude de la coalescence devraient, elles aussi, être étendues à d'autres conditions opératoires pour obtenir une base de données comparable. Ces résultats expérimentaux devront être interprétés de sorte à fournir des explications physiques des phénomènes locaux se produisant au cours de l'ébullition.

L'étape suivante consiste à modéliser ces phénomènes, et à coupler ces modèles d'écoulement ou de coalescence, à ceux déjà proposés ou en cours de développement qui visent à décrire les processus de nucléation, de croissance de bulle et de détachement. Ces futures actions auront ainsi nécessairement une forte connotation numérique, les bases de données évoquées précédemment ayant alors la fonction essentielle de permettre la validation des modèles et de leur couplage. Certaines analyses pourront être réalisées par une approche fractale, constructale, ou encore en s'appuyant sur les théories du chaos, comme cela a parfois déjà été entrepris (Nelson, 2001, rapportant ses discussions et travaux communs avec M. Shoji, D. Kenning ou encore A. Bejan).

## ***1.2. Production de froid***

Les pratiques de l'industrie du froid ont notablement évolué au cours de la dernière décennie, particulièrement en raison de l'élimination de fluides frigorigènes présentant un impact négatif sur l'environnement au profit de fluides considérés comme moins nocifs. La plupart des recherches exposées au Chapitre 3 avaient pour motivation directe ou indirecte l'accompagnement de ces évolutions. Ce mouvement n'est cependant pas achevé : certains fluides seront amenés à prendre de l'ampleur en terme de parts de marchés, tandis que d'autres, peut-être évalués comme prometteurs actuellement, seront voués à disparaître. Il appartient donc à la communauté des frigoristes de suivre les évolutions qui sont souvent dictées par des contraintes réglementaires imposées à grande échelle (Union Européenne, Etats-Unis, ...). Ainsi, un savoir-faire comme celui acquis pour la mesure de solubilité huile/frigorigène, en particulier pour des fluides tels le CO<sub>2</sub> doit-il être conservé et étendu aux fluides susceptibles d'être retenus dans l'avenir. De même, la modélisation des données de solubilité qui a été proposée par Youbi-Idrissi (2003) uniquement pour les frigorigènes purs devrait être étendue aux mélanges.

Plusieurs extensions du modèle de pompe à chaleur sont prévues ou au moins envisagées. Parmi celles-ci, on doit mentionner :

- la prise en compte des données de solubilité pour déterminer les éventuels effets de solubilité différentielle de l'huile avec chaque composant constituant le R407C. De tels effets doivent conduire à une déformation des profils de compositions circulante et locale. L'amplitude de cette déformation reste un paramètre à déterminer.
- une modélisation plus réaliste du compresseur afin de mieux prendre en compte les phénomènes se produisant à l'aspiration et au refoulement. Il conviendra également de rendre compte du taux d'entraînement d'huile dans le circuit à partir de données géométriques de construction du compresseur et de ses caractéristiques de fonctionnement.

Enfin, notre apport visait à éclairer l'impact thermodynamique de la circulation d'huile dans les circuits frigorifiques, mais, comme cela a été souligné, son impact en termes d'écoulement et de transfert de chaleur fait toujours l'objet de nombreux travaux. Les chercheurs travaillant à la compréhension de tels mécanismes constituent une communauté scientifique active à laquelle nous devrions également contribuer en proposant d'établir des liens entre les phénomènes thermodynamiques, thermiques et hydrodynamiques.

## ***1.3. Capture de polluants par adsorption***

Grâce aux travaux décrits dans le Chapitre 4, le procédé TSA à chauffage et refroidissement indirects développé a déjà été étudié de manière relativement importante : analyse locale du comportement, analyse globale des performances, possibilités de transfert d'échelle ... Il reste néanmoins au moins une piste pour le rendre encore plus attractif, à savoir la mise en œuvre de cycles plus complexes avec plusieurs lits en série ou en parallèle. En particulier, un cycle à deux lits mais de type "3 lits" (un lit en adsorption, un lit de garde et un lit en régénération) a été suggéré dans la thèse de Clause (2003). La validation de ce cycle devrait être rapidement réalisée.

Les limites du modèle numérique développé précédemment ont été identifiées : un point important réside dans la compréhension des effets 3D dans l'adsorbent muni d'un échangeur interne. En effet, en raison de la présence d'ailettes radiales (et non régulièrement réparties sur la circonférence du tube interne) et du fort refroidissement au centre de la colonne, de forts

gradients thermiques et massiques sont présents dans l'adsorbent au cours de son fonctionnement. Ces gradients se traduisent au moins par la limitation de la quantité de gaz cyclée et peut-être aussi par une déformation (défavorable vis-à-vis des performances) des courbes de perçage. Pour répondre à ces questions, un modèle numérique 3D est en cours de développement, dans le cadre d'une collaboration avec J.P.B. Mota, enseignant-chercheur de l'Université Nouvelle de Lisbonne. Le nombre d'équations est naturellement notablement plus élevé et les difficultés numériques beaucoup plus importantes. Les premiers résultats sont attendus dans un proche avenir.

Par ailleurs, l'attractivité de ce procédé ne sera définitivement démontrée qu'en utilisant un composé adsorbable plus réaliste pour les applications envisagées, tel un COV comme le toluène par exemple. Quelques résultats préliminaires (Clausse, 2003) tendent à prouver que le toluène conduit à de bien meilleures performances que l'éthane, et que les consommations énergétiques spécifiques s'approchent de celles usuellement rencontrées dans les procédés industriels. Ces tendances doivent tout d'abord être confirmées, par l'exploitation du modèle numérique, puis surtout par l'expérience. Une telle entreprise reste un travail de relativement longue haleine, de la durée d'une thèse par exemple, en particulier en raison des contraintes expérimentales très différentes de celles auxquelles nous avons dû faire face jusqu'à présent.

Enfin, l'étape ultime du développement de ce procédé serait la démonstration à une échelle industrielle de son intérêt, ce qui dépasse le cadre strict de la recherche dans un laboratoire universitaire.

## **2. Production ou stockage de froid par adsorption**

Le consensus international quant à l'impact environnemental négatif des fluides frigorigènes usuels est à l'origine d'un regain d'intérêt pour les systèmes de production de froid par sorption. Parmi ces systèmes, si les procédés à sorption liquide/gaz sont indéniablement plus répandus, les procédés à sorption solide/gaz ne sont cependant pas négligeables. Dans le développement des systèmes à adsorption, un groupe de chercheurs du LIMSI-CNRS s'est montré tout à fait moteur (Meunier, 1985 ; Grenier et al., 1988 ; Douss et Meunier, 1989 ; ...) pour le développement du froid solaire. Il a en effet été démontré que les procédés à sorption sont particulièrement bien adaptés lorsque l'énergie thermique nécessaire à leur fonctionnement est peu coûteuse, ce qui est bien entendu le cas de l'énergie solaire, mais aussi de la valorisation de rejets thermiques (Goetz, 2001).

Cependant, les performances de tels systèmes restent limitées et, dans les pays où le coût de l'énergie électrique est faible (par exemple en France), ces systèmes ne sont pas compétitifs par rapport à la compression mécanique de vapeur. En revanche, les systèmes par sorption peuvent être utilisés pour une autre fonction, qui peut sembler plus prometteuse : la possibilité de stockage de froid naturellement associée à de tels procédés de nature discontinue (Goetz, 2001). Signalons que du point de vue de la terminologie, certains auteurs préfèrent l'expression "stockage de production de froid" à "stockage de froid".

Dans les procédés discontinus à cycle fermé, le nombre d'éléments nécessaires au déroulement du cycle est généralement réduit à deux : un adsorbent et un évaporateur/condenseur, les deux éléments étant simplement reliés par une vanne. Désignant par  $T_m$  la température ambiante,  $T_b$  la température de production de froid et  $T_h$  la température de régénération, l'enchaînement des phases est le suivant :

- a. Désorption : la vanne est fermée. Un flux de chaleur est fourni à l'adsorbeur si bien que la température  $T_h$  y est imposée et la pression dans l'adsorbeur augmente en raison de la désorption.
- b. Condensation : la vanne est ouverte de sorte à ce que le désorbat circule de l'adsorbeur vers le condenseur-évaporateur où il est condensé à une température proche de  $T_m$  correspondant à la pression de saturation  $P_m$ .
- c. La vanne est fermée. Par pertes thermiques vers l'ambiance, la température de l'adsorbeur décroît lentement de  $T_h$  à  $T_m$ . A l'équilibre thermique avec l'ambiance à  $T_m$ , la pression  $P_m$  règne dans l'évaporateur-condenseur tandis que la pression dans l'adsorbeur est inférieure à celle-ci.
- d. Evaporation : la vanne est ouverte et le frigorigène, sous forme liquide dans l'évaporateur-condenseur, s'évapore (production de froid) pour s'adsorber dans l'adsorbeur.

Les couples adsorbat/adsorbant couramment utilisés pour de telles applications sont le méthanol/charbon actif, ou vapeur d'eau/zéolithe, ou encore ammoniac/charbon actif monolithique.

Dans les procédés à cycle ouvert de production de froid, le fluide frigorigène, après avoir été stocké par un adsorbant, est tout simplement rejeté dans l'environnement. La production de froid est due à la désorption endothermique du fluide frigorigène. Le dioxyde de carbone semble potentiellement le plus intéressant en raison de son domaine de fonctionnement thermodynamique (limitation des pressions de stockage, relativement forte enthalpie d'adsorption) et de son degré de toxicité relativement faible vis-à-vis de l'environnement. Dans ce cas, les recherches devront viser à augmenter la capacité de stockage par le développement d'adsorbants présentant des isothermes plus favorables et des chaleurs d'adsorption plus importantes que pour ceux disponibles actuellement.

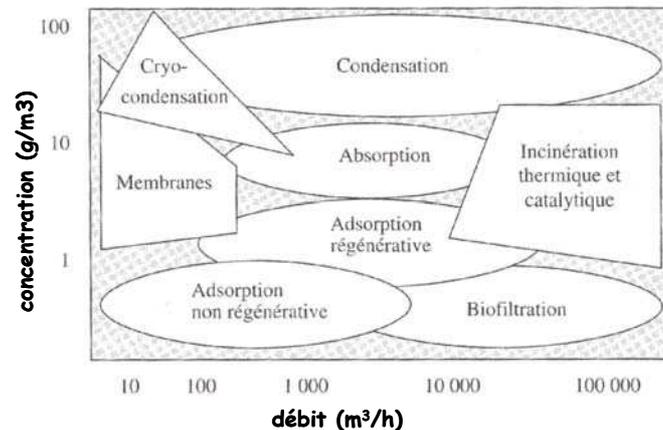
Ces fonctions de stockage et de production de froid peuvent être avancées comme des solutions techniques potentielles à divers problèmes du Génie Climatique : par exemple, un équipementier automobile a déjà envisagé d'utiliser la fonction stockage pour vaincre plus rapidement qu'avec les systèmes traditionnels la forte inertie thermique de l'habitable en climatisation automobile (Meunier, 2003). En effet, l'appel de puissance frigorifique est particulièrement important dans les toutes premières minutes suivant la mise en fonctionnement du système. Ainsi la puissance en régime permanent est faible devant les puissances nécessaires au moment du démarrage, si bien que le dimensionnement de la boucle frigorifique à partir de la puissance nominale est source d'inconfort tandis que le dimensionnement à partir des puissances d'appel conduit à des installations encombrantes et sous-exploitées. Le déstockage de froid au moment du démarrage serait alors un complément à la mise en marche du système frigorifique traditionnel. L'optimisation du rapport entre ces puissances, ou encore de l'énergie frigorifique stockée, mais aussi la proposition de solutions technologiques réalisables dans le domaine de l'automobile sont envisageables pour l'avenir.

### **3. Analyse énergétique de procédés de capture de COV par adsorption et condensation**

#### ***3.1. Description de procédés TSA utilisant une thermo-frigopompe***

Parmi les procédés de traitement d'effluents gazeux pour leur récupération ou leur purification, l'adsorption et l'utilisation du froid (condensation) sont rarement concurrents, mais au contraire généralement applicables pour des conditions opératoires relativement

différentes. Comme l'indique la figure 5.1, Le Cloirec (1998) considère que l'adsorption est à privilégier pour des concentrations en COV de l'ordre de 0,5 à 5 g/m<sup>3</sup> sur une gamme de débits de 100 à 50 000 Nm<sup>3</sup>/h, tandis que la condensation est préférable pour des concentrations notablement plus importantes (20 à 100 g/m<sup>3</sup>) et pour une gamme de débits plus large (50 à 100 000 Nm<sup>3</sup>/h). Ces deux méthodes peuvent ainsi se succéder sur une chaîne de récupération.

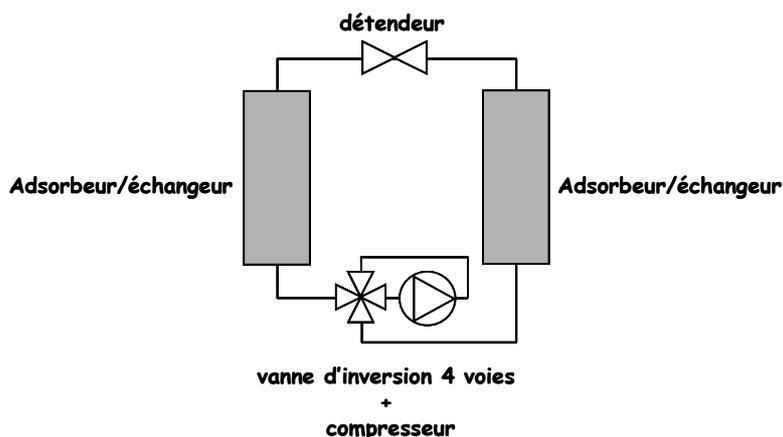


**Figure 5.1** : Domaines d'utilisation de diverses méthodes de capture de COV (Le Cloirec, 1998)

Par ailleurs, les procédés TSA consomment de l'énergie calorifique mais voient aussi leurs performances améliorées lorsque l'adsorbent est refroidi au cours de la phase d'adsorption, comme ceci a été mis en évidence dans le Chapitre 4. Gardant à l'esprit que les machines frigorifiques rejettent de la chaleur, souvent inutilisée, plusieurs associations d'installations frigorifiques et d'adsorbent TSA sont envisageables, soit en couplage direct, soit en série (systèmes combinés) pour tirer le meilleur parti des possibilités de chaque technologie. Quelques essais de tels couplages ont été présentés (Marvillet et Chaix, 2001 ; Gupta et Verma, 2002), mais de larges possibilités de travaux de recherche restent ouvertes.

### 3.1.1. Couplage direct

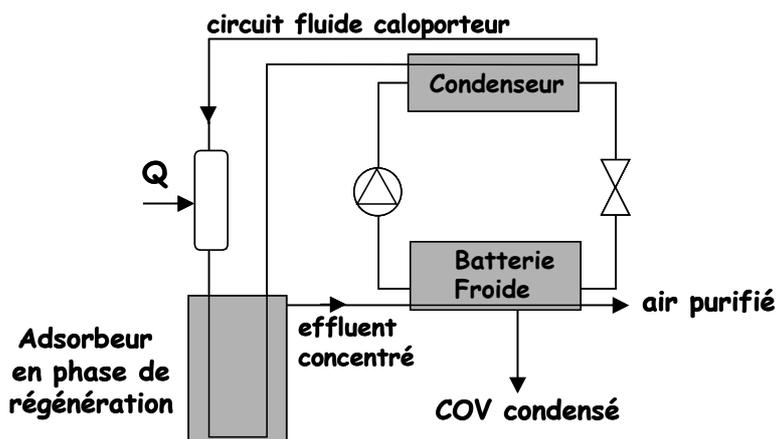
La solution de couplage direct (figure 5.2) consiste à utiliser simultanément deux adsorbents, l'un en régénération et l'autre en adsorption, le premier étant chauffé par le condenseur d'une thermofrigopompe (dans un souci de simplification du vocabulaire, nous l'appellerons "Pompe à Chaleur" ou "PAC" par la suite) tandis que le second est refroidi par son évaporateur. Lorsqu'un adsorbent est saturé et l'autre régénéré, le cycle frigorifique est inversé. Une telle conception ne permet pas de condenser le polluant, mais seulement de récupérer un effluent gazeux éventuellement concentré par rapport à l'alimentation. De plus, cette architecture ne doit être considérée que si l'énergie frigorifique et l'énergie calorifique sont du même ordre de grandeur, car elles ne diffèrent que de l'énergie mécanique apportée par le compresseur. Celle-ci sera d'environ 1/3 de l'énergie frigorifique (en admettant ici un Coefficient de Performance frigorifique (COP) de 3, soit approximativement un Coefficient d'Amplification (COA) de 4). Au contraire, si l'une des deux énergies requises est fortement disproportionnée par rapport à l'autre, alors cette architecture est déconseillée. Enfin, pour garantir un tel fonctionnement, il faut également que les durées des phases soient comparables, sans quoi un dispositif de stockage d'énergie s'avérera nécessaire.



**Figure 5.2** : Architecture d'un système à couplage direct (un adsorbueur/échangeur en régénération/condensation et l'autre en adsorption/évaporation)

### 3.1.2. *Systèmes combinés*

Le principe des systèmes combinés réside en l'utilisation combinée de l'adsorption et de la condensation de sorte à ce que chaque opération soit réalisée dans sa meilleure gamme de conditions opératoires. On peut ainsi envisager de réaliser une opération d'adsorption pour une alimentation à concentration plutôt faible (inférieure à  $10 \text{ g/m}^3$  d'après la figure 5.1), puis une concentration grâce au procédé TSA avec chauffage indirect (dont les capacités de concentration ont été démontrées) pour atteindre une concentration de l'ordre de 10 à  $100 \text{ g/m}^3$ , et enfin une condensation sur une batterie froide. Une telle chaîne est schématiquement représentée sur la figure 5.3. Dans un souci de valorisation de l'énergie, il devrait être envisagé d'utiliser la chaleur rejetée par la PAC pour chauffer le fluide caloporteur circulant dans l'adsorbueur. Si cette chaleur est insuffisante, une quantité de chaleur supplémentaire  $Q$  sera fournie au fluide caloporteur.



**Figure 5.3** : Adsorption suivie d'une récupération par condensation

L'autre possibilité d'association PAC/adsorbueur est représentée sur la figure 5.4. Elle peut être mise en œuvre pour une alimentation à plutôt forte concentration pour laquelle une condensation est immédiatement efficace. L'effluent est alors beaucoup moins concentré et peut ainsi être traité par adsorption et une haute pureté d'air est ainsi atteinte. L'adsorbueur n'est pas nécessairement refroidi, d'autant que le dégagement de chaleur lié à l'adsorption est limité

car l'alimentation de l'adsorbeur n'est pas fortement concentrée. Comme pour le système précédent, la chaleur rejetée par la PAC peut également être utilisée en complément d'une quantité de chaleur de régénération.

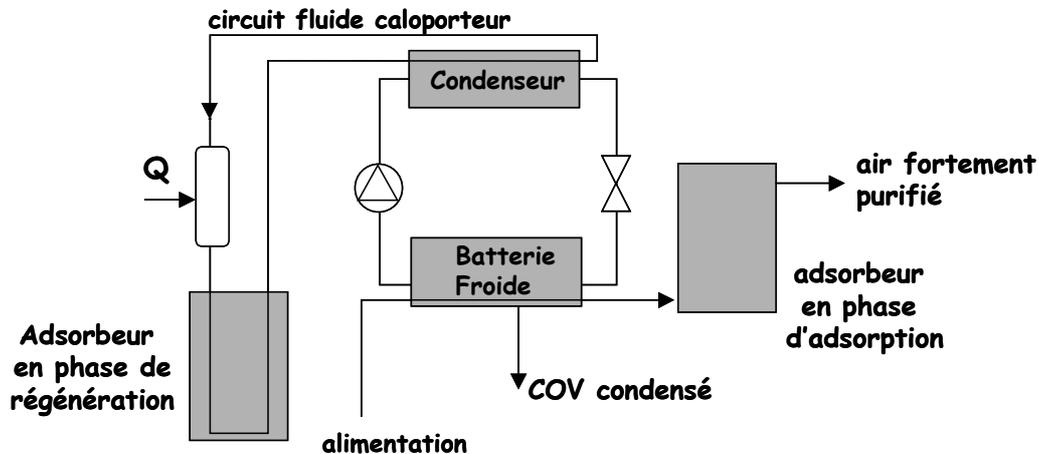


Figure 5.4 : Condensation suivie d'une adsorption

### 3.2. Développement de diagrammes psychrométriques COV-azote

Les procédés couplés comme ceux présentés dans le paragraphe précédent ne présentent un réel intérêt que si les performances obtenues sont acceptables vis-à-vis de la consommation énergétique. Nous proposons ici de mettre au point un outil et de présenter les prémices de son "mode d'emploi" pour l'analyse de cette relation performances-consommation : le diagramme "psychrométrique" d'un mélange de gaz (par exemple l'azote et le toluène). Un tel outil ne peut naturellement pas rivaliser avec la précision d'un modèle fin et rigoureux de chaque élément de la chaîne de traitement. Il permet en revanche de faciliter le tri entre les solutions envisageables et de les comparer rapidement entre elles, de sorte à ne sélectionner que les plus prometteuses, qui devront, elles, être étudiées en détail.

#### 3.2.1 Diagramme psychrométrique azote/toluène

La psychrométrie est "l'étude de mélanges dans lesquels un composant au moins se condense tandis que les autres restent sous forme gazeuse" (Shallcross et Low, 1994). Son application est généralement limitée au mélange air/vapeur d'eau. De plus, l'utilisation du diagramme psychrométrique de l'air humide reste souvent confinée au génie climatique ou au conditionnement d'air. Nous proposons ici de développer des diagrammes psychrométriques relatifs à l'azote et à un COV (en l'occurrence le toluène) en vue de faciliter l'évaluation énergétique de procédés de capture et de récupération de ce solvant. Un diagramme toluène/air a été présenté par Shallcross et Low (1994) et le choix des équations d'état (Viriel et grandeurs d'excès pour prendre en compte la non-idéalité des mélanges) a été discuté par Shallcross (1996). Malheureusement, cette approche ne semble pas avoir été poursuivie par ces auteurs qui n'ont pas suggéré de véritable piste pour l'exploitation de tels diagrammes. Nous proposons ici de développer des diagrammes psychrométriques azote/toluène, à partir d'équations d'état indéniablement moins précises (gaz parfaits, mélange idéal) que celles retenues par Shallcross et Low, mais en présentant une véritable utilisation pratique de ces derniers. En particulier, nous comparerons les diagrammes basés sur les fractions molaires et

fractions massiques du mélange, puis détaillerons différentes opérations unitaires présentes dans les procédés de récupération de toluène.

Supposons tout d'abord que l'azote (N<sub>2</sub>) et le toluène (tol) se comportent comme des gaz parfaits idéaux lorsqu'ils sont sous forme gazeuse. On peut alors introduire leurs pressions partielles et la pression totale du mélange P :

$$P = P_{N_2} + P_{tol} \quad \text{avec} \quad P_{N_2}V = m_{N_2}r_{N_2}T \quad \text{et} \quad P_{tol}V = m_{tol}r_{tol}T \quad (5.1)$$

Compte tenu des masses molaires des composants ( $M_{N_2} = 28$  g/mol et  $M_{tol} = 92$  g/mol) et de la constante universelle des gaz parfaits, on a  $r_{N_2} = R/M_{N_2} = 286,7$  J/kg.K et  $r_{tol} = 90,4$  J/kg.K.

Comme pour l'air humide, on raisonne maintenant sur une masse unitaire d'azote ( $m_{N_2} = 1$  kg), à laquelle est associée une quantité de vapeur de toluène notée  $w$  (exprimée en kg de toluène par kg d'azote  $kg_{tol}/kg_{N_2}$ , et que nous appellerons "teneur massique en toluène"). Cette grandeur est analogue à l'humidité absolue d'un air humide. On obtient alors en effectuant le rapport entre les équations d'état de ces gaz parfaits (équ. 5.1) :

$$w = 3,172 \frac{P_{tol}}{P - P_{tol}} \quad (5.2)$$

Ce rapport massique peut naturellement être complété par des fractions molaires  $y$ , parfois plus utiles pour les opérations unitaires, ou par la concentration en phase gazeuse  $C$  (en  $kg/m^3$ ) :

$$y_{tol} = \frac{w/M_{tol}}{w/M_{tol} + 1/M_{N_2}} \quad \text{et} \quad C_{tol} = \frac{w.P}{T.(r_{N_2} + w.r_{tol})} \quad (5.3)$$

Le degré de saturation (exprimé en pourcentage) est équivalent à l'humidité relative pour l'air humide et est défini comme :

$$\varepsilon = 100 \times \frac{P_{tol}}{P_{sat}} \quad (5.4)$$

où  $P_{sat}$  est la pression de saturation du toluène à la température du mélange pouvant être évaluée par la corrélation de Wagner, citée par Le Cloirec (1998), donnant la pression de saturation réduite  $P_{sat}^*$  (pression de saturation divisée par la pression critique du composé) en fonction de la température réduite  $T^*$  (température divisée par la température critique) :

$$\ln P_{sat}^* = \frac{a(1 - T^*) + b(1 - T^*)^{1,5} + c(1 - T^*)^3 + d(1 - T^*)^6}{T^*} \quad (5.5)$$

où  $a = -7,28602$  ;  $b = 1,38091$  ;  $c = -2,83433$  ; et  $d = -2,79168$ . La pression critique est de 4,10 MPa et la température critique de 591,8 K (Perry, 1997).

A partir du degré de saturation, on définit la température de rosée  $T_r$  qui est la température à laquelle le toluène contenu dans un mélange refroidi lentement commence à se liquéfier.

Ainsi, à la température de rosée,  $P_{\text{tol}} = P_{\text{sat}}(T_r)$  et c'est en résolvant cette équation où  $T_r$  est inconnue tandis que  $P_{\text{tol}}$  est connue qu'on détermine la température de rosée.

Pour réaliser des bilans énergétiques, on utilisera l'enthalpie du mélange azote-toluène en  $\text{kJ/kg}_{\text{N}_2}$ , qui, sous l'hypothèse d'un mélange de gaz parfaits dont l'enthalpie totale est la somme des enthalpies partielles de chaque constituant, peut s'écrire :

$$h = c_{p,\text{N}_2} \cdot T_{\text{°C}} + w \cdot (\Delta h_{\text{lv}} + c_{p,\text{tol}} \cdot T_{\text{°C}}) \quad (5.6)$$

Cette expression postule implicitement que les capacités thermiques massiques des gaz ainsi que la chaleur latente de vaporisation du toluène sont constantes. Par ailleurs, les enthalpies ont une référence nulle à  $0^\circ\text{C}$  pour l'azote gazeux et à  $0^\circ\text{C}$  pour le toluène liquide. Numériquement, on pourra retenir les valeurs:  $c_{p,\text{N}_2} = 1,04 \text{ kJ/kg.K}$ ,  $c_{p,\text{tol}} = 1,141 \text{ kJ/kg.K}$  et  $\Delta h_{\text{lv}} = 363,66 \text{ kJ/kg}$ .

Contrairement à l'usage pour l'air humide, on ne définira pas la température humide, utile surtout dans des opérations d'humidification par laveur que nous ne serons a priori pas amenés à mettre en œuvre. Les isothermes humides sont de plus très proches des isenthalpes pour ce mélange comme dans le cas de l'air humide (Shallcross et Low, 1994).

### Enthalpie de la phase adsorbée

Une dernière donnée est accessible sur le diagramme proposé par la suite. Il s'agit de l'enthalpie de la phase adsorbée, exprimée en  $\text{kJ/kg}$  d'adsorbant. Cette donnée n'est cependant pas générale en ce sens qu'elle n'est pas caractéristique de l'équilibre azote/toluène, mais au contraire spécifique aux fluides et à l'adsorbant. Rapportée à une masse unitaire d'adsorbant, l'enthalpie de la phase adsorbée ( $\text{kJ/kg}_{\text{ads}}$ ) s'écrit :

$$h = q_{(P_{\text{tol}}, T)} \cdot (\Delta h_{\text{lv}} + c_{p,\text{tol}} \cdot T_{\text{°C}} - |\Delta H|) \quad (5.7)$$

où  $q_{(P_{\text{tol}}, T)}$ , exprimée en  $\text{kg/kg}_{\text{ads}}$ , représente la quantité adsorbée à la pression  $P_{\text{tol}}$  et la température  $T$  (isotherme d'équilibre) et  $\Delta H$  la chaleur isostérique d'adsorption. Cette expression est établie en considérant que l'enthalpie d'une quantité de toluène adsorbé est égale à l'enthalpie de cette même masse sous forme gazeuse ( $h_{\text{tol}} = \Delta h_{\text{lv}} + c_{p,\text{tol}} \cdot T_{\text{°C}}$ , cf équ. 5.6) moins la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  nécessaire pour faire passer le toluène de l'état de vapeur à l'état adsorbé.

Pour notre application, nous utilisons les données relatives au toluène, s'adsorbant sur l'AMBERSORB 572, obtenues par Sayssset (1999). Sayssset propose, entre autres, de décrire ces isothermes à l'aide d'une équation de Toth (en  $\text{mol/kg}_{\text{ads}}$ ) :

$$n = n_{\text{sat}} \cdot P / (K + P^t)^{1/t} \quad (5.8)$$

Les variations des différents paramètres avec la température sont données par les équations suivantes :

$$\begin{cases} t = t_0 + \alpha(1 - T_0 / T) \\ n_{\text{sat}} = n_{0,\text{sat}}(1 - \chi(T - T_0)) \\ K = K_0 \cdot \exp(Q / (RT)) \end{cases} \quad (5.9)$$

Les valeurs des six paramètres ( $n_{0,sat}$ ,  $\chi$ ,  $K_0$ ,  $Q$ ,  $t_0$  et  $\alpha$ ) du modèle sont rapportées dans le tableau 5.1. La température de référence ( $T_0$ ) retenue par Saisset (1999) est 353 K.

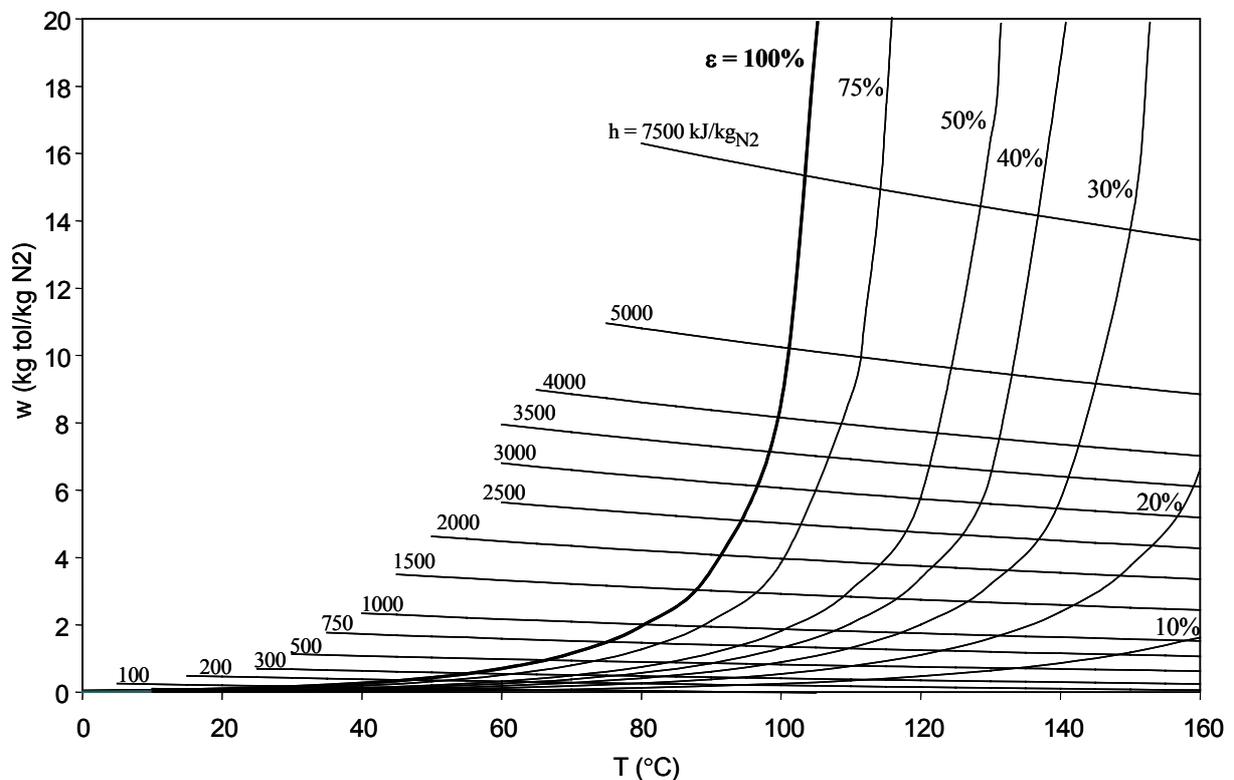
**Tableau 5.1** : Valeurs de l'équation de Toth pour l'adsorption du toluène sur l'AMBERSORB 572 (Saisset, 1999)

$n_{0,sat}$ (mol/kg <sub>ads</sub> )	$\chi$ (1/K)	$K_0$ (Pa <sup>t</sup> )	$Q$ (J/mol)	$t_0$ (-)	$\alpha$ (-)
5,896	-1,12.10 <sup>-3</sup>	40,2	-14,85.10 <sup>3</sup>	0,149	0,084

Saisset (1999) fournit également des données expérimentales pour la variation de la chaleur d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée qui peut être mise sous une forme linéaire ( $\overline{\Delta H} = -10,15.n + 99$ , où  $n$  est exprimé en mol/kg<sub>ads</sub> tandis que  $\overline{\Delta H}$  est en kJ/mol de toluène).

### Tracé des diagrammes

A partir des ces équations, deux types de diagrammes sont présentés pour une pression totale de 101325 Pa, chacun sous forme logarithmique ou non (figures 5.5 à 5.8). Le premier type de diagramme représente la teneur massique en toluène en fonction de la température et fait apparaître les isenthalpes du mélange de gaz et les iso-degrés de saturation (figures 5.5 et 5.6) tandis que le second type fait apparaître la fraction molaire de toluène en fonction de la température, avec les mêmes courbes d'égales quantités (figures 5.7 et 5.8). Les enthalpies de la phase adsorbée sont également représentées sur les diagrammes logarithmiques, mais en lignes pointillées afin de souligner qu'elles sont spécifiques à l'adsorbant et aux fluides en présence contrairement aux lignes en traits pleins qui sont caractéristiques du couple azote/toluène.



**Figure 5.5** : Diagramme psychrométrique massique du mélange gazeux azote/toluène

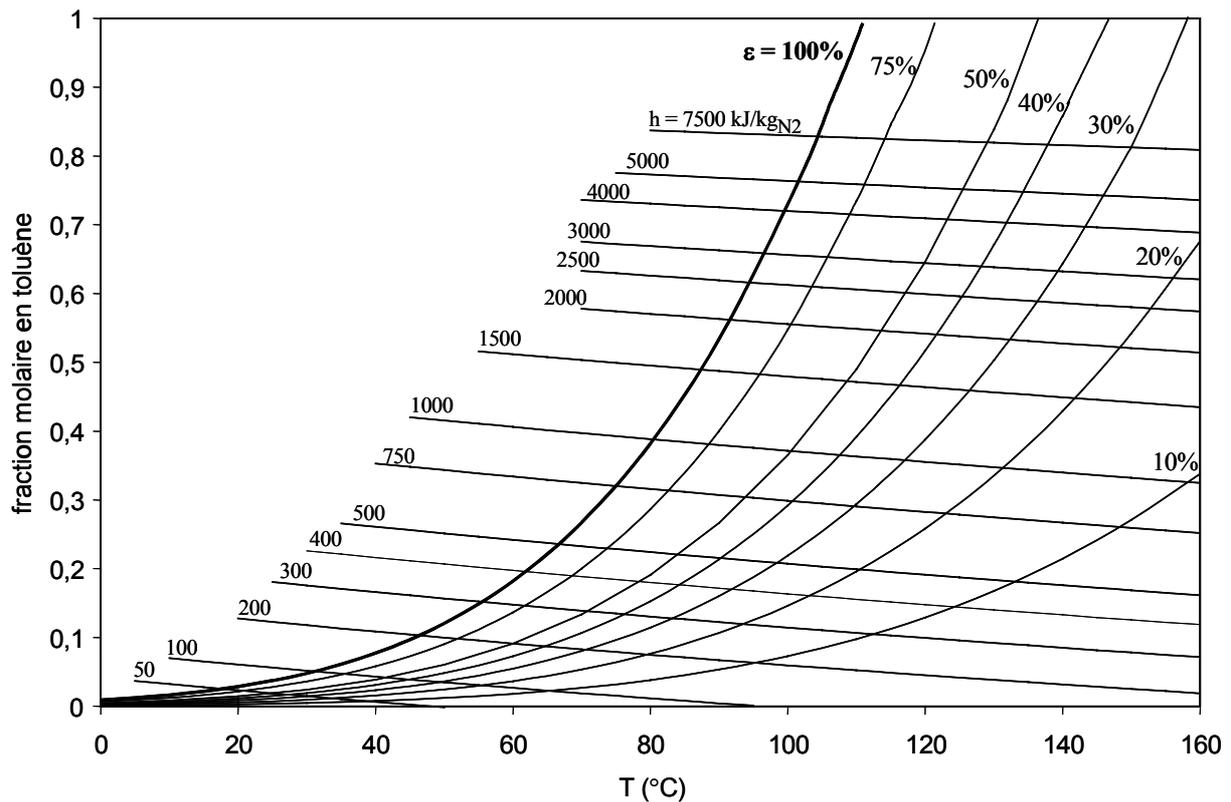


Figure 5.6 : Diagramme psychrométrique molaire du mélange gazeux azote/toluène

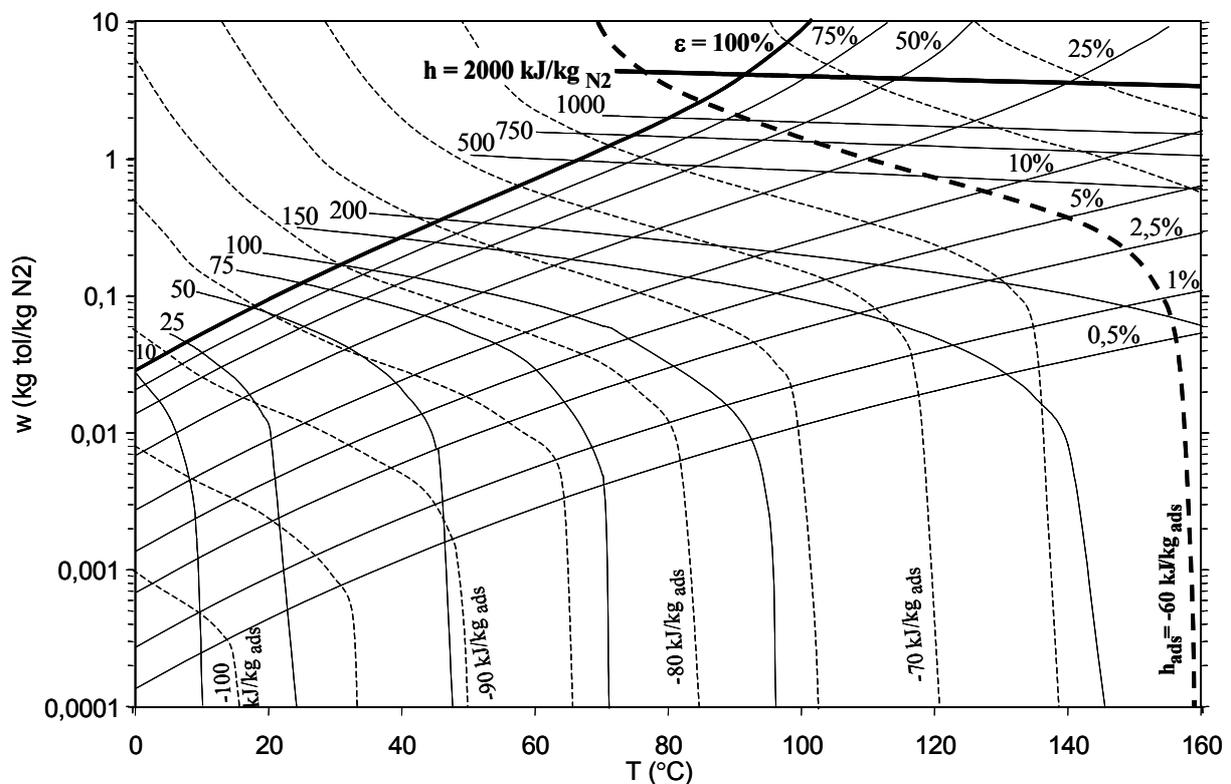
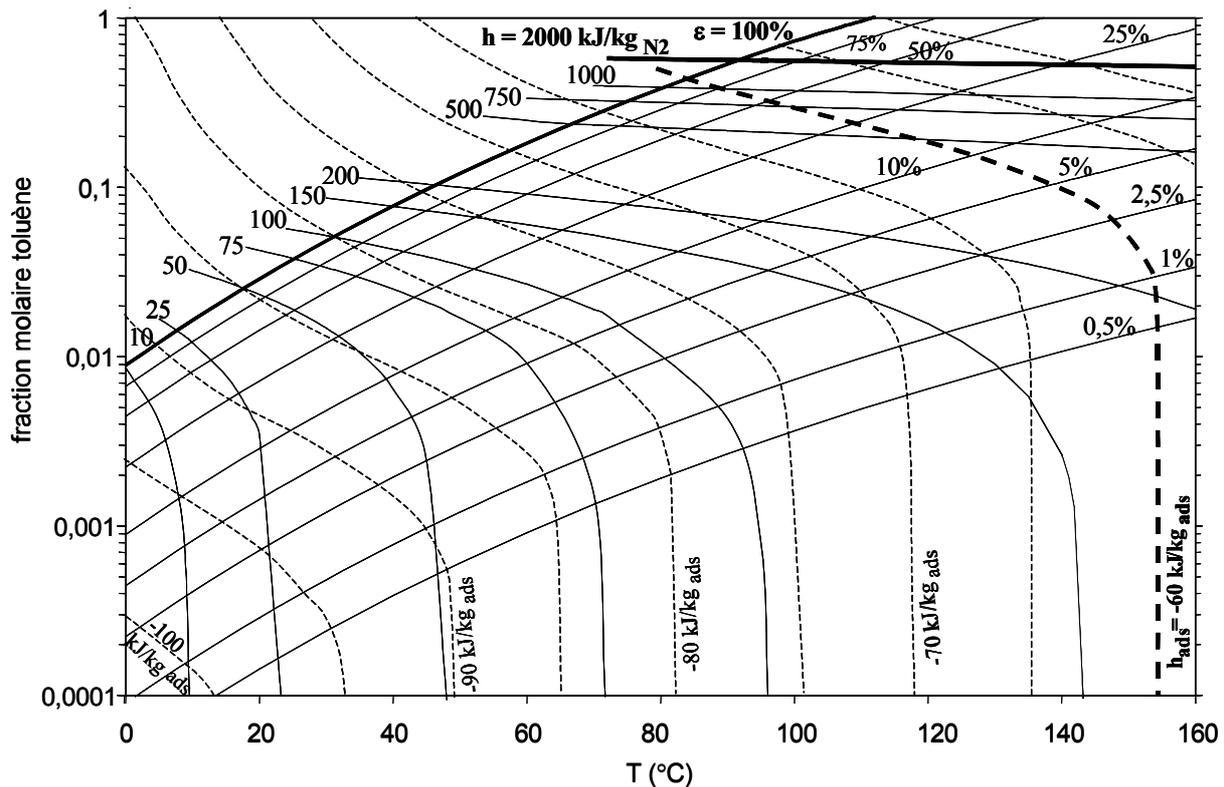


Figure 5.7 : Diagramme psychrométrique massique semi-logarithmique du mélange gazeux azote/toluène (en pointillés : isenthalpes de la phase adsorbée)

Les isenthalpes  $h_{ads} = -60 \text{ kJ/kg}_{ads}$  et  $h = 2000 \text{ kJ/kg}_{N2}$ , ainsi que la ligne d'iso-degré de saturation  $\epsilon = 100\%$  ne sont tracées en trait gras que pour faciliter l'identification de leur famille de courbes



**Figure 5.8** : Diagramme psychrométrique molaire semi-logarithmique du mélange gazeux azote/toluène (en pointillés : isenthalpes de la phase adsorbée)

### 3.2.2. Opérations de traitement de flux d'azote/toluène

Pour décrire les opérations nécessaires au traitement de flux d'azote pollués par du toluène, on procédera par succession d'opérations unitaires détaillées dans ce paragraphe. Chaque opération est représentée graphiquement sur les diagrammes molaire (figure 5.9) et massique (figure 5.10). On développera ainsi un formalisme s'apparentant à celui habituellement utilisé en Génie Climatique pour le traitement de l'air humide (courbe de refroidissement avec déshumidification sur une batterie froide, droite représentative de capture d'eau par une roue dessicante, droites de mélange, etc.). Les coordonnées des points figuratifs de ces opérations sont précisées dans le tableau 5.3. Dans un souci d'accompagnement de la démarche de compréhension du lecteur, ces deux figures de synthèse des opérations unitaires ainsi que le tableau sont groupés à la fin du paragraphe 3.2.2 (juste avant le paragraphe 3.3). Ces informations ne peuvent cependant être exploitées qu'à partir des explications fournies au fil du texte tout au long du paragraphe 3.2.2.

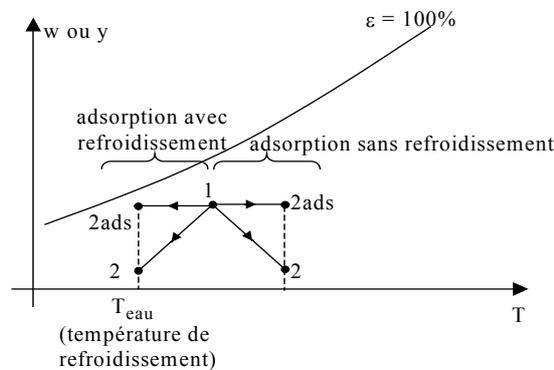
Supposons un flux d'azote à traiter de  $3 \text{ kg}_{\text{N}_2}/\text{h}$  à la température de  $20 \text{ °C}$  avec une fraction molaire en toluène de  $y_{\text{tol}} = 1000 \text{ ppm}$ . Le débit volume total est de  $40 \text{ NL}/\text{min}$ , cette information étant à rapprocher des débits utilisés dans le Chapitre 4 pour la capture d'éthane.

On utilise la colonne d'adsorption décrite dans le Chapitre 4 ( $M_{\text{CA}} = 2 \text{ kg}$  d'adsorbant) et on dispose d'eau de refroidissement à la température de  $12 \text{ °C}$  pouvant circuler dans l'échangeur interne de l'adsorbant. On souhaite produire de l'azote purifié présentant une fraction massique en toluène de  $100 \text{ ppm}$  (VME pour le toluène, autrement dit la concentration moyenne maximale admissible représentant la teneur pondérée pour  $8 \text{ h}/\text{j}$  et  $40 \text{ h}/\text{semaine}$  de travail).

Pour la désorption, on dispose de vapeur d'eau à 140 °C pouvant circuler dans l'échangeur interne. On souhaite par ailleurs suffisamment concentrer le désorbat afin de le récupérer relativement aisément à l'aide d'une batterie froide alimentée par l'eau du réseau ( $T = 12\text{ °C}$ ) si bien que l'on se fixe comme objectif d'atteindre une fraction molaire de 16% après régénération (enrichissement de 160).

### Adsorption

L'opération d'adsorption permet de séparer l'alimentation (point 1) en deux phases, à savoir les fluides stockés dans l'adsorbeur en fin d'opération (point 2ads) et l'effluent produit (point 2). La phase adsorbée est en équilibre avec le gaz interstitiel ( $y_{2ads} = y_1$ ) à la température de fin d'adsorption. En absence de refroidissement de l'adsorbeur, celle-ci est généralement supérieure à la température de l'alimentation en raison du dégagement de la chaleur d'adsorption. Dans notre cas, elle est inférieure à la température d'alimentation grâce au refroidissement par l'échangeur interne (figure 5.11)



**Figure 5.11** : Représentation graphique de l'opération unitaire d'adsorption avec ou sans refroidissement

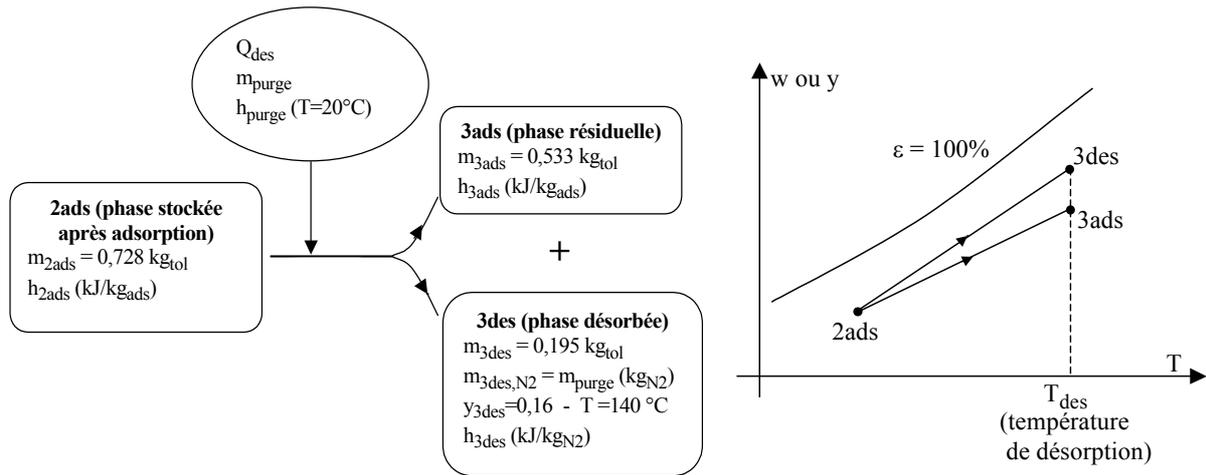
Les points 1 et 2 peuvent facilement être placés sur le diagramme molaire (figure 5.9) à l'aide de leurs coordonnées connues (température et fraction molaire) et reportés sur le diagramme massique (figure 5.10) en ayant préalablement relevé une coordonnée facile à utiliser (degré de saturation par exemple). L'ensemble de ces coordonnées, issues des données du problème ou lues sur les diagrammes, sont précisées dans le Tableau 5.3.

La phase adsorbée (2ads) est en équilibre avec le gaz interstitiel (1000 ppm) à la température d'adsorption (12 °C) ce qui, compte tenu de l'isotherme d'adsorption ( $0,364\text{ kg}_{tol}/\text{kg}_{ads}$  d'après l'équation 5.8) et de la masse d'adsorbant  $M_{CA} = 2\text{ kg}$ , fixe la capacité de stockage de la colonne ( $m_{stock} = 728\text{ g}$ ). Par lecture graphique, on déduit par ailleurs l'enthalpie de la phase adsorbée ( $-95\text{ kJ}/\text{kg}_{ads}$ ).

La capacité de traitement de la colonne est évaluée à partir de la capacité de stockage et de la variation de teneur massique en toluène :  $m_{stock}/(w_1 - w_2) = 245,9\text{ kg}_{N_2}$ . En raison du débit d'azote retenu, la phase d'adsorption peut ainsi théoriquement durer environ 82 h si la colonne est initialement exempte de toluène.

### Régénération

L'opération de régénération (figure 5.12) consiste à fournir de la chaleur à l'adsorbeur et une certaine quantité de gaz de purge pour obtenir deux phases distinctes : la phase désorbée (3des) et les gaz résiduels restant stockés (3ads).



**Figure 5.12** : Représentation schématique de l'opération de régénération

D'après les choix posés précédemment, la fraction molaire de la phase désorbée est de 0,16 et la température est de 140 °C, si bien que le point 3des peut être identifié, avec toutes ses coordonnées. Par contre, il convient de décider de la quantité de toluène cyclée. Pour des conditions de fonctionnement relativement comparables, Clause (2003) avait retenu une masse cyclée de  $m_{3des} = 195$  g, montrant qu'augmenter excessivement cette masse conduit à une augmentation importante de la consommation énergétique tandis que la réduire se traduit par une trop faible productivité. Ce choix est cependant un critère essentiel pour le dimensionnement des cycles et devrait systématiquement faire l'objet d'une analyse de sensibilité. La masse d'azote pour la phase 3des est alors de  $m_{3des,N2} = m_{3des}/w_{3des} = 0,310$  kg<sub>N2</sub>, ce qui constitue également la masse de gaz de purge si l'on néglige la masse d'azote interstitiel dans la phase 2ads.

Le point 3ads correspond alors à une masse de toluène stockée de 533 g, soit une capacité d'adsorption de 0,266 kg<sub>tol</sub>/kg<sub>ads</sub> à une température de 140 °C. L'isotherme d'adsorption nous indique que la phase adsorbée est alors en équilibre avec une phase interstitielle présentant une fraction molaire de toluène de 0,05, ce qui permet de faire figurer graphiquement le point 3ads et d'en déduire l'enthalpie de la phase adsorbée (-62,5 kJ/kg<sub>ads</sub>).

Le bilan thermique de cette opération s'écrit:

$$Q_{des} = M_{CA} (h_{3ads} - h_{2ads}) + m_{purge} (h_{3des} - h_{purge}) \quad (5.10)$$

Rappelons en effet que les enthalpies des phases adsorbées sont rapportées à l'unité de masse d'adsorbant tandis que celles du gaz de purge ou de la phase désorbée sont relatives à une masse unitaire d'azote.

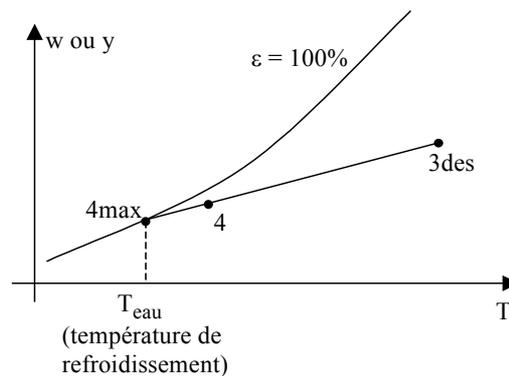
Numériquement, on trouve  $Q_{des} = 208$  kJ. A cette énergie s'ajoute celle nécessaire à chauffer l'adsorbant ( $Q_{CA} = M_{CA} \cdot c_p \cdot (T_{3ads} - T_{2ads}) = 156,8$  kJ), et pour chauffer les parties métalliques ( $Q_{m\acute{e}tal} = 352$  kJ à partir d'une masse de métal de 9 kg pour l'échangeur, les ailettes et l'enveloppe extérieure). La consommation spécifique s'élève donc à :

$$Q_{spec} = (Q_{m\acute{e}tal} + Q_{des} + Q_{CA})/m_{3des} = 3,67 \text{ MJ/kg}_{tol} \quad (5.11)$$

ce qui est très proche de la valeur obtenue par Clause (2003) pour des conditions de cycle pratiquement identiques, à partir du modèle numérique rappelé au Chapitre 4.

### Récupération par condensation

L'opération de récupération par condensation (figure 5.13) consiste à faire circuler la phase désorbée (point 3des) sur une batterie à ailettes dont la température moyenne de surface est proche de celle de l'eau de refroidissement et inférieure à la température de rosée de la phase désorbée, ce qui garantit la condensation d'une fraction du toluène tandis que la fraction complémentaire reste sous forme vapeur. On supposera que la phase désorbée se refroidit en tendant vers le point figuratif de la batterie (4max) dont la température est proche de celle de l'eau de refroidissement et dont le degré de saturation est de 100%. En effet, pour une surface d'échange infinie, le pincement en sortie d'échangeur serait nul et le mélange azote/toluène devrait atteindre cette température limite, tout en étant en équilibre avec la phase liquide condensé.



**Figure 5.13** : Evolution caractéristique du refroidissement avec déshumidification dans le diagramme psychrométrique

Comme pour la déshumidification d'air humide sur une batterie froide, on admettra que le point réel de sortie de la batterie est situé sur la droite reliant le point 3des et 4max. En réalité, cette évolution ne devrait pas être représentée par une droite mais par une courbe concave ou convexe selon la géométrie de la batterie. Cependant, pour l'air humide, le tracé d'une droite reste l'usage. Dans le cas de la condensation du toluène, on peut de plus admettre que les efficacités des batteries sont particulièrement élevées et peuvent atteindre 98% à 99% (Le Cloirec, 1998) si bien que le point réel est raisonnablement proche du point limite et la prise en compte de la courbure de cette évolution ne présente que peu d'intérêt. L'efficacité de cette opération sera définie comme le rapport entre la variation de teneur massique réelle sur la variation maximale (ou le rapport des variations d'enthalpie) :

$$E = \frac{w_{3des} - w_4}{w_{3des} - w_{4max}} = \frac{h_{3des} - h_4}{h_{3des} - h_{4max}} \quad (5.12)$$

Dans notre application, la température de surface de la batterie (assimilée à celle de l'eau de refroidissement de 12 °C) est notablement inférieure à la température de rosée de la phase désorbée (57 °C environ). En admettant une efficacité de 98%, on obtient le point figuratif de la sortie de la batterie ( $w_4 = 72,9 \text{ g}_{\text{tol}}/\text{kg}_{\text{N}_2}$  et  $h_4 = 44,6 \text{ kJ}/\text{kg}_{\text{N}_2}$ ). La quantité de toluène condensée s'élève à  $\Delta w = w_{3des} - w_4 = 0,557 \text{ kg}_{\text{tol}}/\text{kg}_{\text{N}_2}$ . Pour la quantité d'azote du désorbit, on obtient donc  $m_{3des, \text{N}_2} \cdot \Delta w = 173 \text{ g}_{\text{tol}}$  sous forme liquide et le complément à  $m_{3des}$  sous

forme de vapeur soit 22 g<sub>tol</sub>. L'énergie frigorifique peut aussi être évaluée et on obtient  $\Delta h = h_{3des} - h_4 = 435 \text{ kJ/kg}_{N_2}$ , soit pour la quantité d'azote à traiter  $Q_f = m_{3des, N_2} \cdot \Delta h = 135 \text{ kJ}$ .

### Bilan énergétique global

Pour achever le cycle de récupération, l'adsorbent doit être pré-refroidi en vue de l'adsorption suivante. Du point de vue de l'analyse énergétique, cette opération peut être traitée simultanément avec l'adsorption. Un bilan énergétique comparable à celui présenté pour la régénération peut être réalisé à partir des coordonnées des points 3ads (colonne après adsorption), 1 (alimentation), 2 (produit) et 2ads (colonne après adsorption). Il en ressort une consommation d'énergie frigorifique de 540 kJ, à laquelle on ajoutera les énergies de refroidissement du charbon et du métal ( $Q_{CA}$  et  $Q_{\text{métal}}$ ) dont les valeurs sont identiques (au signe près) à celles de l'opération de chauffage.

Le bilan énergétique des opérations décrites auparavant est établi dans le tableau 5.2. On constate que dans la configuration étudiée, la consommation d'énergie frigorifique est nettement supérieure à la consommation calorifique, ce qui interdit la mise en œuvre d'une unique PAC comme proposé dans le paragraphe 3.1. Ceci indique que le choix des températures de cycle n'est sans doute pas le plus judicieux et qu'une autre combinaison est à rechercher.

**Tableau 5.2** : Bilan énergétique de la chaîne de récupération de toluène

	Energie calorifique en kJ (vapeur d'eau à 140°C)	Energie frigorifique en kJ (eau à 12°C)
Adsorption	---	1050
Condensation	---	135
Désorption	717	---
<b>Total</b>	<b>717</b>	<b>1185</b>

**Tableau 5.3** : Points caractéristiques de la chaîne de récupération de toluène

Point	T °C	w g <sub>tol</sub> /kg <sub>N<sub>2</sub></sub>	y mol/mol	ε %	h kJ/kg <sub>N<sub>2</sub></sub> ou * kJ/kg <sub>ads</sub>	q kg <sub>tol</sub> /kg <sub>ads</sub>	masse toluène g <sub>tol</sub>	masse azote kg <sub>N<sub>2</sub></sub>
1	20	3,29	0,001 (1000 ppm)	4	24	---	---	---
2ads	12	---	0,001 (interstitiel)	---	-95*	0,364	728	négl.
2	12	0,329	0,0001 (100 ppm)	0,75	12	---	---	---
3des	140	630	0,16	7,5	480	---	195	0,310
3ads	140	---	0,05 (interstitiel)	---	-62,5*	0,266	533	négl.
4max	12	61,5	0,0184	100	35,7	---	---	---
4	16,1	72,9	0,0217	93,6	44,6	---	173 (liq) + 22 (vap)	0,310

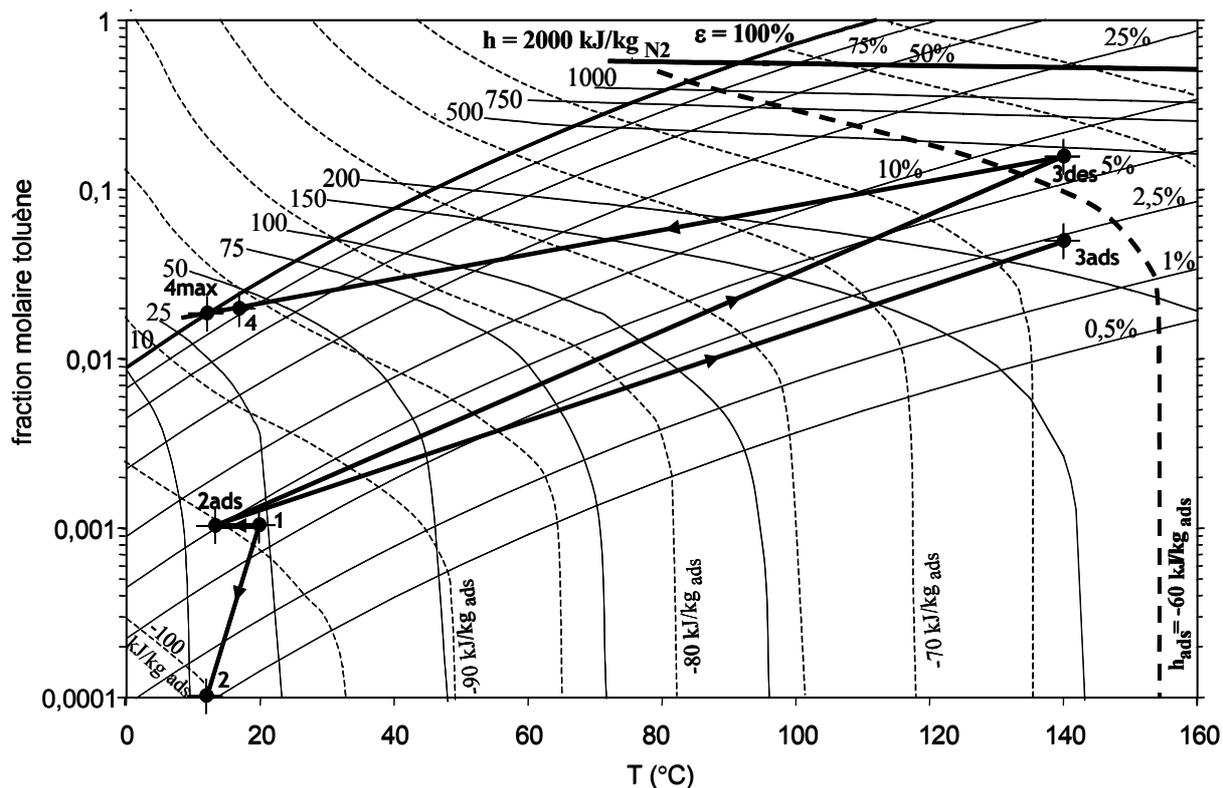


Figure 5.9 : Chaîne de traitement d'un mélange azote-toluène dans le diagramme molaire

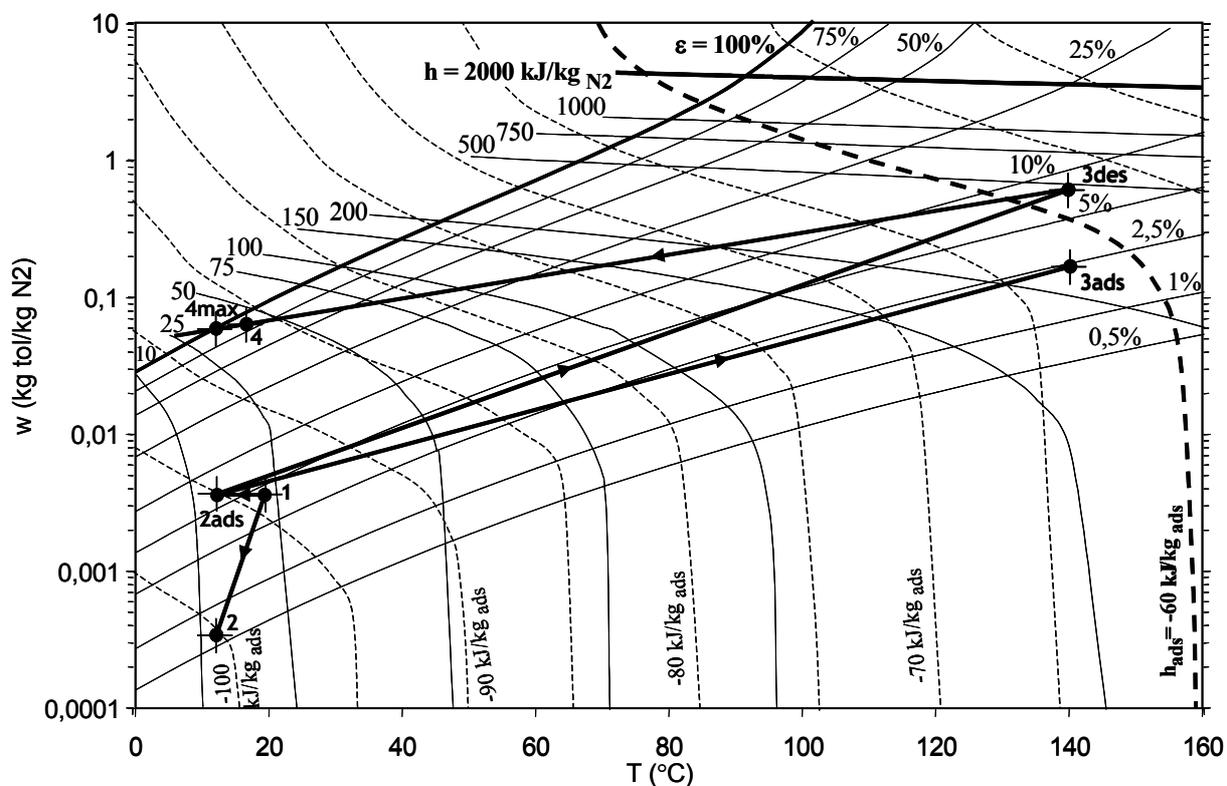


Figure 5.10 : Chaîne de traitement d'un mélange azote-toluène dans le diagramme massique

### **3.3. Travail à effectuer**

Comme évoqué au début du paragraphe 3.2, les diagrammes développés précédemment seront les outils permettant une évaluation rapide des différents assemblages combinant adsorbants et thermo-frigopompes. En particulier, on s'attachera à réaliser des bilans énergétiques globaux en fonction du réglage de la PAC. Les principaux paramètres d'influence seront les températures d'évaporation et de condensation, qui auront un impact majeur sur les performances de la PAC (COP, énergies calorifique et frigorifique disponibles, rendement de Carnot, ...) mais aussi sur les performances en terme de productivité, pureté etc. (cf. Chapitre 4, figure 4.12). Les solutions retenues à l'aide de ce premier outil de tri mériteront alors une analyse plus fine, expérimentale ou numérique. On peut en particulier envisager numériquement une analyse systématique de l'impact des paramètres de cycle (températures, mais aussi débits) afin de proposer une méthodologie bien-fondée pour déterminer les conditions optimales de fonctionnement pour un objectif particulier.

Ces travaux seront très probablement, à plus longue échéance, l'occasion d'une ouverture vers des sujets situés "en amont" du procédé. C'est en particulier sans doute le cas de l'étude de la récupération par condensation : il est en effet communément admis que la condensation d'un corps sur une batterie froide en présence d'autres gaz incondensables reste un sujet appelant encore des travaux de recherche : les corrélations usuelles sont en effet très dispersées dans leurs gammes d'application tandis que les modèles actuellement utilisés ne sont que peu satisfaisants car trop complexes ou au contraire beaucoup trop simplistes. On doit de plus reconnaître une absence de théorie fiable et basée sur la physique des phénomènes mis en jeu. De même, l'apparition de givre sur la batterie ou bien de brouillard ou de neige au sein de la vapeur sont des phénomènes imparfaitement contrôlés et qui pourraient constituer le cœur d'activités de recherche à plus long terme.

## **4. Conclusion**

Ce dernier chapitre a permis de suggérer divers axes de recherche potentiels faisant suite aux travaux présentés dans les premiers chapitres. Des perspectives immédiates à chaque action de recherche ont été évoquées de manière relativement brève. Nous nous sommes ensuite surtout attachés à présenter une perspective particulière nécessitant des compétences en Génie Énergétique et en Génie des Procédés : la capture et la récupération de COV par des systèmes combinés mettant en oeuvre à la fois l'adsorption et la condensation. Un mode d'analyse original pour de tels procédés a été développé : il est basé sur l'utilisation de diagrammes de type psychrométrique pour le mélange azote-toluène permettant la représentation graphique des chaînes de capture et de récupération des polluants. La mise en oeuvre de ce mode d'analyse, la réalisation des configurations les plus prometteuses et la validation de l'ensemble de ces résultats nécessiteront plusieurs années. Un tel travail peut enfin aboutir à plus long terme à des actions de recherche à vocation moins appliquée comme l'étude du comportement des batteries froides en régime humide ou en présence de givrage.

## **Conclusion générale**



Ce document peut être abordé au moyen de deux grilles de lecture distinctes qui, à mon sens, méritent d'être commentées en guise de conclusion dans le cadre d'une Habilitation à Diriger des Recherches.

Tout d'abord, cette synthèse de travaux a permis de dégager dans plusieurs domaines scientifiques quelques résultats originaux, dont je rappellerai les grandes lignes ici :

- En ébullition, le phénomène de coalescence de bulles a un impact certain mais mal déterminé sur le transfert de chaleur. La coalescence n'est pas souhaitable pour augmenter le coefficient d'échange, et c'est au contraire lorsque les zones d'influence des bulles sont tangentes que le coefficient d'échange semble le plus élevé.
- En ébullition en vase sur une paroi verticale, aux flux faibles ou modérés, les bulles se détachent principalement selon la normale à la paroi pour se regrouper -et éventuellement coalescer- dans une colonne riche en vapeur située à quelques millimètres de la paroi. Aux forts flux, les bulles restent majoritairement près de la paroi, coalesçant alors qu'elles sont encore attachées puis ayant un mouvement ascendant le long de celle-ci.
- Ne pas prendre en compte la présence de l'huile de lubrification dans les circuits de réfrigération lors du dimensionnement tend à surestimer la puissance frigorifique disponible. Le choix d'une huile doit préférentiellement se porter sur le couple présentant la plus faible solubilité, à condition que cette huile reste miscible avec le fluide. Un modèle de calcul des propriétés des mélanges huile-frigorigène a été développé et utilisé pour réaliser un diagramme de Mollier modifié afin de faciliter cette prise en compte.
- Les fluides frigorigènes zéotropes subissent une variation de composition par rapport à leur composition nominale lors du fonctionnement d'installations frigorifiques. Un modèle de machine frigorifique idéalisée a été mis au point de sorte à analyser les variations locales de la composition du fluide en circulation. En particulier, ce modèle a permis d'explicitier la différence entre composition circulante et composition locale.
- Pour les compresseurs de machines frigorifiques à ammoniac, il existe un débit d'eau de refroidissement des culasses optimum permettant de minimiser la consommation d'énergie mécanique globale du compresseur (puissance mécanique de compression de l'ammoniac à laquelle s'ajoute la puissance nécessaire à la circulation d'eau) ou permettant de minimiser la production d'entropie totale de l'installation.
- Pour améliorer le fonctionnement des cycles TSA, un nouveau procédé avec chauffage et refroidissement indirects utilisant un adsorbant muni d'un échangeur interne a été développé. Ses performances en terme de productivité, pureté et surtout enrichissement sont globalement plus élevées que celles des procédés conventionnels. Ceci est principalement dû à la possibilité de chauffer (ou de refroidir) la colonne simultanément sur toute sa longueur, c'est-à-dire sans propagation d'un front thermique généré par la circulation d'un gaz chaud (ou en limitant l'amplitude des ondes thermiques grâce au refroidissement). Il a été montré qu'en optimisant l'assemblage de tels adsorbants en parallèle, la consommation spécifique pourrait probablement être réduite avec des installations de taille industrielle, pour obtenir des consommations proches de celles des procédés TSA conventionnels.

Mais au-delà des apports scientifiques précédents, un tel document reflète l'évolution professionnelle d'un jeune chercheur. Initialement impliqué dans le transfert de chaleur par ébullition confinée pendant ma thèse, mes thèmes de recherche se sont progressivement élargis au transfert de chaleur par ébullition (en l'absence de confinement), puis à l'une de ses applications à savoir la production de froid. J'ai parallèlement débuté des travaux sur la capture de gaz par adsorption modulée en température, ce qui constituait une ouverture thématique plus radicale que les élargissements précédents. Néanmoins, les perspectives de recherche proposées dans le dernier chapitre (analyse énergétique de procédés couplés, diagrammes psychrométriques de mélanges de gaz en présence d'un adsorbant, ...) n'ont pu être rédigées qu'en apprenant, progressivement, à intégrer les méthodes de ces deux communautés scientifiques très voisines que sont le Génie Énergétique et le Génie des Procédés. Si leur frontière n'est pas toujours clairement établie, il est certain que toutes deux ont un rôle primordial à jouer dans la protection et l'amélioration de notre environnement.

## Liste des Références Bibliographiques

- Afify M.A.M. (1988)** Transfert de chaleur en ébullition stagnante du fréon 113. *Thèse de Doctorat, ENSTA, Palaiseau*, 132 p.
- Bankoff S.G. (1957)** Ebullition from solid surfaces in the absence of a pre-existing gaseous phase. *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, Vol. 79, p. 735-740
- Bassi R., Bansal P.K. (2003)** In-tube condensation of mixtures of R134a and ester oil: empirical correlations. *Int. J. Refrig.*, Vol. 26, N° 4, p. 402-409
- Baustian J.J., Pate M.B., Bergles A.E. (1986)** Properties of oil-refrigerant mixtures with application to oil concentration measurement - part I : thermophysical and transport properties. *ASHRAE Trans.*, Vol. 92, p. 55-73
- Bibeau E.L., Salcudean M. (1994)** A study of bubble ebullition in forced-convective subcooled nucleate boiling at low pressure. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 37, N°15, p. 2245-2259
- Bonjour J., Lallemand M. (1995)** Influence de la pression et du confinement sur les transferts thermiques au cours de l'ébullition naturelle convective. *Int. J. Therm. Sci.*, Vol 34, N° 407, p. 667-677
- Bonjour J., Zaghdoudi M.C., Lallemand M. (1996)** Prediction of heat transfer coefficient during nucleate pool boiling in a vertical confined space. *Eurotherm Seminar on Pool Boiling N° 48, Paderborn (Allemagne)*, p. 201-208
- Bonjour J., Lallemand M. (1997a)** Effect of confinement and pressure on critical heat flux during natural convective boiling in vertical channels. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, Vol. 24, N° 2, p. 191-200
- Bonjour J., Lallemand M. (1997b)** Prédiction du coefficient d'échange thermique en ébullition naturelle convective dans un canal vertical étroit. *Congrès de la Société Française de Thermique SFT 97, Toulouse, Mai 1997*, p. 637-642
- Bonjour J., Boulanger F., Gentile D., Lallemand M. (1997)** Etude phénoménologique de l'ébullition en espace confiné à partir d'un site de nucléation isolé. *Int. J. Therm. Sci.*, Vol 36, N° 7, p. 562-572
- Bonjour J., Lallemand M. (1998)** Flow patterns during boiling in a narrow space between two vertical surfaces. *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 24, p. 947-960
- Bonjour J., Bonneville D., Gentile D., Lallemand M. (1998)** Experimental designs for investigating heat transfer during pool or confined boiling. *Eurotherm Seminar N° 62 : Heat Transfer in condensation and evaporation, Grenoble*, p. 98-106
- Bonjour J., Clause M., Lallemand M. (2000a)** Experimental study of the coalescence phenomenon during nucleate pool boiling. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, Vol. 20, N°3-4, p. 180-187
- Bonjour J., Mativet A., Chalfen J.B., Meunier F. (2000b)** Identification du coefficient de transfert de chaleur par convection à travers un milieu poreux. *3ème JTET, Mahdia (Tunisie)*, Nov. 2000, 5 p.
- Bonjour J., Lallemand M. (2001)** Two-phase flow structure near a heated vertical wall during nucleate pool boiling. *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 27, N° 10, p. 1789-1802
- Bonjour J., Ginet N., Lallemand M. (2001)** Two-phase structure measurements for bubbles departing from a heated surface by means of one- and two-probe hot-wire anemometry. *5th World*

*Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Thessalonique (Grèce), 24-28 Septembre 2001, Vol. 1, p. 343-348*

**Bonjour J., Chalfen J.B., Meunier F. (2002)** Temperature Swing Adsorption process with indirect cooling and heating. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, N° 23, p. 5802-5811

**Bonjour J., Clause M., Meunier F. (2003a)** Second-law analysis and modeling of an ammonia refrigeration unit using a water-cooled compressor. *21st International Congress of Refrigeration (ICR2003), IIF/IIR, Washington, 22-27 August 2003, Article 139 (CD-ROM)*

**Bonjour J., Clause M., Meunier F. (2003b)** Etude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 1 : analyse paramétrique des performances. *Congrès SFGP2003, St Nazaire, Septembre 2003, 8 p.*

**Bonjour J., Rocha L.A.O., Bejan A., Meunier F. (2004)** Dendritic fins optimization for a coaxial two-stream heat exchanger. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 47, N° 1, p. 111-124

**Bonjour J., Bejan A. (2004)** Optimal distribution of heat transfer cooling during gas compression. En cours d'expertise par *Energy*

**Bonnissel M., Luo L., Tondeur D. (1998)** Fast thermal swing adsorption using thermoelectric devices and new adsorbent. *Proc. 6<sup>th</sup> Conf. Fundamentals of Adsorption (FOA6)*, F. Meunier Editor (Elsevier), p. 1065-1070

**Boulanger F., Gentile D., Bonjour J., Lallemand M. (1997)** Heat transfer in a confined space and nucleation on a single site. *Int. Symp. on the Phys. of Heat Transfer in Boiling and Condensation, Moscou*, p. 381-386

**Bourdin V., Gray P.G., Grenier Ph., Terrier M.F. (1998)** An apparatus for adsorption dynamics studies using infrared measurement of the adsorbent temperature. *Rev. Sci. Inst.*, Vol. 69, N° 5, p. 2130-2136

**Buyevich Y.A., Webbon B.W. (1996)** Dynamics of vapor bubbles in nucleate boiling. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 39, N° 12, p. 2409-2426

**Buyevich Y.A., Webbon B.W. (1997)** The isolated bubble regime in pool nucleate boiling. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 40, N° 2, p. 365-377

**Carvalho R.D.M. (1992)** The pool nucleate boiling and critical heat flux of vertically oriented, small heater boiling on one side. *PhD Thesis, RPI, Troy (NY)*, 437 p.

**Cavestri R.C. (1995)** Measurement of viscosity, density, and gaz solubility of refrigerant blends in selected synthetic lubricants. *The Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute, Project Number 655-51400*

**Chen T., Chung J.N. (2002)** Coalescence of bubbles in nucleate boiling on microheaters. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 45, N° 11, p. 2329-2341

**Chen J., Kruse H. (1995)** Calculating circulation concentration of zeotropic refrigerant mixtures. *HVAC&R Research*, Vol. 1, N° 3, p. 219-231

**Clark H.B., Streng P.S., Westwater J.W. (1959)** Active sites for nucleate boiling. *Chem. Eng. Progress Symp. Series*, Vol. 55, N° 29, p. 103-110

- Clausse M. (2003)** Etude d'un procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects. *Thèse de Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris*, 152 p.
- Clausse M., Bonjour J., Meunier F. (2002)** Removal of pollutant mixtures from air streams with an indirect heating and cooling temperature swing adsorption process. *Air Pollution 2002 Conference, Segovia (Espagne)*, 8 p.
- Clausse M., Bonjour J., Meunier F. (2003a)** Etude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 2 : analyse du comportement local de l'adsorbent. *Congrès SFGP2003, St Nazaire*, Septembre 2003, 8 p.
- Clausse M., Bonjour J., Meunier F. (2003b)** Influence of the presence of CO<sub>2</sub> in the feed of an indirect heating TSA process for VOC removal. *Adsorption*, Vol. 9, N° 1, p. 77-85
- Colasson S., Tiffon S., Mercier P., Bontemps A. (2003)** Simulation of a corrugated plates evaporator of a refrigeration system: choice of the fluid and charge effects. *Eurotherm Seminar N° 72: Thermodynamics heat and mass transfer of refrigeration machines and heat pumps, Valence (Espagne)*, Avril 2003, p. 99-104
- Cole R. (1974)** Advances in heat transfer - Boiling nucleation. *Academic Press: New-York*, p. 85-163
- Cole R., Rohsenow W.M. (1969)** Correlation of bubble departure diameters for boiling of saturated liquids. *Chem. Eng. Progress Symp. Series - Heat Transfer*, Vol. 65, N° 92, p. 211-213
- Collier G. (1972)** Convective boiling and condensation. *McGraw Hill: London*, 435 p.
- Conde M.R. (1996)** Estimation of thermophysical properties of lubricating oils and their solutions with refrigerants: an appraisal of existing methods. *Appl. Therm. Eng.*, Vol. 16, p. 51-61
- Cooper M.G. (1969)** The microlayer and bubble growth in nucleate pool boiling. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 12, N° 8, p. 895-913
- Do D.D. (1998)** Adsorption analysis: equilibria and kinetics. *Imperial College Press: London*, 891 p.
- Dobson M.K., Chato J.C. (1998)** Condensation in smooth horizontal tubes. *J. Heat Transfer*, Vol. 120, p. 193-213
- Douss N., Meunier F. (1989)** Experimental study of cascading adsorption cycles. *Chemical Engineering Science*, Vol. 44, N° 2, p. 225-235
- Duminil M. (2003)** L'huile et les systèmes frigorifiques à compression. *Rev. Gén. Froid*, N° 1034, fiche XXX
- Forster H.K., Zuber N. (1954)** Growth of vapor bubbles in a superheated liquid. *J. Appl. Physics*, Vol. 25, N° 4, p. 474-478
- Fujita Y., Ohta H., Uchida S., Nishikawa K. (1988)** Nucleate boiling heat transfer and critical heat flux in narrow space between rectangular surfaces. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 31, N° 2, p. 229-239
- Gaertner R.F. (1965)** Photographic study of nucleate pool boiling on a horizontal surface. *J. Heat Transfer*, February 1965, p. 17-29
- Galaup J.P. (1975)** Contribution à l'étude des méthodes de mesure en écoulement diphasique. Applications à l'analyse statistique des écoulements à bulles. *Thèse Doct.-Ing., Université de*

Grenoble, Tome 1, 158 p.

**Gay L. (1999)** Modélisation d'une machine frigorifique fonctionnant au R407C en régime transitoire. *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 162 p.

**Ghassempouri J. (1999)** Etude du comportement de mélanges zéotropes dans les installations frigorifiques. *Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne*, 107 p.

**Giniès P. (2003)** Huiles et compresseurs. *Rev. Gén. Froid*, n° 1034, p. 35-38

**Goetz V. (2001)** Production et stockage d'énergie par sorption solide/gaz. *Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Perpignan*, 120 p.

**Goldstein R.J., Eckert E.R.G., Ibele W.E. (2002)** Heat transfer – a review of 2000 literature. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 45, N° 14, p. 2853-2957

**Grenier Ph. (2001)** Communication personnelle. *LIMSI-CNRS (Orsay)*

**Grenier Ph., Guillemot J.J., Meunier F., Pons M. (1988)** Solar powered solid adsorption cold store. *J. Solar Energy Eng.*, Vol. 110, N°3, p. 192-197

**Grodent M., Lebrun J., Winandy E. (1999)** Simplified modelling of an open-type reciprocating compressor using refrigerants R22 and R410A. 2nd Part: model. *20th International Congress of Refrigeration, Sydney, IIF/IIR*, Septembre 1999, article 800

**Gungor K.E., Winterton R. H. S. (1987)** Simplified general correlation for saturated flow boiling and comparisons of correlations with data. *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 65, p. 148-156

**Gupta V.K., Verma N. (2002)** Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption. *Chemical Engineering Science*, Vol. 57, p. 2676-2696

**Haberman W.L., Morton R.K. (1953)** An experimental investigation of the drag and shape of air bubbles rising in various liquids. *Navy Department, The David W. Taylor Model Basin, Report 702, NS 715-107*, 47 p.

**Haberschill P., Gay L., Aubouin P., Lallemand M. (2002)** Performance prediction of a refrigerating machine using R-407C: the effect of the circulating composition on system performance. *Int. J. Energy Res.*, Vol. 26, p. 1295-1311

**Han C.Y., Griffith P. (1965)** The mechanism of heat transfer in nucleate pool boiling - Part 1 : Bubble initiation, growth and departure. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 8, N° 6, p. 887-904

**Hannay C., Lebrun J., Negoiu D., Winandy E. (1999)** Simplified modelling of an open-type reciprocating compressor using refrigerants R22 and R410A. 1st Part: Experimental analysis. *20th International Congress of Refrigeration, Sydney, IIF/IIR*, Septembre 1999, Article 657

**Hansen S. (1999)** Use of ammonia in small refrigeration systems. *20th International Congress of Refrigeration, Sydney, IIF/IIR*, Septembre 1999, Article 526

**Hughes D.W., McMullan J.T., Mawhinney K.A., Morgan R. (1984)** Influence of oil on evaporator heat transfer (results for R 12 and Shell Clavus 68). *Int. J. Refrig.*, Vol. 7, N° 3, p. 150-158

**Hughmark G.A. (1962)** Holdup in gaz-liquid flow. *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 58, N°4, p. 62-65

- Jomard T. (1991)** Etude du refroidissement de composants électroniques de puissance par ébullition de substituts du R113. *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 290 p.
- Kandlikar S.G. (2002)** Fundamental issues related to flow boiling in minichannels and microchannels. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, Vol. 26, p. 389-407
- Kang M.G., Han Y.H. (2002)** Effects of annular crevices on pool boiling heat transfer. *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 213, p. 259-271
- Katto Y., Yokoya S. (1966)** Experimental study of nucleate pool boiling in case of making interference-plate approach to the heating surface. *3rd International Heat Transfer Conference, Chicago*, Vol. 33, p. 219-227
- Kedzierski M.A., Kaul M.P. (1993)** Horizontal nucleate flow boiling heat transfer coefficient measurement and visual observations for R12, R134a and R134a/ester lubricant mixtures. *International Symposium on Transport Phenomena in Thermal Engineering, Seoul (Corée)*, p. 111-116
- Kim Y.H., Suh K.Y. (2003)** One-dimensional critical heat flux concerning surface orientation and gap size effects. *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 226, N° 3, p. 277-292
- Klausner J.F., Zeng L.Z. (1993)** Bubble departure in pool and flow boiling systems: a review and latest developments. *ASME/JSME Nucl. Eng. Conf.*, Vol. 1, 6 p.
- Ko D., Kim M., Moon I., Choi D. (2001)** Novel thermal swing adsorption process with a cooling jacket for benzene-toluene-p-xylene purification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 40, p. 4973-4982
- Kumar R., Dissinger G.R. (1986)** Nonequilibrium, nonisothermal desorption of single adsorbate by purge. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 25, p. 456-464
- Lallemand M., Bonjour J., Gentile D., Boulanger F. (1998)** The physical mechanisms involved in the boiling of mixtures in narrow spaces. *11th International Heat Transfer Conference, Kyongju (Korea)*, Août 1998, p. 515-519
- Le Cloirec P. (1998)** Les composés organiques volatils dans l'environnement. *Lavoisier Tec&Doc : Paris*, 735 p.
- Lee H.S., Merte H. (1996)** Spherical vapor bubble growth in uniformly superheated liquids. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 39, N° 12, p. 2427-2447
- LeVan M.D., Schweiger T.A.J. (1989)** Steam regeneration of adsorption beds: theory and experiments. *Proc. 3<sup>rd</sup> Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA3), Engineering Foundation: New-York*, p. 487-496
- Lin S., Sefiane K., Christy J.R.E. (2002)** Prospects of confined flow boiling in thermal management of microsystems. *Appl. Therm. Eng.*, Vol. 22, p. 825-837
- Louahlia-Gualous H., Lallemand M. (2003)** Experimental study of void fraction profiles in pool boiling on a vertical surface. *Appl. Therm. Eng.*, Vol. 23, N° 18, p. 2317-2335
- Madejski J. (1966)** Activation of nucleation cavities on a heating surface with temperature gradient in superheated liquid. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 9, N° 4, p. 295-300
- Marsh K.N., Kandil M. (2002)** Review of thermodynamic properties of refrigerants + lubricant oils. *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 199, p. 319-334

**Marvillet C., Chaix T. (2001)** Procédé et dispositif pour capter les vapeurs contenues dans un effluent gazeux. *Brevet Européen N° EP 01 275429*, 36 p.

**Mativet A. (1997)** Étude expérimentale d'un procédé de chauffage et de refroidissement par changement de phase du fluide caloporteur. *Thèse de Doctorat, Université de Paris XI*, 202 p.

**Mativet A., Meunier F., Chalfen J.B., Marvillet C. (1999)** Experimental study of heat transfer during film condensation in transient conditions in a vertical smooth tube. *Exp. Heat Transfer*, Vol. 12, N° 3, p. 247-263

**Mermond Y., Feidt M., Marvillet C. (1999)** Thermodynamic and physical properties of mixtures of refrigerants and oils. *Int. J. Refrig.*, Vol. 22, N° 7, p. 569-579

**Meunier F. (1985)** Second-law analysis of a solid adsorption heat pump operating on reversible cascade system. *Heat Recovery Systems*, Vol. 5, N° 2, p. 133-141

**Meunier F. (2003)** Communication personnelle. *Conservatoire National des Arts et Métiers*.

**Mikic B.B., Rohsenow W.M. (1969)** A new correlation of pool boiling data including the effect of heating surface characteristics. *J. Heat Transfer*, Vol. 91, p. 245-260

**Mikic B.B., Rohsenow W.M., Griffith P. (1970)** On bubble growth rates. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 13, N° 4, p. 657-666

**Monde M. (1988)** Characteristics of heat transfer enhancement due to bubbles passing through a narrow vertical channel. *J. Heat Transfer*, Vol. 110, p. 1016-1019

**Nelson R.A. (2001)** Do we doubt too little ? Examples from thermal sciences. *Exp. Therm. Fluid. Sci.*, Vol. 25, p. 255-267

**Nukiyama S. (1934)** The maximum and minimum values of the heat transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. *J. Soc. Mec. Eng. Jap.*, N° 37, p. 367-374

**Park K.A., Bergles A.E. (1985)** Heat transfer characteristics of simulated microelectronic chips under normal and enhanced conditions. *Technical report, College of Engineering Iowa State University, HTL-35, ERI Project 1544, ISU-ERI-Ames-86211*, 183 p.

**Peebles F.N., Garber H.J. (1953)** Studies on the motion of gas bubbles in liquids. *Chem. Eng. Progr.*, Vol. 49, N° 2, p. 88-97

**Perry R.H. (1997)** Perry's chemical engineer's handbook 7<sup>th</sup> ed. *Chemical Engineering Series, McGraw-Hill: New-York*, 2623 p.

**Plesset M.S., Zwick S.A. (1954)** The growth of vapor bubbles in superheated liquids. *J. Appl. Physics*, Vol. 25, N° 4, p. 493-500

**Prodanovic V., Fraser D., Salcudean M. (1997)** A study of forces acting on a single bubble in subcooled flow boiling at low pressure. *National Heat Transfer Conference, Baltimore*, 12 p.

**Rampisela P.F. (1993)** Etude expérimentale de l'ébullition en espace confiné. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble*, 193 p.

**Rohsenow W.M. (1973)** Handbook of heat transfer. *McGraw Hill : New-York*, p. 13.1-13.75

- Ruthven D.M. (1984)** Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley & Sons : New-York*, 433 p.
- Saini J.S., Gupta C.P., Lal S. (1975)** Evolution of microlayer contribution to bubble growth in nucleate pool boiling using a new bubble growth model. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 11, N° 3, p. 469-472
- Salden A., Boger T., Eigenberger G. (1998)** Combined vacuum and temperature swing adsorption process for the removal and recovery of organic components from waste-air systems. *Proc. 6<sup>th</sup> Conf. Fundamentals of Adsorption (FOA6)*, F. Meunier Editor (Elsevier), p. 915-920
- Saysset S. (1999)** Procédé d'adsorption sur adsorbant carboné avec régénération thermique par effet joule direct. *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine*, 225 p.
- Schlager L.M., Pate M.B., Bergles A.E. (1988)** Evaporation and condensation of refrigerant-oil mixtures in a smooth and micro-fin tube. *ASHRAE Trans.*, Vol. 94, p. 149-166
- Scriven L.E. (1959)** On the dynamics of phase growth. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 10, N° 1, p. 1-13
- Shallcross D.C. (1996)** Psychrometric charts for hydrocarbon vapours in nitrogen. *Calphad*, Vol. 20, N° 3, p. 273-288
- Shallcross D.C., Low S.L. (1994)** Construction of psychrometric charts for systems other than water vapour in air. *Trans. IChemE - Part A*, Vol. 72, p. 763-776
- Shao D.W., Granryd E. (1995)** Heat transfer and pressure drop of HFC134a-oil mixtures in a horizontal condensing tube. *Int. J. Refrig.*, Vol. 18, N° 8, p. 524-533
- Srinivas N.S., Kumar R. (1984)** Prediction of bubble growth rates and departure volumes in nucleate boiling at isolated sites. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 27, N° 8, p. 1403-1409
- Stephan K. (1963)** Influence of oil on heat transfer of boiling refrigerant 12 and refrigerant 22. *11<sup>th</sup> International Congress of Refrigeration*, Vol. 1, p. 369-380
- Stephan K. (1992)** Heat transfer in condensation and boiling. *Springer-Verlag : Berlin*, 322 p.
- Taguchi G. (1987)** Orthogonal arrays and linear graphs: tools for quality engineering. *American Supplier Institute Press: Dearborn (Michigan)*, 72 p.
- Terrier M.F. (1999)** Les rendements d'un compresseur. *Rev. Gén. Froid*, N° 89, p. 77-80
- Thome J.R., Phil D. (1995)** Comprehensive thermodynamic approach to modelling refrigerant lubricating oil mixture. *HVAC&R Research*, Vol. 1, p. 110-126
- Vigier M.G. (1988)** Pratique des plans d'expériences. *Editions d'Organisation : Paris*, 156 p.
- Williamson C.R., El-Genk M.S. (1991)** High-speed photographic analysis of saturated nucleate pool boiling at low heat flux. *ASME Winter Annual Meeting*, 6 p.
- Winer B.J. (1962)** Statistical principles in experimental design. *McGraw Hill: New York*, 907 p.
- Yao S.C., Chang Y. (1983)** Pool boiling heat transfer in a confined space. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 26, N° 6, p. 841-848
- Yang R.T. (1997)** Gas separation by adsorption processes. *Imperial College Press: London*, 352 p.

**Youbi-Idrissi M. (2003)** Impact de l'huile de lubrification sur les performances thermodynamiques des pompes à chaleur réversibles. *Thèse de Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris*, 188 p.

**Youbi-Idrissi M., Mermond Y., Marvillet C. (2000)** Evaporation d'un mélange de fluide frigorigène et d'huile dans un tube lisse horizontal. *Congrès Français de Thermique, SFT, Lyon*, p. 461-466

**Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Meunier F., Marvillet C. (2001)** Enthalpy calculation for a refrigerant/oil mixture: consequences on the evaporator performance working with R407C and POE oil. *IIR-IIF (Commission B1) Conf. on Thermophysical Properties and Transfer Processes of New Refrigerants, Paderborn (Allemagne)*, Octobre 2001, p. 447-454

**Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Marvillet C., Meunier F. (2003a)** Impact of oil solubility on an evaporator performances working with R407C. *Int. J. Refrig.*, Vol. 26, N° 3, p. 284-292

**Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Terrier M.F., Meunier F., Marvillet C. (2003b)** In-situ measurements of enthalpy change on an evaporator working with R407C: effect of oil circulation. *Eurotherm Seminar N° 72: Thermodynamics heat and mass transfer of refrigeration machines and heat pumps, Valence (Espagne)*, Avril 2003, p. 93-98

**Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Terrier M.F., Meunier F., Marvillet C. (2003c)** Solubility of CO<sub>2</sub> in a synthetic oil. *21st International Congress of Refrigeration (ICR2003), IIF/IIR, Washington*, 22-27 August 2003, Article 300, 8 p.

**Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Terrier M.F., Marvillet C., Meunier F. (2004)** Oil presence in an evaporator: experimental validation of a refrigerant/oil mixture enthalpy calculation model. *Int. J. Refrig.*, Vol. 27, N° 3, p. 215-224

**Zhang L., Shoji M. (2003)** Nucleation site interaction in pool boiling on the artificial surface. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 46, N° 3, p. 513-522

**Zijl W., Ramakers F.J.M., Van Stralen S.J.D. (1979)** Global numerical solutions of growth and departure of a vapour bubble at horizontal superheated wall in a pure liquid and a binary mixture. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 22, N° 3, p. 401-420

**Zuber N. (1963)** Nucleate boiling. The region of isolated bubbles and the similarity with natural convection. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 6, N° 9, p. 53-78

## **Annexe A**

### **Curriculum Vitæ et liste de l'ensemble des publications**



Jocelyn BONJOUR  
Laboratoire du Froid / IFFI (E.A. 21)  
CNAM  
292, rue St Martin  
75141 PARIS Cedex 03

33 ans  
Tel. : 01.58.80.85.51  
Fax : 01.40.27.25.95  
E-mail : bonjour@cnam.fr

### SITUATIONS PROFESSIONNELLES - DIPLOMES UNIVERSITAIRES

- Depuis 1998* Maître de Conférences au CNAM (IFFI -Institut Français du Froid Industriel- et Chaire de Physique du Froid Industriel)
- 1996-1998* Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'INSA de LYON (Département de Génie Energétique, Centre de Thermique de Lyon - CETHIL)
- 1993-1996* Allocataire de Recherche : préparation d'une thèse de doctorat au CETHIL  
"Amélioration des échanges de chaleur en ébullition naturelle convective par effet de confinement". Directeur de Thèse : Pr. Monique Lallemand  
Thèse soutenue le 05 Décembre 1996 - Très Honorable avec les Félicitations du Jury
- 1992-1993* D.E.A. "Thermique et Energétique", Mention Bien
- 1989-1993* Diplôme d'Ingénieur INSA de Lyon, Département Génie Energétique

### ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

60 à 220 h d'enseignement par année universitaire depuis 1994 (selon les obligations statutaires et nécessités de service) dispensé à un niveau de deuxième cycle (licence/maîtrise ou élèves-ingénieurs).  
Exemples d'enseignement récents :

- Cours magistraux* Climatisation et conditionnement d'air (depuis 2001) - 45 h eq. TD  
Aéraulique (depuis 2001) - 15h eq. TD
- Travaux Dirigés* Thermodynamique (depuis 1998) - 30 h eq. TD  
Production de Froid (depuis 1998) - 25 h eq. TD  
Simulation numérique de systèmes frigorifiques (depuis 2001) - 40 h eq. TD
- Travaux Pratiques* Production de Froid et Génie Thermique (depuis 1998) - 20 h eq. TD

Responsable de l'Enseignement à Distance (EAD) de trois unités de valeurs du CNAM (Thermodynamique, Production de Froid, Climatisation), représentant chacune 75 h eq. TD en présentiel. Développement des supports pédagogiques pour l'EAD. Tutorat à distance des étudiants. Gestion du site Web dédié à l'EAD.

### ACTIVITES DE RECHERCHE

#### Thématiques

- 1993-1996* Thèse : transfert de chaleur en ébullition naturelle convective dans un espace confiné
- 1997-2000* Mécanismes fondamentaux du transfert de chaleur en ébullition en vase
- Depuis 1998* Séparation et capture de gaz par cycles TSA (Température Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects
- Depuis 2000* Réponses à diverses contraintes environnementales liées à la production de froid

#### Publications (cf. liste détaillée)

- 11 publications dans des revues internationales + 3 en cours d'expertise ou de révision
- 4 publications dans une revue nationale
- 17 communications dans des conférences avec actes
- 6 communications orales à des conférences ou journées professionnelles ou associatives
- 1 séminaire invité

### ACTIVITES ASSOCIATIVES

Membre de l'AFF (Association Française du Froid) et de la SFGP (Société Française du Génie des Procédés)

## ACTIVITES DIVERSES

### Encadrement

- Thèses* 2000-2003 : Participation à l'encadrement de la thèse de Marc Clausse (80%) - "*Etude d'un procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects*".  
2000-2003 : Participation à l'encadrement de la thèse de Mohammed Youbi-Idrissi (50%) - "*Impact de l'huile de lubrification sur les performances thermodynamiques des pompes à chaleur réversibles*".
- DEA* 2003-2004 : Encadrement du stage de Samira Benai-Zaïdi - "*Effets 3D dans un adsorbent à chauffage et refroidissement indirects*";  
1998 : Encadrement du stage de Marc Clausse - "*Etude de la coalescence au cours de l'ébullition*".  
1996 : Participation à l'encadrement du stage de David Bonneville - "*Ebullition en espace confiné sur un site de nucléation isolé et application de la méthode des plans d'expériences*".
- Ingénieurs* Depuis 1996 : Encadrement de 5 stagiaires pour leurs projets de fin d'études ou mémoire d'ingénieur (INSA puis CNAM).

### Collaborations

- Depuis 2003* : Collaboration avec J.P.B. Mota (Université Libre de Lisbonne). Développement d'un code de simulation numérique 3D pour un adsorbent TSA à chauffage et refroidissement indirects.
- Depuis 2001* : Collaboration avec le Pr. Adrian Bejan (Duke University, Durham, Caroline du Nord). Mise en œuvre de la Théorie Constructale pour l'optimisation d'un adsorbent ou encore pour l'optimisation du refroidissement d'un compresseur.
- Depuis 1999* : Coordination d'une collaboration IFFI/MFI (Malaysia France Institute). Ouverture d'une formation à Kuala Lumpur (Malaisie) pour la délivrance du double diplôme DSFI (diplôme délivré par l'IFFI, Bac+3) et d'un Diplôme Malaisien. Accueil des premiers étudiants à Kuala Lumpur en Juillet 2002.
- 1998-2001* : Collaboration avec le LIMSI-CNRS (Orsay). Développement de l'adsorbent TSA à chauffage et refroidissement indirects.

### Invitation

- Août 2003* : Duke University dans le cadre de la collaboration avec le Pr. A. Bejan - 1 semaine.

### Rayonnement scientifique

- Membre nommé de la Commission B1 de l'IIF/IIR (Institut International du Froid)
- Participation à la rédaction du "Nouveau Dictionnaire International du Froid", Ed. IIF/IIR, à paraître en 2004 : choix des termes, rédaction de leur définition en anglais, traduction française
- Participation à la relecture technique de l'édition française de l'ouvrage "Les Salles Propres", 2<sup>ème</sup> édition, (W. WHYTE, traduit par S. BRESIN), Ed. Sb.com, ISBN 2-9517425-0-9, 2002
- Expertise d'articles pour International Journal of Refrigeration, International Journal of Heat and Mass Transfer, International Journal of Thermal Sciences, International Journal of Heat and Fluid Flow

### Contrats

- 1993-1998* Participation à des contrats successifs avec le GRETh (A.R.C. CNRS/ECODEV "Echangeurs thermiques")
- 1996-1997* Participation à un contrat avec le Ministère de la Recherche (Réseau AMETH - Amélioration des Echanges Thermiques)
- 1999-2001* Participation à un contrat avec l'ADEME (A.R.C. ADEME/CNRS "Adsorption Séparative")
- 2000-2002* Implication dans un contrat avec la Société CIAT (Culloz)
- 2002-2003* Implication dans un contrat avec la SNCF

### Fonctions administratives

- Membre élu du Conseil de Département STI (Sciences et Techniques Industrielles) du CNAM  
Membre élu à la C.S.E. du CNAM et nommé à la C.S.E de l'UTC (Compiègne), 62<sup>ème</sup> section

## LISTE DES PUBLICATIONS

### Publications dans des revues internationales à comité de lecture

#### Publications issues des travaux de thèse :

**Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Influence de la pression et du confinement sur les transferts thermiques au cours de l'ébullition naturelle convective.* Int. J. Therm. Sci., 1995, Vol 34, N° 407 p. 667-677

**Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Effect of confinement and pressure on critical heat flux during natural convective boiling in vertical channels.* Int. Comm. Heat Mass Transfer, 1997, Vol. 24, N° 2, p. 191-200

**Bonjour, J., Boulanger, F., Gentile, D., Lallemand, M.,** *Etude phénoménologique de l'ébullition en espace confiné à partir d'un site de nucléation isolé.* Int. J. Therm. Sci., 1997, Vol 36, N° 7, p. 562-572

**Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Flow patterns during boiling in a narrow space between two vertical surfaces.* Int. J. Multiphase Flow, 1998, Vol. 24, p. 947-960

#### Publications issues des travaux postérieurs à la thèse :

**Bonjour, J., Clause, M., Lallemand, M.,** *Experimental study of the coalescence phenomenon during nucleate pool boiling.* Exp. Therm. Fluid Sci., 2000, Vol. 20, N°(3-4), p. 180-187

**Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Two-phase flow structure near a heated vertical wall during nucleate pool boiling.* Int. J. Multiphase Flow, 2001, Vol. 27, N° 10, p. 1789-1802

**Bonjour, J., Chalfen, J.B., Meunier, F.,** *Temperature Swing Adsorption process with indirect cooling and heating.* Ind. Eng. Chem. Res., 2002, Vol. 41, N° 23, p. 5802-5811

**Clause, M., Bonjour, J., Meunier, F.,** *Influence of the presence of CO<sub>2</sub> in the feed of an indirect heating TSA process for VOC removal.* Adsorption, 2003, Vol. 9, N° 1, p. 77-85

**Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Marvillet, C., Meunier, F.,** *Impact of oil solubility on an evaporator performances working with R407C.* Int. J. Refrig., 2003, Vol. 26, N° 3, p. 284-292

**Bonjour, J., Rocha, L.A.O., Bejan, A., Meunier, F.,** *Dendritic fins optimization for a coaxial two-stream heat exchanger.* Int. J. Heat Mass Transfer, 2004, Vol. 47, N° 1, p. 111-124

**Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Marvillet, C., Meunier, F.,** *Oil presence in an evaporator: experimental validation of a refrigerant/oil mixture enthalpy calculation model.* Int. J. Refrig., 2004, Vol. 27, N° 3, p. 215-224

**Clause, M., Bonjour, J., Meunier, F.,** *Adsorption of gas mixtures in TSA adsorbents under various heat removal conditions.* A paraître dans Chemical Engineering Science (accepté en juin 2004)

#### En cours d'expertise :

**Bonjour, J., Bejan, A.,** *Optimal distribution of heat transfer cooling during gas compression.* En cours d'expertise par Energy (soumis en mai 2004)

**Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Meunier, F.,** *Local shifts of the fluid composition in a simulated heat pump using R-407C.* Soumis à Applied Thermal Engineering en Février 2004

## Publications dans une revue nationale

**Youbi-Idrissi, M., Terrier, M.F., Bonjour, J., Meunier, F.,** *Entraînement d'huile dans les circuits frigorifiques : quel impact ?* Revue Générale du Froid, 2002, N° 1023, p. 53-58

**Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Meunier, F.,** *Diagramme de Mollier modifié par la présence d'huile.* Revue Générale du Froid, 2003, N° 1034, p. 39-44

**Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Meunier, F.,** *Estimation de la charge en fluide frigorigène : état de l'art.* Revue Générale du Froid, 2003, N° 1037, p. 31-38

**Bonjour, J., Youbi-Idrissi, M., Billiard, F.,** *Le point sur le congrès de Washington.* Revue Générale du Froid, 2003, N° 1038, p. 19-24

## Communications à un congrès national ou international avec actes

*(L'astérisque en début de ligne indique une conférence avec actes et expertise du texte complet)*

*Communications issues des travaux de thèse :*

\* **Bonjour, J., Zaghdoudi, M.C., Lallemand, M.,** *Prediction of heat transfer coefficient during nucleate pool boiling in a vertical confined space.* Eurotherm Seminar on Pool Boiling N° 48, Paderborn (Allemagne), 18-20 Septembre 1996, p. 201-208

\* **Zaghdoudi, M.C., Cioulatchjian, S., Bonjour, J., Lallemand, M.,** *EHD enhancement of nucleate pool boiling under DC electric field.* Eurotherm Seminar on Pool Boiling N° 48, Paderborn (Allemagne), 18-20 Septembre 1996, p. 247-254

\* **Boulanger, F., Gentile, D., Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Heat transfer in a confined space and nucleation on a single site.* Int. Symp. on the Phys. of Heat Transfer in Boiling and Condensation, Moscou, Mai 1997, p. 381-386

**Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Prédiction du coefficient d'échange thermique en ébullition naturelle convective dans un canal vertical étroit.* Congrès de la Société Française de Thermique SFT 97, Toulouse, Mai 1997, p. 637-642

\* **Lallemand, M., Bonjour, J., Gentile, D., Boulanger, F.,** *The physical mechanisms involved in the boiling of mixtures in narrow spaces.* 11th International Heat Transfer Conference, Kyongju (Korea), Août 1998, p. 515-519

*Communications issues des travaux postérieurs à la thèse :*

\* **Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Two-phase flow structure near a heated vertical wall during nucleate pool boiling.* International Conference on Multiphase Flow, Lyon, Juin 1998, 8 p. (CD-ROM)

\* **Bonjour, J., Bonneville, D., Gentile, D., Lallemand, M.,** *Experimental designs for investigating heat transfer during pool or confined boiling.* Eurotherm Seminar N° 62 : Heat Transfer in condensation and evaporation, Grenoble, Nov. 1998, p. 98-106

**Bonjour, J., Mativet, A., Chalfen, J.B., Meunier, F.,** *Identification du coefficient de transfert de chaleur par convection à travers un milieu poreux,* 3ème JTET, Mahdia (Tunisie), Nov. 2000, p. 167-171

\* **Bonjour, J., Ginet, N., Lallemand, M.,** *Two-phase structure measurements for bubbles departing from a heated surface by means of one- and two-probe hot-wire anemometry.* 5th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Thessalonique (Grèce), 24-28 September 2001, Vol. 1, p. 343-348

\* **Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Meunier, F., Marvillet, C.,** *Enthalpy calculation for a refrigerant/oil mixture: consequences on the evaporator performance working with R407C and POE oil.* IIR-IIF

(Commission B1) Conf. on Thermophysical Properties and Transfer Processes of New Refrigerants, Paderborn (Allemagne), 3-5 Octobre 2001, (CD-ROM), p. 447-454

**Meunier, F., Bonjour, J., Clausse, M.,** *Influence of the presence of CO<sub>2</sub> on an indirect heating TSA process for volatile compounds removal from air.* AIChE Meeting, Reno, Nov. 2001, Paper 10g, 6p.

\* **Clausse, M., Bonjour, J., Meunier, F.,** *Removal of pollutant mixtures from air streams with an indirect heating and cooling temperature swing adsorption process.* Air Pollution Conference n°XI, Segovia (Espagne), 1-3 Juillet 2002, p. 571-580

\* **Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Meunier, F., Marvillet, C.,** *In-situ measurements of enthalpy change on an evaporator working with R407C: effect of oil circulation.* Eurotherm Seminar N°72: Thermodynamics heat and mass transfer of refrigeration machines and heat pumps, Valence (Espagne), Avril 2003, p. 93-98

\* **Bonjour, J., Clausse, M., Meunier, F.,** *Etude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 1 : analyse paramétrique des performances.* Congrès SFGP2003, St Nazaire, Septembre 2003, Article B9, 8 p. (CD-ROM)

**Clausse, M., Bonjour, J., Meunier, F.,** *Etude d'un procédé de capture de polluants par cycles TSA avec chauffage et refroidissement indirects. Partie 2 : analyse du comportement local de l'adsorbent.* Congrès SFGP2003, St Nazaire, Septembre 2003, Article B17, 8 p. (CD-ROM)

\* **Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Meunier, F., Marvillet, C.,** *Solubility of CO<sub>2</sub> in a synthetic oil.* 21st International Congress of Refrigeration (ICR2003), Washington, 22-27 August 2003, 8 p. (CD-ROM)

\* **Bonjour, J., Clausse, M., Meunier, F.,** *Second-law analysis and modeling of an ammonia refrigeration unit using a water-cooled compressor.* 21st International Congress of Refrigeration (ICR2003), Washington, 22-27 August 2003, 8 p. (CD-ROM)

#### Séminaires invités - Communications orales - Journées professionnelles ou associatives

**Bonjour, J., Meunier, F.,** *Modélisation du transfert de chaleur en milieu poreux en vue de l'application à un procédé de capture de polluants de l'air par adsorption.* Rencontre annuelle des utilisateurs Fluent. Saint Germain en Laye, 23-24 Sept. 1999, 5 p.

**Bonjour, J., Lallemand, M.,** *Ebullition naturelle convective en géométrie confinée.* Communication à une journée SFT "Microconvection et systèmes thermiques miniaturisés", Paris, 12 Janvier 2000, 10 p.

**Meunier, F., Chalfen, J.B., Bonjour, J.,** *Indirect temperature swing adsorption (TSA) for volatile compounds removal from air,* AIChE Meeting, Los Angeles, Novembre 2000

**Meunier, F., Clausse, M., Bonjour, J.,** *Thermal swing adsorption for GHG capture,* AIChE Meeting, Indianapolis, Novembre 2002

**Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Meunier, F., Marvillet, C.,** *Modèle thermodynamique de calcul d'enthalpie pour un mélange de fluide frigorigène et d'huile. Partie I : Diagramme de Mollier.* Journée Technique AFF-SFT : HFC et Lubrifiants de Synthèse, 23 Octobre 2002, 10 p.

**Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Meunier, F., Marvillet, C.,** *Modèle thermodynamique de calcul d'enthalpie pour un mélange de fluide frigorigène et d'huile. Partie II : Paramètres d'influence.* Journée Technique AFF-SFT : HFC et Lubrifiants de Synthèse, 23 Octobre 2002, 8 p.

**Bonjour, J.,** *Some activities in refrigeration and process engineering for a better environment.* Séminaire invité au Department of Mechanical Engineering and Material Sciences de l'Université de Duke, Durham, Caroline du Nord, 25 Août 2003