



**HAL**  
open science

# Conception et simulation du fonctionnement d'une unité de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur à haute température réversible: Approches stationnaire et dynamique

Hanaâ Er-Rbib

## ► To cite this version:

Hanaâ Er-Rbib. Conception et simulation du fonctionnement d'une unité de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur à haute température réversible: Approches stationnaire et dynamique. Energie électrique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. Français. NNT : 2015ENMP0044 . tel-01299552v2

**HAL Id: tel-01299552**

**<https://pastel.hal.science/tel-01299552v2>**

Submitted on 16 Jun 2016

**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.



# Conception et simulation du fonctionnement d'une unité de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur à haute température réversible : Approches stationnaire et dynamique

Hanaâ Er-Rbib

## ► To cite this version:

Hanaâ Er-Rbib. Conception et simulation du fonctionnement d'une unité de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur à haute température réversible : Approches stationnaire et dynamique. Sciences de l'ingénieur [physics]. l'École nationale supérieure des mines de Paris, 2015. Français. <tel-01304220>

**HAL Id: tel-01304220**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01304220>**

Submitted on 19 Apr 2016

**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.



École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité “ Energétique et Procédé ”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Hanaâ ER-RBIB**

le 20 octobre 2015

**Conception et simulation du fonctionnement d'une unité de  
stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de  
synthèse au moyen d'un co-électrolyseur à haute température  
réversible : Approches stationnaire et dynamique**

Directeur de thèse : **Chakib BOUALLOU**

**Jury**

**Mme Sophie DIDIERJEAN**, Professeur, ENSEM Nancy  
**M. Yann BULTEL**, Professeur, Institut Polytechnique Grenoble  
**Mme Anne-Cécile ROGER-CHARBONNIERE**, Professeur, ICPEES Strasbourg  
**M. Pierre BAURENS**, CEA-Liten  
**M. Benno WEINBERGER**, Docteur, INERIS  
**M. Chakib BOUALLOU**, Professeur, MINES ParisTech  
**M. Damien FRESIER**, GEG  
**M. Philippe MUGUERRA**, SAIPEM

Présidente  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Invité  
Invité

**T  
H  
È  
S  
E**



# Remerciements

Cette thèse représente une expérience enrichissante tant sur le plan professionnel qu'humain qui ne peut s'achever sans remercier les personnes qui m'ont encadrée, soutenue et aidée au cours de ces trois dernières années. En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Chakib BOUALLOU, pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant et en encadrant ce travail doctoral et pour ses encouragements.

Mes remerciements vont également aux rapporteurs de ma thèse, Anne-Cécile ROGER-CHARBONNIERE et Yann BULTEL qui ont accepté d'évaluer et de discuter mon travail. Je remercie les membres de jury Benno WEINBERGER, Damien FRESIER et la présidente Sophie DIDIERJEAN qui ont examiné mon travail avec précision et ont fait des remarques pertinentes et constructives.

Je souhaiterais exprimer ma gratitude à Pierre BAURENS, chef de projet DEMETER, qui m'a accompagné dans mon évolution scientifique et personnelle à travers ce travail. Sa rigueur scientifique et sa large expérience professionnelle m'ont été d'une aide précieuse et ont conforté ma vocation à étudier et développer les procédés. Outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et m'encourager. Ses conseils avisés, ses critiques pertinentes et ses qualités humaines m'ont été d'une très grande utilité pour aller de l'avant.

Je remercie toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées par le biais du projet DEMETER. Merci pour votre support et vos encouragements. Je pense particulièrement à Philippe MUGUERRA, Ioana FECHETTE, Sylvaine PIQUE, François GARIN, Vincent LACROIX, Karine COUTURIER et Julie CREN.

Mention spéciale à Rodrigo RIVERA qui m'a supportée depuis le début de ma thèse et m'a permise de me lever motivée, le cœur léger et l'esprit tranquille. Je le remercie pour son soutien pendant mes périodes de désarroi et de doute et pour ses encouragements incessants. Il m'a permise de clarifier ma pensée parfois embrouillée et a souvent fait preuve d'un enthousiasme contagieux à l'égard de mon travail.

J'adresse un profond remerciement à Assad ZOUGHAIB pour m'avoir aidé pour l'intégration thermique des procédés. Je remercie tous mes collègues au Centre Efficacité énergétique des Systèmes pour le climat sympathique dans lequel ils m'ont permise de travailler. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec chacun m'ont beaucoup apportée. Merci donc à Haytham SAYAH, Youssef MAZLOUM, Patrick SCHALBART, Philippe CALVET, Egoi ORTEGO, Joelle ANDRIANARIJAONA, Philomène ANGELOSANTO, Marie-Astrid KRAMES, Isabelle FOCQUENOY, Frank FAYOLLE, Botros GHANNAM, Roukoz EL KHOURY, Karim BESBES, Rami KHADRA, Sahar SALAME, Jérémie FRICKER, Guillaume AUDARD, Afif TAJOURI.

Je voudrais exprimer particulièrement toute mon amitié et le réel plaisir que j'ai eu à partager cette expérience avec Rocio VALDEZ CARRANZA et son sourire rayonnant, Gisèle ABI CHAHLA et son élégance raffinée et Imane EDDAOUDI et sa gentillesse débordante, pour leur compétence, leur soutien et leur humour.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille.

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Partie I. Etat de l'art : Énergies renouvelables et technologies de stockage</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>6</b>
1.1. Production de l'électricité d'origine renouvelable .....	6
1.2. Le besoin de stockage.....	7
1.3. Le coût des énergies renouvelables .....	8
<b>2. Système de stockage de l'énergie électrique</b> .....	<b>8</b>
2.1. Classification des technologies de stockage de l'énergie électrique .....	8
2.2. Description des technologies de stockage de l'énergie électrique .....	9
2.2.1. Systèmes de stockage mécaniques .....	9
2.2.2. Systèmes de stockage électrochimiques.....	11
2.2.3. Systèmes de stockage chimiques.....	14
2.2.4. Systèmes de stockage électrique .....	17
2.2.5. Systèmes de stockage thermique.....	18
2.3. Niveau de maturité des systèmes de stockage de l'électricité.....	19
2.4. Comparaison des différentes technologies de stockage de l'électricité .....	20
2.5. Conclusion .....	22
<b>3. Procédés de stockage de l'électricité renouvelable sur méthane de synthèse</b> -	<b>23</b>
3.1. Intérêt du stockage de l'énergie électrique sur méthane de synthèse .....	23
3.2. Description des scénarios-Sterner pour le stockage de l'électricité sur méthane de synthèse .....	24
3.2.1. L'électrolyse pour la production de l'hydrogène.....	25
3.2.2. Méthanation.....	25
3.2.3. Sources de CO <sub>2</sub> proposées .....	26
3.3. Le procédé Etogas .....	26
3.4. Le procédé DVGW .....	28
3.5. Le procédé Sunfire.....	29
3.6. Le procédé Bierschenk .....	31
3.6.1. Description du mode de stockage .....	31
3.6.2. Description du mode de déstockage .....	34
3.7. Coût de production du Substitut de Gaz Naturel (SNG) par une installation Power To Gas .....	36
<b>4. Conclusion</b> .....	<b>39</b>
<b>Partie II. Conception et simulation en régime stationnaire du fonctionnement d'une unité réversible Power To Gas /Gas To Power</b> .....	<b>41</b>

<b>Modélisation des principaux composants du procédé réversible Power To Gas/Gas To Power</b> -----	<b>43</b>
<b>1. Introduction</b> -----	<b>43</b>
<b>2. Unité de co-électrolyse à haute température réversible</b> -----	<b>44</b>
2.1. Principe de fonctionnement -----	44
2.2. Considérations thermodynamiques -----	45
2.3. Modélisation et validation du co-électrolyseur à haute température -----	46
2.3.1. Objectif et domaine d'utilisation du modèle -----	46
2.3.2. Description du modèle -----	47
2.3.3. Implémentation du modèle du co-électrolyseur sous Aspen plus-----	49
2.3.4. Validation du modèle du co-électrolyseur -----	50
<b>3. Unité de méthanation</b> -----	<b>51</b>
3.1. Aperçu des procédés existants de méthanation-----	51
3.2. Modélisation et validation du réacteur de méthanation-----	52
<b>4. Unité de Tri-Reformage</b> -----	<b>55</b>
4.1. Aperçu des procédés existants de tri-reformage-----	55
4.2. Modélisation et validation du réacteur de tri-reformage-----	57
<b>5. Unité de captage de CO<sub>2</sub></b> -----	<b>59</b>
5.1. Principales technologies de captage de CO <sub>2</sub> -----	59
5.1.1. Absorption-----	60
5.1.2. Adsorption -----	61
5.1.3. Membranes -----	61
5.1.4. Séparation cryogénique-----	61
5.2. Modélisation et validation de l'unité de captage de CO <sub>2</sub> par absorption chimique-----	61
<b>6. Unité de séchage du gaz avec le TEG</b> -----	<b>63</b>
6.1. Description du procédé de séchage du gaz naturel avec les glycols -----	63
6.2. Modélisation et validation de l'unité de séchage du gaz avec le TEG -----	65
<b>7. Conclusion</b> -----	<b>68</b>
<b>Procédé de stockage de l'électricité Power To Gas</b> -----	<b>69</b>
<b>1. Introduction</b> -----	<b>69</b>
<b>2. Périmètre de l'étude du procédé de stockage</b> -----	<b>69</b>
<b>3. Description des unités du procédé de stockage</b> -----	<b>70</b>
3.1. Unité de co-électrolyse-----	70
3.2. Unité de méthanation -----	72
3.2.1. Conception d'une cascade de réacteurs adiabatiques -----	72



3.2.2. Introduction du Recyclage-----	74
3.2.3. Résultats -----	76
3.3. Unité de captage de CO <sub>2</sub> -----	79
3.4. Unité de séchage du gaz produit avec Tri-éthylène glycol (TEG) -----	81
<b>4. Intégration thermique du procédé de stockage-----</b>	<b>83</b>
<b>5. Efficacité et consommation énergétique du procédé de stockage -----</b>	<b>86</b>
<b>Procédé de déstockage de l'électricité Gas To Power -----</b>	<b>91</b>
<b>1. Périmètre de l'étude du procédé de déstockage-----</b>	<b>91</b>
<b>2. Description des unités du procédé de déstockage -----</b>	<b>92</b>
2.1. Unité de reformage -----	92
2.2. Unité de la pile à combustible -----	94
2.3. Unité de la chambre à combustion et déshydratation de CO <sub>2</sub> -----	95
<b>3. Intégration thermique du procédé de déstockage -----</b>	<b>95</b>
<b>4. Efficacité et consommation énergétique du procédé de déstockage -----</b>	<b>98</b>
<b>5. Conclusion -----</b>	<b>101</b>
<b>Partie III. Simulation dynamique du procédé Power To Gas -----</b>	<b>103</b>
<b>1. Introduction -----</b>	<b>104</b>
<b>2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)-----</b>	<b>105</b>
2.1. Revue bibliographique des modèles du RSOC-----	105
2.2. Description du modèle dynamique RSOC -----	108
2.2.1. Modèle cinétique -----	110
2.2.2. Modèle thermique -----	112
2.2.3. Modèle électrochimique -----	115
2.3. Organigramme du modèle dynamique du RSOC -----	118
2.4. Validation du modèle dynamique du RSOC -----	120
<b>3. Modélisation dynamique de l'unité de méthanation -----</b>	<b>123</b>
3.1. Description du modèle dynamique de méthaneur -----	123
3.2. Validation du modèle du réacteur de méthanation -----	127
<b>4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse -----</b>	<b>129</b>
4.1. Chauffage avec l'azote -----	133
4.1.1. Influence de la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule-----	133
4.1.2. Influence de la vitesse du gaz chauffant N <sub>2</sub> -----	134
4.1.3. Consommation énergétique et temps de chauffage -----	134

4.2. Chauffage avec la SOFC -----	135
4.3. Chauffage avec un fonctionnement exotherme de la SOEC -----	137
4.4. Conclusion -----	138
<b>5. Chauffage de l'unité de méthanation -----</b>	<b>139</b>
5.1. Description de la stratégie de chauffage -----	139
5.2. Calcul de la consommation énergétique et du temps de chauffage des réacteurs de méthanation -----	141
5.3. Conclusion -----	143
<b>6. Démarrage des unités de co-électrolyse et de méthanation -----</b>	<b>144</b>
6.1. Description de la procédure de démarrage -----	144
6.2. Démarrage de l'unité de co-électrolyse -----	145
6.3. Démarrage de l'unité de méthanation -----	148
6.4. Démarrage du réseau de vapeur -----	151
6.5. Consommation énergétique et temps de démarrage -----	155
<b>7. Conclusion -----</b>	<b>156</b>
<b>Conclusion Générale et perspectives -----</b>	<b>157</b>
<b>Références bibliographiques -----</b>	<b>161</b>
<b>Annexes -----</b>	<b>173</b>
<b>A. Conditions opératoires pour la validation des modèles -----</b>	<b>174</b>
<b>B. Modèles themodynamiques -----</b>	<b>175</b>
<b>C. La méthode de minimisation de Gibbs -----</b>	<b>180</b>
<b>D. Chaleurs spécifiques et courbe psychométrique de CO2 humide -----</b>	<b>181</b>
<b>E. Paramètres utilisés dans les modèles dynamiques -----</b>	<b>183</b>
<b>F. Paramètres géométriques des échangeurs de chaleur du réseau de vapeur -</b>	<b>185</b>
<b>G. Corrélations pour le calcul du nombre adimensionnel Nusselt -----</b>	<b>186</b>

# Nomenclature

A	Surface longitudinale du lit catalytique en tenant en compte la fraction du vide	$m^2$
$A_{cold}$	Surface transversale des tubes	$m^2$
$A_{hot}$	Surface transversale de la calandre	$m^2$
$C_{CH_4,f}$	Concentration de $CH_4$ côté électrode à combustible	$mol/m^3$
$C_{CO,f}$	Concentration de CO côté électrode à combustible	$mol/m^3$
$C_{CO_2,f}$	Concentration de $CO_2$ côté électrode à combustible	$mol/m^3$
$C_{H_2,f}$	Concentration de $H_2$ côté électrode à combustible	$mol/m^3$
$C_{H_2O,f}$	Concentration de $H_2O$ côté électrode à combustible	$mol/m^3$
$C_{N_2,a}$	Concentration de $N_2$ côté électrode à air	$mol/m^3$
$C_{O_2,a}$	Concentration d' $O_2$ côté électrode à air	$mol/m^3$
$C_{p,a}$	Chaleur spécifique du gaz dans le canal à air	J/kg.K
$C_{p,CELL}$	Chaleur spécifique de la cellule	J/kg.K
$C_{p,f}$	Chaleur spécifique du gaz dans le canal à combustible	J/kg.K
$C_{p,I}$	Chaleur spécifique de l'interconnecteur	J/kg.K
$C_{p,cold}$	Chaleur spécifique du fluide froid	J/kg.K
$C_{p,hot}$	Chaleur spécifique du fluide chaud	J/kg.K
$C_{p,w}$	Chaleur spécifique de la paroi	J/kg.K
$C_{p,cat}$	Chaleur spécifique du catalyseur	J/kg.K
$C_{p,gaz}$	Chaleur spécifique du mélange gazeux	J/kg.K
$d_0$	Diamètre extérieure des tubes	m
$D_h$	Diamètre hydraulique	m
$d_i$	Diamètre intérieur des tubes	m
$D_s$	Diamètre intérieur de la calandre	m
F	Constante de Faraday	96500 C/mol
F	Facteur de friction	(-)
$F_{v,cold}$	Débit volumique du fluide froid	$m^3/s$
$F_{v,hot}$	Débit volumique du fluide chaud	$m^3/s$
$H_a$	Hauteur du canal à air	m
$H_{CELL}$	Epaisseur de la cellule	m
$H_f$	Hauteur du canal à combustible	m
$H_I$	Epaisseur de l'interconnecteur	m
J	Densité de courant	A/m <sup>2</sup>
$k_{a,CELL}$	Coefficient de transfert de chaleur dans le canal à air	kW/m <sup>2</sup> .K
$K_{eq,SR}$	Constante d'équilibre de la réaction de vaporeformage	(-)
$K_{eq,WGS}$	Constante d'équilibre de la réaction de WGS	(-)
$k_{f,CELL}$	Coefficient de transfert de chaleur par convection dans le canal à combustible	W/m <sup>2</sup> .K
$k_{gaz-cat}$	Coefficient de transfert par convection entre le mélange gazeux et le catalyseur	W/m <sup>2</sup> .K
$K_{SR}$	Constante de vitesse de la réaction de vaporeformage	$mol.m^{-3}.Pa^{-2}.s^{-1}$
$k_{w,cold}$	Coefficient de transfert par convection côté tube	W/m <sup>2</sup> .K
$k_{w,hot}$	Coefficient de transfert par convection côté calandre	W/m <sup>2</sup> .K
$K_{WGS}$	Constante de vitesse de la réaction de WGS	$mol.m^{-3}.Pa^{-2}.s^{-1}$
$M_i$	Masse molaire de chaque composant i	g/mol
$N_p$	Nombre de passes	(-)
$N_t$	Nombre des tubes	(-)
$P_{CH_4}$	Pression partielle de $CH_4$	Pa
$P_{CO}$	Pression partielle de CO	Pa
$P_{CO_2}$	Pression partielle de $CO_2$	Pa
$P_{H_2}$	Pression partielle de $H_2$	Pa
$P_{H_2,TBP}$	Pression partielle de $H_2$ au point triple (TBP)	Pa
$P_{H_2O}$	Pression partielle de $H_2O$	Pa
$P_{H_2O,TBP}$	Pression partielle de $H_2O$ au point triple (TBP)	Pa
$P_{O_2,TBP}$	Pression partielle de $O_2$ au point triple (TBP)	Pa
$P_T$	La distance entre les tubes	m
R	Constante des gaz parfait	8,32 J/mol.K

$r_b$	Masse volumique du catalyseur	$\text{kg/m}^3$
$R_{\text{meth}}$	La vitesse de la réaction de méthanation pour les réacteurs de méthanation	$\text{mol/kg.s}$
$rd_p$	Rayon des pores de l'électrode	$\text{m}$
$r_p$	Masse volumique de la particule	$\text{kg/m}^3$
$R_{\text{WGS}}$	La vitesse de la réaction de Water Gas Shift pour les réacteurs de méthanation	$\text{mol/kg.s}$
$S_{\text{cold}}$	Surface d'échange côté tube	$\text{m}^2$
$S_{\text{hot}}$	Surface d'échange côté calandre	$\text{m}^2$
$t$	Le temps	$\text{s}$
$T_a$	Température des gaz dans le canal à air	$\text{K}$
$T_{\text{CELL}}$	Température de la cellule	$\text{K}$
$T_{\text{cold}}$	Température du fluide froid	$\text{K}$
$T_f$	Température des gaz dans le canal à combustible	$\text{K}$
$T_{\text{hot}}$	Température du fluide chaud	$\text{K}$
$T_I$	Température de l'interconnecteur	$\text{K}$
$t_m$	Contrainte maximale admissible par le matériau	$\text{MPa}$
$T_w$	Température de la paroi	$\text{K}$
$u_a$	Vitesses du gaz dans le canal à air	$\text{m/s}$
$u_{\text{cold}}$	Vitesse du fluide froid dans l'échangeur	$\text{m/s}$
$u_f$	Vitesses du gaz dans le canal à combustible	$\text{m/s}$
$u_{\text{gaz}}$	Vitesse du gaz dans les réacteurs de méthanation	$\text{m/s}$
$u_{\text{hot}}$	Vitesse du fluide chaud dans l'échangeur	$\text{m/s}$
$V$	Volume du lit catalytique	$\text{m}^3$
$V_{\text{cold}}$	Volume des tubes	$\text{m}^3$
$V_{\text{hot}}$	Volume de la calandre	$\text{m}^3$
$V_w$	Volume de la paroi	$\text{m}^3$
$x$	Variable de l'espace	$\text{m}$
$\Delta G$	L'énergie standard de Gibbs	$\text{J/mol}$
$\Delta H_{\text{meth}}$	Enthalpie de la réaction de méthanation	$\text{J/mol}$
$\Delta H_{\text{WGS}}$	Enthalpie de la réaction de WGS	$\text{J/mol}$
$\epsilon_{\text{CELL}}$	Emissivités de la cellule	(-)
$\epsilon_I$	Emissivités de l'interconnecteur	(-)
$\lambda_e$	Conductivité thermique effective du lit catalytique	$\text{W/mK}$
$\lambda_{\text{CELL}}$	Conductivité thermique de la cellule	$\text{J/m s K}$
$\lambda_I$	Conductivité thermique de l'interconnecteur	$\text{J/m s K}$
$\mu_b$	Viscosité du fluide chaud dans la calandre	$\text{kg/m s}$
$\mu_w$	Viscosité du fluide chaud sur la paroi	$\text{kg/m s}$
$\xi$	Tortuosité	(-)
$\rho$	masse volumique du matériau	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\rho_a$	Masse volumique du gaz dans le canal à air	$\text{kg/m}^3$
$\rho_{\text{CELL}}$	Masse volumique de la cellule	$\text{kg/m}^3$
$\rho_{\text{cold}}$	Masse volumique du fluide froid	$\text{kg/m}^3$
$\rho_f$	Masse volumique du gaz dans le canal à combustible	$\text{kg/m}^3$
$\rho_{\text{gaz}}$	Masse volumique du mélange gazeux	$\text{kg/m}^3$
$\rho_{\text{hot}}$	Masse volumique du fluide chaud	$\text{kg/m}^3$
$\rho_I$	Masse volumique de l'interconnecteur	$\text{kg/m}^3$
$\rho_w$	Masse volumique de la paroi	$\text{kg/m}^3$
$\sigma$	Constante de Stephan- Boltzman	$5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/ m}^2 \text{ K}^4$
$\sigma_a$	La conductivité électrique de l'électrode à air	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
$\sigma_c$	La conductivité électrique de l'électrode à combustible	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
$\sigma_{el}$	La conductivité électrique de l'électrolyte	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
$\tau_a$	L'épaisseur de l'électrode à air	$\text{m}$
$\tau_c$	L'épaisseur de l'électrode à combustible	$\text{m}$
$\tau_{el}$	L'épaisseur de l'électrolyte	$\text{m}$
$\epsilon$	Fraction du vide dans le lit catalytique	(-)
$\epsilon_p$	Porosité	(-)
$\lambda$	La conductivité thermique du matériau	$\text{W/m K}$



# Introduction Générale

L'équilibre offre/demande d'électricité nécessaire au bon fonctionnement du système électrique est aujourd'hui de plus en plus menacé par la pénétration progressive des énergies renouvelables programmée au travers de la loi Grenelle II de l'environnement et en cohérence avec les orientations du conseil européen. En effet, une croissance dynamique du marché des énergies renouvelables a été remarquée. A l'horizon 2020, la France s'est fixé comme objectif d'atteindre 23% d'énergies renouvelables au niveau de la consommation finale. Les fluctuations des énergies renouvelables dictées par les aléas météorologiques sont souvent imprévisibles et indépendantes de la consommation. Il existe également une tendance d'augmentation globale des besoins en électricité qui bouleverse l'équilibre du système électrique avec un effet sur les besoins à la pointe électrique qui progresseront, selon RTE, d'environ 5 GW en 2020 pour une puissance maximale appelée aujourd'hui de moins de 100 GW. Tous ces éléments présentent des contraintes assez importantes qui accentuent les distorsions dans les équilibres entre production et consommation. En outre, l'utilisation des sources d'énergie renouvelables (EnR) induit le concept de stockage d'électricité en raison de la disponibilité intermittente de telles ressources qui permet de répondre au bon moment à une demande d'énergie et qui facilite l'introduction des énergies renouvelables intermittentes dans le bouquet énergétique européen. L'intérêt économique d'un système de stockage augmente si son utilisation répond à plusieurs besoins : l'intégration des ENR (lissage de la production intermittente) et soutien à la qualité du réseau (adaptation tension/fréquence).

Notre système énergétique a recours, depuis longtemps, au stockage stationnaire de l'énergie, notamment pour gérer des périodes de forte demande au cours de la journée. Le type de stockage généralement utilisé fait appel aux batteries et aux super-condensateurs qui sont les seuls moyens directs, pratiques et commerciaux. Or, ces dispositifs présentent certains problèmes de limitation de stockage d'énergie et d'autodécharge. Par conséquent, d'autres technologies ont été développées permettant un stockage de longue durée. Certaines sont déjà matures et largement opérationnelles telles que le transfert d'énergie par pompage (STEP) et la compression de l'air CAES... et d'autres sont en développement, c'est le cas du stockage thermo-chimique sous forme de méthane et de l'hydrogène. Ce dernier fait l'objet de projets en cours de démonstration. L'hydrogène peut être stocké localement ou envoyé en mélange sur le réseau du gaz naturel. Il est admis que le réseau de gaz peut accepter jusqu'à une limite de 20 % d'hydrogène (Hythane®). Le déstockage en vue de produire de l'électricité est alors envisageable à l'aide des turbines à gaz ou à vapeur, avec la possibilité de capture de CO<sub>2</sub>, ou avec des piles à combustibles.

Le stockage sous forme de Substitut de Gaz Naturel (SNG) suit le même concept du stockage sous forme d'hydrogène mais présente beaucoup plus d'avantages. A l'inverse de l'hydrogène, le méthane a une densité d'énergie plus importante de 1200 kWh/m<sup>3</sup> (360 kWh/m<sup>3</sup> pour l'hydrogène) (Josef, 2012) et il peut être introduit dans le système de distribution de gaz sans aucune restriction. Il permet donc de stocker de grandes quantités d'énergie, sur de longues durées en utilisant les moyens de stockage et de distribution traditionnels et existants. En plus, il a une grande souplesse dans l'application et peut être utilisé pour le chauffage, le transport, la

production d'électricité ou comme matière première pour l'industrie chimique et remplacer les hydrocarbures fossiles dans le cycle de la matière.

La thèse s'inscrit parfaitement dans cette logique qui permettrait notamment de stocker une énergie disponible et peu chère et de la restituer au marché au moment où le réseau est techniquement demandeur. Elle est réalisée dans le cadre d'un projet ANR DEMETER (Démonstration de la faisabilité technique et économique d'une boucle de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un électrolyseur à haute température réversible, type SOEC/SOFC) avec comme partenaires CEA-Liten, SAIPEM, GEG (Gaz et Electricité de Grenoble), ICPEES et l'INERIS. L'objectif principal du projet est de prouver l'intérêt économique et énergétique d'une installation DEMETER et ceci en fonction d'un ou des besoins identifiés en France. GEG s'occupe des spécifications et de l'évaluation technico-économique des unités DEMETER en précisant les besoins du marché, ce qui permet de définir les durées des phases de stockage et de déstockage et la dynamique de fonctionnement. Le CEA-Liten réalise l'expérimentation de co-électrolyse réversible en conditions DEMETER afin d'identifier les paramètres du modèle RSOC en mode co-électrolyse ainsi que l'influence de l'inversion sur la dégradation. Le formage et le reformage sont réalisés sur des réacteurs catalytiques à l'échelle du laboratoire dans les conditions DEMETER par ICPEES afin de fournir la cinétique expérimentale des réactions de formage/reformage. Notre tâche dans ce projet consiste en l'établissement des bilans énergétiques et matière sur des schémas de procédés des unités DEMETER de référence (stationnaire et dynamique) en intégrant en premier lieu les connaissances issues de la littérature et celles propres aux autres partenaires pour proposer des modèles de base qui seront affinés avec la disponibilité des résultats expérimentaux. Le travail de SAIPEM a pour objectif de valider l'intérêt économique et énergétique d'une unité DEMETER par rapport aux marchés identifiés et la définition de la suite à donner à cette première étape vers la confirmation technologique de l'intérêt du concept DEMETER. Quant à l'INERIS, il s'occupe de l'identification des contraintes réglementaires susceptibles de s'appliquer aux différents objets qui composent le système intégré DEMETER afin de dégager les principales exigences en termes de sécurité ainsi que les points contraignants en termes de conception ou d'exploitation.

Le partenaire GEG en collaboration avec CEA-Liten ont identifié trois scénarios d'étude. La Figure 1 illustre les scénarios de l'utilisation de l'unité DEMETER.

- Scénario 1 : DEMETER comme outil de réduction de la facture énergétique d'une Entreprise Locale de Distribution d'énergies ;
- Scénario 2: DEMETER comme outil d'optimisation d'un exploitant de parc EnR ;
- Scénario 3: DEMETER comme outil d'optimisation énergétique d'un acteur industriel (valorisation locale des gaz produits, optimisation électrique, marché d'ajustement).

Les réseaux de distribution sont alimentés par les réseaux de transport d'électricité (RTE) pour ce qui est de l'électricité et GRTgaz (Gestionnaire principal du réseau de Transport du gaz en France) pour le Gaz. Les réseaux de transport se caractérisent par des débits et des zones d'influence nettement plus élevés que les réseaux de distribution qui correspondent à l'échelle locale. Dans le cadre de l'utilisation de ces réseaux de transport, il est nécessaire de souscrire un ou plusieurs abonnements comprenant une part fixe, dont le montant est fonction de la puissance souscrite par le client, et d'une part variable fonction de l'énergie soutirée. En cas de dépassement de la puissance souscrite, l'utilisateur doit s'acquitter d'un surcoût lié à l'amplitude et à la durée de son dépassement. Par ailleurs, le prix de cette énergie peut être variable en fonction de la période où la consommation a été constatée. Le scénario 1 a pour objectif d'utiliser l'unité DEMETER pour

réduire la puissance électrique souscrite tout en limitant l'ampleur des dépassements associés. Dans cette thèse et dans le cadre du projet ANR, le cahier des charges du scénario 1 a été utilisé.

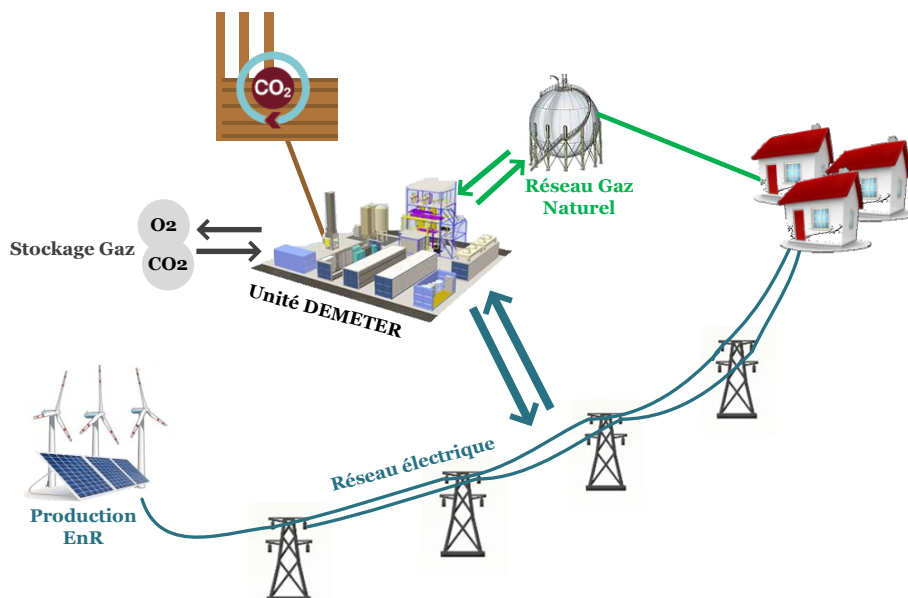


Figure 1 : Schéma illustratif des scénarios de l'utilisation de l'unité DEMETER

L'originalité de cette thèse est de proposer un stockage d'énergie électrique dans un vecteur carboné, dans le cas présent  $\text{CH}_4$  à l'aide d'un co-électrolyseur à haute température réversible (électrolyse haute température SOEC / pile à combustible SOFC) alimenté par le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  en mode Power To Gas et  $\text{H}_2/\text{CO}$  en mode Gas To Power et de se servir du réseau gaz pour stocker et déstocker l'énergie électrique. Le concept de la thèse est illustré par la figure 2. Notre étude propose un procédé de référence détaillé permettant d'évaluer la pénalité énergétique et le comportement en régime transitoire pendant des opérations primordiales pour l'unité en développement comme le chauffage et le démarrage.

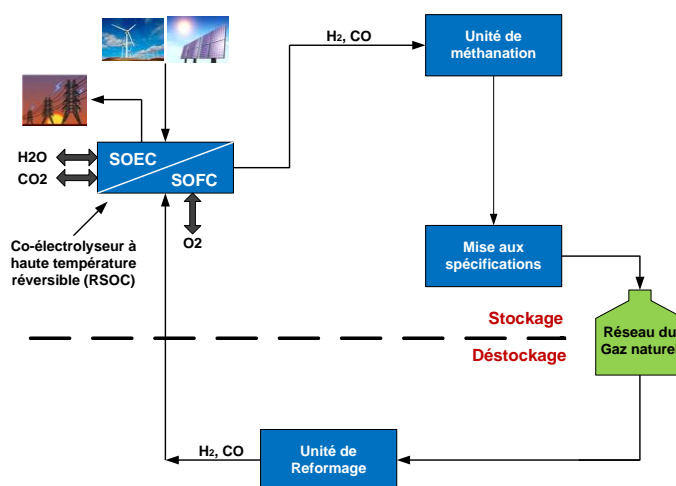


Figure 2: Schéma descriptif du concept de la thèse

En d'autres termes, ce travail vise à examiner la pertinence de l'utilisation d'une technologie en devenir qui est la co-électrolyse réversible et dont l'utilisation suscite beaucoup d'attention et



de questionnements et à évaluer le potentiel d'une unité de stockage/déstockage d'électricité comme outil de réduction de la facture énergétique d'une entreprise de distribution d'électricité et de valorisation de CO<sub>2</sub>. Il s'agit donc de concevoir un schéma de procédé de référence pour le concept évoqué ci-dessus Power To Gas (PTG) et Gas To Power (GTP) et d'établir des modèles des grands composants afin d'assurer une simulation énergétique et fluide en régime stationnaire et dynamique. Ce qui permettra d'évaluer les performances des deux procédés proposés, notamment en ce qui concerne l'efficacité énergétique et les pertes et de définir les conditions de fonctionnement techniques optimales. Une évaluation en régime transitoire du comportement et l'interaction entre les unités en régime transitoire lors des opérations de chauffage et de démarrage doit être réalisée. Ce qui permettra de revoir la conception de base et de définir la consommation énergétique supplémentaire ainsi que le temps nécessaire pour l'établissement du régime stationnaire.

La thèse est structurée en trois parties principales. La première permet de faire un tour d'horizon sur le besoin en stockage, les systèmes de stockage et leurs états d'avancement afin de relever les verrous technologiques et de situer la thèse par rapport à l'état de l'art tout en examinant le coût de production d'une installation PTG. La deuxième partie aborde d'abord la modélisation des grands composants de PTG et GTP. Les modèles sont prédictifs des réponses aux conditions de travail (débit, concentration, température, pression, voltage, ...) et du dimensionnement et configuration de l'objet. Ensuite, une simulation énergétique d'un schéma procédé proposé sera mise en œuvre en première approche pour des conditions de fonctionnement stationnaire et qui prennent en compte les limites technologiques de chaque équipement. Cette simulation est accompagnée des études de sensibilité pour chaque unité et une optimisation énergétique par la méthode de pincement. Un PFD (Process Flow Diagram) sera présenté pour chaque procédé proposé et un diagramme de Sankey précisera l'efficacité énergétique et les pertes en précisant leurs origines.

La dernière partie concerne la simulation dynamique du procédé PTG pendant les opérations de chauffage et de démarrage. Les modèles dynamiques développés du co-électrolyseur réversible (RSOC), des échangeurs et des réacteurs de méthanation seront décrits. Des stratégies de chauffage seront proposées afin de déterminer la consommation énergétique et le temps nécessaire pour atteindre les températures opératoires. Cette étude est accompagnée d'une analyse de sensibilité afin de définir la stratégie à adopter. Après le chauffage des principaux équipements, une procédure de démarrage est définie en ajoutant des équipements supplémentaires et des modifications de l'architecture du schéma procédé prédéfini. Cette étude permettra de conclure sur la pénalité énergétique du procédé Power To Gas engendrée par le chauffage et le démarrage ainsi que le temps nécessaire pour que le procédé soit opérationnel.

# **Partie I. Etat de l'art : Énergies renouvelables et technologies de stockage**

## 1. Introduction

### 1.1. Production de l'électricité d'origine renouvelable

La production d'électricité renouvelable (incluant la production des centrales de pompage-turbinage) a atteint 4699,2 TWh dans le monde en 2012, dépassant les 20 % de la production d'électricité totale (20,8 %). Les combustibles fossiles restent le socle de la production de l'électricité mondiale (68,1 % en 2012). Pour la même année la production d'origine nucléaire représente 10,9 % et les 0,2 % restants sont apportés par la combustion des déchets non renouvelables (Obs'er'ER).

L'électricité renouvelable est produite par six sources. L'hydroélectricité est la principale source avec un apport de 78 %. L'énergie éolienne est devenue depuis 2009 la deuxième source d'énergie renouvelable avec une contribution de 11,4 % du total renouvelable. La biomasse, le biogaz et les déchets ménagers renouvelables représentent 6,9 %. Ensuite vient le solaire (les centrales photovoltaïques et les centrales solaires thermiques) avec 2,2 %, la géothermie (1,5 %) et les énergies marines (0,01 %) (Obs'er'ER). (Voir Figure 1).

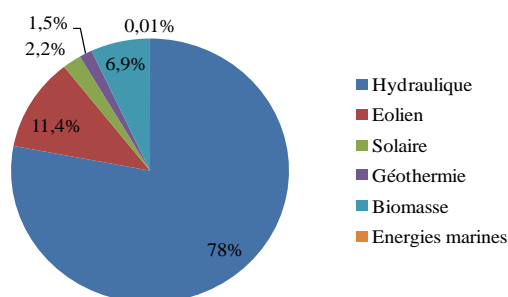


Figure 1 : La production électrique d'origine renouvelable en 2012

La production brute d'électricité renouvelable a augmenté de 1739 TWh entre 2002 et 2012, passant de 2960,1 TWh à 4699,1 TWh, ce qui représente une croissance annuelle moyenne de 4,5%. Ce déploiement remarquable des énergies renouvelables est justifié par la forte augmentation de la production hydroélectrique en Chine, et la confirmation de la mondialisation des autres filières renouvelables, en particulier l'éolien, le solaire et la biomasse. La contribution des nouvelles technologies de production de l'électricité a permis l'augmentation de sa part par rapport à l'électricité conventionnelle dans le total mondial. Sur la période 2002-2012, la croissance de la production des filières renouvelables hors hydraulique est 5 fois plus rapide que celle de l'hydraulique, soit une moyenne de croissance de 14,4 % contre 3,1 % pour l'hydraulique (Obs'er'ER).

L'évolution de l'électricité est caractérisée par une croissance dynamique du marché des énergies renouvelables. EREC (European Renewable energy Council) prévoit dans son scénario de 2050 de produire 70 % de l'électricité à partir des énergies renouvelables. Les nouvelles technologies renouvelables (principalement l'éolien, le solaire thermique et photovoltaïque) représenteront 42 % de la production électrique. Pour parvenir à une croissance économiquement attractive des sources d'énergies renouvelables, une mobilisation réfléchie et coordonnée de toutes les technologies est très importante. Cette mobilisation dépend des possibilités techniques, du potentiel de réduction des coûts et de la maturité des technologies (EREC). La Figure 2 compare l'évolution des différentes technologies renouvelables au fil du temps.

## 1. Introduction

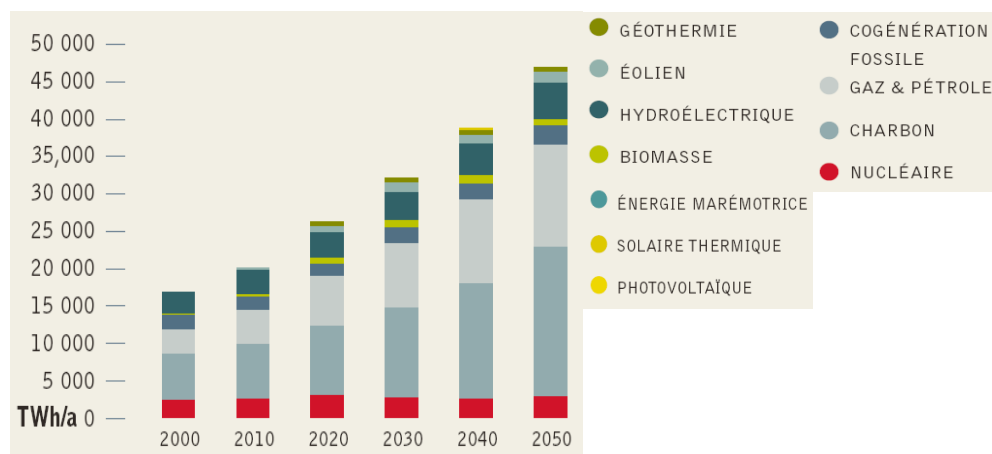


Figure 2 : L'évolution de la production électrique dans le scénario EREC (EREC)

### 1.2. Le besoin de stockage

Une étude sur le marché potentiel de stockage des énergies renouvelables a été réalisée par l'Agence internationale de l'énergie « l'AIE ». Dans cette étude, la capacité de stockage nécessaire est calculée en fonction du taux de variation de la production de l'électricité à partir des énergies renouvelables. Par exemple, si la variation nette de la puissance éolienne installée est supposée être de 30 % de sa valeur nominale, la capacité de stockage nécessaire (c'est-à-dire la puissance installée) en Europe occidentale passera de 3 GW en 2010 à 90 GW en 2050 (IEC).

Le besoin en stockage par région est estimé en se basant sur l'évolution de la production de l'électricité à partir des énergies renouvelables. Une forte pénétration des énergies renouvelables est prévue dans l'Union Européenne et en Chine (EREC). En l'occurrence, le potentiel du marché de stockage des énergies renouvelables dans ces pays sera relativement important. La Figure 3 visualise les prévisions réparties dans le monde.

La capacité de stockage nécessaire dans le monde en 2050 est estimée entre 189 GW et 305 GW, correspondant à un taux de variation de la production des énergies renouvelables de 15 % à 30 % respectivement (IEC). La capacité totale de stockage actuelle (principalement l'hydraulique) étant de 100 GW, un doublement ou un triplement de moyen de stockage sera nécessaire.

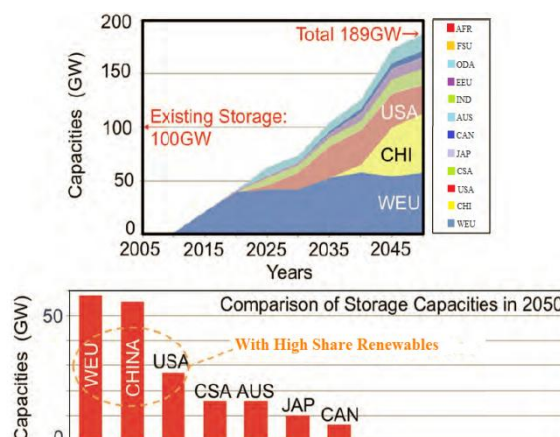


Figure 3: la capacité de stockage nécessaire dans le monde en 2050 (IEC). WEU : Western European Union (Union de l'Europe de l'ouest) ; CHI : Chine ; USA : États-Unis

### **1.3. Le coût des énergies renouvelables**

Alors que le coût de production d'un cycle combiné au gaz naturel en 2011 était inférieur à 9 €/MWh, il est actuellement compris entre 70 et 80 €/MWh pour l'éolien et 121 €/MWh pour le photovoltaïque (Energies).

La technologie éolienne est proche de la maturité et largement diffusée dans le monde avec 200 GW de capacités installés en 2011 dont plus de 6,6 GW en France. Le coût de production de cette technologie dépend principalement de l'emplacement géographique. Par exemple, aux États-Unis, l'électricité d'origine éolienne coûte 50 €/MWh grâce aux zones qui assurent l'équivalent de 3 000 h de vent pleine puissance. Alors qu'en France, avec en moyenne l'équivalent de 2100 h, le tarif d'achat pour l'éolien terrestre est fixé à 82 €/MWh hors surcoût lié à l'intermittence et au renforcement du réseau (Energies). En un peu plus de 20 ans, le coût du MWh éolien a diminué de près de 90 % (380 € en 1980) (Lopez, 2010). En outre, l'éolien progresse rapidement et son coût se rapproche de celui des énergies conventionnelles.

Pour le photovoltaïque, en France, les tarifs d'achat se situent aujourd'hui entre 220 et 380 €/MWh pour l'intégration au bâtiment (selon la taille et le type d'intégration ou du bâtiment d'implantation). Pour les centrales au sol, il existe un tarif à 110 €/MWh, complété par un dispositif d'appel d'offre qui pourrait voir émerger des tarifs plus élevés (Energies). Les prix des panneaux photovoltaïques baissent d'environ 4 % par an depuis 15 ans grâce aux effets de série (Lopez, 2010). Le coût est lié aux quantités de matériaux utilisés et leur prix ainsi que le rendement des procédés de production dont l'amélioration est primordiale.

Les coûts futurs de la production électrique à partir des énergies renouvelables dépendent des scénarios proposés et des hypothèses imposées, bien qu'ils s'appuient tous sur les mêmes prévisions d'évolution démographique et économique. Dans le scénario AIE, par exemple, où on considère une croissance débridée de la demande, l'augmentation du prix des combustibles fossiles et le coût des émissions de CO<sub>2</sub>, le coût total de la production électrique passera de 859,3 milliards d'euros (1 130 milliards de dollars US) par an en 2003 à plus de 3 270,4 milliards d'euros (4 300 milliards de dollars US) par an en 2050 (EREC). En revanche dans le scénario « révolution énergétique », on a supposé une stabilisation du coût de l'énergie et une amélioration de l'efficacité énergétique. Le coût des énergies renouvelables a donc augmenté de 859,3 milliards d'euros (1 130 milliards de dollars US) par an en 2003 à 1 901,4 milliards d'euros (2 500 milliards de dollars US) par an en 2050 (EREC).

## **2. Système de stockage de l'énergie électrique**

### **2.1. Classification des technologies de stockage de l'énergie électrique**

Le stockage de l'énergie électrique consiste à convertir l'énergie électrique à partir d'un réseau d'alimentation en une autre forme d'énergie plus facilement stockable et transportable. Le processus inverse (le déstockage), permet de transformer l'énergie stockée en électricité. L'opération stockage/déstockage forme « un cycle ». Les systèmes de stockage de l'électricité peuvent être classés en trois catégories : mécanique, électrochimique et électrique (Figure 4).

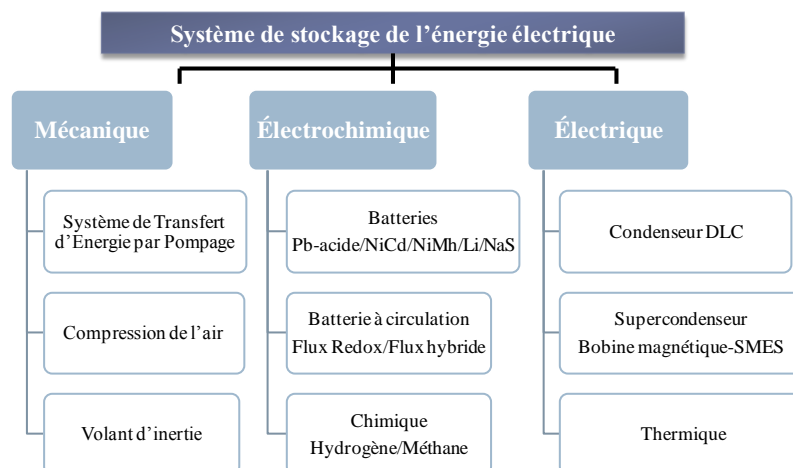


Figure 4 : Classification des systèmes de stockage de l'énergie électrique

Le stockage mécanique regroupe les moyens de stockage à grande échelle : le transfert d'énergie par pompage d'eau (HPS : Hydro Pump Storage) et la compression de l'air (CAES: Compressed air energy storage) ainsi que les volants d'inertie. Il inclut donc tout type de stockage d'énergie potentielle ou cinétique.

La voie électrochimique est représentée par les batteries ayant de nombreuses applications quotidiennes qui concernent : véhicules, téléphones portables... Cette voie inclut aussi les batteries à circulation qui reposent sur le même principe que les batteries classiques mais dont les solutions actives sont stockées dans des réservoirs séparés. Ce type de batterie permet de gérer la capacité énergétique indépendamment de la puissance.

Le stockage chimique consiste en l'utilisation de l'électricité pour la formation d'une molécule qui a ensuite la capacité de restituer de l'énergie, c'est le cas de l'hydrogène, du méthane et du méthanol.

Certains systèmes permettent de stocker l'énergie directement sous forme électrique. Il s'agit du stockage électrostatique et magnétique, les condensateurs, qui permettent d'accumuler les électrons et les SMES (superconduction magnetic energy storage) qui convertissent l'énergie électrique en énergie magnétique en sont des exemples.

Il existe, également, le stockage thermique qui permet de stocker l'énergie sous forme de chaleur latente ou de chaleur sensible. Il s'agit du stockage de froid (liquides cryogéniques, glace) et du chaud (accumulateur de vapeur, sels fondus...). La description des différentes technologies de stockage est présentée ci-après.

## 2.2. Description des technologies de stockage de l'énergie électrique

### 2.2.1. Systèmes de stockage mécaniques

**Système de stockage par hydro-pompage (HPS : Hydro Pump Storage) appelé aussi STEP (Stations de transfert d'énergie par pompage):** ce système utilise deux réservoirs d'eau à des hauteurs différentes. L'eau est pompée dans les périodes creuses du bas en haut (chargement). En cas de besoin d'électricité, l'eau passe du haut au bas et fait actionner une turbine liée à un générateur (déchargement) (voir Figure 5). Pour le réservoir supérieur, des barrages peuvent être utilisés et pour le bas, des puits des mines ou des lacs-réservoirs peuvent être utilisés.

Cette technologie existe depuis longtemps, les premières applications en Italie et en Suisse remontent à 1890. À partir de 1933, les turbines/pompes réversibles étaient disponibles. La décharge dure de quelques heures à quelques jours (IEC). L'efficacité de cette technologie est de 70 % à 85 %.

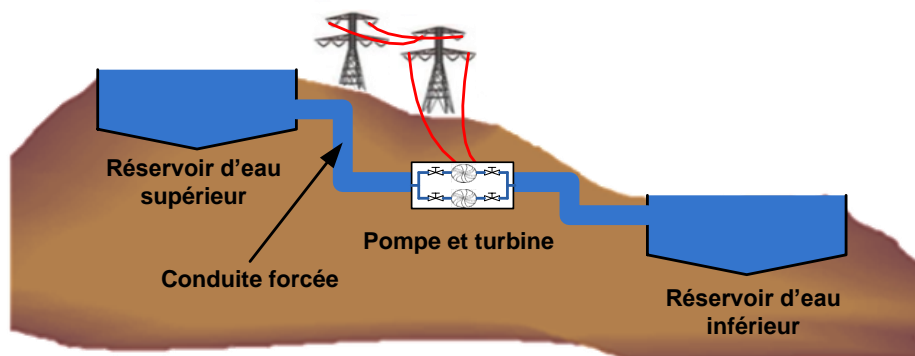


Figure 5 : Stockage par HPS

Cette technologie est la plus connue en stockage à grande échelle avec 90 GW comme puissance installée dans le monde annuellement (Camara, 2011). L'avantage de cette technologie est sa grande durée de vie et la stabilité de son cycle. L'inconvénient est sa limitation géographique. En effet, il est indispensable de trouver un site géographique adapté permettant l'installation de deux bassins superposés, ce qui rend la construction de nouvelles HPS difficile et coûteuse (ENEA).

**L'air comprimé (CAES:Compressed air energy storage)** : l'électricité est utilisée pour comprimer l'air et le stocker dans des cavités naturelles, des mines abandonnées ou des réservoirs (comme ceux de propane) (chargement). En cas de besoin de l'électricité, cet air est mélangé avec le gaz naturel pour faire actionner une turbine à gaz. La première unité commerciale avec une capacité de 290 MW a été opérationnelle en 1978 en Allemagne (IEC). Cette technologie a une efficacité de 45 % (Camara, 2011).

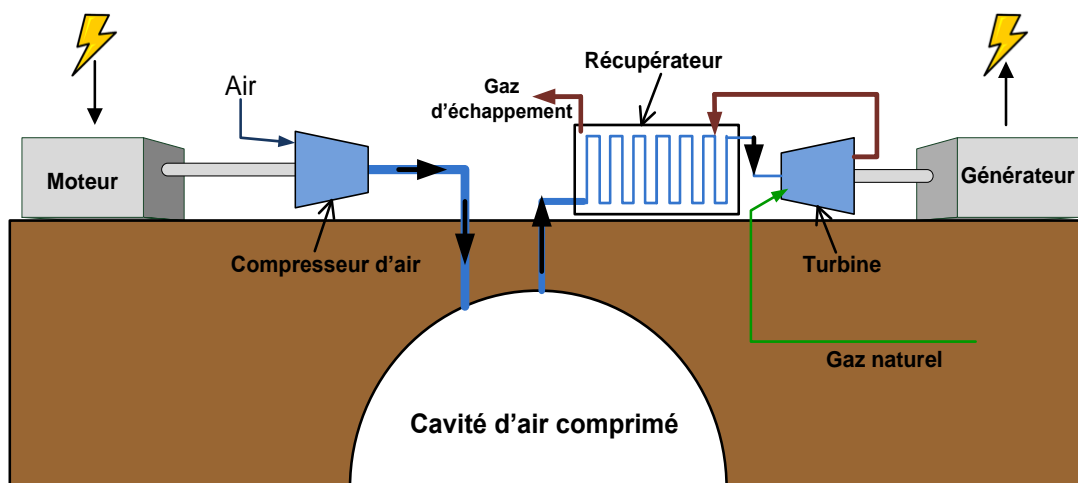


Figure 6 : Stockage par air comprimé

L'avantage de cette technologie est sa grande capacité. Son inconvénient est l'instabilité du cycle, ainsi que la limitation géographique des lieux. Un CAES adiabatique est en cours de développement. Il consiste à récupérer la chaleur dégagée pendant la compression de l'air et à la réutiliser pour son expansion. Ainsi, l'efficacité énergétique est améliorée et peut atteindre 70 %.

**Volant d'inertie (FES : Flywheel Energy Storage)** : il fait appel à l'énergie cinétique (rotation du rotor). L'électricité est utilisée pour faire tourner le volant. Le chargement augmente quand la vitesse du volant est grande. Ce volant est lié à un appareil de transmission (moteur/générateur) qui assure la conversion entre l'énergie électrique et celle mécanique. Pour le déchargement, l'opération est inversée, la vitesse est réduite en produisant l'électricité par le biais du même appareil de transmission.

Cette technologie existe depuis 1970. Les volants d'inertie les plus développés ont des rotors fabriqués avec des filaments de carbone à haute résistance, suspendus sur des paliers magnétiques, et tournant à une vitesse de 20 000 à 50 000 tours par minute dans une enceinte sous vide (IEC) (voir Figure 7).

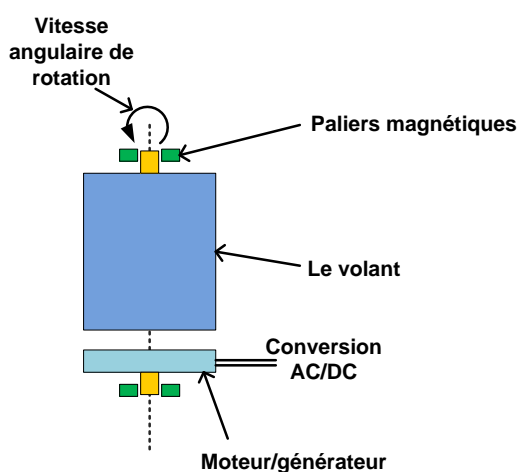
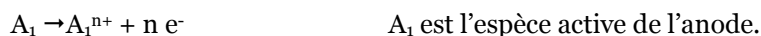


Figure 7 : Principe du volant d'inertie

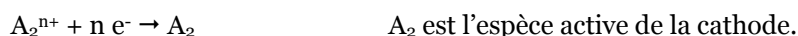
Les avantages des volants d'inertie sont la bonne stabilité du cycle, une longue durée de vie, peu d'entretien et une densité de puissance élevée. Toutefois, les volants ont un niveau élevé d'autodécharge à cause de la résistance de l'air pour les versions en air et les pertes par des frottements sur les paliers ou les roulements. Ils ont aussi un rendement en courant faible (Five minute guide). Des dispositifs commerciaux existent et sont proposés par « Beacon Power Systems ».

### 2.2.2. Systèmes de stockage électrochimiques

Le stockage électrochimique est représenté par des batteries. La plupart de ces technologies sont matures pour des applications industrielles. Les batteries sont constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte. Des réactions électrochimiques d'oxydoréduction interviennent à l'interface des électrodes. À l'anode (électrode négative en décharge), la réaction d'oxydation a lieu selon :

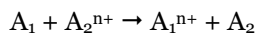


Les électrons libérés migrent vers la cathode (électrode positive en décharge) dans le circuit extérieur. La réaction de réduction réalisée au niveau de la cathode est la suivante :



Le transport des espèces ioniques mises en jeu ont lieu dans l'électrolyte. La réaction globale d'oxydoréduction s'écrit :





La Figure 8 illustre le fonctionnement d'une batterie.

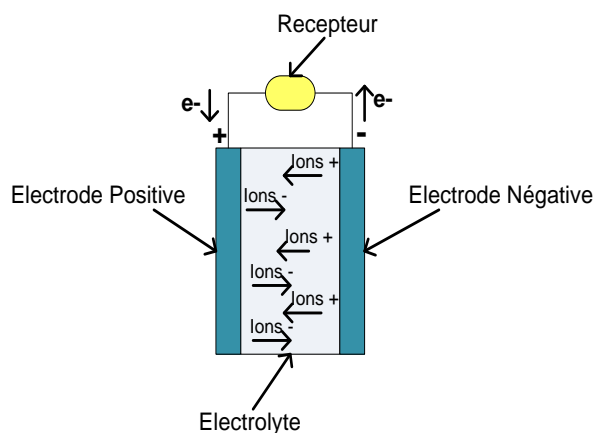


Figure 8 : Principe d'une batterie

Les différentes batteries matures sont décrites ci-après :

**Batteries plomb-acide (LA : Lead acid)** : développées commercialement depuis 1890, elles ont une durée de vie de 6 à 15 ans avec 1500 cycles, une efficacité de 80 % à 90 % et un bon rapport coût/performance. Un accumulateur au plomb est constitué de cellules, dont la tension qui dépend de l'état de charge est de l'ordre de 2 V. Ces cellules peuvent être montées en série, de façon à conférer à l'accumulateur une tension de 6, 12, 24 V et au-delà (Five minute guide). L'électrode positive est à base de dioxyde de plomb ( $PbO_2$ ) alors que l'électrode négative est à base de plomb métal. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique,  $H_2SO_4$ .

Toutefois, ces batteries ont une faible densité d'énergie et leur capacité utilisable diminue lorsque la décharge est faite à puissance élevée (Dillenseger, 2004). De plus, le plomb est un produit dangereux interdit ou limité dans différentes juridictions.

**Batteries de Nickel-cadmium** : elles sont commerciales depuis 1915 et ont une grande densité de puissance et de nombre de cycles. Elles sont les seules capables d'opérer entre  $-20^\circ C$  et  $-40^\circ C$  [IEC, 2013]. Il existe deux types de batteries Ni-Cd : les batteries spiralées qui ont une capacité comprise entre 10 mAh et 15 Ah, et les batteries stationnaires ouvertes avec une capacité supérieure à 1000 Ah (Camara, 2011).

À cause de la toxicité du cadmium, ces batteries ne sont utilisées que pour des applications stationnaires. Après 2006, elles ont été interdites aux consommateurs et remplacées par les Ni-métal hybride (Ni-MH). La différence entre les NiMH et les NiCd concerne l'électrode négative qui est composée d'hydrogène absorbé dans un alliage métallique au lieu du cadmium et la densité d'énergie qui est plus importante. Les batteries NiMH scellées sont utilisées dans la plupart des véhicules hybrides disponibles sur le marché car elles sont robustes et beaucoup plus sûres que les batteries Li-ion (AVEM).

**Batteries au Lithium** : elles sont devenues le moyen de stockage le plus important pour les applications mobiles (ordinateur, téléphone, bicyclette électrique et voiture électrique) en 2000. Elles ont un potentiel de 3,7 V ce qui remplace 3 batteries de Ni-Cd qui n'ont que 1,2 V (IEC). Néanmoins, leur durée de vie n'est que de 2 à 3 ans (Thechno-science).

On distingue trois types de batteries au Lithium : Lithium métallique qui est de moins en moins utilisé pour des raisons de sécurité, Lithium-ion et Lithium-polymère. Les accumulateurs Lithium-ion présentent l'avantage d'avoir une densité d'énergie spécifique et volumique élevée (4 à 5 fois plus que le Ni-MH par exemple), ainsi qu'une faible autodécharge. En revanche, ses électrodes sont très réactives et se dégradent (elles sont thermiquement instables et génèrent la production de l'oxygène) d'où l'utilisation indispensable d'un électrolyte aprotique (un sel LiPF<sub>6</sub> dissous dans un mélange de carbonate) et d'un contrôleur (Techno-science). Les Lithium-polymère ont une énergie massique élevée (de l'ordre de 15 kWh/ kg) (Labbé, 2006). Le développement à une plus grande échelle est entravé par le prix trop élevé. D'autres batteries : air-méthanal, soufre de sodium, Na-Ni-Chlorure sont encore au stade de la recherche.

**Batteries à circulation d'électrolyte** : ce type de batterie a la particularité d'avoir un électrolyte stocké dans des réservoirs à l'extérieur et pompé dans la cellule électrochimique qui permet de convertir directement l'électricité en énergie chimique et vice versa. La puissance est définie par la taille et la configuration de la cellule électrochimique ainsi que la taille des réservoirs de l'électrolyte. Elle permet de stocker des MW durant des jours. Les électrolytes utilisés sont à base de NaBr (sodium-brome), PSB (Bromure de polysulfure), ZnBr (zinc-brome) et VBr (vanadium-brome). On peut distinguer deux types : batterie à circulation redox et batterie à circulation hybride. La Figure 9 décrit le principe de fonctionnement de ce type de batterie.

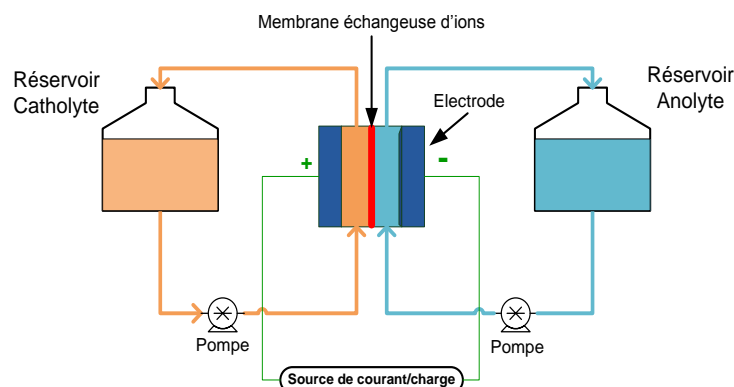


Figure 9 : Principe d'une batterie à circulation

Dans les batteries à circulation Redox, deux électrolytes liquides contenant des ions métalliques dissous sont pompés au côté opposé de la cellule électrochimique. Les électrolytes dans la partie négative et positive sont appelés anolyte et catholyte respectivement. L'anolyte et le catholyte s'écoulent à travers des électrodes poreuses séparées par une membrane qui permet le passage des protons. Ces batteries peuvent être rechargées en alimentant la cellule électrochimique par un nouveau flux d'électrolyte. Cependant, ces batteries n'ont pas suffisamment de densité d'énergie pour l'électricité mobile.

Les batteries à circulation hybride sont l'amalgame de la cellule électrochimique ordinaire (avec stockage intérieur) et celle Redox (stockage à l'extérieur). Une partie de l'électrolyte est stockée à l'intérieur de la cellule électrochimique et le reste est placé dans des réservoirs externes.

À ce jour, il existe peu d'installations commerciales. Cependant, la technologie a été déployée sur les réseaux d'énergie, par exemple une batterie à circulation d'une puissance de 200 kW a été utilisée pour stocker de l'énergie renouvelable à partir d'une ferme éolienne « Huxley Hill » en Tasmanie, la batterie a été opérationnelle entre 2003 et 2008 (Five minute guide).

### 2.2.3. Systèmes de stockage chimiques

Le stockage chimique concerne l'hydrogène et le méthane. Le principal but de ce type de stockage est d'utiliser le surplus de l'électricité pour produire l'hydrogène ou le substitut du gaz naturel en utilisant l'électrolyse de l'eau. Ce type de stockage a une faible efficacité, mais il permet de stocker des TWh pour des périodes très longues (saisonnière même). Il a l'avantage aussi d'être utilisé dans d'autres secteurs tels que le transport, le chauffage et les industries chimiques.

#### Hydrogène

L'hydrogène est produit lors des périodes creuses grâce à la décomposition de l'eau par électrolyse. Ensuite, il est stocké dans des réservoirs sous pression pour une durée illimitée. Pour la génération de l'électricité, la pile à combustible, les moteurs à gaz, les turbines à gaz ou à vapeur et les cycles combinés de gaz sont utilisées.

L'électrolyse est un procédé électrochimique de conversion d'une énergie électrique en énergie chimique. Il consiste en la décomposition d'une molécule d'eau en hydrogène et oxygène selon l'équation :



La réaction d'électrolyse de l'eau est endothermique et non spontanée. L'énergie totale à fournir pour réaliser cette réaction chimique correspond à l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H$  décrite par l'équation :

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S \quad (2)$$

$\Delta_r H$  : variation d'enthalpie lors de la réaction d'électrolyse de l'eau (J/mol), c'est-à-dire la quantité d'énergie totale à fournir pour permettre la réaction d'électrolyse ;

$\Delta_r G$  : énergie libre de la réaction d'électrolyse (J/mol). C'est-à-dire, dans ce cas, la quantité d'énergie électrique nécessaire à la réaction d'électrolyse de l'eau ;

$\Delta_r S$  : variation d'entropie lors de l'électrolyse de l'eau ;

$T\Delta_r S$  : quantité d'énergie thermique nécessaire à la dissociation de l'eau.

La tension minimale ou réversible ( $E_{\text{rev}}$ ) d'une cellule d'électrolyseur dépend de l'enthalpie libre de la réaction ( $\Delta_r G$ ) nécessaire pour décomposer la molécule d'eau. Ces deux grandeurs sont reliées par l'équation [3] :

$$E_{\text{rev}} = -\frac{\Delta_r G(T)}{nF} \quad (3)$$

Par exemple, à 298 K et 1 bar, la tension réversible est 1,229 V. Elle devient 0,977 V à 1073 K et 1 bar.

## 2. Système de stockage de l'énergie électrique

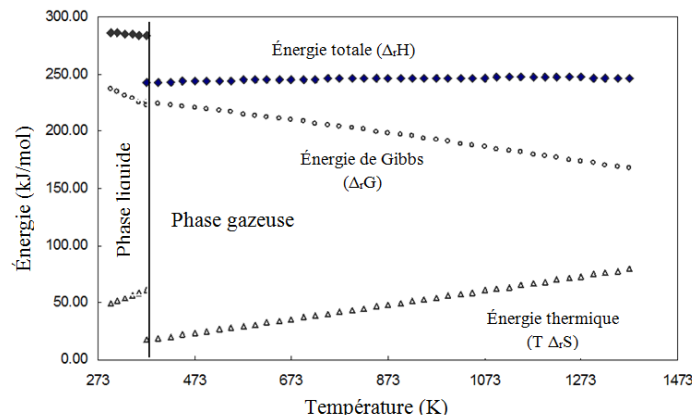


Figure 10 : énergie à fournir pour une réaction d'électrolyse d'eau

La tension thermoneutre ( $E_{\text{thermoneutre}}$ ) d'un électrolyseur correspond au fonctionnement autotherme de l'électrolyseur. Cette tension ne dépend que faiblement de la température. Elle est exprimée par la formule suivante :

$$E_{\text{thermoneutre}} = \frac{\Delta H(T)}{nF} \quad (4)$$

Par exemple, à 298 K et 1 bar, la tension thermoneutre est 1,481 V. Elle devient 1,286 V à 1073 K et 1 bar.

Il existe trois types de fonctionnement qui sont possibles en fonction de la tension  $V$  de l'électrolyseur :

- quand la tension appliquée  $V$  est inférieure à  $E_{\text{thermoneutre}}$  : un apport de la chaleur est nécessaire car les irréversibilités ne compensent pas l'endothermicité de la réaction ;

- quand  $V = E_{\text{thermoneutre}}$  : la chaleur nécessaire est apportée par les irréversibilités internes au réacteur ;

- quand  $V > E_{\text{thermoneutre}}$  : il y a un surplus de chaleur et les cellules doivent être refroidies.

Il existe deux types d'électrolyse : électrolyse à basse température (alcalin et à membrane conductrice protonique (PEM)) et électrolyse à haute température (EHT).

**Electrolyseur alcalin** : la technologie alcaline est la plus répandue pour la production d'hydrogène électrolytique. C'est une technologie mature. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à une concentration comprise entre 20 et 30 % dans laquelle sont immergées deux électrodes alimentées en courant continu. La conduction ionique est assurée par les ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) et potassium ( $\text{K}^+$ ). Les réactions anodiques et cathodiques sont décrites ci-dessous :



L'électrolyse alcaline est relativement flexible en termes de capacité de production. Durant les 10 à 15 dernières années, d'importants progrès techniques ont été réalisés entraînant une augmentation des rendements et permettant d'opérer avec des sources d'électricité intermittentes (comme la production d'électricité par éoliennes). La pression de fonctionnement de la plupart des électrolyseurs industriels à technologie alcaline s'échelonne de 1 jusqu'à environ 30 bar. Une unité de compression est ainsi nécessaire en sortie d'électrolyseur si l'on veut stocker l'hydrogène produit à plus haute pression. En revanche, lorsque l'électrolyseur fonctionne en charge partielle au-dessous de 20 % de la puissance nominale, le rendement chute rapidement et des risques de mélange de l'oxygène et de l'hydrogène produits apparaissent. Par ailleurs, l'électrolyte est fortement corrosif pour les électrodes, ce qui impose de toujours conserver un apport électrique minimal de polarisation (« stand-by mode ») (Uqaili, et al., 2007).

La technologie actuelle des électrolyseurs alcalins couvre une gamme de puissance allant du kW au MW. Les températures de fonctionnement sont généralement incluses dans l'intervalle 70-100°C pour des pressions inférieures à 30 bar. Les efficacités énergétiques des électrolyseurs industriels sont de l'ordre de 64 à 74 %, pour une durée de vie supérieure à 80 000 heures de fonctionnement, pouvant même aller jusqu'à 160 000 heures (soit environ 18 ans) (Sahli, 2010).

**Electrolyseur PEM** : les électrolyseurs PEM intègrent une membrane conductrice protonique. Cette membrane est habituellement un polymère perfluorosulfoné de type Nafion. Le graphite est le conducteur électronique à l'électrode, mais la partie catalytique qui définit l'électrode est un métal noble (platine à la cathode et Iridium/Ruthénium à l'anode). La principale caractéristique de l'électrolyseur PEM est son électrolyte solide, constitué d'une membrane polymère, qui assure ainsi la conduction des ions hydronium ( $H_3O^+$ ) produits à l'anode et permet la séparation des gaz produits ( $H_2$  et  $O_2$ ), selon les réactions (7) et (8):



Ces électrolyseurs peuvent fonctionner à des courants plus élevés que pour les électrolyseurs alcalins ( $\sim 1 \text{ A/cm}^2$ ) avec des efficacités énergétiques pour les électrolyseurs industrialisés comprises entre 50 et 80 %. En plus, l'électrolyse PEM est plus sûre que l'électrolyse alcaline, car il n'y a pas d'électrolyte caustique circulant dans le système. Cependant, les coûts de l'électrolyte et des catalyseurs à base de métaux nobles sont très élevés. De nombreuses recherches sont en cours pour trouver un matériau de substitution au nafion® en raison de son prix élevé. Les températures de fonctionnement sont comprises entre 80 et 120°C pour des pressions variant entre 1 et 7 bar (AFH2-Th.Alleau, 2011). Les surfaces des cellules élémentaires commercialisées de ces électrolyseurs sont de 28, 93 et 929  $\text{cm}^2$ . Des tests de durée de vie de 60 000 heures avec un bon comportement des électrolyseurs PEM sont constatés (Sahli, 2010).

**Electrolyse à haute température** : le principe de l'électrolyse à haute température (EHT) est basé sur la décomposition des molécules de la vapeur d'eau au niveau de la cathode. EHT est un procédé intégrant un électrolyte céramique conducteur des ions  $O^{2-}$ . Conformément au diagramme thermodynamique (Figure 10), l'augmentation de température réduit l'ensemble des surtensions au niveau des électrodes et par conséquent diminue la consommation de l'énergie électrique.

## 2. Système de stockage de l'énergie électrique

Les matériaux utilisés actuellement dans l'EHT sont souvent similaires aux matériaux céramiques traditionnels des piles à combustibles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) (Kakaç, et al., 2007):

- cathode composée d'un cermet nickel/zircone yttrée (Ni-YSZ) ;
- électrolyte de zircone yttrée (YSZ) ;
- anode de manganite de lanthane dopée strontium (LSM).

Les cellules ainsi définies portent le nom de SOEC (Solide Oxide Electrolyser Cells). La SOEC opère dans un intervalle de températures variant entre 700 et 1 000°C. La tension d'une cellule à courant nul varie entre 0,8 et 0,9 V, au lieu d'environ 1,25 V (à 70°C) pour l'électrolyse alcaline. À l'inverse des autres convertisseurs ayant une efficacité de 50-80 %, l'efficacité énergétique des SOEC pourrait être comprise entre 80 et 90 % (Petipas, 2013). En effet, l'amélioration des cinétiques réactionnelles à haute température améliore le rendement du procédé.

Pour des applications stationnaires, le stockage de l'hydrogène est sous pression. Pour des applications plus larges, le stockage est assuré dans des tuyaux souterrains ou des cavernes de sel qui peuvent atteindre des volumes de plusieurs 100 000 m<sup>3</sup> sous des pressions allant jusqu'à 200 bar (IEC).

Jusqu'à présent, il n'existe pas de systèmes commerciaux de stockage des énergies renouvelables sous forme d'hydrogène. Divers projets de R&D effectués au cours des 25 dernières années ont démontré avec succès la faisabilité de la technologie de l'hydrogène, c'est le cas du projet sur l'île autosuffisante d'Utsira en Norvège. Un autre exemple est la centrale électrique hybride à Enertrag en Allemagne, qui est actuellement en construction (Enertrag).

### Gaz de synthèse

Cette voie consiste à électrolyser l'eau pour produire l'hydrogène, puis réaliser la réaction de Sabatier en ajoutant le CO<sub>2</sub> et/ou CO afin de produire le méthane. Ce concept est très développé dans la recherche, il existe même une unité pilote en Allemagne. L'avantage de cette voie est l'utilisation des réservoirs et des réseaux déjà existants. De plus le méthane a une grande densité d'énergie. L'inconvénient de cette voie par rapport à la voie hydrogène est une efficacité énergétique plus faible dans certains cas.

### 2.2.4. Systèmes de stockage électriques

**Les condensateurs** : un condensateur est un composant électrique constitué de deux armatures conductrices parallèles séparées par un milieu diélectrique. Ils ont une stabilité de cycle illimitée. Ils sont rapidement chargés et déchargés. L'avantage est qu'ils ne nécessitent pas de maintenance, ont une longue durée de vie (millions de cycle-10 opérations sans aucune dégradation) et une efficacité de 90 %. Ils ne sont pas compatibles avec des longues durées de stockage car ils peuvent se décharger tout seuls (Five minute guide). Ce moyen de stockage a une durée de vie de 20 à 30 ans, une bonne cyclabilité et un rendement de 95 % (Camara, 2011). Les condensateurs sont particulièrement utilisés pour les filtres électroniques de fréquence, le système de démarrage des moteurs asynchrones monophasés, les circuits de synchronisation électronique et dans les circuits de transmission de signaux (Mouriès, 2007).

**Les super-condensateurs** : la valeur de la capacité électrique de ce type de condensateur appelé aussi « condensateur double couche » est de l'ordre de millier de farads. L'énergie est

stockée par la distribution des ions de l'électrolyte à l'interface des électrodes sous l'effet électrostatique de la tension appliquée formant ainsi une couche double électrique.

La nature du matériau utilisé pour les électrodes permet de classer les super-condensateurs en deux familles : les super-condensateurs électrostatiques et les super-condensateurs électrochimiques. Il existe aussi des dispositifs hybrides particuliers, dont l'une des électrodes fonctionne comme celle d'un accumulateur ou d'un condensateur électrolytique, alors que l'autre fonctionne comme celle d'un super-condensateur (Belhachemi, 2001). Les super-condensateurs sont plutôt exploités pour un stockage de très courte durée et de faible énergie.

**Les super-condensateurs magnétiques (SMES : Superconducting magnetic energy storage) :** fonctionnent selon un principe électrodynamique. L'énergie est stockée dans un champ magnétique créé par le flux du courant continu dans une bobine supraconductrice, qui est maintenue en-dessous de sa température critique. Un courant parcourant un bobinage engendre une distribution de champ magnétique dans l'espace.

Les matériaux utilisés actuellement peuvent fonctionner autour de  $-173,15^{\circ}\text{C}$ . Les principaux avantages des SMES sont : le temps de réponse très rapide (la puissance demandée est disponible presque instantanément), son efficacité de 85 % - 90 % et une puissance de sortie très élevée. Les grands systèmes SMES de plus de 10 MW de puissance sont principalement utilisés dans les détecteurs de particules pour des expériences de physique des hautes énergies et la fusion nucléaire. À ce jour, quelques-uns, sont disponibles sur le marché ; ceux-ci sont principalement utilisés pour le contrôle de la qualité de l'énergie dans des usines de fabrication, tels que les installations de fabrication de puces.

### 2.2.5. Systèmes de stockage thermiques

Le stockage thermique consiste à stocker de la chaleur ou du froid provenant d'un système pour une utilisation ultérieure telle que la production de l'électricité, le chauffage ou le refroidissement. On peut distinguer deux moyens de stockage thermique : stockage par chaleur sensible ou par chaleur latente.

Le stockage sur la chaleur sensible : il s'agit de stocker la chaleur en changeant la température d'un matériau ayant une capacité calorifique forte. Cette dernière a une grande influence sur la quantité de chaleur à stocker. Celle-ci est exprimée par le produit de la différence de la température ( $\Delta T$ ) et la capacité calorifique ( $C$ ).

$$\Delta H = C \cdot \Delta T - \Delta H_{\text{pertes}} \quad (\text{J}) \quad (9)$$

Sachant que  $C = m \times C_p$  avec  $m$  : la masse du produit (kg) et  $C_p$  : sa chaleur spécifique.

Au cours de l'échange thermique, il y a des pertes  $\Delta H_{\text{pertes}}$  qu'il faut minimiser. Les matériaux utilisés pour le stockage par chaleur sensible peuvent être à l'état solide (béton, roche, métal, etc.), gazeux (vapeur d'eau surchauffée) ou liquide (eau, huile de synthèse ou naturelle, sels fondus, etc.). L'eau liquide, la roche et le béton sont les matériaux les plus souvent utilisés pour les stockages à température inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$ . Néanmoins l'eau est corrosive ; son utilisation est plus intéressante quand le fluide caloporteur est aussi l'eau (Laghzaoui et Peerhossaini). Pour des températures supérieures à  $500^{\circ}\text{C}$ , les sels fondus tels que Draw salt ( $50 \text{ NaNO}_3 / 50 \text{ KNO}_3$ ), HITEC ( $40 \text{ NaNO}_2 / 50 \text{ NaNO}_3 / 53 \text{ KNO}_3$ ), les huiles organiques à hautes températures, l'eau pressurisée, les céramiques réfractaires, le béton de haute température sont utilisés.

## 2. Système de stockage de l'énergie électrique

Le stockage de la chaleur latente : ce type de stockage repose sur le changement de phase du matériau (MCP) utilisé en absorbant ou restituant la chaleur latente. Il existe deux types de MCP : organiques (paraffines) et inorganiques (sels hydratés).

Par exemple, si un matériau a une température  $T_1$  ( $T_1 < T_p$  : température de changement de phase), il absorbe la chaleur sensible jusqu'à ce qu'il atteigne la température  $T_p$  qui lui permet de passer de l'état 1 à l'état 2. Cette opération a lieu à température constante. Une fois que le matériau est entièrement transformé, et si le système continue à fournir de l'énergie, la chaleur est stockée sous sa forme sensible. L'équation(10) résume ces étapes.

$$\Delta H = m.C_{p1} (T_p - T_1) + m. L_p (T_p) + m.C_{p2} (T_2 - T_p) \quad (10)$$

Avec  $T_2$  : la température finale,  $C_{p1}$  et  $C_{p2}$  sont les chaleurs spécifiques du matériau à l'état 1 et 2 respectivement et  $L_p$  est la chaleur latente du matériau.

Actuellement, la plupart des MCP utilise le changement de phase solide-liquide, tels que des sels fondus en tant que support de stockage thermique de l'énergie solaire concentrée (IEC). L'avantage du stockage de chaleur latente est sa capacité à stocker de grandes quantités d'énergie dans un volume réduit et avec une variation de température minimale, ce qui permet un transfert de chaleur efficace.

Il existe une autre méthode de stockage de l'électricité sous forme thermique qui est à l'étude. Il s'agit de transformer l'électricité en chaleur dans des résistances électriques et de stocker la chaleur produite dans des matériaux réfractaires avant de la transformer en électricité grâce à une turbine à gaz. La nature de l'entrée thermique est différente mais le stockage reste un stockage sur chaleur sensible (Camara, 2011) (Multon, et al.).

### 2.3. Niveau de maturité des systèmes de stockage de l'électricité

Le niveau de maturité de diverses technologies de stockage discutées est présenté à la figure 11. Certaines d'entre elles sont encore au stade de R&D. Les HPS sortent du lot en réunissant à ce jour 99 % de la puissance de stockage installée dans le monde.

De toute évidence, STEP, CAES,  $H_2$  et SNG sont les technologies de stockage qui ont des plages de puissance et des capacités de stockage d'énergie importantes, bien que la densité d'énergie soit assez faible pour STEP et CAES. Ces dernières sont matures et opérationnelles, mais elles sont limitées géographiquement. Ainsi, il y a un manque de systèmes de stockage déployés commercialement dans la gamme de 10 MW à quelques centaines de MW. Il est à noter que CAES adiabatique,  $H_2$  et SNG sont encore au stade de la démonstration.



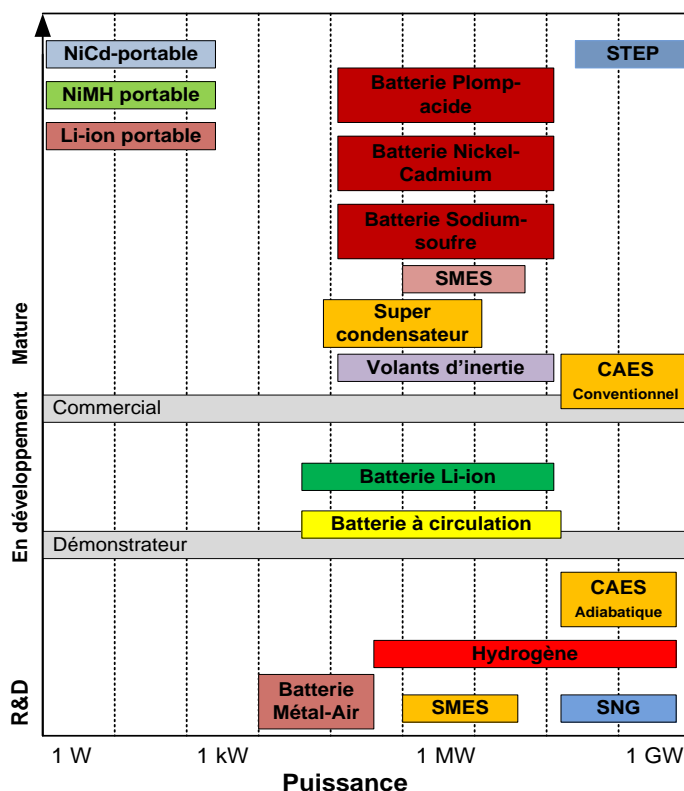


Figure 11 : Niveau de maturité des systèmes de stockage de l'électricité

#### 2.4. Comparaison des différentes technologies de stockage de l'électricité

Pour comparer les technologies de stockage et déterminer les plus pertinentes pour un usage particulier, plusieurs facteurs techniques doivent être pris en compte. En particulier pour le stockage stationnaire de l'électricité. Ces facteurs techniques sont définis par (Multon, et al.) et (IRENA).

La capacité énergétique (Wh) : est la capacité en énergie utile que le site peut stocker pendant un temps limité. L'énergie exploitable dépend néanmoins du rendement de charge ou décharge et de la puissance installée du convertisseur, elle varie donc avec le temps de transfert. En charge ou décharge très rapide, le rendement se dégrade et l'énergie extractible peut être très inférieure à la capacité énergétique, à l'opposé, en régime très lent, c'est l'autodécharge qui va pénaliser le bilan. Souvent, la capacité énergétique est définie sur la base d'une énergie totale stockée supérieure à celle réellement exploitable (Multon, et al.).

La capacité de puissance installée (W) : est la puissance installée du convertisseur du moyen de stockage. Elle fixe pour une quantité d'énergie à stocker ou à déstocker le temps qui sera requis, c'est-à-dire la quantité d'énergie stockée ou libérable par unité de temps. En général, elle est constante, mais en pratique elle est influencée par la quantité stockée (combien de fois le système a été stocké et déstocké) (IRENA).

La durée de vie : est soit le cycle (qui est le nombre de fois de charge et de décharge) soit  $kWh_{life}$  qui est la capacité de stockage global, ou encore combien de temps le système peut fonctionner (années) (IRENA). Tout dispositif de stockage subit une fatigue ou usure lors des cycles. Cela constitue généralement la première cause de vieillissement devant la dégradation thermique classique (Multon, et al.).

## 2. Système de stockage de l'énergie électrique

L'efficacité énergétique : est la quantité d'énergie déstockée par rapport à celle stockée. Elle indique les pertes dans le système. Plus il y a de pertes plus le système consomme de l'électricité et plus, par conséquent, le coût de stockage augmente. Par exemple si, la génération de l'électricité coûte 0,38 €/kWh (0,5 \$/kWh) et qu'on a un système qui présente 20 % de pertes, le coût effectif serait de 0,48 €/kWh (0,625 \$/kWh) (IRENA).

Le coût de production (€/kWh ou €/kW ou €/kWh<sub>life</sub>) : dépend du site de stockage et ses dimensions, du coût de la main d'œuvre, des équipements, de la maintenance, de l'énergie perdue lors des cycles, du vieillissement et des moyens mis en place pour assurer la sécurité (IRENA). Pour minimiser le coût, il est judicieux de faire une étude sur la durée de vie du système entier incluant le dispositif de stockage, le coût global sur cycle de vie comprenant les dépenses de matière première, d'énergie et autres coûts environnementaux de la fabrication au recyclage.

La densité énergétique d'un système : est la quantité d'énergie stockée par unité de volume ou de masse du système (kWh/m<sup>3</sup> ou Wh/kg). On peut aussi considérer la densité de puissance (W/m<sup>3</sup> ou W/kg).

La Figure 12 est une cartographie des moyens de stockage d'électricité selon leurs temps de décharge et leurs capacités énergétiques.

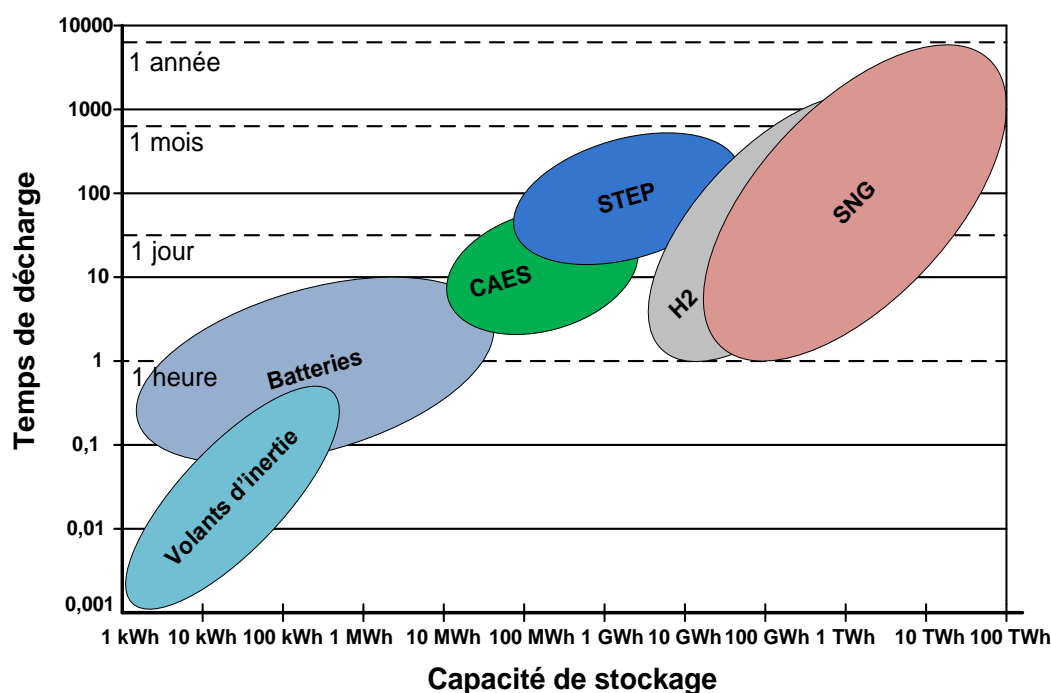


Figure 12 : Cartographie des moyens de stockage d'électricité selon leurs temps de décharge et capacités énergétiques (ZSW)

Pour des temps de décharge à court et moyen termes couvrant de larges gammes de capacité énergétique allant jusqu'à 10 MWh, plusieurs technologies matures, en particulier les volants d'inertie et les batteries, peuvent être utilisés. Actuellement, les STEP et CAES sont les seuls systèmes de stockage à large capacité énergétique (10MWh - 100GWh) pour des temps de décharge moyenne (des jours voire un mois), le perfectionnement de la compression d'air est attendu.

Technologie	Puissance	Efficacité du cycle	Durée de vie	Coût (€/kW)
STEP	200 MW -1GW	70-85%	>25 ans	500-1500
CAES	10 - 500 MW	45-70%	>20 ans	700-1000
Volant d'inertie	1 - 200 MW	85-95%	20 ans	150-3000
Batteries Sodium-Souffre	<10 MW	80% - 90%	6-15 ans	500-2500
Batteries Lithium-Ion	<10 MW	85% - 95%	2-3 ans	1000-3000
Batteries à flux Redox	25 kW-10 MW	65 - 85%	2000-15000 cycles	500-2300
Super-condensateurs	10 kW - 5MW	90 - 95%	500000 cycles	100-500
SMES	10 kW - 5MW	> 90%	20-30 ans	
Hydrogène et pile à combustible	1 kW -10 MW	25 - 35%	5-10 ans	6000

Tableau 1 : Comparaison de différentes technologies de stockage

Pour un stockage à long terme et saisonnier des énergies renouvelables, les voies chimiques telles que l'H<sub>2</sub> et le SNG se montrent assez intéressantes. Ces gaz ont des capacités très importantes (GWh - TWh), avec un temps de décharge allant de quelques jours à plusieurs mois. Ils représentent donc la seule option envisageable pour le stockage saisonnier de l'énergie renouvelable avec une capacité de l'ordre du TWh et la possible reconversion en électricité en cas de besoin. Le tableau 1 présente une comparaison entre les différentes technologies de stockage/déstockage de l'électricité.

## 2.5. Conclusion

Notre système énergétique a recours, depuis longtemps, au stockage de l'énergie, notamment pour gérer des périodes de forte demande au cours de la journée. Dans les années à venir, le déploiement des énergies renouvelables sera important. Par conséquent, le besoin de stockage massif des énergies sera amplifié afin de gérer leur intermittence et de prévenir les perturbations générées sur les réseaux de distribution.

Chaque système de stockage d'énergie présente ses propres avantages, ses inconvénients et sa gamme d'utilisation. Pour chacun d'entre eux, les choix technologiques diffèrent en fonction des besoins spécifiques demandés et des services potentiels fournis. Certaines technologies sont déjà matures et opérationnelles telles que : STEP, CAES... D'autres sont en cours de développement, c'est le cas du stockage thermo-chimique (hydrogène et méthane).

L'examen de toutes ces technologies suggère un mix énergétique intégrant une part très importante d'énergies renouvelables. Actuellement les recherches visent à réduire les coûts de ces technologies ou à rendre ces dernières plus « polyvalentes ». En effet, l'intérêt économique d'un

système de stockage augmente si son utilisation répond à plusieurs besoins : par exemple intégration des ENR (lissage production intermittente) et soutien à la qualité du réseau (adaptation tension/fréquence).

### 3. Procédés de stockage de l'électricité renouvelable sur méthane de synthèse

#### 3.1. Intérêt du stockage de l'énergie électrique sur méthane de synthèse

Pour le stockage d'une grande quantité d'énergie, les moyens de stockage électrochimique seront coûteux et demanderont un espace assez important. L'alternative qui se présente et qui est intéressante est de transformer l'électricité en hydrogène ou en méthane de synthèse afin de l'injecter dans les réseaux de gaz existants sans aucune restriction. En effet, les conditions de stockage et de transport sont très prometteuses. Le méthane présente une grande souplesse d'utilisation finale, il peut être utilisé pour le chauffage, le transport, la production d'électricité ou comme matière première pour l'industrie chimique et remplacer les hydrocarbures fossiles dans le cycle de la matière (Gahleitner, 2013).

De plus, à l'inverse de l'hydrogène, les technologies de stockage, de transport et de transformation du gaz naturel en électricité sont matures et pleinement opérationnelles. En plus, le méthane a une densité énergétique plus importante que celle de l'hydrogène (voir Figure 13).

L'efficacité de la conversion de l'énergie électrique en hydrogène et en SNG est de 60% - 75% et 50% - 70% respectivement. En Allemagne, la capacité de stockage du réseau gaz est très importante (environ 200 TWh et 400 TWh en considérant le réseau de distribution du gaz). Ce gaz stocké peut être converti en électricité avec une grande efficacité de la centrale électrique à gaz de ~60 %. Les prévisions de l'Allemagne en 2030 pour le besoin de stockage hebdomadaire et mensuel est de 8,2 TWh qui peut justement être assuré par la conversion en gaz naturel (IEC).

De plus, le gaz produit peut être aussi liquéfié afin d'augmenter la capacité énergétique du stockage. La liquéfaction est réalisée par condensation à une température d'environ  $-161^{\circ}\text{C}$  à la pression atmosphérique et permet un gain en densité énergétique (volume 600 fois moins important). Ainsi de larges quantités de gaz peuvent attendre d'être consommées en prévision des périodes froides. Aux États-Unis, il existe un large réseau d'usines de liquéfaction depuis les années 1960 qui stockent le GN sous forme liquide dans de larges réservoirs cryogéniques pendant l'été pour le re-vaporiser pendant l'hiver afin d'augmenter l'offre (Info chimie magazine, 2007).

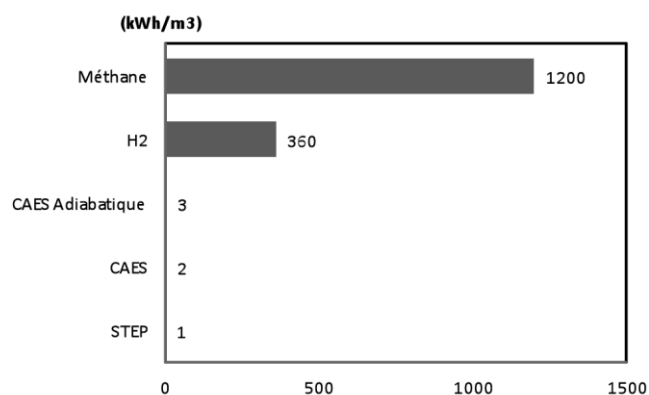


Figure 13 : La densité d'énergie pour les différentes technologies de stockage de l'électricité (Josef, 2012)

### 3.2. Description des scénarios-Sterner pour le stockage de l'électricité sur méthane de synthèse

Le surplus de l'électricité produit par les énergies renouvelables, qui ne peut être injecté dans le réseau à cause de la stabilité et à défaut de la demande, peut être stocké dans le réseau du gaz naturel. Ce méthane produit sera reconverti en électricité en cas de besoin. Il peut être aussi utilisé comme matière première industrielle, combustible de chauffage ou carburant pour les véhicules ou autres moyens de transport tels que l'aviation ou la navigation.

Le concept du « gaz naturel renouvelable » est basé sur la liaison mutuelle du réseau électrique avec le réseau du gaz naturel. Ce nouveau concept innovant convertit les énergies renouvelables (l'excédentaire des énergies éolienne et solaire) en hydrogène par électrolyse. Cet hydrogène réagit avec le CO<sub>2</sub> dans un réacteur thermochimique pour la production du méthane (méthanation). Le gaz naturel synthétique peut être stocké, distribué et reconverti in fine à la demande en courant électrique. La Figure 14 décrit le concept du « gaz naturel renouvelable ».

Dans ce concept, une installation de cycle de Rankine organique (ORC) peut être connectée au procédé en utilisant la chaleur dégagée par la méthanation (la réaction est exothermique et opère dans un intervalle de température compris entre 250 et 450°C). La chaleur résiduelle peut être aussi intégrée dans des processus industriels ou alimenter les réseaux de chauffage urbain. En outre, ce concept permet d'améliorer l'indépendance de l'approvisionnement énergétique et de réduire les tensions géopolitiques.

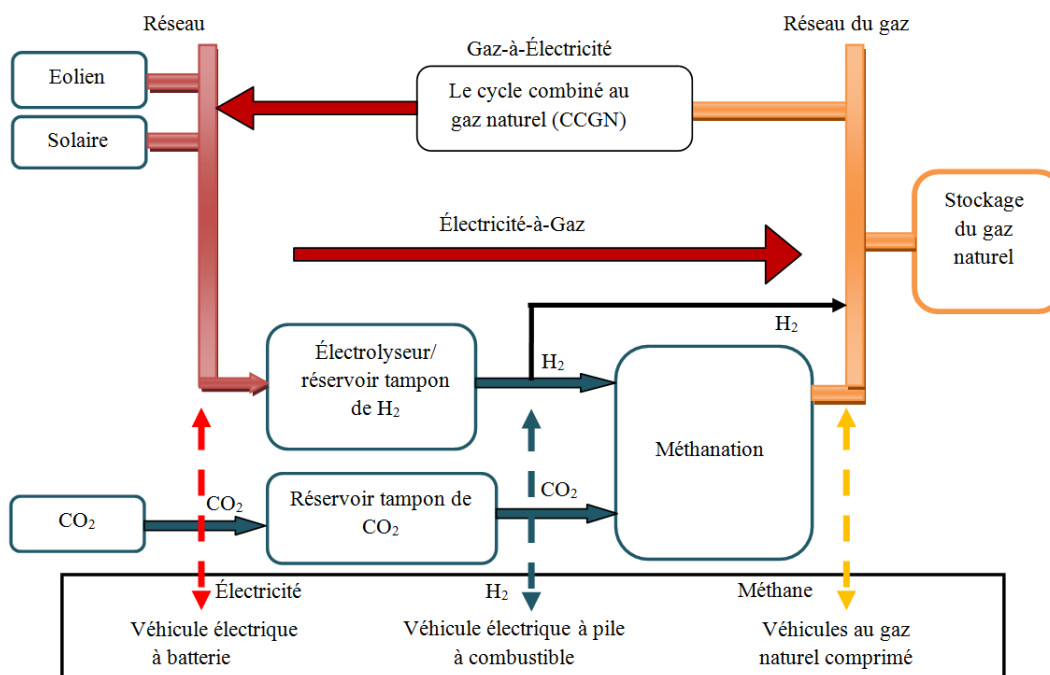


Figure 14 : Concept de base du procédé de stockage d'énergies renouvelables sous forme de gaz naturel

Dans les scénarios proposés par Sterner (Sterner, 2009) et décrits ci-après, la génération de l'électricité est effectuée par le procédé classique (le cycle combiné au gaz naturel (CCGN)). Les principaux éléments dans le procédé de stockage des énergies renouvelables sont : l'électrolyseur pour la production de l'hydrogène, la méthanation pour la production du méthane et la source du CO<sub>2</sub>. Ces éléments constituent la pierre angulaire du stockage des énergies renouvelables sur méthane de synthèse.

### 3.2.1. L'électrolyse pour la production de l'hydrogène

L'eau est décomposée en hydrogène et en oxygène dans l'électrolyseur. Le rendement de l'électricité en hydrogène est dans l'intervalle de 62-80 %. La technologie typique est l'électrolyse alcaline qui utilise la potasse caustique (KOH). Les électrolyseurs ont une capacité de 0,1 MW (Sternier, 2009). Ce type d'électrolyse a été choisi par le laboratoire ZSW (Zentrum für Sonnenenergie -und Wasserstoff- Forschung) à Stuttgart pour stocker les énergies renouvelables sous forme de gaz naturel.

L'électrolyse à membrane électrolyte polymère (PEM) peut aussi être utilisée. Cette technologie se distingue de la précédente par un électrolyte solide à membrane polymère PEM conductrice de protons. Les avantages de cette technologie sont l'absence d'électrolyte liquide, la compacité, la simplicité du design et du fonctionnement, la limitation des problèmes de corrosion, des performances sensiblement supérieures et une moindre influence de la variation des conditions d'entrée. Cependant, elle a une faible capacité (<50 kW) et une durée de vie limitée. Cette voie a été choisie par le laboratoire de recherche DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches).

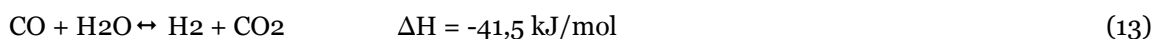
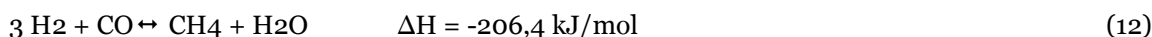
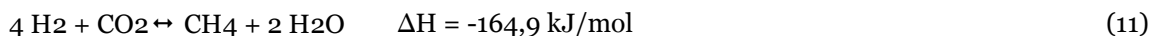
Une autre technologie intéressante, l'électrolyseur à haute température SOEC (solid oxide fuel cell) permet de produire l'hydrogène dans un intervalle de température compris entre 700 et 1000°C. Elle se révèle intéressante si on l'alimente à la fois en électricité et en chaleur pour maintenir la température souhaitée élevée, le rendement peut alors être supérieur à 80 %. Cette option a été choisie par le laboratoire Sunfire en collaboration avec Staxera à Dresde, Saxe.

### 3.2.2. Méthanation

Dans le procédé de stockage de l'électricité sur méthane de synthèse, deux processus peuvent être envisagés :

- méthanation avec CO<sub>2</sub> (c'est l'option choisie dans les scénarios de Sternier) selon la réaction (Eq. (11)) ;
- méthanation avec hydrogénation de CO (convertir un gaz de synthèse (H<sub>2</sub>+CO) en méthane) selon la réaction (Eq. (12)).

Dans les deux cas la réaction de Water Gas Shift (WGS) (Eq. (13)) a lieu simultanément.



Les deux réactions de méthanation (Eq. (11) et (12)) sont exothermiques d'un point de vue thermodynamique. Elles sont donc favorisées à des températures plus basses, entre 180-350°C et des pressions élevées allant jusqu'à 100 bar. D'où la nécessité d'évacuer la chaleur produite et favoriser les réactions dans le sens de formation du méthane. Le type de catalyseur utilisé pour la méthanation est le nickel déposé sur un support en alumine.

### **3.2.3. Sources de CO<sub>2</sub> proposées**

Extraction du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère : ce concept est réalisé dans un procédé d'absorption et d'électrodialyse (Bandi, 1995). Le CO<sub>2</sub> est absorbé par une solution de soude caustique NaOH pour former une solution de carbonate Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le taux d'absorption est entre 10 à 70 %, en moyenne 45 %. L'absorption consomme une énergie de 2,7 GJ/t de CO<sub>2</sub>, qui dépend principalement de la concentration de la solution de lavage. Le CO<sub>2</sub> est ensuite récupéré à partir de la solution de carbonate par acidification avec l'acide sulfurique. La solution de lavage caustique et l'acide sulfurique sont régénérés dans une unité d'électrodialyse avec des membranes bipolaires, consommant 7 GJ/t de CO<sub>2</sub>. Ce processus en deux étapes permet une récupération complète de CO<sub>2</sub>. Si le CO<sub>2</sub> est ensuite séparé du processus de combustion il sera stocké en combinant les technologies de CCS (Captage et Stockage de CO<sub>2</sub>) dans l'installation du « gaz naturel renouvelable ».

Intégration du concept « gaz naturel renouvelable » dans une unité de biogaz : dans une installation de biogaz, le CO<sub>2</sub> est séparé à l'aide d'une colonne d'adsorption PSA (Pressure Swing Adsorption). Ce CO<sub>2</sub> est ensuite libéré dans l'atmosphère et il n'est pas stocké de manière permanente. Cependant, si l'installation de biogaz est liée avec le procédé de stockage des énergies renouvelables, ce CO<sub>2</sub> peut être transformé en méthane. Une autre option exploitable consiste en l'alimentation directe de l'unité de méthanation à partir du réservoir de stockage de biogaz (qui contient le CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) sans séparation de CO<sub>2</sub>. Cela permet d'économiser les coûts de mise à niveau d'une unité de biogaz. Ce dernier peut également produire de l'électricité à l'aide d'une centrale de cogénération ou d'une turbine à gaz.

Couplage du concept « gaz naturel renouvelable » avec le concept de gestion des déchets : le CO<sub>2</sub> issu des stations d'épuration, des sites de décharge ou des installations industrielles (cimenteries, hauts-fourneaux...) peut être utilisé. De plus, les stations d'épuration peuvent utiliser l'oxygène produit par l'électrolyse pour l'activation des boues.

Le procédé de stockage des énergies renouvelables peut également être combiné avec des centrales thermiques à combustibles fossiles comme les centrales à charbon. Il est possible aussi de recycler le CO<sub>2</sub> récupéré du procédé Gas To Power.

### **3.3. Le procédé Etogas**

Etogas (anciennement Solarfuel) associé au centre de recherche allemand ZSW (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung) a réalisé la majorité des installations pilotes par voie catalytique recensées. La première, l' $\alpha$ -plant en 2009 de 25 kWe équipée d'une capture de CO<sub>2</sub> sur l'air a permis de prouver le fonctionnement du procédé de méthanation du CO<sub>2</sub>. La suivante  $\alpha$ -plus-plant de 250 kWe inaugurée en 2012 sert à tester les développements actuels d'Etogas et en particulier le nouveau réacteur de méthanation (pour la future  $\gamma$ -plant). En parallèle, Audi a fait réaliser une installation de 6,3 MWe réalisée par Etogas, équipée par 3 électrolyseurs alcalins d'Enertrag (filiale Hytec, désormais appartenant à McPhy) et d'un réacteur de méthanation de MAN (Ademe, 2014). L'unité de 6,3 MW du projet Audi e-gas est en opération depuis la fin 2013. Le CO<sub>2</sub> provient d'un épurateur de biogaz de technologie absorption par amine. Le méthane de synthèse est injecté dans un réseau de distribution. Ces unités pilotes permettent de convertir le surplus de l'électricité issue de l'énergie éolienne et solaire en gaz naturel de synthèse. Le principe de base de cette installation est le lien bidirectionnel des infrastructures existantes (le réseau électrique et le réseau de gaz) afin de gérer le stockage et la génération de l'électricité. ETOGAS a développé une installation de stockage de l'électricité en utilisant un électrolyseur alcalin et une unité de méthanation. La génération de l'électricité est effectuée par le mode classique (Le cycle

### 3. Procédés de stockage de l'électricité renouvelable sur méthane de synthèse

combiné de gaz naturel). Le schéma suivant décrit l'unité ETOGAS avec les conditions opératoires utilisées.

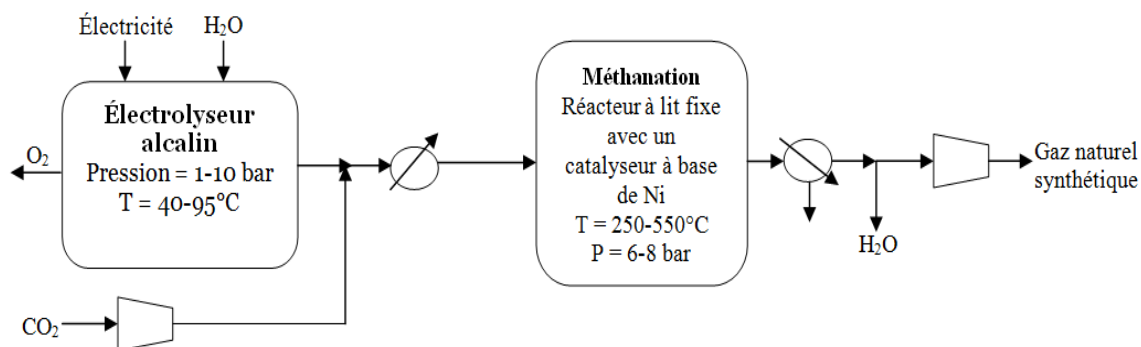


Figure 15: schéma descriptif de l'unité pilote ETOGAS

L'hydrogène est d'abord produit à l'aide d'un électrolyseur alcalin opérant dans un intervalle de température compris entre 40 et 95°C et un intervalle de pression compris entre 1 et 10 bar (Rieke, 2012). Ensuite le H<sub>2</sub> est mélangé avec le CO<sub>2</sub> issue du biogaz et la vapeur d'eau pour produire le méthane dans un réacteur de méthanation. La vapeur d'eau ajoutée permet d'éviter la désactivation du catalyseur. Le méthanateur opère à une température de (250-550°C) et une pression de (6-8 bar) (Specht, et al.). Le gaz naturel synthétique produit est injecté directement dans le réseau du gaz. Le rendement de la conversion de l'énergie électrique en méthane sur la base du Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) est supérieur à 60 % (SolarFuel, 2011). La Figure 16 représente le schéma du flux énergétique du procédé EtoGas. Les étapes de développement de ce procédé sont illustrées par la Figure 17.

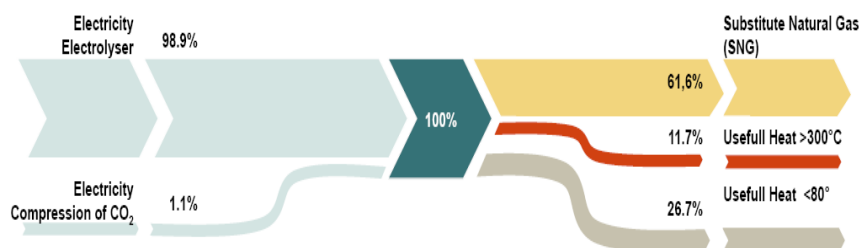


Figure 16 : Diagramme de Sankey du procédé EtoGas (Rieke, 2012)

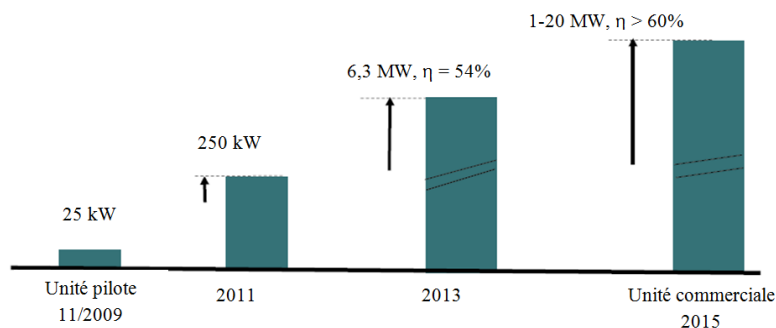


Figure 17 : L'état d'avancement du procédé EtoGas (Rieke, 2012), (SolarFuel, 2011)





Figure 18 : Photographie de l'usine Power To Gas Audi e-Gas (Etogas, 2013)

### 3.4. Le procédé DVGW

Le Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) à EBI (Engler-Bunte-Institut) de KIT (Karlsruhe Institute of Technology) et cinq autres partenaires (EnBW, Outotec, IoLiTec, htec et Fraunhofer ISE) développent un procédé de stockage de l'électricité renouvelable sur méthane de synthèse qui utilise un électrolyseur PEM ; contrairement à l'électrolyseur alcalin, il présente l'avantage de répondre rapidement aux fluctuations et aux intermittences liées à l'utilisation des énergies renouvelables. Ce procédé consiste à utiliser l'électricité renouvelable pour produire l'hydrogène. Ensuite, dans un méthaneur,  $H_2$  réagit avec le  $CO_2$  et/ou le CO pour produire le méthane. La particularité de ce procédé, en plus de l'utilisation du PEM, est l'utilisation d'un réacteur à trois phases en suspension SBCR (slurry bubble column reactor). Ce réacteur a été choisi pour sa flexibilité face aux fluctuations de la production de l'hydrogène comparé aux autres réacteurs à deux phases (à lit fixe et à lit fluidisé). En effet, en cas d'intermittence et si aucun gaz n'alimente le méthaneur, ce dernier subit un refroidissement rapide qui peut causer la détérioration du catalyseur. En revanche, dans le réacteur SBCR, grâce à la capacité thermique supplémentaire de sa phase liquide, le refroidissement peut être contrôlé et moins d'énergie sera fournie pour maintenir le réacteur et le catalyseur au-dessus de  $200^\circ C$  (Götz, et al., 2011). Le procédé fonctionne à des hautes pressions, 25-30 bar pour l'électrolyseur et 20-25 bar pour la méthanation. Le schéma de la figure 18 illustre les étapes du procédé décrit ci-dessus en précisant les conditions opératoires :

### 3. Procédés de stockage de l'électricité renouvelable sur méthane de synthèse

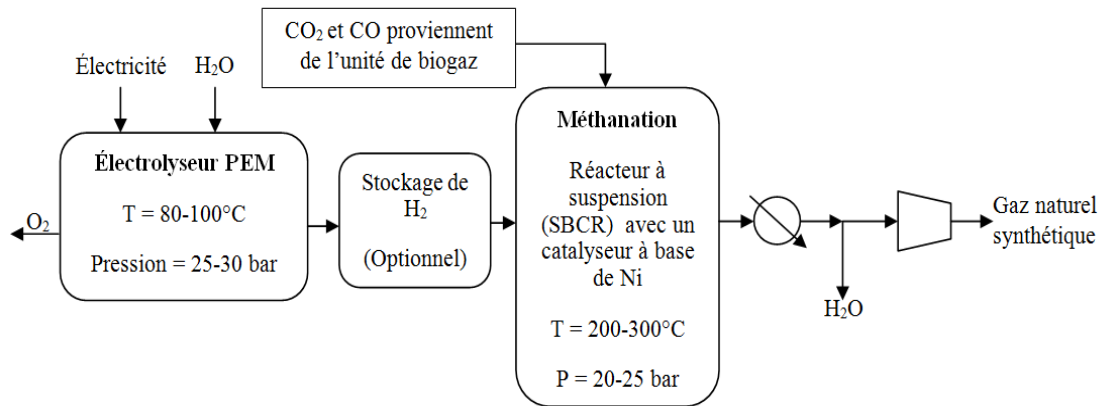


Figure 19 : Schéma descriptif de l'unité DVGW

64 % de l'énergie électrique après conversion AC/DC utilisée pour l'électrolyseur est stockée sous forme d'énergie chimique (méthane). La Figure 20 représente le schéma du flux énergétique du procédé DVGW.

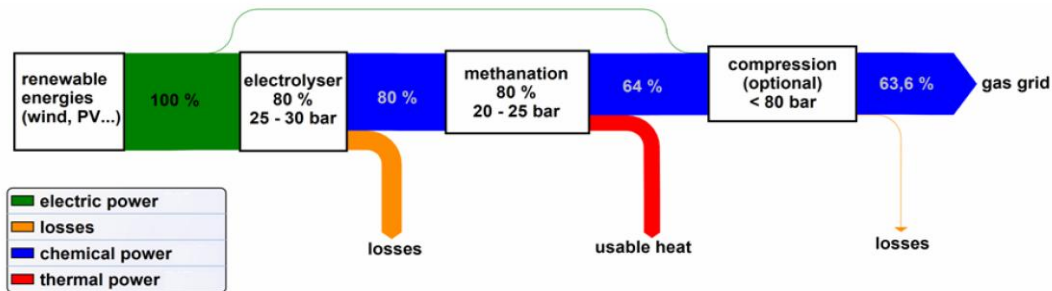


Figure 20 : Le diagramme de Sankey pour le procédé DVGW (Götz, et al., 2011)

Le développement de ce procédé dépend de celui de l'électrolyseur PEM. La figure 20 décrit l'état d'avancement du projet.

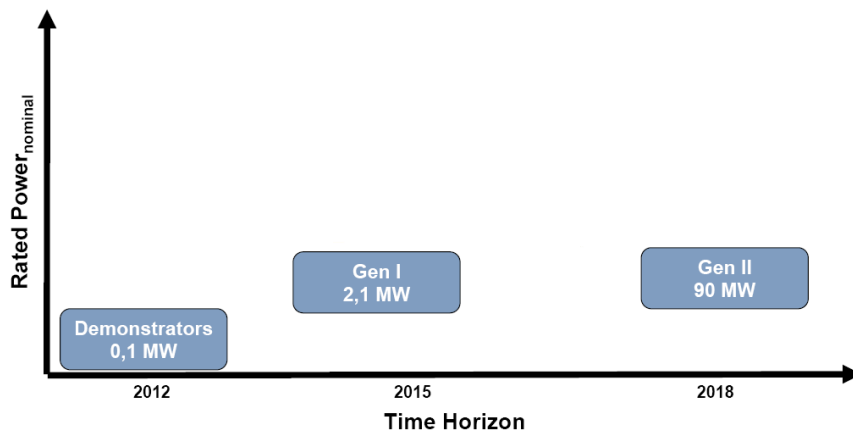


Figure 21 : L'état d'avancement du procédé DVGW (Waidhas et Woywode, 2011)

#### 3.5. Le procédé Sunfire

Sunfire a développé un procédé de production du méthane à partir de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et de l'énergie électrique issue des énergies renouvelables. Sunfire produit le méthane via l'électrolyse à haute température de la vapeur d'eau. Bien que cette technique soit encore en développement, elle

permet d'augmenter l'efficacité jusqu'à 80 % (ZSW), (Technologies), (Sunfire, 2013). Pour la génération de l'électricité, le procédé classique est utilisé (Cycle Combiné de Gaz Naturel) (ZSW), (Sunfire, 2012). La Figure 22 décrit l'unité Sunfire. Seuls les principaux flux énergétiques et massiques sont représentés.

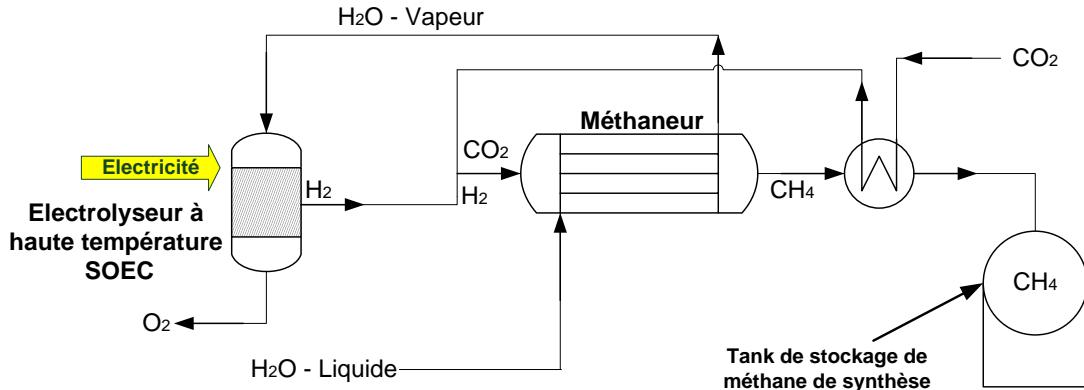


Figure 22 : Schéma descriptif de l'unité Sunfire

L'eau liquide est évaporée à l'aide de l'énergie dégagée par l'exothermicité de la réaction de méthanation (Sunfire, 2012), (Sunfire, 2013), puis la vapeur d'eau est envoyée à l'électrolyseur à haute température. L'hydrogène produit par électrolyse est acheminé vers le méthaneur au niveau duquel la réaction de Sabatier a lieu (réaction entre le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  (Eq. (11))). Le  $\text{CO}_2$  utilisé est récupéré de l'installation du cycle combiné de gaz naturel à l'aide d'une unité de captage et de stockage (Sunfire, 2012). Le  $\text{CO}_2$  est préchauffé par les gaz sortants du méthaneur.

L'énergie électrique représente seulement 84 % de l'énergie totale nécessaire à l'électrolyse de la vapeur d'eau, les 16 % restants sont apportés sous forme d'énergie thermique. Ce procédé opère à une pression maximale de 60 bar et une température maximale de 800°C. Sa puissance est de 250 kW (Sunfire, 2013).

Le développement de cette unité dépend de celui du SOEC et du SOFC. Sunfire a d'autres options envisageables pour l'amélioration du procédé proposé qui sont en cours de développement tels que l'utilisation d'un co-électrolyseur à haute température ou l'utilisation d'une SOFC pour la génération de l'électricité. La Figure 23 montre les étapes d'avancement des SOEC (Solid Oxide Electrolyser Cell) et l'unité « power-to-gas » développés à Sunfire en collaboration avec Staxera.

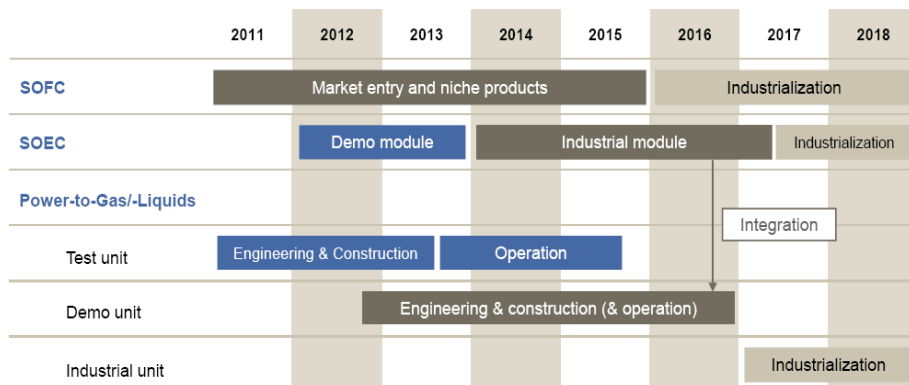


Figure 23 : L'état d'avancement du procédé Sunfire (Sunfire, 2012)

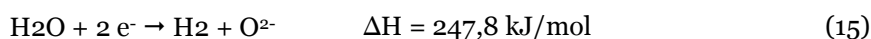
### 3.6. Le procédé Bierschenk

Bierschenk et al. ont suggéré d'utiliser un co-électrolyseur réversible (RSOC : Reversible Solid Oxide Cell) comme base pour un système de stockage d'énergie (Bierschenk, et al., 2011). Le concept de base est la conversion de l'énergie électrique en une énergie chimique par des réactions d'oxydation et de réduction. Ce procédé peut être utilisé pour stocker l'électricité produite par les énergies renouvelables, ou simplement pour stocker l'électricité en excès du réseau. Ce système (décrit ci-dessous), étant au stade de la recherche, est modélisé sous Aspen plus par Harkins et al. (Harkins, et al., 2011) pour stocker 1 MW d'électricité pendant les heures creuses et générer de l'électricité pendant les heures de pointe sur une période de 12 heures. Le RSOC utilisé est composé d'un électrolyte contenant l'oxyde d'yttrium-zirconium stabilisé (YSZ) avec de nickel à l'électrode poreuse à combustible et le mélange YSZ-LaMnO<sub>3</sub> à l'électrode à oxygène. Cet électrolyseur réversible réduit la vapeur d'eau en hydrogène et le dioxyde de carbone en monoxyde de carbone à 700°C et 10 bars. L'efficacité du RSOC est de 88 % (Harkins, et al., 2011). Le gaz de synthèse produit est envoyé dans un réacteur de méthanation pour produire un gaz riche en méthane. L'inversion du système est estimée à 30 minutes.

#### 3.6.1. Description du mode de stockage

En mode électrolyse, 12 MWh d'électricité sont utilisés pour convertir l'eau et le dioxyde de carbone en gaz de synthèse qui est transformé en méthane. Les deux courants d'alimentation composés de 90 % de réactif (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) et 10 % de produit (H<sub>2</sub> et CO) sont d'abord préchauffés dans un réseau d'échangeurs de chaleur. Le premier courant composé de 4 kmol/h de CO<sub>2</sub>, 1,6 kmol/h de H<sub>2</sub>, 1 kmol/h de CO est chauffé de la température ambiante à 227°C par l'oxygène produit par électrolyse. Et le deuxième courant composé de l'eau est chauffé dans l'échangeur E101 à 185°C par les gaz sortants de l'électrolyseur (RSOC) puis vaporisé dans un générateur de vapeur alimenté par 5,54 kg/h de gaz naturel (voir Figure 24). Les deux courants d'alimentation sont ensuite mélangés et comprimés jusqu'à 10,13 bar avant d'être envoyés au RSOC en mode électrolyse (Harkins, et al., 2011). Dans ce dernier, les réactions suivantes sont mises en jeu.

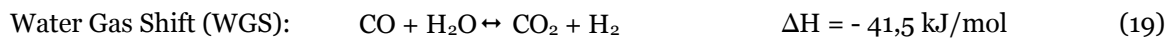
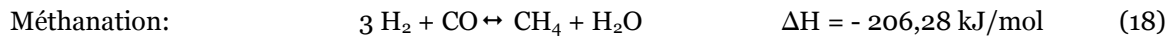
Réaction de la co-électrolyse:



Reverse Water Gas Shift (RWGS) :



En mode électrolyse, le RSOC fonctionne à 700°C et 10,13 bar avec un gradient de température traversant la cellule de 250°C. L'oxygène produit par co-électrolyse est envoyé vers l'atmosphère après avoir été refroidi à 525°C par le courant d'alimentation comme il a été mentionné précédemment. Les autres gaz produits, ainsi que les gaz qui n'ont pas réagi (H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) sont envoyés vers le méthaneur R101 afin de produire le méthane par hydrogénation de CO, selon les réactions:



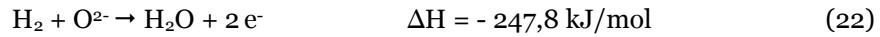
L'équilibre de la méthanation est réalisé à des hautes pressions, des basses températures et des conditions isothermes (204,44°C). Un réacteur tubulaire (tube et calandre) a été utilisé afin d'assurer le refroidissement. La production est à 70 % de méthane. Comme il y a une importante production de l'eau, celle-ci sera éliminée par un condenseur. Les produits déshydratés (4,8 kmol/h de CH<sub>4</sub> avec 0,65 % de H<sub>2</sub> et 4,15 % de CO<sub>2</sub>) sont stockés à 10 bar et 38°C. Sous la même température et pression, 5,4 kmol/h de H<sub>2</sub>O sont stockés. La Figure 24 illustre le procédé de stockage avec les conditions opératoires utilisées.



### 3.6.2. Description du mode de déstockage

En mode de SOFC, le gaz stocké est utilisé comme le gaz d'alimentation pour le RSOC qui permet de déstocker 880 kW d'électricité. Les deux courants d'alimentation initialement à la température ambiante sont préchauffés dans un réseau d'échangeurs de chaleur. Les gaz sortants de RSOC en mode pile à combustible permettent de chauffer l'eau et le gaz de synthèse. Ensuite ces derniers sont mélangés et chauffés dans l'échangeur E107 jusqu'à 800°C par l'air sortant du SOFC (voir Figure 25). Les réactifs sont comprimés jusqu'à 10,13 bar. Dans le RSOC en mode SOFC, les réactions mises en jeu sont :

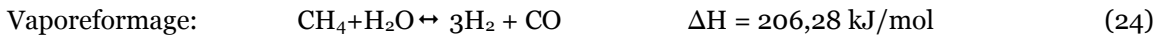
Réaction de la pile à combustible:



Water Gas Shift (WGS):



Il opère à 849°C et 10 bars. Le méthane est reformé à l'intérieur du SOFC. Ce vaporeformage nécessite une température de 750°C pour une conversion totale de CH<sub>4</sub> (Eq. (24)).



Cette réaction endothermique refroidit la pile à combustible et absorbe 265 kW. Afin de réaliser les réactions du SOFC, l'air est utilisé comme source d'O<sub>2</sub>. Il est envoyé en excès à une température de 563,03°C et quitte la SOFC à 849°C. À cette température, l'air alimente une turbine, produisant ainsi 146 kW. Les gaz produits dans la pile à combustible sont refroidis jusqu'à 390,15°C par les courants d'alimentation comme il a été mentionné auparavant. Ensuite, dans un condenseur E108, l'eau est récupérée et stockée à 37,9°C et 9,52 bars. La Figure 25 illustre le schéma du procédé de déstockage avec les conditions opératoires utilisées.

3. Procédés de stockage de l'électricité renouvelable sur méthane de synthèse

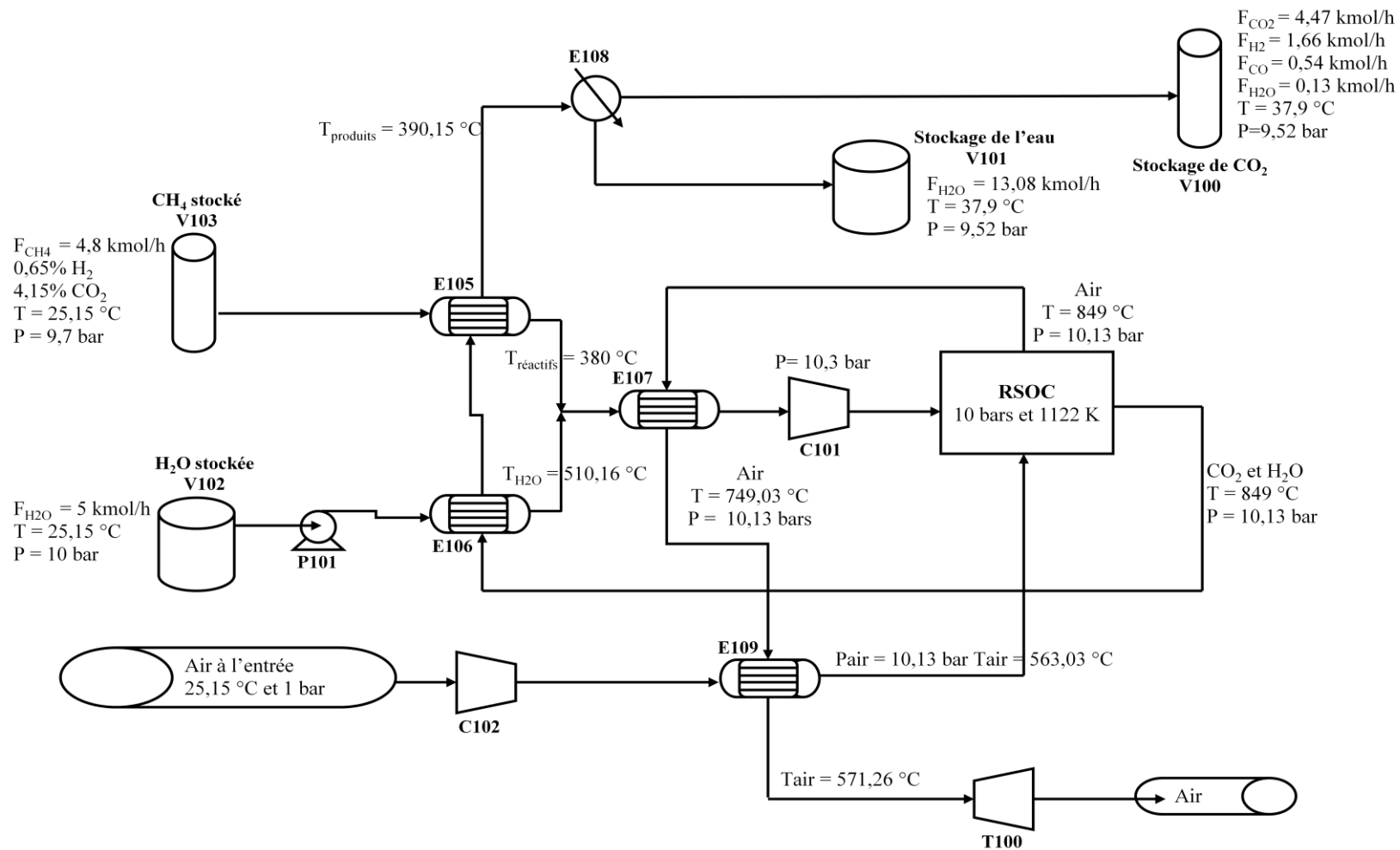


Figure 25 : Flowsheet du mode de déstockage du procédé Bierschenk



### 3.7. Coût de production du Substitut de Gaz Naturel (SNG) par une installation Power To Gas

Reichert (Reichert, 2012) a évalué le coût de production d'1 MWh de méthane en fonction du prix d'électricité et des heures de production. L'installation considérée dans cette étude a une capacité de 10 MW d'électricité. Le méthane, l'oxygène et la chaleur sont vendus respectivement à des prix de 25 €/MWh, 70 €/MWh et 30 €/MWh. Le CO<sub>2</sub> est livré gratuitement. La Figure 26 présente le coût de production d'1 MWh de gaz pour différents prix d'électricité et heures de fonctionnement. D'après cette figure, pour un prix de biogaz de 81 €/MWh<sub>PCI</sub> et de gaz naturel de 35 €/MWh<sub>PCI</sub>, l'installation PTG devient rentable en fonctionnant plus de 4500 heures par an pour des prix d'électricité inférieurs à 30 €/MWh<sub>d'électricité</sub>.

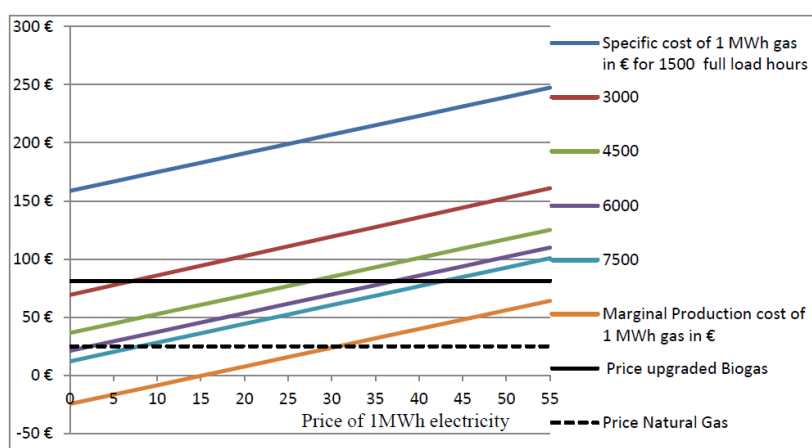


Figure 26 : Coût de production du méthane pour différents prix d'électricité et heures de fonctionnement (Reichert, 2012)

(Benjaminsson, et al., 2013) présentent le coût de production du méthane des procédés Sunfire et Etogas fonctionnant en continue (8600 h/an) avec un prix d'électricité de 44 €/MWh. Le CO<sub>2</sub> est acquis gratuitement et l'oxygène n'est pas valorisé. Afin de réduire le coût de production, une partie de la chaleur générée dans les postes d'électrolyse et de méthanation est utilisée et le reste est vendu. Le prix de la vapeur est supposé être le même quelle que soit la température (27 €/MWh). A partir de ces contraintes, le coût de production pour les deux procédés Sunfire et Etogas est calculé (Voir Tableau 2). Comme Sunfire utilise à la fois des réacteurs de méthanation isotherme et adiabatique, la température de la vapeur produite est supérieure (500°C) à celle du réacteur catalytique isotherme de Etogas (350°C). Benjaminsson et al. démontrent que vendre la vapeur permet un gain de 21,4 €/MWh.

	Sunfire		Etogas		
Capacité Nm <sup>3</sup> /h de CH <sub>4</sub>	300	600	125	250	625
Coût de production €/MWh <sub>PCI</sub>	149,7	126,2	156,2	133,69	126,2

Tableau 2 : Coût de production des procédés Sunfire et Etogas pour différentes capacités

L'ADEME (Ademe, 2013) a évalué le coût des installations de Power To Gas en fonction de trois scénarios retenus. Le scénario « MDN (RTE Médian) » qui considère une augmentation modérée de la consommation électrique française annuelle (+ 11 % par rapport à 2011), une augmentation de la production EnR et une réduction faible de la puissance installée en nucléaire (-10%). Le scénario « NMX (RTE Nouveau Mix) » prévoit une augmentation de l'efficacité énergétique et donc une augmentation plus faible de la consommation par rapport à 2012 (+ 6 %), associée à

une réduction plus importante de la puissance nucléaire (- 36 %) et une augmentation plus forte de la production EnR (+ 670 % en puissance installée). Le scénario « ADM (ADEME) » suppose quant à lui une réduction importante du parc nucléaire (- 49%), une pénétration d'EnR plus forte que les deux autres scénarios et une réduction importante de la consommation (-15 %) par le biais d'une augmentation de l'efficacité énergétique.

Trois technologies ont été étudiées pour une installation de 10 MWe: la production d'hydrogène par électrolyse alcaline ou PEM et la méthanation de CO<sub>2</sub>. Dans cette évaluation, l'oxygène et la chaleur ne sont pas valorisés, le CO<sub>2</sub> est considéré comme étant disponible, gratuit et purifié et les gaz sont vendus à 65 €/MWh<sub>PCI</sub>. Le coût de production d'une installation PTG pour des heures de production plus importantes (scénario ADM) est 200 €/MWh<sub>PCI</sub>. La Figure 27 présente la répartition des coûts pour chaque technologie en fonction des scénarios. Pour les trois technologies, le CAPEX représente la part la plus conséquente dans le coût de l'installation.

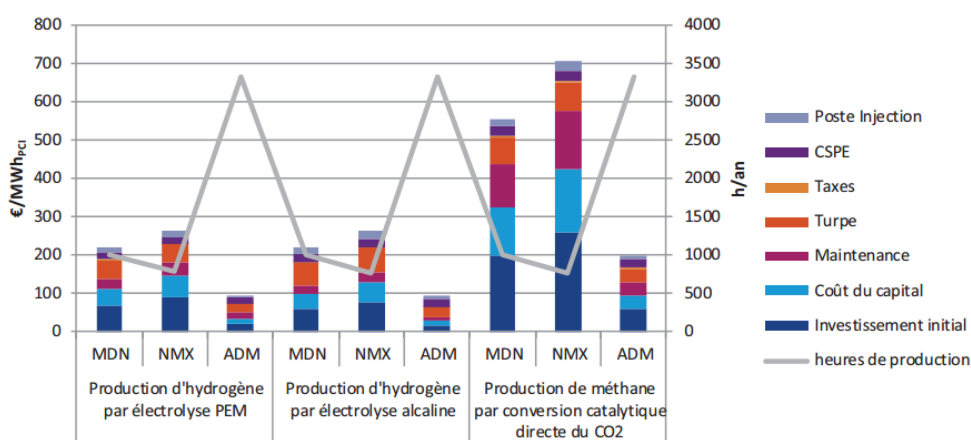


Figure 27 : Répartition des coûts pour chaque technologie en fonction des scénarios retenus (Ademe, 2013)

Une autre étude plus récente et plus complète de l'ADEME (Ademe, 2014) présente les coûts de production actuels et prévisionnels en prenant en compte la valorisation des co-produits à savoir la chaleur et l'O<sub>2</sub>. Différents cas sont étudiés en fonction de la source de CO<sub>2</sub>, du procédé de production du méthane (catalytique ou biologique), de la technologie de production de H<sub>2</sub> et de la finalité du gaz produit (Transport ou distribution). Les résultats présentés ici sont par rapport à la production du méthane dans un réacteur catalytique alimenté par le CO<sub>2</sub> issue du biogaz brut et de l'hydrogène produit par l'électrolyse alcaline, PEM et SOEC. Ce cas d'étude a été choisi car il est le seul qui traite les trois technologies de production de l'hydrogène. La Figure 28 présente le coût de production avec et sans valorisation des co-produits. L'installation PTG à base de l'alcalin a un coût de production inférieur à celui des deux autres technologies. En revanche, à l'horizon de 2050, l'écart entre le coût de production de PTG de chaque type d'électrolyse sera réduit en raison de l'amélioration du rendement d'électrolyse. La valorisation des co-produits peut apporter jusqu'à 24 €/MWh<sub>PCS</sub> permettant ainsi de baisser les coûts actuels de 9% conformément aux résultats de (Benjaminsson, et al., 2013).

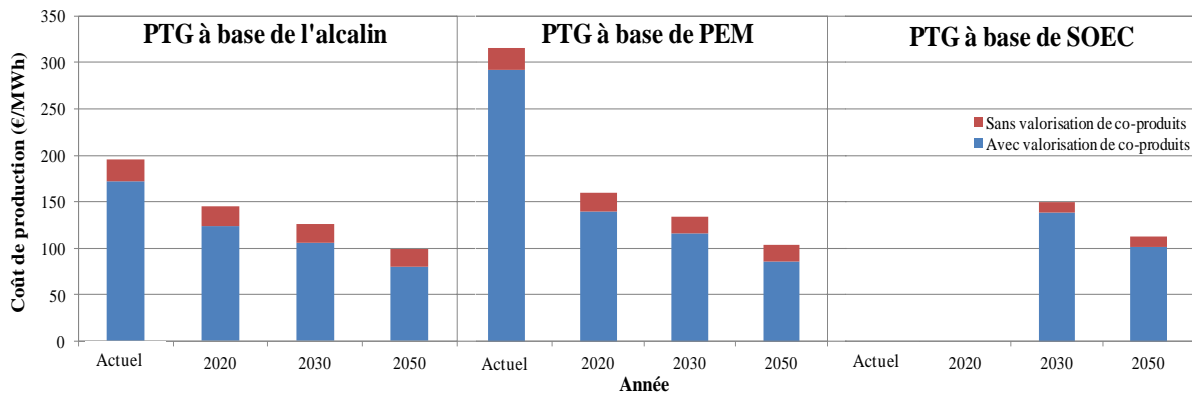


Figure 28: Coût de production avec et sans valorisation des co-produits en fonction des années

De Saint Jean (De Saint Jean, 2014) a évalué le coût actualisé de SNG et de l'électricité produits par un procédé réversible Power To gas / Gas To Power à base de SOEC/SOFC. L'installation PTG considérée a une puissance de 725 kW<sub>PCS</sub> et prend en compte la dégradation des empilements de SOEC expérimentalement observée et le coût des unités de purification pour une durée de fonctionnement de 4500 h/an. Le coût actualisé est de 494 €/MWh<sub>PCS</sub> pour un scénario actuel (Avec la dégradation et l'âge maximal d'empilement d'1 an) et 304 €/MWh<sub>PCS</sub> pour un scénario prospectif idéal (Sans dégradation et l'âge maximal d'empilement de 30 ans). En considérant la réversibilité de ce procédé et par conséquent l'effet de l'alternance de fonctionnement des empilements entre les modes électrolyse et pile à combustible, le coût de SNG produit augmente de 9% pour le scénario actuel, soit 537 €/MWh<sub>PCS</sub>. Concernant le procédé Gas To Power, le coût actualisé de production d'électricité est de 1085 €/MWh<sub>PCS</sub> pour le scénario actuel et 800 €/MWh<sub>PCS</sub> pour le scénario prospectif idéal.

En outre, l'augmentation de la capacité de l'installation permet d'augmenter le gain sur le coût actualisé atteignant jusqu'à 47% du coût pour le scénario actuel. La Figure 29 montre la répartition du coût de production de SNG et d'électricité de l'installation réversible. Le scénario risqué considère une dégradation des cellules très importante et un âge maximal d'empilement d'un an. Il apparaît d'après la Figure 29 que le scénario risqué et celui actuel ont la même répartition avec 50% d'investissement, 32% d'opération et maintenance (O&M), 13% de consommation énergétique et 5% pour le remplacement des empilements.

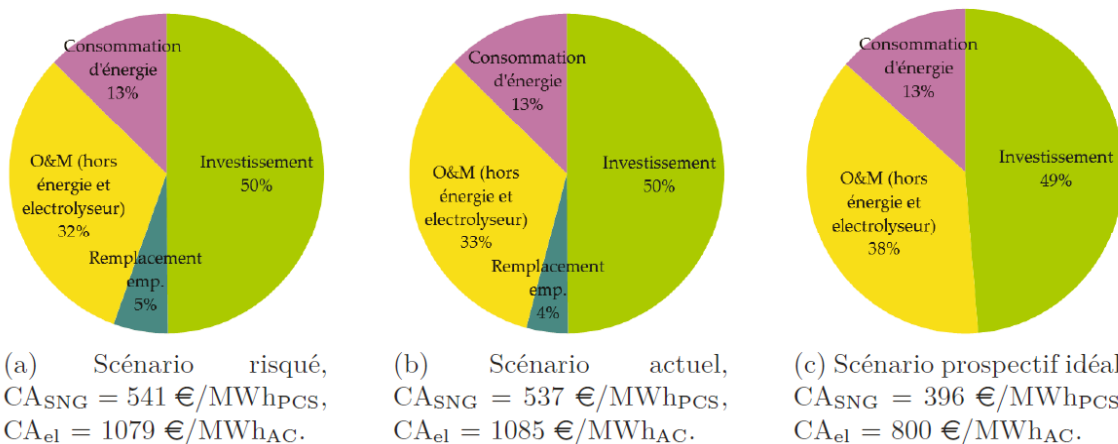


Figure 29 : Répartition du coût de production de SNG et d'électricité de l'installation réversible PTG et GTP (De Saint Jean, 2014)

## 4. Conclusion

Face au contexte environnemental, économique et politique actuel, il est primordiale de renforcer le réseau électrique notamment l'équilibre offre /demande et d'intégrer les énergies renouvelables intermittentes dans le mix énergétique. L'une des solutions et des enjeux clés de la transition énergétique, est la conversion de surplus d'électricité provenant d'une source d'énergie renouvelable ou l'excédentaire du réseau électrique pendant les heures creuses en un autre vecteur énergétique. Les technologies de stockage de l'énergie se déclinent selon quatre catégories: mécanique (stockage par hydro-pomppe (HPS), stockage par air comprimé (CAES), volants d'inertie), électrochimique et électrostatique (batteries, condensateurs, superconducteurs), thermique (chaleur sensible ou chaleur latente) et thermochimique (hydrogène, méthanation). Les technologies de stockage mécanique (HPS, CAES) sont déjà matures et opérationnelles, par contre les moyens de stockage thermochimique éventuellement sous forme d'hydrogène ou du méthane qui permettent un stockage à long terme ou saisonnier sont en cours de développement. Le concept Power-to-Gas semble pouvoir changer la donne et augmenter considérablement l'intérêt des conversions énergétiques particulièrement dans le secteur des transports où le gaz est un très bon substitut aux produits pétroliers. Il existe un large éventail d'utilisations possibles du gaz produit telles que la chaleur (chauffage résidentiel/tertiaire ou industriel, eau chaude sanitaire...) matière première de l'industrie chimique et mobilité via des véhicules à moteurs à explosion classiques (essence ou Diesel) adaptés pour fonctionner au méthane (Gaz Naturel Véhicule, GNV).

Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire permettant de faire réagir l'hydrogène avec des atomes de carbone issus de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou de monoxyde de carbone (CO) pour former du méthane de synthèse (CH<sub>4</sub>) injectable dans le réseau du gaz naturel. Il existe de nombreuses sources de dioxyde de carbone possibles : récupération du CO<sub>2</sub> après purification de biogaz ou de syngas (gazéification de biomasse), captage du CO<sub>2</sub> des émissions industrielles (procédés cimentiers, pétrochimiques, mais aussi tous les équipements de combustion) et des émissions liées à la production d'électricité.

Le stockage de l'électricité sous forme de substitut du gaz naturel n'est pas déployé commercialement. Seule une installation pilote en Allemagne (procédé Etogas) avec une puissance de 6,3 MW et une efficacité de 60 % est actuellement en fonctionnement. Cette installation utilise un électrolyseur alcalin pour assurer la conversion et a un coût de production de 156,2 €/MWh<sub>PCI</sub> (pour une capacité de 125 Nm<sup>3</sup>/h de CH<sub>4</sub>). L'augmentation de la capacité de production permet de réduire le coût. Par ailleurs, le système de stockage sous forme de méthane de synthèse suscite beaucoup d'attention et de recherches avec des technologies prometteuses telles que l'électrolyseur à haute température (SOEC) (procédé Sunfire) ou encore le co-électrolyseur à haute température réversible (procédé Bierschenk). Certains paramètres dans les procédés développés sont à optimiser afin d'améliorer l'efficacité globale du système. Cette dernière dépend de l'efficacité de l'électrolyseur, des pertes liées à la compression et au pompage et des demandes en énergie thermique en mode électrolyse. En effet, bien que l'efficacité de la co-électrolyse soit très intéressante à haute pression comme il a été reporté dans le procédé Bierschenk, les pertes liées à la compression et au pompage deviennent significatives. De plus, en opérant à une tension inférieure au thermoneutre, une chaleur supplémentaire doit être fournie au courant d'alimentation lors de l'électrolyse. Par conséquent, les pertes de rendement associées à cette nécessité sont inévitables. Il sera donc judicieux d'optimiser la consommation énergétique et la tension opératoire afin de réduire la quantité de chaleur à fournir tout en maintenant une bonne efficacité.

D'après l'état de l'art faisant l'objet de cette partie qui couvre les aspects technologiques et économiques des procédés de stockage de l'électricité et principalement le Power To Gas, plusieurs limitations ont été identifiées. Il a été mis en évidence qu'aucune simulation globale et conséquente d'un procédé PTG à base d'un co-électrolyseur réversible n'a été reportée dans la littérature. Les

procédés développés ou en cours de développement ont recours à l'électrolyse de l'eau ou de la vapeur d'eau. Le seul travail utilisant la co-électrolyse de la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub> présente des simulations réalisées uniquement en régime stationnaire en utilisant des modèles thermodynamiques et les résultats sont sommaires. De plus, les unités de purification du gaz produit ne sont pas prises en compte. Concernant le Gas To Power, l'électricité est restituée en utilisant le procédé mature et opérationnel « le cycle combiné au gaz naturel ». La réversibilité ou l'utilisation de la pile à combustible précédée par le reformage du gaz naturel n'a pas été étudiée. Cette thèse permettra de s'affranchir à ces limitations en proposant un procédé réversible de référence détaillée PTG/GTP couplé avec le réseau du gaz naturel et de développer des outils qui permettront des simulations en régime stationnaire et dynamique afin d'évaluer énergétiquement la faisabilité de ce procédé. Cette étude servira de base pour alimenter des travaux ultérieurs concernant le développement d'une unité pilote et d'un modèle économique.

**Partie II. Conception et simulation  
en régime stationnaire du  
fonctionnement d'une unité  
réversible Power To Gas /Gas To  
Power**



# Modélisation des principaux composants du procédé réversible Power To Gas/Gas To Power

## 1. Introduction

Le but de ce chapitre est de développer des modèles prédictifs des réponses en régime stationnaire des grands composants des procédés Power To Gas et Gas To Power. La revue bibliographique des procédés Power To Gas, aujourd'hui en cours d'utilisation ou de développement, nous a permis d'identifier les unités élémentaires nécessaires qui sont : l'électrolyse de l'eau ou de la vapeur d'eau et la production du méthane par hydrogénation de CO<sub>2</sub> ou de CO. La technologie retenue dans notre étude est la co-électrolyse à haute température de la vapeur d'eau et du CO<sub>2</sub> en utilisant des cellules à oxydes solides pour produire le gaz de synthèse qui est un mélange de H<sub>2</sub> et CO. La méthanation sera réalisée en faisant réagir ce gaz de synthèse. Du fait des fortes spécifications sur la qualité du gaz à injecter dans le réseau du gaz naturel, le procédé PTG requiert des unités de purification à savoir le captage de CO<sub>2</sub> et le séchage du gaz produit. Compte tenu de la réversibilité du procédé PTG, le processus sera inversé en convertissant le méthane en gaz de synthèse qui alimentera la pile à combustible à haute température pour produire le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau et éventuellement l'électricité. Pour ce faire, le Gas To Power fait appel à une unité de reformage du méthane. La technologie retenue est le tri-reformage qui est une combinaison entre le vaporeformage, le reformage à sec et l'oxydation du méthane. Cette opération a été choisie pour deux raisons. La première est la synergie des réactions exothermiques et endothermiques ce qui permet de compenser le besoin en chaleur des réactions de vaporeformage et de reformage à sec par l'exothermicité de la réaction de l'oxydation du méthane. La deuxième raison est la valorisation du CO<sub>2</sub> et de l'oxygène produit pendant le stockage de l'électricité.

Chaque modèle sera accompagné d'un état de l'art pour situer la maturité et l'état d'avancement de la technologie choisie et d'une description du fonctionnement et des verrous technologiques. Ensuite, une description détaillée des modèles sera fournie. La validation sera réalisée en comparant nos résultats avec les résultats expérimentaux issus de la littérature ou les données industrielles si la technologie est à l'échelle commerciale. Ces modèles doivent nous renseigner sur la composition, la température et la pression dans les flux des procédés et permettre un dimensionnement dans une première approche des grands composants. Le logiciel qui sera utilisé est Aspen plus.

### Présentation du logiciel Aspen plus

Aspen plus est un outil de modélisation des processus pour la conception, suivi de la performance, l'optimisation et la planification d'entreprise. Il peut être utilisé pour modéliser des procédés de la chimie organique et minérale, de la grande synthèse à la chimie fine, de la pétrochimie, de la liquéfaction du charbon, de la gazéification du charbon, du traitement des roches bitumineuses, de l'agro-alimentaire, de traitement des minéraux et de la biotechnologie. Aspen plus est développé autour d'une architecture séquentielle-modulaire. Ce logiciel permet une optimisation paramétrique et une évaluation des coûts et de la rentabilité (ce qui inclut des calculs de dimensionnement des appareils). Une opération unitaire est représentée par un sous-programme auquel on fournit les variables des débits d'entrée et les paramètres de fonctionnement, et qui renvoie les variables des débits de sortie. Un débit est représenté par un vecteur contenant,



les débits partiels de chaque constituant, la pression, la température, l'enthalpie massique, la fraction de vapeur et celle de liquide, l'entropie massique, et la masse volumique.

Les propriétés physiques (thermodynamiques et propriétés de transport) sont nécessaires au cours d'une simulation pour le calcul des opérations unitaires et pour le dimensionnement. Un système de calcul donne les propriétés physiques comme fonctions des variables d'état (température, pression, composition) en utilisant des paramètres stockés dans des bases de données. Aspen plus fournit un grand nombre de méthodes de calculs pour ces propriétés physiques qui sont directement utilisées par les modèles d'opérations unitaires.

## 2. Unité de co-électrolyse à haute température réversible

### 2.1.Principe de fonctionnement

La cellule à électrolyte d'oxyde solide réversible (RSOC) est une cellule électrochimique composée de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte solide. Cette cellule permet de convertir l'énergie électrique en énergie chimique (électrolyse) ou l'inverse (pile à combustible) selon son mode de fonctionnement. Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydoréduction et permettent la conduction des électrons. L'électrolyte est, quant à lui, un isolant électronique et un bon conducteur ionique : il permet la conduction des ions  $O^{2-}$  entre les deux électrodes.

"En mode pile à combustible (SOFC), l'électrode négative est alimentée par le combustible, et celle positive est alimentée par l'oxydant tel que l'air créant ainsi une différence de potentiel tout au long de la cellule. Des réactions et des transports ioniques sont mis en jeu dans les électrodes produisant l'électricité, la vapeur d'eau et le  $CO_2$  (Figure 30). En mode co-électrolyse (SOEC), la vapeur d'eau et le  $CO_2$  alimente l'électrode négative. Dans l'autre électrode, aucun réactif n'est nécessaire mais un gaz de balayage par l'air ou l'oxygène est souvent fourni. Une tension est appliquée à travers la cellule permettant la réduction de  $H_2O$  et de  $CO_2$  en libérant un atome d'oxygène" (Graves, 2010). Ce dernier est transporté à travers l'électrolyte à l'électrode positive pour former la molécule d'oxygène. En plus des réactions d'oxydoréduction, il y a la réaction de gaz à eau (WGS) qui est mise en jeu et qui a un impact assez important sur la production de  $H_2$ ,  $CO$  en mode électrolyse et  $H_2O$ ,  $CO_2$  en mode pile à combustible. La Figure 30 décrit le principe de fonctionnement du RSOC.

La cellule illustrée dans la Figure 30 est à géométrie plane. Il existe d'autres types de géométrie telle que la géométrie tubulaire ou plus récemment la géométrie monolithique. Les cellules sont empilées par alternance de tri-couche électrode positive-électrolyte-électrode négative. Cette disposition a l'avantage de moins encombrer et d'offrir une meilleure puissance spécifique volumique. Le matériau utilisé est conventionnel. Il a une stabilité acceptable (1000 heures) à des pressions inférieures à 10 bar et des températures comprises entre 700 et 800°C (Bierschenk, et al., 2011).

- Électrode positive : est à base de manganite de lanthane dopé au strontium (LSM). Ce manganite est mélangé à du zirconium dopé à l'yttrium (YSZ) ;
- Electrolyte : Il est solide et à base de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) poreux sélective aux ions  $O^{2-}$  ;
- Électrode négative : est à base d'un mélange de nickel et de zirconium stabilisé à l'yttrium (Ni/YSZ).

## 2. Unité de co-électrolyse à haute température réversible

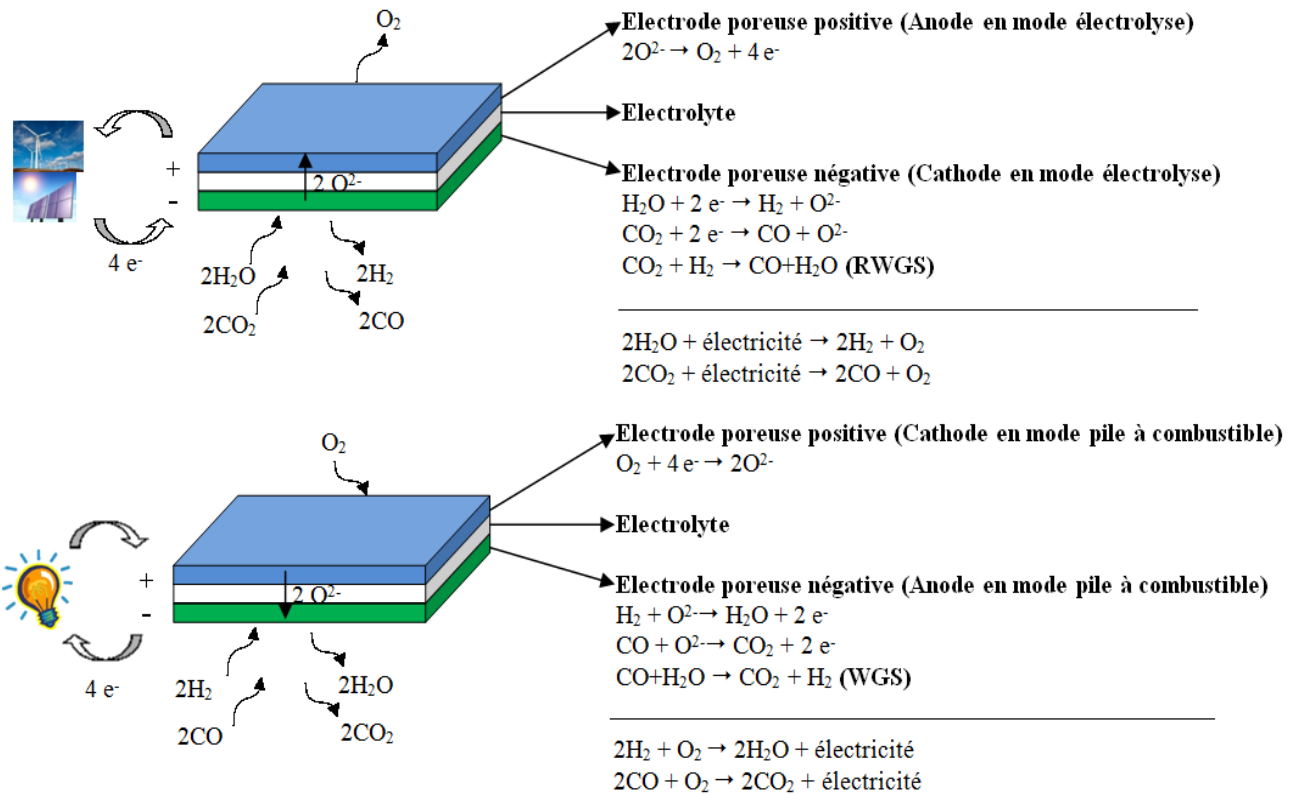


Figure 30: La cellule à électrolyte d'oxyde solide réversible (RSOC) opérant en mode co-électrolyse et pile à combustible (Graves, 2010)

### 2.2. Considérations thermodynamiques

Le potentiel réversible de la cellule,  $E_{\text{rev}}$ , est la tension mesurée à circuit ouvert (OCV) correspondant à un courant nul. Il est défini par la composition des gaz à l'équilibre et la thermodynamique selon l'équation de Nernst (25).

$$E_{\text{rev}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\prod_i p_i^{v_i}}{\prod_j p_j^{v_j}}\right) \quad (25)$$

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} \quad (26)$$

$P_i$  et  $P_j$  sont les pressions partielles des réactifs et des produits respectivement.  $v_i$  et  $v_j$  sont les coefficients stœchiométriques des réactifs  $i$  et des produit  $j$ .  $R$ , la constante des gaz parfaits,  $F$  est la constante de Faraday et  $T$  est la température opératoire.  $\Delta G$  est l'énergie libre de Gibbs de la réaction.

A  $25^\circ\text{C}$ ,  $E^\circ = 1,23\text{ V}$  et à  $850^\circ\text{C}$ ,  $E^\circ = 0,96$ . La Figure 31 présente l'évolution de l'enthalpie et de l'enthalpie libre des réactions de réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  en fonction de la température.

Il existe un autre paramètre thermodynamique qui est le potentiel thermoneutre. Il est défini par l'équation (27). Il correspond à un fonctionnement autotherme où la chaleur nécessaire pour la co-électrolyse est apportée par l'ensemble des irréversibilités intervenant dans la cellule.

$$E_{th} = \frac{\Delta H_r(T)}{nF} \quad (27)$$

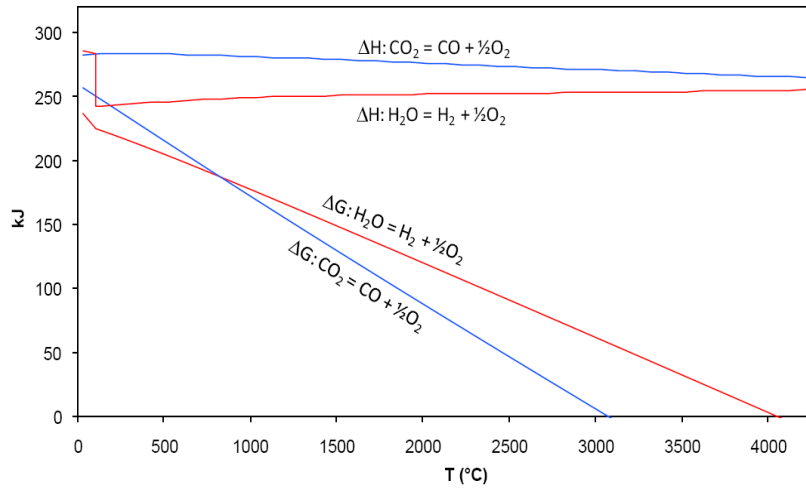


Figure 31: l'évolution de l'enthalpie et de l'enthalpie libre des réactions de réduction de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> en fonction de la température (Graves, 2010)

A 800°C, pour l'électrolyse de CO<sub>2</sub>,  $E_{th} = 1,46$  V et pour la vapeur d'eau,  $E_{th} = 1,29$  V. En général le potentiel thermoneutre de la réaction électrochimique globale est à un voltage proche de la moyenne pondérée des valeurs des thermoneutres des gaz purs. On a ainsi en première approximation (Eq. (28)).

$$E_{thermoneutre} \approx (y_{H_2} + y_{H_2O}) \times 1,29 + (y_{CO} + y_{CO_2}) \times 1,46 \quad (28)$$

Il existe trois types de fonctionnement de la cellule en fonction de la tension appliquée:

- Quand la tension appliquée  $V$  est inférieure à  $E_{th}$ : Un apport de la chaleur est nécessaire car les irréversibilités ne compensent pas l'endothermicité de la réaction ;
- Quand  $V = E_{th}$ : La chaleur nécessaire est compensée par les irréversibilités;
- Quand  $V > E_{th}$ : Il y a un surplus de chaleur et les cellules doivent être refroidies.

### 2.3. Modélisation et validation du co-électrolyseur à haute température

#### 2.3.1. Objectif et domaine d'utilisation du modèle

Le modèle du co-électrolyseur est réalisé en collaboration avec le CEA-Liten dans le cadre du projet DEMETER. Il s'agit d'un modèle inspiré de celui de (O'Brien, et al., 2007) qui visualise le fonctionnement du co-électrolyseur alimenté par un mélange gazeux composé de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et CO et qui permet de prédire la réponse du SOEC avec un temps de calcul rapide. Il est donc possible de l'implémenter dans l'environnement Aspen plus avec les autres équipements du procédé afin de faire une simulation énergétique et fluide globale. Il fournit dans ce cadre la tension opératoire d'électrolyse pour un écart de température entrée/sortie donnée ( $\Delta T$ ), la composition du flux gazeux à la sortie, la densité de courant, la puissance électrique et le nombre de cellule. Le co-électrolyseur est représenté par un stack composé de  $N$  cellules de même surface  $S$ . La cathode (électrode négative) est alimentée par un flux composé principalement de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, avec un faible pourcentage d'hydrogène (et/ou de CO) alors que l'anode (l'électrode positive) est

alimentée par l'air ou l'oxygène pur. Ces deux flux gazeux arrivent à une température  $T_1$  et une pression  $P$  constante et ressortent à la température  $T_2$ . Le domaine de fonctionnement du modèle ne prend pas en compte la production du méthane ou d'autres hydrocarbures ainsi que le dépôt de carbone. Les hypothèses retenues sont :

- La réaction WGS est instantanée et à l'équilibre ;
- La température et la pression de fonctionnement sont :  $T \geq 800^\circ\text{C}$  et  $P \leq 10$  bar car dans ces conditions, les quantités de méthane et de carbone produites à l'équilibre sont négligeables (Bierschenk, et al., 2011);
- Les cellules se comportent toutes de manière identique, notamment en termes de profil de température et de matière, ainsi que de tension ;
- L'ASR (Résistance de surface spécifique) de la cellule est en fonction de la température.

### 2.3.2. Description du modèle

#### Composition du flux gazeux à circuit ouvert (en l'absence de courant)

La réaction de WGS intervient dans la co-électrolyse en utilisant la cathode (Ni-YSZ) comme catalyseur. En l'absence de courant (à circuit ouvert (OCV)), les fractions molaires dans la cathode sont imposées par l'équilibre de la réaction de WGS. Le débit molaire total étant constant, les fractions molaires peuvent être calculées à partir des fractions molaires du mélange gazeux à l'entrée du co-électrolyseur à  $T_0$  et la constante d'équilibre de la réaction WGS. Ces fractions molaires sont notés  $y_{o,i}$ ,  $i$  représente le composant gazeux  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les bilans de matière sur les espèces hydrogénées, carbonées et oxygénées nous fournissent trois équations de conservation de matière sur le carbone, l'hydrogène et l'oxygène (Equations (29), (30) et (31)).

$$y_{0,\text{CO}} + y_{0,\text{CO}_2} = y_{1,\text{CO}} + y_{1,\text{CO}_2} \quad (29)$$

$$y_{0,\text{H}_2} + y_{0,\text{H}_2\text{O}} = y_{1,\text{H}_2} + y_{1,\text{H}_2\text{O}} \quad (30)$$

$$y_{0,\text{CO}} + 2y_{0,\text{CO}_2} + y_{0,\text{H}_2\text{O}} = y_{1,\text{CO}} + 2y_{1,\text{CO}_2} + y_{1,\text{H}_2\text{O}} \quad (31)$$

La constante d'équilibre de la réaction WGS est donnée par:

$$K_{\text{equ.WGS}}(T_1) = \frac{y_{1,\text{CO}_2} y_{1,\text{H}_2}}{y_{1,\text{CO}} y_{1,\text{H}_2\text{O}}} \quad (32)$$

La résolution de ce système de 4 équations à 4 inconnues nous fournit les valeurs des fractions molaires  $y_{1,i}$  dans le co-électrolyseur à sa température d'entrée, en l'absence de courant. A partir de ces valeurs, la tension à intensité d'électrolyse nulle, ou tension dite de Nernst est calculable à partir de la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau ou de  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$ , ces deux tensions étant égales car liées par l'équilibre du WGS.

$$V_{N,(I=0)} = \frac{-\Delta G_{f,H_2O/H_2}^o(T_1)}{2F} - \frac{RT_1}{2F} \ln \left[ \left( \frac{y_{1,H_2O}}{y_{1,H_2} y_{1,O_2}^{1/2}} \right) \left( \frac{P}{P_{std}} \right)^{-1/2} \right] = \frac{-\Delta G_{f,CO_2/CO}^o(T_1)}{2F} - \frac{RT_1}{2F} \ln \left[ \left( \frac{y_{1,CO_2}}{y_{1,CO} y_{1,O_2}^{1/2}} \right) \left( \frac{P}{P_{std}} \right)^{-1/2} \right] \quad (33)$$

### Composition du flux gazeux en mode co-électrolyse

En mode co-électrolyse, l'oxygène est libéré par des réactions de réduction de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et il est transféré dans le compartiment anodique au travers de l'électrolyte. La quantité d'oxygène transférée par seconde est reliée au courant d'électrolyse (I) et au nombre d'électron transféré (Dans la co-électrolyse, il y a 4 électrons).

$$N_{O_2, \text{transféré}} e = \frac{I}{4F} \quad (34)$$

Le bilan sur l'oxygène à la cathode est modifié par ce transfert et s'écrit alors :

$$y_{0,CO} + 2y_{0,CO_2} + y_{0,H_2O} = y_{1,CO} + 2y_{1,CO_2} + y_{1,H_2O} + 2 \frac{N_{O_2, \text{transféré}}}{N_{\text{tot}, \text{cathode}}} \quad (35)$$

Où  $N_{\text{tot}, \text{cathode}}$  est le débit molaire total à la cathode qui est constant.

$$y_{0,CO} + 2y_{0,CO_2} + y_{0,H_2O} = y_{1,CO} + 2y_{1,CO_2} + y_{1,H_2O} + \frac{I}{2FN_{\text{tot}, \text{cath}}} \quad (36)$$

A partir de la nouvelle équation de conservation de l'oxygène (Eq. (35)) et les équations (29) - (31) ainsi que la constante d'équilibre calculées à la température opératoire, les fractions  $y_{2,i}$  des gaz à la cathode du co-électrolyseur en fonctionnement, peuvent être calculées à partir des  $y_{1,i}$ . La tension opératoire de chacune des cellules du co-électrolyseur peut être décrite par l'équation (37).

$$V_{op} = \bar{V}_N + ASR(T) \times J \quad (37)$$

J est la densité de courant (A/m<sup>2</sup>) traversant la cellule et l'ASR est la résistance superficielle de la cellule (ohm.cm<sup>2</sup>). Cette dernière est une grandeur propre à la cellule basée sur des données empiriques, selon le type de géométrie et les matériaux utilisés pour sa conception. Elle globalise l'ensemble des irréversibilités des processus accompagnant la réaction électrochimique d'électrolyse côté cathode et anode. C'est une fonction de la température, la pression et les fractions molaires des constituants des gaz à la cathode et à l'anode. Elle est estimée à partir des données expérimentales et déterminée en fonction de la température (Eq. (38)). Dans ce modèle, seule la dépendance vis-à-vis de la température est prise en compte, l'ASR est une moyenne simple des résultats obtenus dans la littérature avec  $ASR_{1100K}$  fixe de 0,5 Ω.cm<sup>2</sup>.

$$ASR = ASR_{(T=1100K)} - 0,463 + 3,973 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{1300}{T}\right) \quad (38)$$

En outre, pour prendre en compte l'évolution des fractions molaires des réactifs et des produits, une correction de la tension  $V_N$  est introduite en prenant sa moyenne entre l'entrée et la sortie de la cellule. Il est à souligner que la valeur de cette tension ( $\bar{V}_N$ ) n'est plus celle en l'absence d'électrolyse. Elle dépend de  $T_2$ , la température du gaz en sortie de cellule.

$$\bar{V}_N = \frac{1}{2F(T_2 - T_1)(y_{2,O_2} - y_{1,O_2})(y_{2,H_2} - y_{1,H_2})} \int_{T_2}^{T_1} \int_{y_{1,O_2}}^{y_{2,O_2}} \int_{y_{1,H_2}}^{y_{2,H_2}} \left[ \Delta G_{r,H_2O}(T) + RT \ln \left( \frac{1 - y_{H_2} - y_{CO_2}}{y_{H_2} y_{O_2}^{1/2}} \right) \right] dy_{H_2} dy_{O_2} dT \quad (39)$$

### Bilan d'énergie sur la cellule

Afin de fermer le système d'équations du modèle, le bilan d'énergie entrée-sortie sur le système défini par la cellule élémentaire de l'empilement est utilisé. Le travail électrique et la chaleur échangés entre la cellule et l'extérieur (hors circuit gaz) est égal à la différence de flux enthalpie des gaz entrant et sortant de la cellule. Cette dernière se compose de l'enthalpie sensible ( $H_i(T_2) - H_i^0$ ) et enthalpie de formation ( $\Delta H_{f,i}^0$ ) des corps les constituant.

$$Q_e + W_e = \sum_i N_{2,i} \left[ \Delta H_{f,i}^0 + H_i(T_2) - H_i^0 \right] - \sum_j N_{1,j} \left[ \Delta H_{f,j}^0 + H_j(T_1) - H_j^0 \right] \quad (40)$$

Le principe général du modèle est d'initialiser la tension opératoire puis de calculer par itérations successives la température de sortie correspondante. La méthode utilisée ici est celle de Newton-Raphson qui est à la fois simple d'utilisation et relativement rapide à converger. La température en sortie dépend directement du voltage. Ce calcul est effectué par tranches afin de pouvoir estimer l'intégrale de la tension de Nernst utilisée dans le modèle (Eq. (39)), qui varie avec la composition et la température du gaz.

### 2.3.3. Implémentation du modèle du co-électrolyseur sous Aspen plus

L'objet « électrolyseur » n'existe pas sur le logiciel Aspen plus, il a fallu donc l'intégrer en utilisant le modèle réalisé sous VBA. Grâce à un module appelé « User model », Aspen plus permet d'intégrer un équipement à son environnement. Il existe deux méthodes d'implémentation: interne ou externe. Dans l'implémentation interne, il faut développer le modèle en utilisant directement le langage FORTRAN. La deuxième méthode est basée sur la connexion entre Excel et Aspen plus en utilisant une subroutine FORTRAN. C'est cette méthode qui a été utilisée dans ce présent travail. Le sous-programme d'interface (subroutine FORTRAN) transmet les données de flux d'alimentation d'Aspen Plus à Excel et il transmet les données de flux des produits d'Excel à Aspen Plus. En personnalisant le sous-programme (Subroutine FORTRAN) dont une Template existe déjà sous Aspen plus, les données transmises en particulier les unités et les noms des courants peuvent être contrôlées et manipulées avant et après son traitement avec VBA d'Excel. La Figure 32 décrit ce processus.

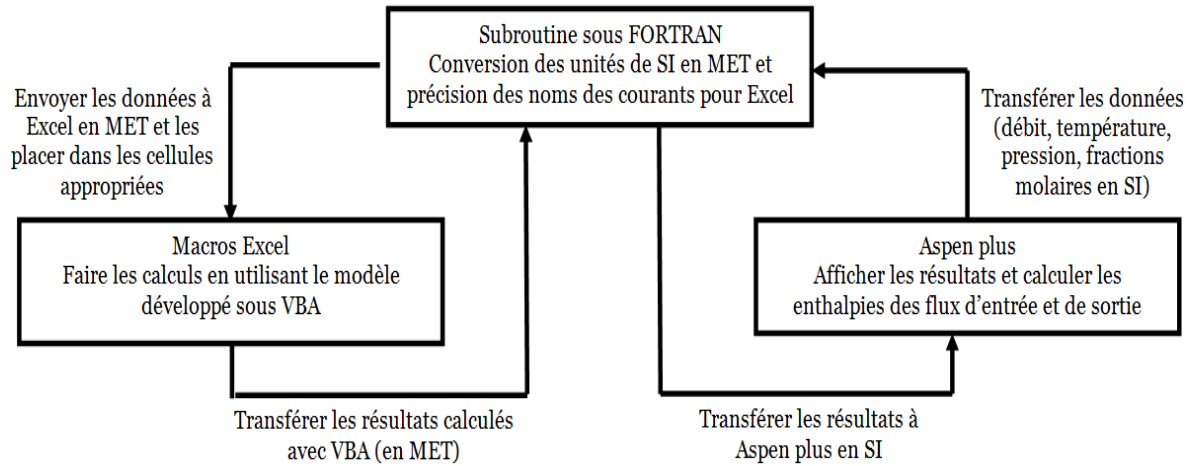


Figure 32: Connexion entre Aspen plus et Excel pour une implémentation externe

Pour implémenter le co-électrolyseur sous Aspen plus, il a fallu ajouter des fonctions programmées avec VBA afin d'assurer la communication entre Excel et FORTRAN. Ces fonctions s'appellent les « Aspen Hooks » :

- StartIteration: Appelée au début de chaque itération du modèle (avant les calculs) ;
- AspenCalculate: Appelée pour faire les calculs à partir des données envoyées par Aspen plus. Le code VBA est appelé ici ;
- AspenEndIteration: Appelée à la fin de chaque itération du modèle (après les calculs). Elle permet aussi de sauvegarder les résultats ;
- AspenEndRun: Appelée quand Aspen Plus termine son traitement. Elle permet aussi d'afficher un commentaire prévu par le modèle ;
- ahtest: Appelée pour vérifier s'il y a des erreurs et si les données d'entrée et de sortie sont bien placées dans les cellules appropriées.

#### 2.3.4. Validation du modèle du co-électrolyseur

Pour valider ce modèle, les résultats de la simulation ont été comparés avec ceux expérimentaux réalisés par (Stoots, et al., 2009) (voir Tableau 4). Les conditions opératoires pour un stack de 10 cellules avec une surface active de 2,5 cm<sup>2</sup> par cellule sont présentées dans le Tableau 3.

	Température opératoire (°C)	Débit volumique (scm)			Composition molaire (mol%)			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Expérience 1	800	497	756	3010	6,7	10,1	40,2	43
Expérience 2	828	497	605	3011	10,2	12,4	61,9	15,5
Expérience 3	828	497	756	3513	7,3	11,2	52	29,5

Tableau 3 : Conditions opératoires pour la validation du modèle OD de co-électrolyse

### 3. Unité de méthanation

		Expérience 1		Expérience 2		Expérience 3	
		Résultats expérimentaux	Résultats de notre modèle	Résultats expérimentaux	Résultats de notre modèle	Résultats expérimentaux	Résultats de notre modèle
Tension thermoneutre par cellule (V)		1,3017	1,3028	1,3447	1,3501	1,3265	1,3219
Composition (Dry basis) pour un courant (I) = 1,7 A	H <sub>2</sub>	0,11	0,107	0,09	0,098	0,09	0,095
	CO	0,025	0,021	0,05	0,049	0,034	0,030
	CO <sub>2</sub>	0,16	0,150	0,11	0,101	0,14	0,131

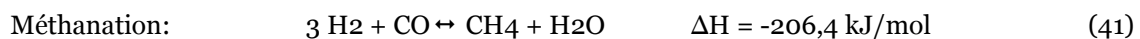
Tableau 4 : Validation du modèle du co-électrolyseur avec les résultats expérimentaux réalisés par (Stoots, et al., 2009)

D'après le Tableau 4 nous pouvons constater que les résultats de la simulation sont en concordance avec les résultats expérimentaux. La validation peut être considérée concluante.

### 3. Unité de méthanation

#### 3.1. Aperçu des procédés existants de méthanation

La méthanation est une réaction catalytique hétérogène. Elle a deux principales utilisations industrielles : l'élimination des traces de CO dans les gaz riches en CO (production de l'ammoniac) et la conversion du gaz de synthèse en méthane (Khorsan, et al., 2007) (Shin-Kun, et al., 2012). Cette réaction a été réalisée sur divers catalyseurs Ru, Rh Pt, Fe et Co (Watson, 1980). Mais le Nickel reste le catalyseur le plus pertinent compte tenu de son bas prix, sa sélectivité et son activité très intéressantes. Dans la réaction de méthanation par hydrogénation de CO, trois réactions sont mises en jeu :



Si la stoechiométrie de H<sub>2</sub>/CO est au moins égale à 3 le monoxyde de carbone réagit avec l'hydrogène pour produire le méthane et la vapeur d'eau. Cependant une alimentation avec un rapport H<sub>2</sub>/CO < 3 cause une faible conversion ainsi qu'une faible durée de vie du catalyseur. Le principal problème de la méthanation est sa forte exothermicité et donc les réacteurs à lit fixe conventionnels ne sont pas en mesure d'assurer la sécurité. Ainsi le déploiement commercial de ce procédé est limité. Il existe deux unités pilotes; une en Afrique du sud conçue par Lurgi et Sasol et l'autre en Australie conçue par Lurgi et El Paso (Sudiro et Alberto, 2010). En se basant sur les résultats de Lurgi et Sasol, une unité commerciale a été développée aux États-Unis (Nord Dakota) en 1984 produisant 1,53 milliard Nm<sup>3</sup>/an (GPGP, 2006). L'unité de méthanation du procédé Lurgi est composée de deux réacteurs adiabatiques avec recyclage partiel sur le premier réacteur et refroidissement intermédiaire. Les catalyseurs utilisés sont à base de Nickel sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Une autre unité pilote en démonstration (Trempe : Topsoe's Recycle Energy-efficient Methanation Process) avec une production de 2000 m<sup>3</sup>/h a été développée par le laboratoire



Haldor Topsoe en 2009. Elle utilise un catalyseur monolithique à base de Nickel sur un support stabilisé réfractaire (MCR-2X) qui résiste à la température (jusqu'à 700°C) (Kopyscinski, 2010). Cette technologie permet de récupérer la vapeur d'eau surchauffée à haute pression et l'envoyer directement vers une turbine à vapeur pour la production de l'électricité. La méthanation se déroule dans des réacteurs adiabatiques et un faible ratio de recyclage est utilisé pour assurer le contrôle de la température. Aucune installation industrielle n'a été développée à cause des problèmes politiques et le prix d'énergie. Mais actuellement ce projet a été repris pour une industrialisation (Topsoe), (Jensen, et al., 2011).

Il existe un autre procédé en Scotland en démonstration (Westfield Coal Gasification plant) qui permet de produire 59 millions Nm<sup>3</sup>/j. Il utilise des étages de réacteurs adiabatiques avec recyclage. Un autre type de procédé (HICOM) se basant sur l'addition de la vapeur d'eau a été développé par British Gas Corporation afin de limiter l'exothermicité de la réaction (Kopyscinski, 2010). L'ajout de la vapeur d'eau permet d'abaisser la température dans le méthaneur et de diminuer la désactivation du catalyseur. Le procédé Linde (Allemagne (1970)) utilise un réacteur isotherme à lit fixe. Dans ce réacteur des tubes sont intégrés dans un lit catalytique produisant de la vapeur, une partie de cette dernière est ajoutée au flux d'entrée afin d'éviter le dépôt de coke (Sudiro et Alberto, 2010).

Tous ces procédés utilisent des réacteurs à lits fixes avec un recyclage ou en ajoutant de la vapeur d'eau afin de limiter l'exothermicité de la réaction. Néanmoins, il y a une autre stratégie pour éviter l'emballement thermique qui est l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé. Cette technologie a été développée aux USA par Bituminous Coal Research Inc. au cours du projet Bi-Gas et en Suisse par l'Institut Paul Scherrer. Des essais expérimentaux d'environ 2200h ont été effectués sur le réacteur à lit fluidisé et permettent d'obtenir des conversions de CO comprises entre 70 et 95% (Sudiro, et al., 2009).

### 3.2. Modélisation et validation du réacteur de méthanation

Le réacteur de méthanation est modélisé par un réacteur à écoulement piston (PFR) dans des conditions stationnaires. Les transferts de masse et de chaleur dans la direction axiale sont supposés négligeables. Les expressions cinétiques des réactions mises en jeu dans le réacteur sont prises en compte. Le modèle est basé sur la cinétique développée par Kopyscinski (Kopyscinski, 2010) sur un catalyseur commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 50 w%, surface spécifique BET = 183 m<sup>2</sup> / g) dans un réacteur à lit fixe. Les pressions sont en bar et les températures sont en K. Les expressions cinétiques intégrées sous Aspen Plus pour les réactions de méthanation et WGS sont présentées par les équations (44) et (45).

Le modèle thermodynamique choisi est le RKSMHV2. La méthode RKSMHV2 est basée sur l'équation d'état Redlich - Kwong - Soave avec les règles du mélange modifiées de Huron-Vidal. Ce modèle est utilisé pour les mélanges de composés non polaires et polaires, en combinaison avec les gaz légers. Toutes les valeurs des paramètres binaires d'interaction nécessaires pour ce modèle sont disponibles dans la base de données d'Aspen Plus™. (Voir l'annexe B pour plus de détail sur le modèle thermodynamique).

Pour la réaction de méthanation (Eq.(41)):

$$R_{\text{methanation}} = \frac{k_1 \cdot K_C \cdot P_{\text{CO}}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5}}{(1 + K_C \cdot P_{\text{CO}}^{0.5} + K_{\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2}^{-0.5})^2} \quad (\text{mol}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}) \quad (44)$$

### 3. Unité de méthanation

Pour la réaction de WGS (Eq.(42)):

$$R_{WGS} = \frac{k_2 (K_\alpha P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq}})}{P_{H_2}^{0.5} \cdot (1 + K_C \cdot P_{CO}^{0.5} + K_{OH} \cdot P_{H_2O} \cdot P_{H_2}^{-0.5})^2} \quad (\text{mol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}) \quad (45)$$

Les constantes de vitesse et d'adsorption sont définies en fonction de la température selon les équations d'Arrhenius et Vant Hoff respectivement (Eq. (46) et (47)). Les pré-exponentiels, les coefficients d'adsorption ainsi que les énergies d'activation et les enthalpies d'adsorption utilisés dans les modèles cinétiques décrits ci-dessus sont déduits des travaux de Kopyscinski (Kopyscinski, 2010). La constante d'équilibre de la réaction de WGS est présentée par l'équation (48).

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (46)$$

$$K_j = K_j^0 \exp\left(\frac{\Delta H_{Rj}}{RT}\right) \quad (47)$$

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4,063\right) \quad (48)$$

L'indice i désigne les numéros des réactions 1 et 2 et j désigne les espèces C, OH et  $\alpha$  ( $K_\alpha$  est la combinaison des constantes d'adsorption de CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ou OH).  $E_{ai}$  est l'énergie d'activation (J/mol),  $\Delta H_{Rj}$  est l'enthalpie d'adsorption des espèces j (J/mol) et T est la température dans le réacteur (K). Les paramètres des équations (44) et (45) sont présentés dans le Tableau 5.

<b>k<sub>1</sub></b>	<b>k<sub>1</sub><sup>0</sup> (mol/kg<sub>cat</sub>·s)</b>	<b>3,34 × 10<sup>6</sup></b>
	<b>E<sub>a1</sub> (J/mol)</b>	<b>74000</b>
<b>k<sub>2</sub></b>	<b>k<sub>2</sub><sup>0</sup> (mol/bar<sup>-1.5</sup>·kg<sub>cat</sub>·s)</b>	<b>9,62 × 10<sup>14</sup></b>
	<b>E<sub>a2</sub> (J/mol)</b>	<b>161740</b>
<b>K<sub>OH</sub></b>	<b>K<sub>OH</sub><sup>0</sup> (bar<sup>-1/2</sup>)</b>	<b>3,97 × 10<sup>-7</sup></b>
	<b>ΔH<sub>R,OH</sub> (J/mol)</b>	<b>72650</b>
<b>K<sub>C</sub></b>	<b>K<sub>C</sub><sup>0</sup> (bar<sup>-1</sup>)</b>	<b>8,1 × 10<sup>-6</sup></b>
	<b>ΔH<sub>R,C</sub> (J/mol)</b>	<b>61200</b>
<b>K<sub>α</sub></b>	<b>K<sub>α</sub><sup>0</sup> (-)</b>	<b>9,3 × 10<sup>-2</sup></b>
	<b>ΔH<sub>R,α</sub> (J/mol)</b>	<b>6500</b>

Tableau 5: Les valeurs des paramètres des constantes de vitesse et d'adsorption

Les pertes de charge dans le réacteur de méthanation sont calculées avec l'équation d'Ergun (Eq. (49)):

$$\frac{dP}{dZ} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu u_g}{\varepsilon^3 d_p^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon) u_g \rho}{\varepsilon^3 d_p} \quad (49)$$

Avec,  $u_g$  est la vitesse apparente du fluide (m/s),  $\mu$  est la viscosité du fluide,  $d_p$  est le diamètre des particules (m),  $\rho$  est la masse volumique du lit catalytique (kg/m<sup>3</sup>) et  $\varepsilon$  est la fraction du vide dans le lit catalytique.

Les modèles cinétiques sous leur forme présentée par les équations (44) et (45) ne peuvent pas être intégrés directement sous Aspen plus car ils ne correspondent pas à l'expression imposée par

le logiciel. Par conséquent, un réarrangement est nécessaire afin d'adapter le modèle aux spécifications d'Aspen plus. Les modèles réarrangés sont présentés par les équations (50) et (51). Le Tableau 6 présente les paramètres du modèle.

$$R_1 = \frac{k_1 \times 10^{-3} K_1 P_{CO}^{0,5} P_{H_2}^{0,5}}{(1 + K_1 P_{CO}^{0,5} + K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-0,5})^2} \quad (\text{kmol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}) \quad (50)$$

$$R_2 = \frac{k_2 \times 10^{-3} (K_3 P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0,5} - K_4 P_{CO_2} P_{H_2}^{0,5})}{(1 + K_1 P_{CO}^{0,5} + K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-0,5})^2} \quad (\text{kmol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}) \quad (51)$$

$$\ln(K_i) = A_i + B_i/T \quad (52)$$

$K_1$	$A_1$	<b>-23,24</b>
	$B_1$	7355,77
$K_2$	$A_2$	-20,49
	$B_2$	8731,97
$K_3$	$A_3$	-19,64
	$B_3$	781,25
$K_4$	$A_4$	-13,208
	$B_4$	-4400

Tableau 6: Les valeurs des paramètres du modèle réarrangé

Pour valider le modèle, les résultats de la simulation sont comparés avec ceux expérimentaux réalisés à l'échelle laboratoire par Kopyscinski (Kopyscinski, 2010) à 593 K, 2 bar et  $H_2/CO = 5$ . La Figure 33 montre la variation de la composition des gaz ( $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  et Ar) en fonction de la longueur du réacteur.

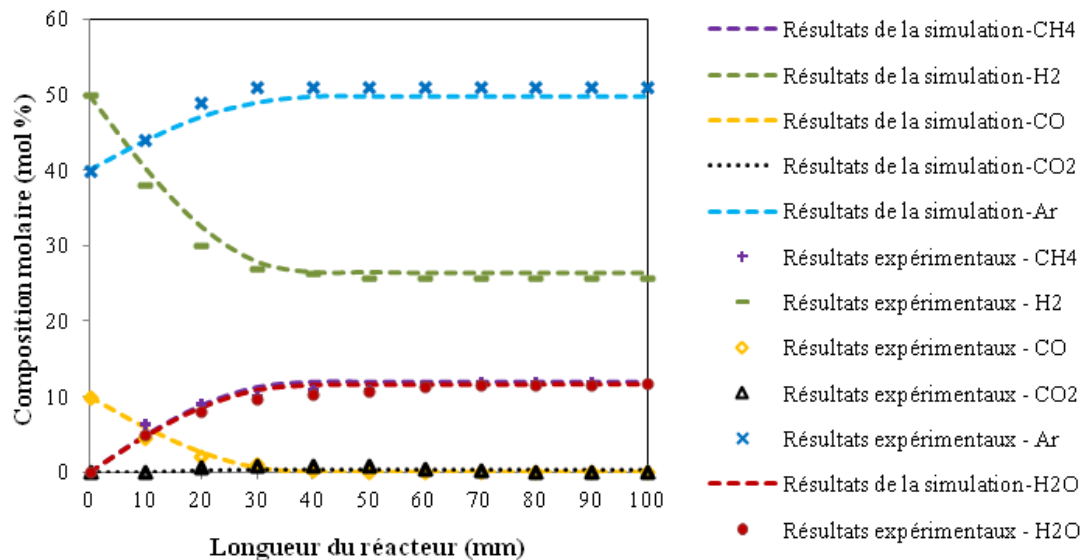


Figure 33 : Résultats du modèle du méthaneur comparés aux résultats expérimentaux de Kopyscinski à 593 K et 2 bar

Les résultats prédits par le modèle sont en excellent accord avec les données expérimentales avec une erreur relative maximale de 10,87 %. A 593 K,  $CO$  est totalement converti. Les concentrations de  $CH_4$  et de  $H_2O$ , à la sortie atteignent presque la concentration molaire à

#### 4. Unité de Tri-Reformage

l'équilibre de 12,5%. Les profils de concentration montrent d'abord une légère augmentation de CO<sub>2</sub>, qui passe par un maximum puis diminue à nouveau. Cette augmentation est due à la réaction de Water Gas Shift. En effet, la concentration de H<sub>2</sub>O est inférieure à celle de CH<sub>4</sub> quand CO<sub>2</sub> augmente. Lorsque la concentration de H<sub>2</sub>O augmente, la réaction de WGS devient plus importante et conduit à la formation de faibles quantités de CO<sub>2</sub>. Par contre, quand le CO atteint une fraction molaire inférieure à celle de l'équilibre et comme il reste une quantité importante de H<sub>2</sub>, la réaction inverse de WGS (RWGS) a lieu et la concentration de H<sub>2</sub>O augmente et atteint celle de CH<sub>4</sub> à la sortie du réacteur.

Les résultats de la simulation ont été comparés également avec des données pour une application industrielle fournies par la référence (Davis C. R., 1981) (voir Tableau 8) afin de valider la mise en échelle de la cinétique utilisée. Les données d'entrée sont présentées dans le Tableau 7. Une concordance entre les résultats du modèle et ceux industriels est observée.

Dimension du réacteur isotherme à lit fixe	
Longueur (m)	10,57
Diamètre intérieur (m)	2,44
Nombre de tubes	336
Diamètre des tubes (m)	ID = 0,092, OD = 0,102
Longueur des tubes (m)	6,86
Conditions opératoires	
Température (K)	560,77
Pression (bar)	62
Débit massique (kg/h)	
CH <sub>4</sub>	33 021,16
H <sub>2</sub>	5 120,60
CO	17 362,70
CO <sub>2</sub>	8 989,02
H <sub>2</sub> O	24 841,53

Tableau 7 : Conditions opératoires pour la validation du modèle de méthanation

Composants	Fractions massiques à la sortie du méthaneur fournies par (Davis C. R., 1981)	Fractions massiques à la sortie du méthaneur calculées par le modèle
CH <sub>4</sub>	46,9 %	47,3 %
H <sub>2</sub>	1,4 %	1,2 %
CO <sub>2</sub>	7,4 %	6,6 %
CO	0,3 %	0,2 %
H <sub>2</sub> O	43,9 %	44,7 %

Tableau 8: Validation du modèle du méthaneur avec des données industrielles

La description et les résultats de ce modèle ont fait l'objet de deux articles : (Er-rbib et Bouallou, 2013) et (Er-rbib et Bouallou, 2014)<sup>b</sup>.

#### 4. Unité de Tri-Reformage

##### 4.1. Aperçu des procédés existants de tri-reformage

Le tri-reformage est une combinaison synergique de réactions endothermiques (le reformage à sec (Eq. (53)) et le vaporeformage (Eq. (54))) et de réactions exothermiques (oxydation partielle

(Eq. (55)) et totale (Eq. (56)) du méthane) pour la production du gaz de synthèse (H<sub>2</sub> et CO). CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> sont des co-réactifs du tri-reformage du gaz naturel. Les principales réactions du tri-reformage sont :

Reformage à sec:



Vaporeformage:



Oxydation partielle:



Combustion du méthane:



Plusieurs catalyseurs ont été étudiés à l'échelle laboratoire, en particulier, le Ni et le Rh. Le Nickel est sans doute le catalyseur le plus retenu dans les études. Le tri-reformage a été proposé comme une alternative afin de capter le CO<sub>2</sub> sans une pré-séparation car cette approche de reformage permet de faire réagir le CO<sub>2</sub> sans purification. Les gaz de sortie de précombustion (avec le gaz naturel) contiennent : 8-10% CO<sub>2</sub>, 18-20% H<sub>2</sub>O, 2-3% O<sub>2</sub> et 67-72% de N<sub>2</sub> (De Smet, et al., 2001). Ces éléments peuvent être envoyés directement au reformeur sans traitement.

Le tri-reformage est choisi aussi comme un moyen de refroidissement interne de la réaction de l'oxydation partielle de CH<sub>4</sub>. Ce type de reformage produit un gaz de synthèse avec un ratio H<sub>2</sub>/CO = 1,2-2 et permet de produire du méthanol, du diméthyle éther (DME)... La combinaison entre le reformage à sec et le vaporeformage peut aussi fournir le même résultat mais elle nécessite un CO<sub>2</sub> pur et beaucoup plus d'énergie (les réactions sont endothermiques) (Er-rbib, et al., 2012). L'oxydation partielle avec ou sans catalyseur présente de nombreux problèmes à cause de son exothermicité et elle nécessite un contrôle de la température. Ainsi, la combinaison de deux réactions endothermiques avec une réaction exothermique ne peut être qu'intéressante. En plus la présence d'O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O permet d'éliminer le carbone déposé sur le catalyseur et d'augmenter ainsi sa durée de vie (Chanshan et Wei, 2004).

Les recherches sont actuellement orientées vers le développement d'un réacteur qui peut assurer une bonne conversion et un bon transfert de chaleur. Les catalyseurs donnent des résultats qui sont plutôt intéressants. D'après les résultats expérimentaux en laboratoire (De Smet, et al., 2001) (Chanshan et Wei, 2004), (Rahimpour, et al., 2012), le tri-reformage est faisable mais il nécessite beaucoup plus d'étude à l'échelle industrielle. En effet, le déploiement à l'échelle industrielle n'est pas très abouti car la mise en échelle pose un problème de stabilité du catalyseur et de la sécurité de l'équipement. A des conditions industrielles, les hautes températures et pressions entraînent une forte désactivation du catalyseur. Jusqu'à présent, il n'y a qu'une seule unité pilote en démonstration développée par Korea gas corporation (KOGAS). Cette unité utilise le tri-reformage pour produire le gaz de synthèse nécessaire pour la production de 10 t/j de Diméthyle éther (DME).

#### 4. Unité de Tri-Reformage

Dans l'unité en démonstration KOGAS, le gaz de synthèse est produit dans un réacteur qui est composé de deux parties, une première partie homogène (sans catalyseur) pour la combustion du méthane et une deuxième partie hétérogène (avec catalyseur NiO-Mg/Ce-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour la production du gaz de synthèse (voir Figure 34). Dans ce réacteur, la température d'alimentation est comprise entre [950-1050] K pour une conversion de 94% de CH<sub>4</sub> et un ratio H<sub>2</sub>/CO = 1,2-1,4 (Wonjun, et al., 2009).

Le fait d'avoir deux parties permet de profiter de l'exothermicité de la combustion du méthane pour fournir l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques (vaporeformage et reformage à sec). Dans la partie homogène la température atteint un pic jusqu'à l'épuisement de l'O<sub>2</sub> puis la température diminue. L'avantage de ce type de reformage est que le ratio H<sub>2</sub>/CO peut être contrôlé selon le type de production désirée et la formation du coke peut être limitée en ajustant la quantité de H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> à l'entrée du réacteur.

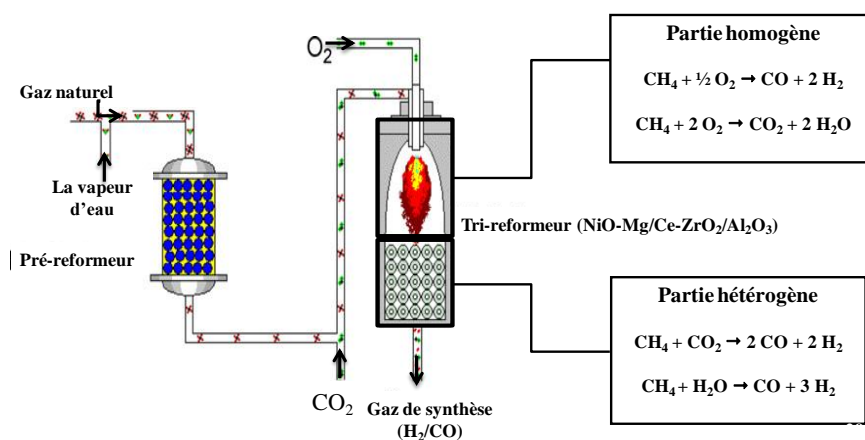


Figure 34 : Procédé KOGAS de tri-reformage (Wonjun, et al., 2009)

#### 4.2. Modélisation et validation du réacteur de tri-reformage

Le seul modèle cinétique validé dans la littérature qui a une capacité à la mise en échelle est celui de Xu et Forment (Aboosadi, et al., 2011), par contre pour les autres, ils sont à l'échelle laboratoires et les paramètres caractérisant le catalyseur sont confidentiels. Le modèle cinétique de Xu et Forment suppose que le catalyseur est réduit ce qui veut dire que les réactions de combustion et de reformage se réalisent en parallèle. Les expériences cinétiques sont menées avec de l'hydrogène à l'entrée (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1,25) afin d'éviter l'oxydation de Ni par la vapeur. Les modèles cinétiques impliquent un ordre négatif de l'hydrogène. Par conséquent, la vitesse de la réaction devient infinie quand la pression partielle de H<sub>2</sub> est nulle. Xu et Froment ont souligné qu'à l'échelle industrielle il n'y aura pas ce problème parce qu'il y a toujours de l'hydrogène dans l'alimentation. En effet, dans notre cas d'étude le méthane alimentant le reformeur peut contenir jusqu'à 10% de H<sub>2</sub>. Ce modèle cinétique a été obtenu en opérant à des températures relativement basses 773 < T<sub>s</sub> < 848 K et des pressions entre 3 et 15 bar.

Le tri-reformeur est modélisé par un réacteur à écoulement piston. Et comme nous avons le même mélange de composés gazeux que pour l'unité de méthanation (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO et O<sub>2</sub>), nous avons fait appel au même modèle thermodynamique: le RKSMHV2. Le catalyseur utilisé est NiO-Mg/Ce-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les équations cinétiques intégrées sous Aspen Plus pour chaque réaction du tri-reformage sont décrites dans le Tableau 9. Les pertes de charges dans le réacteur sont aussi prises en compte et calculées avec l'équation d'Ergun (Eq. (49)).

Réactions	Modèle cinétique
(R1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$R_1 = k_1 \frac{P_{\text{H}_2}^{-2.5} (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_I})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}})^2}$
(R2) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	$R_2 = k_2 \frac{P_{\text{H}_2}^{-3.5} (P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_{II}})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}})^2}$
(R3) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$R_3 = k_3 \frac{P_{\text{H}_2}^{-1} (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{III}})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}})^2}$
(R4) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$R_4 = \frac{k_{4a} P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^c P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^c P_{\text{O}_2})^2} + \frac{k_{4b} P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^c P_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^c P_{\text{O}_2})}$

Tableau 9 : Modèle cinétique des réactions de tri-reformage

La réaction du reformage à sec est décrite par la différence entre la deuxième réaction et la troisième réaction présentées dans le Tableau 9. Les pressions partielles sont en bar.  $K_I$ ,  $K_{II}$  et  $K_{III}$  sont des constantes d'équilibre et  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_{4a}$  et  $k_{4b}$  sont des constantes de vitesse. Les constantes d'équilibre ainsi que les paramètres de l'équation d'Arrhenius (Eq. (46)) sont présentés dans le Tableau 10.

Réactions	Constantes d'équilibre	Pré-exponentielle $k_i^\circ$ (mol/kgcat.s)	Énergie d'activation $E_{ai}$ (J/mol)
(R1)	$K_I = \exp(\frac{-26830}{T} + 30,114)$ (bar <sup>2</sup> )	$1,17 \times 10^{15}$ bar <sup>0.5</sup>	240100
(R2)	$K_{II} = K_I K_{III}$ (bar <sup>2</sup> )	$2,83 \times 10^{14}$ bar <sup>0.5</sup>	243900
(R3)	$K_{III} = \exp(\frac{4400}{T} + 4,036)$	$5,43 \times 10^5$ bar <sup>-1</sup>	67130
(R4)	-	$8,11 \times 10^5$ bar <sup>-2</sup> $6,82 \times 10^5$ bar <sup>-2</sup>	86000 86000

Tableau 10 : Les constantes d'équilibre et les paramètres d'Arrhenius

$K_{\text{CO}}$ ,  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $K_{\text{H}_2}$  et  $K_{\text{CH}_4}$  sont des constantes d'adsorption de CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> respectivement.  $K_{\text{CH}_4}^c$ ,  $K_{\text{O}_2}^c$  sont les constantes d'adsorption en combustion de CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> respectivement. Les paramètres de l'équation de Van't Hoff (Eq. (47)) pour l'adsorption sont présentés dans le Tableau 11. Rappelons que l'indice i désigne le numéro de la réaction et j le composant.

Éléments	$K_j^\circ$	$\Delta H_j$ (J/mol)	$K_j^{\circ c}$ (bar <sup>-1</sup> )	$\Delta H_j^c$ (J/mol)
CH <sub>4</sub>	$6,65 \times 10^{-4}$ bar <sup>-1</sup>	-38280		
CO	$8,23 \times 10^{-5}$ bar <sup>-1</sup>	-70650		
H <sub>2</sub>	$6,12 \times 10^{-9}$ bar <sup>-1</sup>	-82900		
H <sub>2</sub> O	$1,77 \times 10^5$ bar	88680		
CH <sub>4</sub> (combustion)			$1,26 \times 10^{-1}$	-27300
O <sub>2</sub> (combustion)			$7,78 \times 10^{-7}$	-92800

Tableau 11 : Les paramètres de Van't Hoff pour l'adsorption

Afin de valider le modèle du tri-reformeur, nous avons utilisé des données expérimentales tirées des travaux de (Wonjun, et al., 2009). KOGAS a utilisé un testeur avec des dimensions importantes (0,370 m de longueur avec 0,107 m de diamètre pour la partie hétérogène) (Wonjun, et al., 2009) afin de valider la mise en échelle et de vérifier l'état de fonctionnement de son nouveau réacteur dont la configuration est peu ordinaire. Ce testeur a une capacité de 25 Nm<sup>3</sup>/h (L'unité pilote a une capacité de 33 Nm<sup>3</sup>/h). Les dimensions du réacteur et les paramètres du catalyseur ainsi que les conditions opératoires sont définis dans le Tableau 12 et Tableau 13.

Type de réacteur	Adiabatique
Longueur de la partie hétérogène	0,370 m
Diamètre de la partie hétérogène	0,107 m
Masse volumique de particule (kg/m <sup>3</sup> )	1870
Teneur en métal (%w)	15,2
Volume des pores (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	0,43

Tableau 12 : Dimensions du réacteur et paramètre du catalyseur du tri-refomeur

Conditions opératoires	
Température	1227 K
Pression	20 bars
Flux molaire à l'entrée de la partie hétérogène	
CH <sub>4</sub>	72 mol/h
CO	280,8 mol/h
H <sub>2</sub>	234 mol/h
CO <sub>2</sub>	270 mol/h
H <sub>2</sub> O	540 mol/h
O <sub>2</sub>	0 mol/h

Tableau 13 : Conditions opératoires à l'entrée de la partie hétérogène

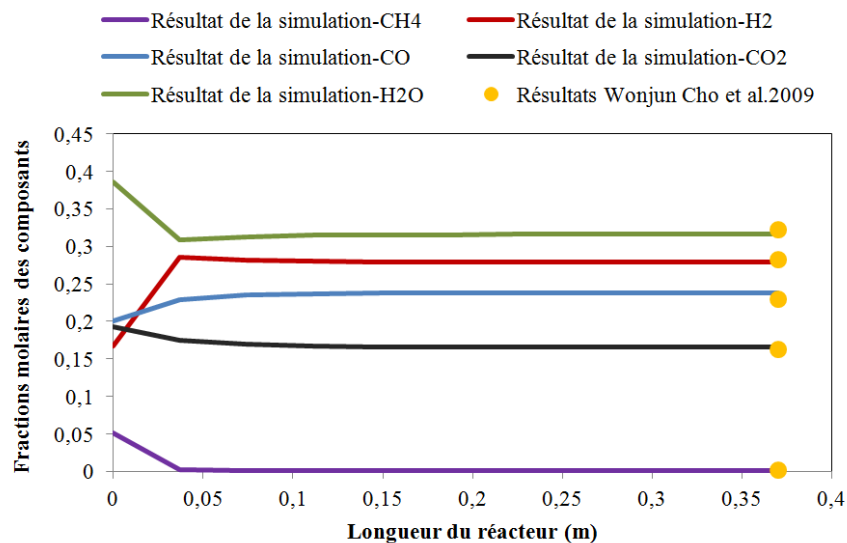


Figure 35 : Profil de fraction molaire des composants tout au long du réacteur

Les résultats de la simulation sont en excellente concordance avec les résultats expérimentaux à la sortie du testeur avec une erreur relative maximale de 5,05%. Ainsi le modèle peut être validé. Il faut rappeler que la particularité de ce réacteur est son autothermicité, le profil de température est donc une donnée importante pour visualiser l'échange énergétique au sein du réacteur.

## 5. Unité de captage de CO<sub>2</sub>

### 5.1.Principales technologies de captage de CO<sub>2</sub>

Les technologies de captage de CO<sub>2</sub> peuvent être classées en quatre catégories : absorption, adsorption, membranes et séparations cryogéniques. L'application de chaque méthode dépend



principalement du mélange gazeux qui contient le CO<sub>2</sub>. Sa composition, sa température, sa pression, la concentration de CO<sub>2</sub> et la quantité de CO<sub>2</sub> à éliminer sont des critères de choix de la méthode à utiliser.

### **5.1.1. Absorption**

L'absorption est réalisée avec des solvants chimiques ou physiques :

#### **Absorption chimique**

L'absorption chimique est la méthode privilégiée de captage de CO<sub>2</sub> pour des faibles concentrations de CO<sub>2</sub> avec une pression partielle ne dépassant pas 1,4 MPa. Elle utilise des solutions aqueuses organiques comme le monoéthanolamine (MEA), méthylethanolamine (MDEA), diéthylamine (DEA) et inorganique tels que : le carbonate de potassium, carbonate de sodium et l'ammoniaque. Les solvants chimiques permettent de récupérer 85-95% de CO<sub>2</sub>, avec une pureté supérieure à 99% de CO<sub>2</sub> (Amman, 2007). Le solvant le plus utilisé est le MEA. Ce procédé de captage a recours généralement à un absorbeur suivi d'un stripper. Dans la colonne d'absorption le CO<sub>2</sub> réagit avec le solvant pour former de nouveaux composants solubles dans l'eau. Le solvant riche en CO<sub>2</sub> est ensuite envoyé dans une colonne de régénération dans laquelle l'énergie thermique est fournie afin d'inverser la réaction et récupérer le CO<sub>2</sub> en tête de la colonne. Le solvant régénéré est ensuite recyclé vers l'absorbeur. L'absorption chimique est une technologie mature et démontrée commercialement. Les questions de la mise en échelle ne sont pas un problème important. Néanmoins, les impuretés doivent être éliminées avant le processus d'absorption /régénération. Certains solvants chimiques présentent des problèmes de formation de mousse, de dégradation ou de corrosion. L'absorption chimique nécessite un apport énergétique important pour la régénération. Actuellement, il existe trois procédés de captage de CO<sub>2</sub> par absorption chimique à l'échelle commerciale appliqués aux flux gazeux issue du Cycle Combiné au Gaz Naturel. Kerr-McGee/ABB Lummus crest process de ABB Lummus utilise 15-20 mass% de MEA et consomme pour la régénération 2,3-3 t de la vapeur /t de CO<sub>2</sub>. Econamine de Fluor Daniel utilise 30 mass% de MEA et consomme 1,94 t de vapeur/t de CO<sub>2</sub>. Le troisième procédé s'appelle Mitsubishi KS-1 de Kansai Electric Power and Mitsubishi Heavy Industries. Ltd. et utilise une solution d'amine à encombrement stérique qu'ils ont brevetées (KS-1, KS-2, KS-3) (Zhi, et al., 2012). Ce procédé consomme moins d'énergie que les deux autres (1,5 t de vapeur/t de CO<sub>2</sub>) et il est opérationnel dans trois pays: Malysia, Japan et deux sites dans l'Inde. Ces deux derniers ont la plus grande capacité de 450 de CO<sub>2</sub> capté / j (Wang, et al., 2011).

Les recherches actuelles sont orientées vers le développement de nouveaux solvants ou de nouvelles configurations du procédé afin de diminuer la consommation énergétique liée à la régénération. Les conditions opératoires peuvent être aussi améliorées (concentration en amines, pression de régénération...). Les absorbants ne doivent pas se limiter à des alcanolamines mais il est aussi intéressant de tester d'autres types d'absorbants ainsi que les mélanges des solvants. Pour le fonctionnement de la colonne d'absorption, un lit rotatif emballé, également appelé « hige » , a démontré un transfert de masse et de chaleur plus élevée et une hauteur plus petite que celles d'un lit garni, ce type d'unité mérite plus d'attention pour vérifier sa faisabilité (Yu, et al., 2012).

#### **Absorption physique**

L'absorption physique est utilisée quand la pression partielle de CO<sub>2</sub> est supérieure à 1,4 MPa et pour des fractions supérieures à 15 vol.%. Ce type d'absorption fait appel à des solvants physiques tels que : le méthanol (procédé Rectisol), diméthyléther ou polyéthylène glycol (procédé Selexol) et le carbonate de propylène (procédé Fluor) et n-méthyl-2pyrrolidone. L'absorption physique consomme moins d'énergie pour la régénération. En effet, le CO<sub>2</sub> peut être séparé dans la

colonne de régénération en réduisant la pression. L'absorption physique est bien déployée à l'échelle industrielle (CCS, 2010).

### **5.1.2. Adsorption**

Ce type de technologies est plus approprié pour un captage de CO<sub>2</sub> à haute pression et basse température. Des adsorbants tels que : le charbon actif, les zeolites et tamis moléculaire peuvent être utilisés pour séparer le CO<sub>2</sub> par adsorption. Le CO<sub>2</sub> dans le mélange gazeux est sélectivement adsorbé en contactant le gaz avec la colonne à garnissage (qui contient l'adsorbant) afin de produire un gaz riche en le moins adsorbé du mélange gazeux. La régénération est réalisée en réduisant la pression (c'est le procédé PSA-Pressure Swing Adsorption) ou en augmentant la température (c'est le procédé TSA-Temperature Swing Adsorption). Les gaz désorbés sont riches en composants les plus adsorbés. Le PSA et TSA sont commercialement utilisées pour la séparation de gaz tel que l'hydrogène et l'azote. Il existe aussi d'autres techniques de régénération comme l'adsorption sous vide alternée (Vucuum swing adsorption-VSA) et l'ESA (Electrical swing adsorption) (Yu, et al., 2012). Cependant, l'adsorption n'est pas encore considérée comme un procédé attractif pour la capture du CO<sub>2</sub> à grande échelle. La capacité et la sélectivité des adsorbants disponibles sont encore trop faibles.

### **5.1.3. Membranes**

Une membrane est une barrière physique sélective de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force de transfert (gradient de pression ou de concentration) va permettre ou pas le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. Les mécanismes de séparation d'un gaz par ce type de procédé sont liés à des phénomènes de diffusion. L'espèce diffusante doit être mobile dans le matériau qui constitue la membrane. Les membranes n'aboutissant pas à un degré de séparation important (elle a une efficacité de 70%), des étages multiples, un recyclage ou l'ajout d'une colonne d'absorption sont demandés.

Pour le captage de CO<sub>2</sub>, ce dernier diffuse à travers la membrane et est éliminé par un liquide d'absorption comme une amine. L'absorption par les membranes évite les problèmes de fonctionnement qui surviennent à la suite d'un contact gaz-liquide directe tels que: l'engorgement, la formation de mousse et le pleurage. Les membranes sont utilisées industriellement pour l'élimination du CO<sub>2</sub> du gaz naturel dans les procédés de purification du biogaz. Cependant, beaucoup d'amélioration est nécessaire pour que les membranes soient utilisées pour le captage de CO<sub>2</sub> à grande échelle (CCS, 2010).

### **5.1.4. Séparation cryogénique**

La séparation du CO<sub>2</sub> est réalisée par un processus de refroidissement et de condensation. L'inconvénient majeur de la séparation cryogénique est les grandes quantités d'énergie demandées pour assurer la réfrigération requise. La cryogénie est faisable pour les systèmes qui ont de très fortes concentrations de CO<sub>2</sub>. Plus le flux est dilué en CO<sub>2</sub>, moins la cryogénie est attractive. La séparation cryogénique facilite le transport du CO<sub>2</sub> liquéfié qui doit être transportés vers un site de stockage (CCS, 2010).

## **5.2. Modélisation et validation de l'unité de captage de CO<sub>2</sub> par absorption chimique**

L'unité de captage de CO<sub>2</sub> sera placée après l'unité de méthanation pour éliminer le CO<sub>2</sub> qui n'a pas réagi dans les unités de co-électrolyse et de méthanation afin de mettre le méthane aux spécifications du réseau gaz. Ainsi, la fraction de CO<sub>2</sub> ne doit pas dépasser 3% dans le méthane de

synthèse produit. Comme le procédé opère à des basses pressions qui ne dépassent pas 15 bar, la pression partielle de CO<sub>2</sub> est inférieure à 1,4 MPa. Le procédé que nous avons donc choisi pour le captage de CO<sub>2</sub> est l'absorption chimique par le MEA. Cette amine est choisie car elle est déjà démontrée à l'échelle commerciale. Dans ce qui suit, nous utiliserons le terme « taux de charge » qui désigne le rapport entre la quantité de CO<sub>2</sub> présent dans le solvant sous forme moléculaire et ionique et la quantité d'amine présente initialement sous forme moléculaire et ionique (Eq. (57)). Lors de la séparation du CO<sub>2</sub>, le taux de charge est qualifié de « pauvre » ou de « riche ». Un taux de charge pauvre (solvant pauvre) correspond à la quantité minimale du CO<sub>2</sub> dans le solvant régénéré tandis qu'un taux de charge riche (solvant riche) correspond à la quantité maximale du CO<sub>2</sub> dans le solvant après absorption.

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{amine}}} \quad (57)$$

La Figure 36 décrit le principe de captage de CO<sub>2</sub> par absorption chimique. Les fumées à traiter sont généralement comprimées avant le procédé de captage pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles sont ensuite introduites en pied de la colonne d'absorption et le solvant pauvre en tête de colonne. Les amines réagissent avec le CO<sub>2</sub> tout au long de la colonne. Le gaz récupéré en tête de la colonne d'absorption est épuré en CO<sub>2</sub>. L'amine riche en CO<sub>2</sub> est envoyée à la colonne de régénération après avoir été chauffée par le solvant régénéré. La colonne de régénération est composée d'un rebouilleur et d'un condenseur. Le rebouilleur, situé en pied de la colonne, fournit la chaleur appelée chaleur de régénération ou encore chaleur de rebouillage nécessaire pour inverser la réaction entre le MEA et le CO<sub>2</sub>. Le condenseur, situé en tête de colonne, condense la vapeur d'eau du flux gazeux et la réinjecte dans la colonne. Le solvant régénéré est recyclé vers la colonne d'absorption après avoir préchauffé le solvant riche. Le gaz récupéré en tête de la colonne de régénération essentiellement composé de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau. Le CO<sub>2</sub> doit être à l'état supercritique pour augmenter sa densité et diminuer les coûts liés au transport et au stockage.

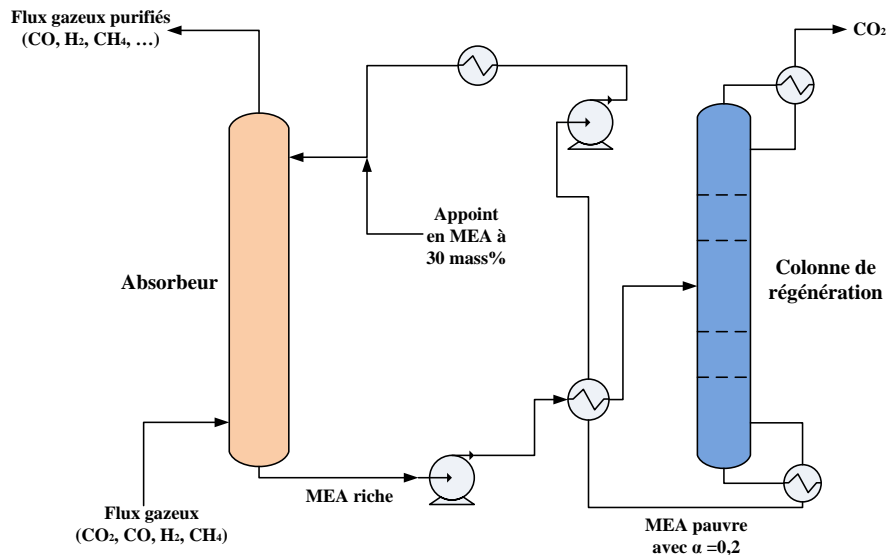


Figure 36 : Schéma descriptif du procédé de captage de CO<sub>2</sub> par le MEA

Les réactions chimiques mises en jeu dans la colonne d'absorption sont:



Pour les procédés d'absorption chimique, le modèle NRTL électrolyte est utilisé. Il s'agit d'un modèle à coefficient d'activité qui permet de représenter les solutions aqueuses électrolytiques. Il calcule les coefficients d'activité des espèces ioniques ou non ioniques. Dans le cas où la concentration en espèces ioniques devient nulle ce modèle se réduit au modèle NRTL. Le modèle NRTL électrolyte est basé sur deux hypothèses. La première établit que la composition locale en cations (ou en anions) autour de cations (ou d'anions) est nulle. La seconde suppose que la distribution en anions et en cations autour de molécules est telle que la charge totale est nulle localement. La description détaillée de ce modèle thermodynamique est présentée dans l'annexe B.

Les colonnes d'absorption et de régénération ont été modélisées en utilisant un « RADFRAC » sous Aspen plus. Ce module permet de modéliser de façon rigoureuse des colonnes de distillation, d'absorption, d'entraînement à la vapeur, de tenir compte de démixtions liquides ou de réactions chimiques sur les plateaux, de faire des calculs de dimensionnement, etc... Il existe sous Aspen plus deux inserts EMEA et MEA qui utilisent le modèle NRTL électrolyte pour modéliser l'unité de captage de  $\text{CO}_2$  par MEA en calculant les propriétés du système  $\text{H}_2\text{O}$ -MEA- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$  pour des températures allant jusqu'à 393 K. Alie (Alie, 2004) et Amman (Amman, 2007) ont vérifié la validité de ces inserts et les ont validé avec des résultats expérimentaux issus de la littérature. Ils ont conclu que l'insert EMEA représente correctement les données expérimentales. Cet insert a donc été utilisé dans la suite de l'étude.

## 6. Unité de séchage du gaz avec le TEG

### 6.1. Description du procédé de séchage du gaz naturel avec les glycols

La vapeur d'eau est un constituant indésirable du gaz naturel car, outre son pouvoir calorifique nul, elle peut être à l'origine de la formation d'hydrates qui sont des corps solides. En tant que tels les hydrates sont susceptibles de provoquer des incidents d'exploitation, qui peuvent aller jusqu'au bouchage de canalisations, mais l'incident le plus fréquent est la mise hors service des régulateurs par bouchage. En outre, si le gaz naturel contient des traces d' $\text{H}_2\text{S}$  ou de  $\text{CO}_2$  une présence excessive de vapeur d'eau peut conduire à l'apparition de condensats acides et corrosifs. En conséquence, le stockage et le transport du gaz naturel impliquent l'élimination des condensats de l'eau, le  $\text{CO}_2$  et le sulfure (Christensen, 2009).

Pour l'eau libre liquide dans le gaz naturel, elle est éliminée par des simples méthodes de séparation en tête de puits d'extraction. Par contre la vapeur d'eau nécessite des procédés plus complexes : l'absorption ou l'adsorption. Pour l'absorption, les agents déshydratants tels que les glycols sont souvent utilisés. Pour l'adsorption, des adsorbants solides tels que l'alumine, le gel de silice et les tamis moléculaires sont utilisés. Il y a aussi la condensation directe et la compression suivie d'un refroidissement, mais ces méthodes ne permettent pas d'atteindre les spécifications

nécessaires pour l'injection du gaz naturel dans les pipelines. Néanmoins, l'absorption avec les glycols reste le procédé le plus utilisé et qui est largement opérationnel à l'échelle industrielle.

Les glycols sont extrêmement stables à la décomposition chimique par la température, faciles à régénérer et disponibles à des prix convenable. Ces propriétés font des glycols un choix évident comme agents de déshydratation. A l'état liquide, les molécules d'eau sont fortement associées à cause de la liaison hydrogène. Les groupes hydroxyle et l'éther glycols forment des associations similaires avec les molécules d'eau. Cette liaison hydrogène en phase liquide avec des glycols fournit une plus grande affinité pour l'absorption de l'eau dans du glycol. Quatre glycols sont largement utilisés pour sécher le gaz naturel: l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol (DEG), Triéthylèneglycol (TEG) et Tétraéthylèneglycol (TREG) (Guo et Ghalambor, 2005) (Polák, 2009).

Le TEG est le choix le plus rentable parce qu'il est régénéré facilement à une concentration de 98 à 99,95% dans un stripper atmosphérique en raison de son point d'ébullition et sa température de décomposition (204°C) élevés (Guo et Ghalambor, 2005). De plus, les coûts d'investissement et opératoires sont inférieurs à ceux des procédés à base d'EG et DEG (Anyadiegwu, et al., 2014). La déshydratation du gaz naturel avec le TEG est un processus dans lequel l'eau ou la vapeur d'eau est retirée du flux d'hydrocarbures par absorption sélective et le glycol est régénéré par désorption thermique.

L'utilisation de triéthylène glycol (TEG) est standard pour la déshydratation du gaz naturel. L'absorption a lieu dans une colonne à plateaux appelé le contacteur ou la colonne d'absorption. Le TEG entre par le haut de la colonne et le gaz humide pénètre par le bas de la colonne. Comme le TEG pauvre s'écoule vers le bas à travers les plateaux, il entre en contact avec le courant ascendant du gaz humide. Le glycol pauvre absorbe l'eau du gaz humide et sort par le bas de la colonne sous forme de TEG riche. Le gaz sort en haut de la colonne sous la forme d'un produit sec avec un taux d'humidité résiduelle acceptable de 30 à 60 mg/m<sup>3</sup> de gaz.

Un séparateur Flash à basse pression est parfois installé entre le contacteur et le régénérateur pour libérer les gaz qui peuvent être entraînés dans le glycol riche (humide), en particulier si une pompe d'échange d'énergie glycol est utilisé dans le système. Ce type de pompe utilise l'énergie issue de la pression dans le courant du glycol riche pour pomper le glycol sec vers le contacteur. Le gaz séparé dans le séparateur flash peut être recyclé pour servir de combustible pour le rebouilleur du Stripper. L'excès de gaz est évacué vers l'atmosphère.

Le glycol riche est envoyé vers le stripper. Dans cette colonne, le glycol humide coule vers le bouilleur tout en étant en contact avec les gaz chauds issue du bouilleur (principalement la vapeur d'eau et de glycol). Dans le rebouilleur, le glycol est chauffé à environ 175°C à 205°C pour enlever suffisamment de vapeur d'eau et le régénérer à 99,5 % ou plus. Parfois, une faible quantité de gaz naturel est injectée dans la partie inférieure du rebouilleur afin d'enlever la vapeur d'eau du glycol (Khan et Maruf, 2012). La vapeur d'eau monte dans la colonne et le glycol pauvre sort en bas de la colonne de régénération où il est refroidi en préchauffant le glycol riche sortant du séparateur flash. Enfin, le glycol est pompé vers le haut de la colonne d'absorption (Voir Figure 37).

La vitesse de circulation requise est déterminée par la pureté réelle du glycol à l'entrée du contacteur, le nombre de plateaux ou la hauteur du garnissage, et le point de rosée souhaité (la différence entre le point de rosé du gaz après déshydratation et celui à l'entrée de l'absorbeur). Les valeurs typiques pour des applications industrielles sont de 17 à 50 l de TEG / kg H<sub>2</sub>O absorbé, et pour les applications à plus petite échelle sont de 20 à 35 L TEG / kg H<sub>2</sub>O absorbé (Netušil et Dítl, 2012).

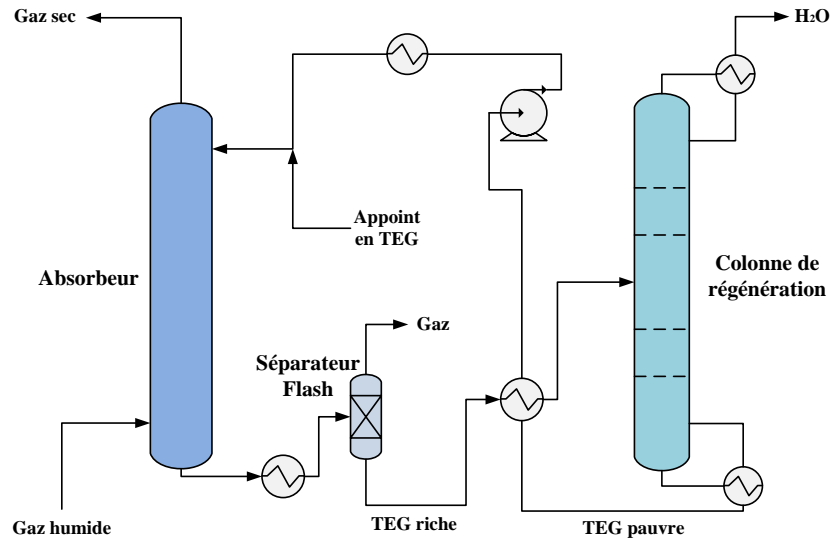


Figure 37 : Schéma descriptif de l'unité de séchage du gaz avec TEG

La température minimale à l'entrée de l'absorbeur est de 10 °C afin d'éviter les problèmes liés à la viscosité du TEG (à des basses températures, la viscosité de TEG augmente et peut engendrer la détérioration de la pompe ou le colmatage). Néanmoins, l'absorption est réalisée à des basses températures (>10°C) et des hautes pressions car la solubilité de l'eau dans le gaz naturel augmente avec la température et diminue avec la pression. A des températures plus élevées, la vapeur d'eau reste dans le courant gazeux engendrant la nécessité d'un taux de circulations élevées de glycol et d'une augmentation de la charge du rebouilleur pour la régénération. Des températures plus élevées contribuent également à l'augmentation des pertes de glycol par vaporisation dans le flux du gaz sortant en tête de la colonne (Guo et Ghalambor, 2005).

Le taux de circulation et la pureté du TEG régénéré sont les principaux facteurs limitants. La quantité de TEG circulant est d'environ 40 fois la quantité d'eau à éliminer. La concentration de TEG minimale doit être supérieure à 95 mass.%, mais la valeur recommandée est plus élevée (Nivargi, et al., 2013). Toutefois, pour obtenir la concentration TEG au-dessus de 99 poids.% la régénération améliorée doit être mis en œuvre.

La régénération a été améliorée par la méthode de « gaz stripping » ou gaz d'entraînement. Les conceptions exclusives de Drizo ® (Netušil et Ditl, 2012), et Coldfinger ® (Rahimpour, et al., 2013), ont été brevetées comme une alternative aux unités de régénération traditionnelles. Le système de régénération Drizo utilise un solvant récupérable comme un milieu d'extraction. La composition typique de ce milieu d'extraction est d'environ 60 mass.% d'hydrocarbures aromatiques à 30 mass.% de naphthènes et 10 mass.% de paraffines. Le système de régénération Coldfinger utilise un serpentin de refroidissement (le "coldfinger") qui engendre une condensation d'une grande quantité de vapeur.

## 6.2. Modélisation et validation de l'unité de séchage du gaz avec le TEG

Les principaux critères et paramètres respectés dans une unité d'absorption avec TEG et qui sont retenus dans cette étude sont :

- Taux de circulation (Glycol to Water Ratio (GWR)) (Eq. (63)) est de 15-40 l de TEG/kg de H<sub>2</sub>O absorbé. Le taux de circulation conventionnel est 25 L de TEG/ kg de H<sub>2</sub>O absorbé (Polák, 2009);

- Le TEG régénéré est à 99 au 99,9% (Lean TEG). Le plus utilisé dans la conception des unités est 99,5% (0,5 mass.% d'eau dans le TEG régénéré). Le minimum tolérable est 95 mass.% (Guo et Ghalambor, 2005);
- L'énergie de rebouillage est 282 kJ/l de TEG (Guo et Ghalambor, 2005);
- La température dans le stripper ne doit pas dépasser 208°C (décomposition de TEG) à pression atmosphérique (Khan et Maruf, 2012);
- La température à l'entrée de l'absorbeur doit être supérieure à 10°C.

$$GWR = \frac{q_{TEG}}{m(H_2O)} \quad (\text{l de TEG/kg H}_2\text{O absorbé}) \quad (63)$$

$$q_{TEG} = \frac{m_{TEG}}{\rho_{TEG}} \quad (64)$$

$$m(H_2O) = m(H_2O)_{IN} - m(H_2O)_{out} \quad (65)$$

$q_{TEG}$ : Débit volumique de TEG (l/h)

$m_{TEG}$  : Débit massique de TEG (kg/h)

$\rho_{TEG}$ : Masse volumique de TEG (1127,44 kg/m<sup>3</sup>)

$m(H_2O)$  : Débit massique de l'eau absorbée (kg/h)

$m(H_2O)_{IN}$  : Débit massique de l'eau à l'entrée du gaz (kg/h)

$m(H_2O)_{OUT}$  : Débit massique de l'eau à la sortie du gaz (kg/h)

Pour modéliser l'unité de TEG, un package de glycol a été importé de Hysys à Aspen plus. Il est applicable dans un intervalle de température [15-50°C] et de pression [10-100 bar] pour la colonne d'absorption et entre 202°C et 206°C et à 1,2 bar pour la colonne de régénération (Voir annexe B pour plus de détail concernant le package et le modèle thermodynamique utilisé). Aspen plus fournit l'ensemble des propriétés de glycol pour le processus de déshydratation avec le TEG. Ce package est basé sur l'équation d'état TST (Twu-Sim-Tassone) et contient le composant pur nécessaire et les paramètres d'interaction binaire des composants couramment rencontrés dans le processus de déshydratation du gaz naturel. Le package permet de représenter avec précision le comportement de phase de ces composants, en particulier pour le système binaire TEG-eau. L'équation d'état TST peut prédire avec précision les coefficients d'activité de la solution TEG-eau avec un écart absolu moyen de 2%, la température de point de rosée avec une erreur moyenne de +/- 1 °C et l'eau contenue dans le gaz avec un écart absolu moyen de 1%.

Pour valider le modèle de cette unité, les résultats de la simulation ont été comparés avec les données de (Rahimpour, et al., 2013) (voir Tableau 15). Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 14. Comme peut être constaté, il y a une bonne concordance entre nos résultats et ceux de Rahimpour et al.

6. Unité de séchage du gaz avec le TEG

	Gaz humide (%mol)	TEG pauvre (%mol)
TEG	0	0,973231
H <sub>2</sub> O	0,00142	0,024894
CO <sub>2</sub>	0,01319	0
H <sub>2</sub> S	0,0000010	0
N <sub>2</sub>	0,03518	0
Méthane	0,85247	0,000062
Ethane	0,05537	0
Propane	0,02349	0
Isobutane	0,00460	0
n-Butane	0,00669	0
Isopentane	0,00189	0,000002
n-Pentane	0,00168	0,000002
Méthyl-cyclo-pentane	0,00008	0,000000
Hexane	0,00107	0,000003
Cyclohexane	0,00009	0,000008
Heptane	0,00057	0,000001
Méthyl-cyclo-hexane	0,00014	0,000014
Benzene	0,00004	0,000050
Toluene	0,00003	0,000087
Octane	0,00180	0,000911
Mercaptans	0,00022	0,000735
Total Flow kg/h	512648	15328,6
Temperature °C	40	45

Tableau 14 : Conditions opératoires pour la validation du modèle de l'unité de séchage du gaz par TEG

Composants	Composition du gaz sec à la sortie de l'unité de séchage avec TEG (mol%)	
	(Rahimpour, et al., 2013)	Nos résultats
TEG	0	0
H <sub>2</sub> O	0,006	0,0050
CO <sub>2</sub>	1,3224	1,3192
H <sub>2</sub> S	0,0001	0,0001
N <sub>2</sub>	3,5247	3,5209
Méthane	85,3753	85,3684
Ethane	5,5512	5,5434
Propane	2,3548	2,3511
Isobutane	0,4598	0,4603
n-Butane	0,6689	0,6695
Isopentane	0,189	0,1891
n-Pentane	0,1678	0,1681
Méthyl-cyclo-pentane	0,0068	0,0082



Hexane	0,1074	0,1071
Cyclohexane	0,0091	0,0092
Heptane	0,0568	0,0569
Methyl-cyclo-hexane	0,0143	0,0144
Benzene	0,0042	0,0043
Toluene	0,0027	0,0028
Octane	0,1786	0,1805
Mercaptans	0,0198	0,0215
Température (°C)	40,5	41,3

Tableau 15 : Validation du modèle de l'unité de séchage du gaz produit avec TEG

## 7. Conclusion

Les grands composants des procédés Power To Gas/Gas To Power identifiés à partir de la revue bibliographique établie dans la première partie à savoir : le co-électrolyseur à haute température, le réacteur de méthanation, le réacteur de tri-reformage, l'unité de captage de CO<sub>2</sub> et l'unité de séchage du gaz produit ont été modélisés. Chaque technologie retenue a été accompagnée d'un état de l'art et d'une description de son fonctionnement. La modélisation et la validation de chaque composant a été élaborée en se basant sur les données de la littérature. Ces modèles nous fournissent des renseignements précis sur le comportement de chaque équipement en fonctionnement stationnaire. La SOEC a été modélisé avec VBA puis implémenté sous Aspen plus afin de permettre une simulation globale de tout le procédé. Il fournit la tension opératoire d'électrolyse pour un  $\Delta T$  donnée, la composition du flux gazeux à la sortie, la densité de courant et le nombre de cellule nécessaire pour une puissance électrique appliquée. Les modèles des réacteurs de méthanation et de tri-reformage sont basés sur des expressions cinétiques issues de la littérature. Ils permettent de visualiser le profil de température et de composition. Du fait de la qualité exigée du gaz produit avant son injection dans le réseau du gaz naturel, le CO<sub>2</sub> est capté par absorption chimique avec le MEA. Quant au séchage du gaz, la technologie modélisée est l'absorption avec TEG. Ces choix sont basés sur la teneur de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O contenue dans le gaz produit et la maturité des technologies de purification.

# Procédé de stockage de l'électricité Power To Gas

## 1. Introduction

Cette partie a pour objectif de proposer un procédé de stockage de l'électricité (Power To Gas) qui permet de produire un gaz naturel de substitution (SNG) injectable dans un réseau de distribution du gaz naturel à 4 bar. Le système est réversible, un procédé de déstockage de l'électricité (Gas To Power) sera également proposé. Cette réversibilité s'appuie sur le RSOC (Reversible Solid Oxide Cell) qui fonctionne en tant que SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) en mode de stockage et en tant que SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) en mode de déstockage. Le périmètre de l'étude ainsi que les spécifications concernant la composition, le PCS (Pouvoir calorifique supérieur), l'indice de Wobbe, la température et la pression du gaz à injecter dans le réseau seront précisés.

La simulation en mode stationnaire permettra de répondre à des questionnements importants concernant les performances des deux procédés proposés, notamment, l'efficacité énergétique et les pertes. Cette partie précisera la conception et la description fonctionnelle de chaque unité en insistant sur les principaux points de fonctionnement et l'optimisation énergétique par la méthode de pincement. Ensuite, une schématisation de transfert de flux énergétique (diagrammes de Sankey) sera conduite pour quantifier les pertes. Afin de visualiser l'architecture et les flux de matière et d'énergie dans les conditions prédéfinies, un PFD (Process Flow Diagram) pour chaque procédé sera établi.

## 2. Périmètre de l'étude du procédé de stockage

Le procédé dans sa version Power to Gas, est composé principalement de trois unités : co-électrolyse, méthanation et purification. La première unité est alimentée par la vapeur d'eau, le CO<sub>2</sub> et 10 MW d'électricité DC (Direct Current). Elle produit par électrolyse des gaz entrant du gaz de synthèse (H<sub>2</sub> + CO). Le CO<sub>2</sub> utilisé est supposé être pur. Il est apporté à l'installation par canalisation à 40 bar. Il provient d'un captage industriel. Le gaz de synthèse est envoyé vers l'unité de méthanation pour produire le gaz naturel de substitution. Ce dernier est acheminé vers une unité de purification pour ajuster les taux des « impuretés » telles que H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> (les composants qui n'ont pas réagi au cours du processus) aux spécifications exigées pour une injection dans le réseau de distribution de gaz naturel. Les Figure 38 et Figure 39 décrivent le périmètre de l'étude et les conditions aux limites de celui-ci pour cette étude.

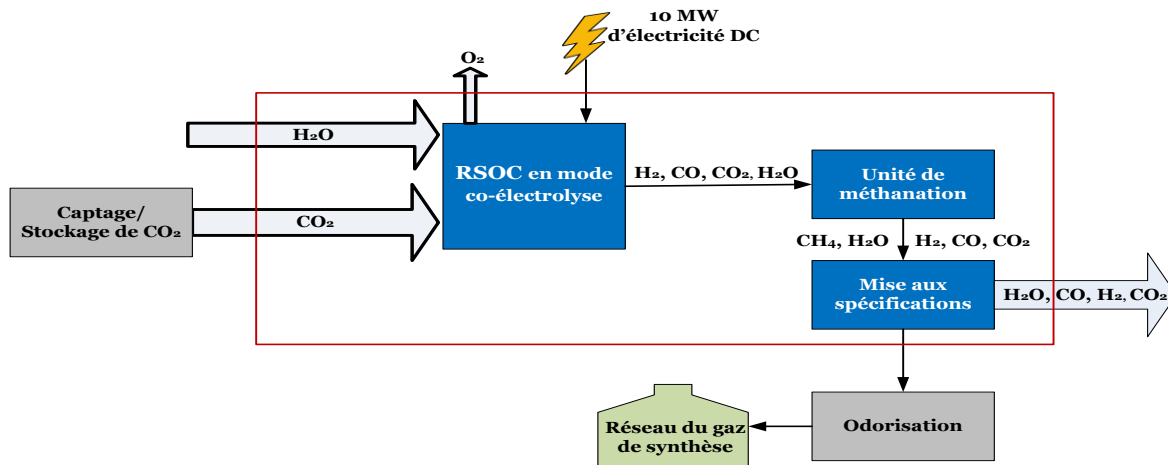


Figure 38 : Périmètre de l'étude du procédé de stockage (Power To Gas)

Les étapes de captage et de stockage du CO<sub>2</sub> à 40 bar en amont, la désodorisation et l'injection du gaz produit ne font pas partie du cadre de l'étude. Le gaz produit doit répondre à des spécifications précises concernant sa composition, son PCS et son indice de Wobbe pour être injectable dans le réseau. Les données d'entrée et de sortie nécessaires pour une unité de 10 MW sont reportées dans la Figure 39.

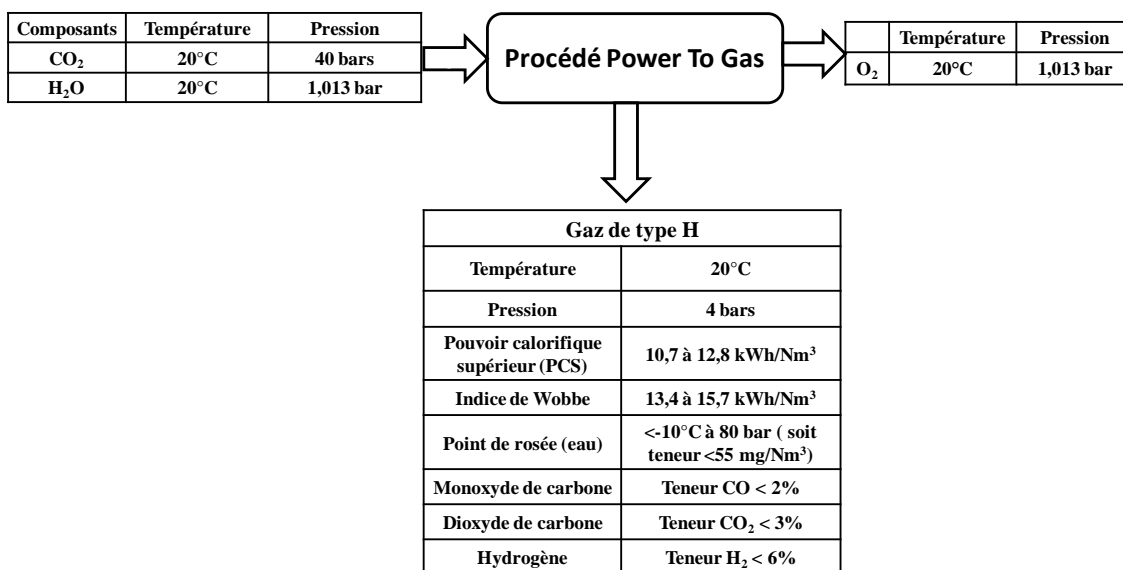


Figure 39 : Spécifications à l'entrée et à la sortie du système

Nota Bene : au niveau de l'installation globale, l'énergie électrique est fournie en AC. Une unité de conversion AC/DC réalise à la fois le changement de tension et le redressement de celle-ci.

### 3. Description des unités du procédé de stockage

#### 3.1. Unité de co-électrolyse

Pour une puissance donnée, le modèle fournit le nombre de cellules nécessaires, la tension opératoire d'électrolyse pour une différence de température  $\Delta T$  (entrée/sortie) donnée, la composition du flux gazeux à la sortie et la densité de courant. Dans l'unité de co-électrolyse, les

### 3. Description des unités du procédé de stockage

conditions opératoires retenues sont celles de l'état de l'art; un fonctionnement autotherme et une pression de fonctionnement proche de l'atmosphère (une valeur de 3 bar est retenue par défaut). Comme il y a une présence d'espèces carbonées, la production du méthane peut survenir. En effet, d'après (Bierschenk, et al., 2011), l'augmentation de la pression permet une production du méthane dans le co-électrolyseur. Cette production est à éviter car elle est exothermique et conduit à une augmentation de la température à courant constant à la sortie du RSOC (en mode SOEC). Par conséquent, la plus faible pression est retenue tout en s'assurant qu'à la sortie de la SOEC la pression est supérieure à 1 bar.

Le fonctionnement thermoneutre, ou fonctionnement adiabatique et isotherme, est préférable car il permet de réduire les risques de rupture sur les cellules et limite la perte énergétique sur l'électrolyseur. Compte tenu de ces considérations et pour un taux d'utilisation  $U_f$  (Eq. (66)) de 75% nous avons calculé, le nombre de cellules nécessaires pour stocker 10 MW d'électricité (voir Figure 40) ainsi que la tension opératoire et la densité de courant. Ce taux d'utilisation a été choisi pour limiter le taux de dégradation de la performance de production dans le temps. La SOEC sera donc composée de 46138 cellules planaires de 144 cm<sup>2</sup> de surfaces (par cellule) disposées en série. La tension opératoire et la densité de courant sont respectivement de 1,33 V et 11400,4 A/m<sup>2</sup>.

$$U_f = 1 - \frac{F_{H_2O,out} + F_{CO_2,out}}{F_{H_2O,in} + F_{CO_2,in}} \quad (66)$$

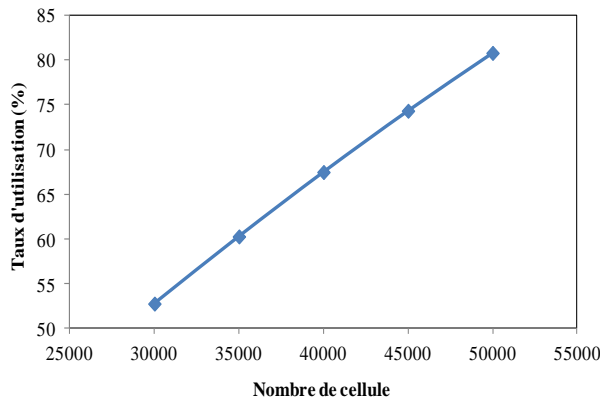


Figure 40 : Taux d'utilisation en fonction de nombre de cellule

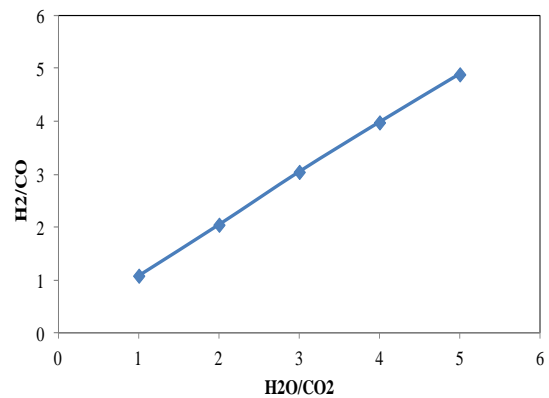


Figure 41 : Le rapport H<sub>2</sub>/CO à la sortie de la SOEC en fonction du rapport H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> à l'entrée

#### Description de l'unité de co-électrolyse et de son fonctionnement

La SOEC est alimentée par la vapeur d'eau et le CO<sub>2</sub>. L'eau est d'abord pompée pour atteindre une pression de 3 bar, puis évaporée et surchauffée jusqu'à 750°C. Le CO<sub>2</sub> est chauffé à cette même température après avoir été détendu préalablement à la pression de 3 bar. Les deux flux des réactifs sont ensuite mélangés et chauffés jusqu'à la température opératoire de la SOEC, soit 800°C. Ceci est réalisé par des éléments chauffants électriques. Un recyclage de 12% du flux de sortie de la cathode a été imposé pour limiter l'oxydation des cellules en assurant au gaz entrant dans les cathodes un caractère réducteur. La composition à l'entrée de la SOEC est : 68,7% de H<sub>2</sub>O, 6,3% de H<sub>2</sub>, 23% de CO<sub>2</sub> et 2% de CO. Cette composition a été définie afin d'obtenir un gaz de synthèse avec un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO = 3 (voir Figure 41) qui est indispensable pour une production optimale de méthane. A la sortie du co-électrolyseur, le flux de l'électrode à combustible ou cathode est

composé de 58,6% de H<sub>2</sub>, 16,4% de H<sub>2</sub>O, 19,3% de CO et 5,7% de CO<sub>2</sub>. Sa valeur est de 2139,9 kg/h (voir Tableau 16).

Le flux gazeux est acheminé vers un condenseur fonctionnant à 1,25 bar et 30°C. Une bonne partie de l'eau y est extraite du flux avant que celui-ci ne soit introduit dans l'unité de méthanation. La Figure 42 présente le schéma de l'unité de co-electrolyse, telle que simulée.

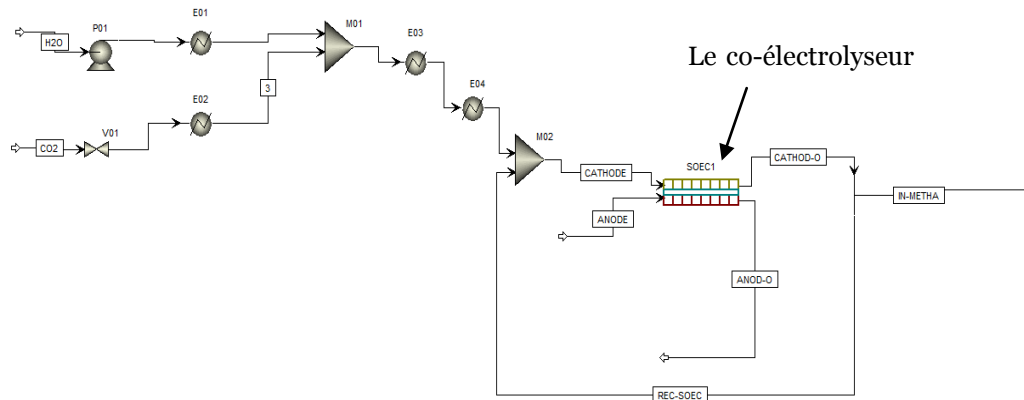


Figure 42 : Unité de co-électrolyse

Coté électrode à oxygène, 2243,6 kg/h d'oxygène sont produits. Ce flux est envoyé hors de l'unité pour après refroidissement (ne figurant pas sur la Figure 42) alimenter le stockage d'oxygène situé hors périmètre du système. Le Tableau 16 présente le bilan matière au niveau de cette unité.

	Débit massique à l'entrée de la cathode (kg/h)		Débit massique à la sortie de la cathode (kg/h)	Débit massique à la sortie de l'anode (kg/h)
	Avant recyclage	Après recyclage		
H <sub>2</sub>	0	25,29	238,03	-
H <sub>2</sub> O	2432,06	2497,84	596,67	-
CO	0	115,52	1087,42	-
CO <sub>2</sub>	1980,44	2036,58	509,54	-
O <sub>2</sub>	-	-	-	2243,57

Tableau 16 : Bilan matière de l'unité de co-électrolyse

### 3.2. Unité de méthanation

Après l'élimination de l'eau à la sortie de l'unité de co-électrolyse, le flux gazeux est comprimé jusqu'à 15,4 bar, puis envoyé vers une cascade de réacteurs adiabatiques avec refroidissement intermédiaire et recyclage au niveau du premier réacteur. Le choix du réacteur adiabatique est lié à son faible coût et à sa maturité technologique. La conception de cette unité (Er-rbib et Bouallou 2014)<sup>a</sup> est détaillée ci-après.

#### 3.2.1. Conception d'une cascade de réacteurs adiabatiques

Dans ce travail, nous avons conçu une architecture optimisée de l'unité de méthanation en associant plusieurs réacteurs adiabatiques à lit fixe en série avec refroidissement intermédiaire et recyclage au niveau du premier réacteur. Le refroidissement intermédiaire permet de déplacer la

### 3. Description des unités du procédé de stockage

température dans la direction qui permet une plus haute conversion. Pour la réaction exothermique de méthanation, le taux de conversion à l'équilibre augmente lorsque la température baisse, l'activité du catalyseur suivant la règle inverse. La température de refroidissement est donc choisie de telle sorte à ce qu'elle soit inférieure à celle de l'équilibre et supérieure à celle de l'activation du catalyseur. Un processus réactionnel réalisable pour une cascade de réacteurs adiabatiques est obtenu à partir de la courbe d'équilibre en croisant la droite représentant la réaction adiabatique et les lignes horizontaux qui représentent la réduction de la température par refroidissement intermédiaire (Figure 43).

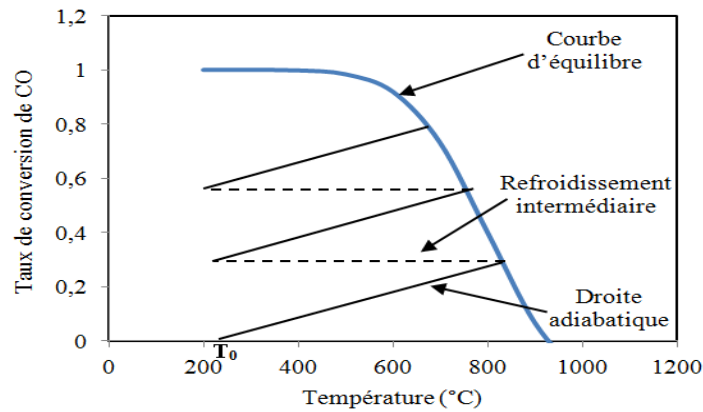


Figure 43 : Taux de conversion de CO en fonction de la température

La courbe d'équilibre représentant le taux de conversion de CO en fonction de la température est calculée par Aspen plus en utilisant la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs. Cette méthode est détaillée dans l'annexe C. La pente de la droite adiabatique est calculée en se basant sur le bilan énergétique (Eq. (67)), qui s'écrit de manière générale comme suit :

$$Q - W + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = 0 \quad (67)$$

Avec :

$$F_i = F_{CO,0} (\theta_i - \nu_i X_{CO}) \quad (68)$$

$$H_i = \int_{T_R}^T C_{pi} dT \quad (69)$$

$$\theta_i = \frac{F_{i,0}}{F_{CO,0}} \quad (70)$$

Q est la quantité d'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur.

W est le travail échangé par le système avec le milieu extérieur.

i représente les espèces CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>,  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique par rapport à la réaction de méthanation de l'espèce i,  $F_{i0}$ ,  $F_i$ ,  $H_{i0}$  et  $H_i$  sont le flux molaire initial, le flux molaire, l'enthalpie standard et la chaleur sensible de l'espèce i respectivement.  $X_{CO}$  est le taux de conversion de CO,  $T_R$  est la température de référence ( $T_R = 25^\circ\text{C}$ ) et T est la température opératoire du réacteur.

En remplaçant  $F_i$  et  $H_i$  dans l'équation (67) par leurs expressions (Eq. (68) et (69)), on obtient l'équation (71) qui est facile à utiliser pour corrélérer X et T.

$$Q - W + F_{CO,0} \int_{T_R}^T \sum \theta_i C_{Pi} dT - F_{CO,0} X_{CO} \left[ \Delta H_R^\circ(\text{Methanation}) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right] = 0 \quad (71)$$

$\Delta H_R^\circ(\text{Methanation})$  étant l'enthalpie standard de la réaction de méthanation.

Dans notre réacteur adiabatique, l'équation (71) devient :

$$F_{CO,0} \int_{T_R}^T \sum \theta_i C_{Pi} dT - F_{CO,0} X_{CO} \left[ \Delta H_R^\circ(\text{Methanation}) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right] = 0 \quad (72)$$

On peut déduire de l'équation (72) la corrélation entre le taux de conversion et la température (Eq. (73))

$$X_{CO} = \frac{\int_{T_R}^T \sum_{i=1}^n \theta_i C_{Pi} dT}{-\left[ \Delta H_R^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right]} \quad (73)$$

La chaleur de méthanation est calculée à partir des chaleurs de formation des espèces impliquées

$$\Delta H_R^\circ(\text{Methanation}) = \Delta H^\circ(\text{CH}_4) + \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ(\text{CO}) - 3\Delta H^\circ(\text{H}_2) \quad (\text{J/mol}) \quad (74)$$

Les chaleurs spécifiques sont calculées en utilisant la corrélation donnée par l'équation (75) (Reid RC, 1987):

$$C_{Pi} = C_{PA} + C_{PB} T + C_{PC} T^2 + C_{PD} T^3 \quad (\text{J/mol.K}) \quad (75)$$

Où les constantes  $C_{PA}$ ,  $C_{PB}$ ,  $C_{PC}$ ,  $C_{PD}$  pour chaque composant sont fournies en annexe D. Dans la plupart des cas, le dernier terme du dénominateur  $\int_{T_R}^T \Delta C_p dT$  est négligeable par rapport à l'enthalpie de la réaction. Pour simplifier les calculs, nous avons défini les capacités calorifiques moyenne ( $\widetilde{C}_{pi}$ ) dans la plage de variation de la température de la réaction  $[T_0-T]$ .  $T_0$  étant la température à l'entrée du réacteur. L'équation (73) devient alors:

$$X_{CO} = \frac{\sum_{i=1}^n \theta_i \widetilde{C}_{pi}}{-[\Delta H_R^\circ(\text{Methanation})]} (T - T_0) \quad (76)$$

L'équation (76) représente donc la droite adiabatique définissant le fonctionnement du réacteur adiabatique.

### 3.2.2. Introduction du Recyclage

L'introduction du recyclage permet de diluer le système et par conséquent d'atténuer la quantité de chaleur libérée par la réaction et la température du gaz en sortie du réacteur. Ce dernier point est en lien avec la désactivation du catalyseur. A des températures supérieures à 400°C et à des basses pressions, le catalyseur présente un risque de désactivation par dépôt de coke et par frittage de la phase métallique du catalyseur. Pour minimiser la désactivation, il faut augmenter la pression et assurer un recyclage permettant de baisser la température du catalyseur. D'après (Jiajian G, 2012), au-delà de 15 bar, le risque de désactivation du catalyseur par dépôt de coke est faible.

### 3. Description des unités du procédé de stockage

La définition d'un taux de recyclage est soumise à deux contraintes : La quantité de méthane contenu dans le gaz à l'entrée du réacteur et la consommation énergétique du recyclage. En effet, un taux de recyclage supérieur à 3 engendre une concentration de méthane en entrée suffisante pour causer le dépôt de coke par cokage du méthane. Le taux de recyclage (noté R) approprié au regard de ces deux contraintes est compris entre 0,5 et 3 (Topsoe, 2013).

Le taux de recyclage R est le rapport du débit de matière recyclée de la sortie vers l'entrée au débit quittant le système (cf. Figure 44). Par définition,  $R = \frac{F_R}{F_{OUT}}$ .

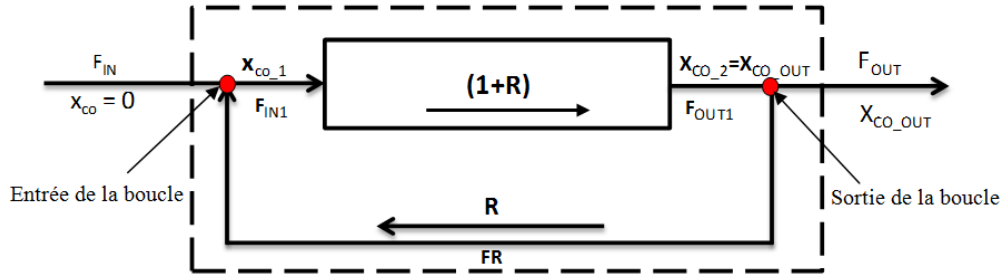


Figure 44 : Boucle de recyclage pour le premier réacteur de l'unité de méthanation

Le débit de sortie  $F_{OUT1}$ , le débit d'entrée  $F_{IN}$  et le taux de recyclage R (variant entre 0 à 3) étant connus à la sortie du réacteur, on peut déterminer les paramètres inconnus à savoir :  $F_R$ ,  $F_{OUT}$ ,  $X_{CO\_1}$ ,  $F_{IN1}$ ,  $X_{CO\_OUT}$ . Pour cela, nous allons établir des bilans à l'entrée et à la sortie de la boucle par rapport au constituant CO.

Bilan à la sortie de la boucle

$$F_{OUT1} = F_{OUT} + F_R = \frac{1+R}{R} F_R \quad (77)$$

Bilan à l'entrée de la boucle

$$F_{IN1} = F_{IN} + F_R = F_{IN} + R \times F_{OUT} \quad (78)$$

Le flux de matière dans le réacteur est  $(1+R)$  fois plus grand qu'à l'extérieur de la boucle, de sorte que les flux de référence doivent être multipliés par  $(1+R)$  :

$$F_{IN1} = (1+R) F_{IN} (1-X_{CO\_1}) \quad (79)$$

En remplaçant  $F_{IN1}$  par son expression tirée de l'équation (78), on obtient le taux de conversion  $X_{CO\_1}$ :

$$X_{CO\_1} = 1 - \frac{F_R + F_{IN}}{F_{IN} (1+R)} \quad (80)$$

En exprimant les flux en termes de taux de conversion, l'équation (80) devient :

$$(1+R) F_{IN} (1-X_{CO\_1}) = F_{IN} + R \times F_{IN} (1-X_{CO\_OUT}) \quad (81)$$

On en déduit alors l'expression de  $X_{CO\_OUT}$  :



$$X_{CO\_OUT} = \frac{1+R}{R} \times X_{CO\_1} \quad (82)$$

### 3.2.3. Résultats

#### Influence de la valeur du recyclage sur le nombre de réacteurs adiabatiques et la température de sortie du premier réacteur

Dans ce travail, on désire stocker 10 MW d'électricité sous forme de substitut de gaz naturel. Le débit sortant du co-électrolyseur est envoyé dans un condenseur afin d'éliminer l'eau. Ce flux sec est comprimé jusqu'à 15,4 bar. La composition du gaz en entrée de l'unité de méthanation et les conditions opératoires sont données dans le Tableau 17.

Débit massique kg/h (après élimination d'eau)	
H <sub>2</sub>	209,47
H <sub>2</sub> O	67,72
CO	956,93
CO <sub>2</sub>	448,39
Température (°C)	280
Pression (bar)	15,4

Tableau 17 : Composition et conditions opératoires à l'entrée de l'unité de méthanation

La Figure 45 représente le taux de conversion en fonction de la température et les droites adiabatiques de chaque réacteur dans le cas d'un premier réacteur sans recyclage. Le nombre de réacteurs adiabatiques est déterminé graphiquement.

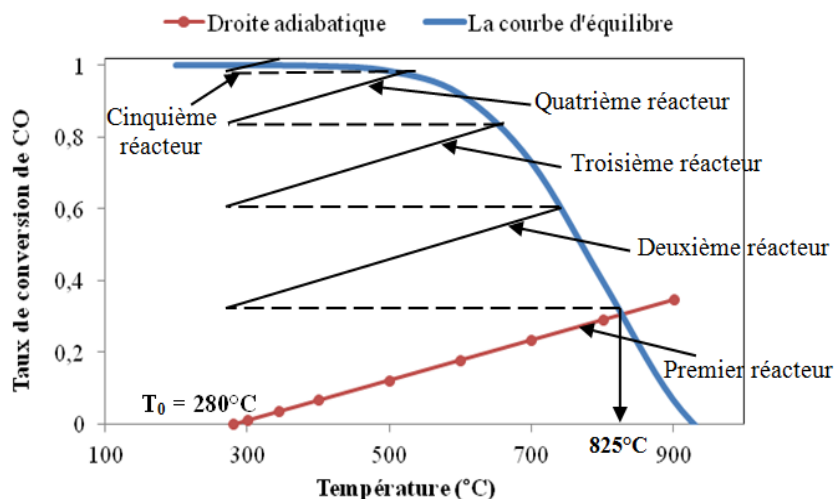


Figure 45 : Taux de conversion de CO en fonction de la température et droite adiabatique sans recyclage

En l'absence de recyclage, la température de sortie du premier réacteur s'élève à 825°C. A cette température, un catalyseur très stable est recommandé. De plus pour atteindre un taux de conversion de CO de 99%, il faut utiliser 5 étages de réacteurs adiabatiques. Afin de réduire la température à la sortie du premier réacteur et le nombre d'étage, il est donc judicieux d'introduire

### 3. Description des unités du procédé de stockage

un recyclage. La Figure 46 et le Tableau 18 montrent l'influence du taux de recyclage qui varie entre 0,6 et 3 sur la température et le nombre de réacteurs adiabatiques respectifs.

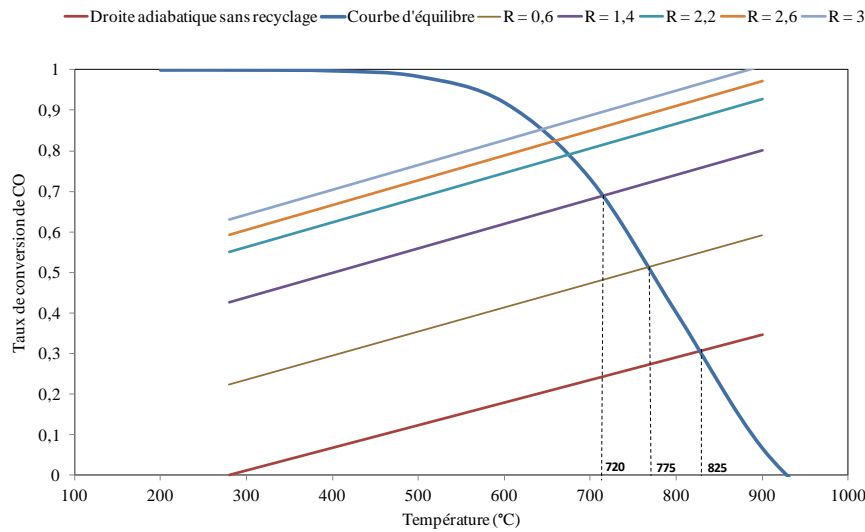


Figure 46 : Taux de conversion de CO en fonction de la température et droite adiabatique pour différents taux de recyclage

Taux de recyclage (R)	Nombre de réacteurs	Taux de conversion de CO
0	5	0,99
0,6	4	0,95
1,4	3	0,95
2,2	3	0,99
2,6	3	0,99
3	3	0,99

Tableau 18 : Influence du taux de recyclage sur le nombre d'étage de réacteurs adiabatiques et le taux de conversion de CO

En augmentant le taux de recyclage, la température de sortie du premier réacteur et le nombre d'étage diminuent alors que le taux de conversion de CO augmente. On remarque qu'à partir d'un taux de recyclage de 2,2, le nombre d'étage reste constant et le taux de conversion de CO maximal est atteint (99%).

#### Simulation de l'unité de méthanation

Dans notre procédé de stockage d'électricité, la fraction molaire de dihydrogène doit être minimisée pour que le gaz produit réponde aux spécifications du réseau de gaz naturel. Pour ce faire, il est intéressant de définir le taux de recyclage qui permet de convertir le maximum de H<sub>2</sub>. La Figure 47 représente le taux de conversion de H<sub>2</sub> et CO en fonction du taux de recyclage.

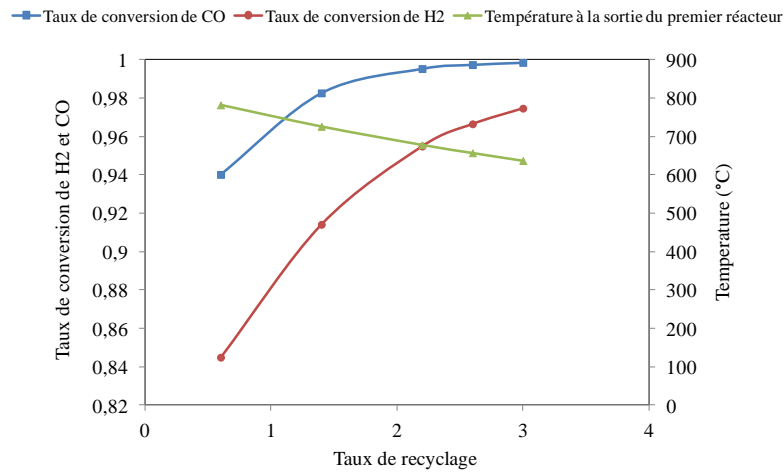


Figure 47 : Influence du taux de recyclage sur le taux de conversion de H<sub>2</sub> et CO

En augmentant le taux de recyclage, les taux de conversion de CO et d'H<sub>2</sub> atteignent 99% et 97% respectivement. Nous remarquons qu'un taux de recyclage de 3 permet de convertir plus d'H<sub>2</sub> et baisse la température jusqu'à 636°C. Le procédé a été donc simulé sous Aspen plus avec un taux de recyclage de 3 et les résultats ont été comparés avec les calculs établis sous Excel (voir Tableau 19). La Figure 48 représente le flowsheet de l'unité de méthanation sous Aspen plus.

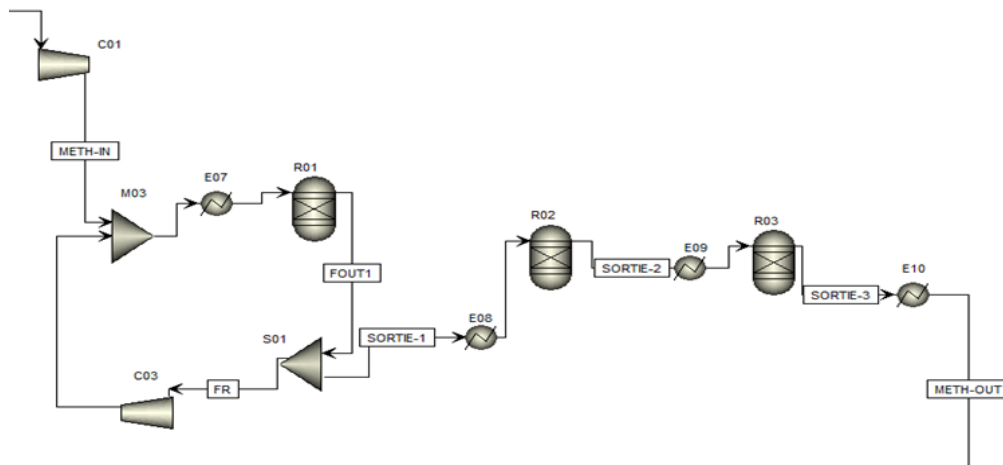


Figure 48 : Flowsheet de l'unité de méthanation

Dans notre cas, le gaz en sortie d'unité de méthanation est composé de 40% de CH<sub>4</sub>, 3% de H<sub>2</sub>, 13% de CO<sub>2</sub>, 0,06% de CO et 44% de H<sub>2</sub>O. La chaleur dégagée par la méthanation a permis la production de 3778,6 kg/h de vapeur d'eau à 250°C sous 10 bar. 64% de cette vapeur servent à l'alimentation du co-électrolyseur, et les 36% restants sont utilisés dans les unités de purification du gaz produit. Pour compenser les pertes de charge dans la boucle de recyclage au niveau du premier réacteur, un ventilateur à plusieurs étages est utilisé.

### 3. Description des unités du procédé de stockage

Composants	Sortie réacteur 1 (kmol/h)	Sortie réacteur 2 (kmol/h)	Sortie réacteur 3 (kmol/h)
CH <sub>4</sub>	27,28	31,63	33,61
H <sub>2</sub>	23,38	9,83	2,60
CO <sub>2</sub>	12,47	11,97	10,69
CO	4,60	0,75	0,05
H <sub>2</sub> O	29,03	33,88	37,15
Température calculée par Aspen (°C)	636,23	513,01	381
Température calculée par Excel (°C)	637	515	375
Erreur relative	0,12%	0,39%	1,57%
Taux de conversion de CO	86,4%	97,8%	99,8%
<b>Rendement de CH<sub>4</sub> (%)</b> = $\frac{\text{CH}_4 \text{ produit}}{\text{CO à l'entrée}}$	80,4%	93,2%	99,1%

Tableau 19 : Résultats de la simulation de l'unité de méthanation

#### 3.3. Unité de captage de CO<sub>2</sub>

Le gaz produit dans l'unité de méthanation est envoyé vers l'unité de captage de CO<sub>2</sub> afin d'éliminer l'excédent de CO<sub>2</sub> et atteindre les spécifications exigées pour l'injection dans le réseau. Le flux gazeux passe d'abord par un condenseur pour éliminer l'eau puis alimente une colonne d'absorption. Une étude paramétrique a été établie pour définir les conditions opératoires optimales pour capter 90% de CO<sub>2</sub> avec le monoéthanolamine (MEA) à 30 mass% tout en consommant le minimum d'énergie de rebouillage. Cette voie de captage a été retenue, car la pression partielle de CO<sub>2</sub> est inférieure à 1,4 MPa. La Figure 49 et Figure 50 illustrent respectivement l'influence du débit massique du solvant (MEA) et la pression dans l'absorbeur sur le CO<sub>2</sub> absorbé et la consommation énergétique.

La Figure 49 montre que la consommation énergétique augmente d'une manière significative à partir 90% de CO<sub>2</sub> absorbé. Ceci peut s'expliquer par le fait que le MEA est très réactive et elle forme un composé stable qui est le carbamate et qui nécessite beaucoup d'énergie pour inverser la réaction. Ainsi, 7422,06 kg/h de MEA à 30 mass% est introduit en tête de la colonne. D'après la Figure 50, l'augmentation de la pression permet une réduction de la consommation énergétique pour la régénération et un captage de CO<sub>2</sub> plus important. A la sortie de l'unité de méthanation et en considérant les pertes de charge, la pression à l'entrée de la colonne d'absorption est de 12,6 bar. Cette pression est maintenue pour éviter toute consommation énergétique supplémentaire causée par la compression. La température opératoire de l'absorption doit être minimale afin de minimiser les pertes en MEA par évaporation et l'énergie consommée dans le bouilleur de la colonne de régénération. En effet, cette dernière augmente en augmentant la température (voir Figure 51) car la cinétique de la réaction entre l'amine et le CO<sub>2</sub> est plus importante.

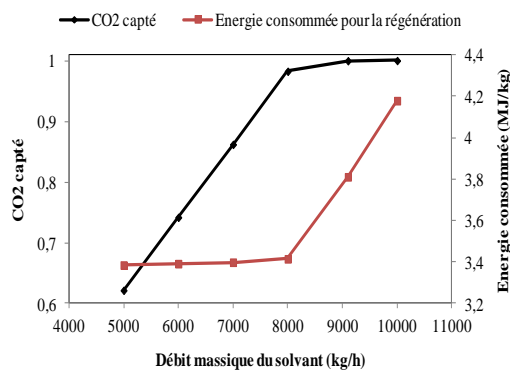


Figure 49 : Influence du débit de solvant sur le CO<sub>2</sub> absorbé et l'énergie consommée pour la régénération, P = 12,6 bar, T = 30°C

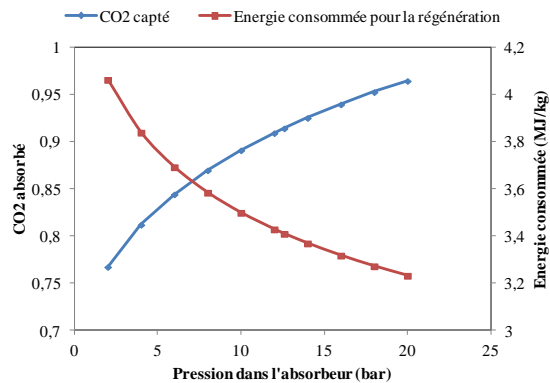


Figure 50 : Influence de la pression dans la colonne d'absorption sur l'énergie consommée pour la régénération, T = 30°C, F<sub>m\_solvant</sub> = 7422,1 kg/h

L'amine riche en CO<sub>2</sub> est d'abord détendue jusqu'à 3 bar, puis chauffée jusqu'à 108°C avant d'être introduite dans le Stripper. La valeur de cette température est fixée pour éviter le risque de dégradation thermique du MEA au niveau de la colonne de régénération. Celle-ci est composée d'un rebouilleur et d'un condenseur. Le rebouilleur situé en pied de la colonne fournit la chaleur nécessaire pour inverser la réaction entre le MEA et le CO<sub>2</sub>. Le condenseur en tête de la colonne est partiel, il fonctionne à 30°C. La pression dans la colonne de régénération est 2,2 bar ce qui permet d'éviter les pertes en MEA par dégradation thermique (température de dégradation est 135°C (Davis et Rochelle, 2009)) car en augmentant la pression, la température dans le stripper augmente (voir Figure 52) (Warudkar, et al., 2013). La colonne de régénération consomme 3,4 MJ/kg de CO<sub>2</sub>. 16% de la vapeur produite à 250°C sous 10 bar dans l'unité de méthanation est utilisé pour le rebouilleur. Le solvant régénéré avec un taux de charge de 0,2 est recyclé vers la colonne d'absorption après avoir préchauffé le solvant riche. Nous nous sommes basés sur les résultats d'Amman (Amman, 2007) pour fixer le taux de charge. Il a constaté que pour capter 90% de CO<sub>2</sub>, le taux de charge pauvre optimal est 0,2 pour 30 mass.% de MEA. Sous Aspen plus, ces deux paramètres ont été fixés en utilisant la fonction « Design Spec ». Cette unité permet donc de capter 90% du CO<sub>2</sub> contenu, soit 431,5 kg/h. Le schéma de l'unité de captage de CO<sub>2</sub> par le MEA est présenté sur la Figure 53. Le gaz produit en sortie de captage de CO<sub>2</sub> est composé de: 2,4% de CO<sub>2</sub>, 0,08% de H<sub>2</sub>O, 89,6% de CH<sub>4</sub> et 0,1% de CO. Les pertes en MEA ont été évaluées à 2,5×10<sup>-06</sup> kg de MEA /kg de CO<sub>2</sub> capté.

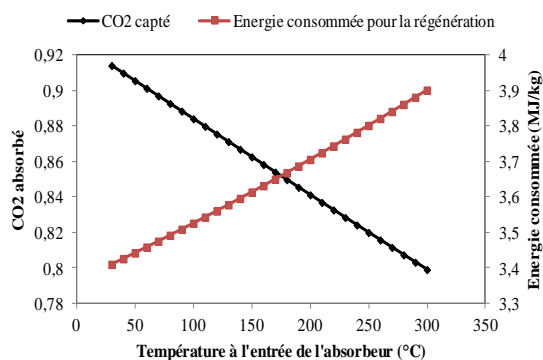


Figure 51 : Influence de la température sur le CO<sub>2</sub> absorbé et l'énergie consommée pour la régénération, P = 12,6 bar, F<sub>m\_solvant</sub> = 7422,06 kg/h

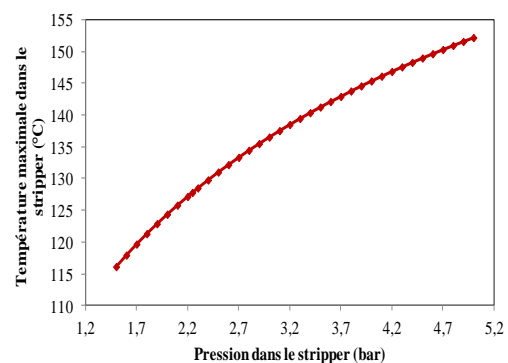


Figure 52 : Influence de la pression sur la température dans la colonne de régénération

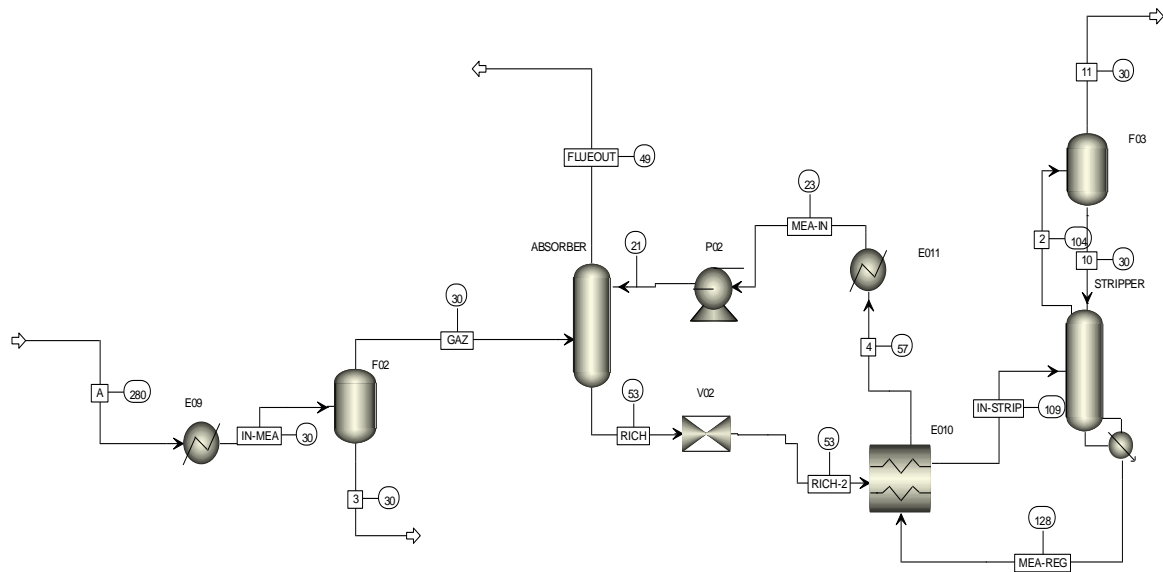


Figure 53 : Unité de captage de CO<sub>2</sub>

### 3.4. Unité de séchage du gaz produit avec Tri-éthylène glycol (TEG)

Le gaz sortant de l'unité de captage de CO<sub>2</sub> alimente l'unité d'absorption avec TEG. La vapeur d'eau est un constituant indésirable du gaz naturel car elle peut causer la formation des hydrates, qui peuvent engendrer des incidents tels que le bouchage des canalisations et des régulateurs. En plus, si le gaz contient des traces de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S, la présence de la vapeur d'eau peut conduire à l'apparition de condensats acides corrosifs.

L'unité TEG est composée d'une colonne d'absorption à plateau fonctionnant à 23°C et 12 bar. Le TEG pauvre entre en tête de la colonne et s'écoule pour entrer en contact avec le gaz humide en pied de la colonne. Le TEG ayant absorbé l'eau contenue dans le gaz humide, sort en bas de la colonne et il est appelé : TEG riche. Ce dernier est préchauffé jusqu'à 180°C avant d'alimenter la colonne de régénération qui fonctionne à 1,2 bar. Il est à noter que la température du rebouilleur de TEG est limitée par la température de dégradation thermique du glycol. L'absorption est réalisée à des températures basses et des hautes pressions car la solubilité de l'eau dans le gaz augmente avec la température et diminue avec la pression. Le taux de circulation du glycol est conventionnel. Sa valeur est de 25 l de TEG/kg de H<sub>2</sub>O absorbé (Polák, 2009).

Tout comme l'unité de captage de CO<sub>2</sub> par les amines, la colonne de régénération fonctionne à des pressions basses pour limiter la consommation énergétique de l'unité. Le rebouilleur est chauffé jusqu'à 201°C pour enlever la vapeur d'eau et régénérer le TEG à 99,5%. Le TEG régénéré est recyclé vers le contacteur après avoir préchauffé le TEG riche. La chaleur consommée dans le stripper est 276 kJ/l de TEG ce qui est cohérent avec ce que nous pouvons trouver dans la littérature concernant les unités conventionnelles (Ditl et Pavel, 2012). L'unité de séchage avec TEG présentée dans la Figure 54 permet de récupérer un gaz sec avec une teneur en eau de 53 mg/Nm<sup>3</sup>.

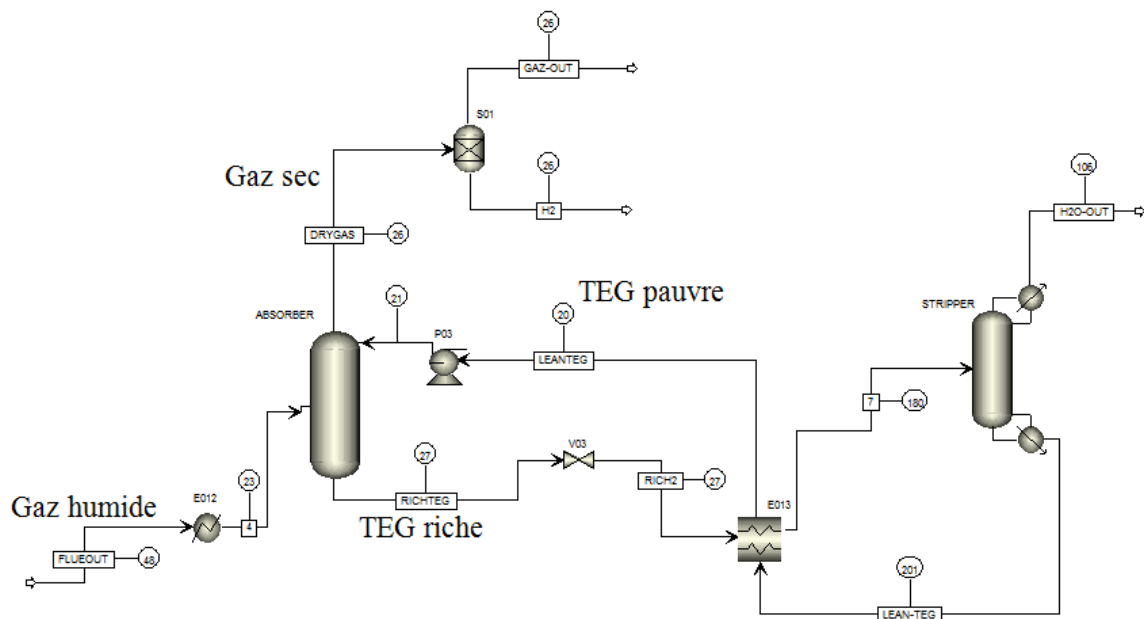


Figure 54 : L'unité de séchage avec TEG

Afin d'atteindre les spécifications exigées pour injecter le gaz produit dans le réseau, l'élimination de  $H_2$  est nécessaire. En effet, la fraction de  $H_2$  dans le gaz affecte son indice de Wobbe et son PCS. La Figure 55 illustre la variation de PCS et de l'indice de Wobbe en fonction de la fraction molaire d'hydrogène dans le gaz.

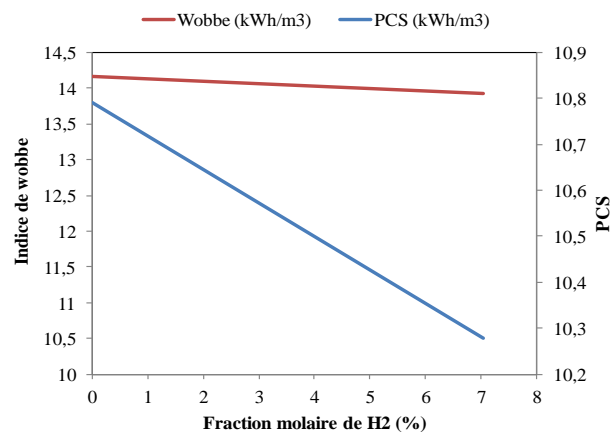


Figure 55 : Variation de l'indice de Wobbe et du PCS en fonction de la fraction molaire de  $H_2$  dans le gaz produit

Le gaz de type H a un PCS compris entre 10,7 et 12,8 kWh/Nm<sup>3</sup> et un indice de Wobbe compris entre 13,4 et 15,7 kWh/Nm<sup>3</sup>. D'après la Figure 55, ces deux paramètres augmentent en diminuant la fraction molaire de  $H_2$ . Afin d'atteindre les valeurs appropriées, 1,12% de  $H_2$  est à éliminer du gaz, ceci peut être réalisé par un dispositif à une membrane. Sous Aspen plus, cette membrane est représentée par un module de séparation permettant d'éliminer la quantité d' $H_2$  désirée. Le Tableau 20 présente la composition et les caractéristiques du gaz produit avant et après l'élimination de l'hydrogène. Le gaz en sortie est composé de 96,13% de  $CH_4$ , 2,6% de  $CO$ , 0,15% de  $CO$ , 1,12% de  $H_2$  avec une teneur en eau de 54 mg/Nm<sup>3</sup>, un PCS de 10,71 kWh/Nm<sup>3</sup> et un indice de Wobbe de 14,12 kWh/Nm<sup>3</sup>. Le gaz produit est ensuite détendu jusqu'à 4 bar puis refroidi jusqu'à 20°C pour correspondre aux spécifications du réseau de distribution du gaz.

#### 4. Intégration thermique du procédé de stockage

		Avant élimination de H <sub>2</sub>	Après élimination de H <sub>2</sub>
Composition molaire	CH <sub>4</sub>	90,38%	96,13%
	CO <sub>2</sub>	2,44%	2,60%
	CO	0,14%	0,14%
	H <sub>2</sub>	7,03%	1,12%
Flux volumique total (Nm <sup>3</sup> /h)		848,72	759,5
Flux massique total (kg/h)		585,68	581,22
Température (°C)		25,6	25
Pression (bar)		12,16	12
Teneur en eau		53,6 mg/Nm <sup>3</sup>	54 mg/Nm <sup>3</sup>
Indice de Wobbe kWh/Nm <sup>3</sup>		13,92	14,12
PCS kWh/Nm <sup>3</sup>		10,28	10,71

Tableau 20: Composition du gaz produit et ses caractéristiques avant et après l'élimination de H<sub>2</sub>

#### 4. Intégration thermique du procédé de stockage

L'intégration thermique a été réalisée en utilisant la méthode de pincement sous Aspen plus Analyser afin d'optimiser la consommation énergétique du procédé de stockage de l'électricité. La méthode de pincement permet de déterminer le réseau d'échangeurs et d'utilités le plus performant dans une installation. Elle est basée sur des principes thermodynamiques et sur l'étude des échanges thermiques entre les fluides à refroidir (disponibilités) et à réchauffer (besoins) (Kemp, 2007). Les pincements ( $\Delta T$ ) appliqués dépendent de la température maximale atteinte dans l'échangeur :

- $T > 600^{\circ}\text{C}$  :  $\Delta T$  est de  $50^{\circ}\text{C}$  ;
- $100 < T < 600^{\circ}\text{C}$  :  $\Delta T$  est de  $30^{\circ}\text{C}$  ;
- $T < 100^{\circ}\text{C}$  :  $\Delta T$  est de  $10^{\circ}\text{C}$ .

Le pincement pour les échangeurs fonctionnant à des hautes températures est plus grand car la surface d'échange doit être minimale afin de réduire leurs coûts et de limiter leurs vieillissements prématurés. Les pertes de charge dans les échangeurs de chaleur sont comprises entre 0,03 et 0,7 bar (Walas, 1988) . Il a été retenu 0,2 bar par défaut dans cette étude. Les utilités extérieures utilisées sont les chauffants électriques pour les besoins en chaud et l'eau froide et l'air à  $20^{\circ}\text{C}$  pour les refroidissements. Les rendements isentropiques des compresseurs et des turbines sont 89% et 91% respectivement (Amman, 2007).

Les courbes composites du procédé sont présentées dans la Figure 56. La courbe rouge représente le besoin en froid (les courants à refroidir) et la courbe bleu correspond au besoin en chaud (les courants à chauffer).

D'après la Figure 56, il y a un besoin en puissance de froid d'une valeur de 2 MW et un besoin en puissance de chaud de 0,4 MW. Le besoin en chauffage correspond au chauffage du gaz en entrée du co-électrolyseur pour amener la température du flux gazeux à  $800^{\circ}\text{C}$ . Le besoin en froid correspond à de la chaleur relâchée par le procédé à une température inférieure à  $250^{\circ}\text{C}$ . Un réseau d'échangeurs a été donc établi afin de procéder à une intégration thermique du procédé et par conséquent minimiser la consommation énergétique.



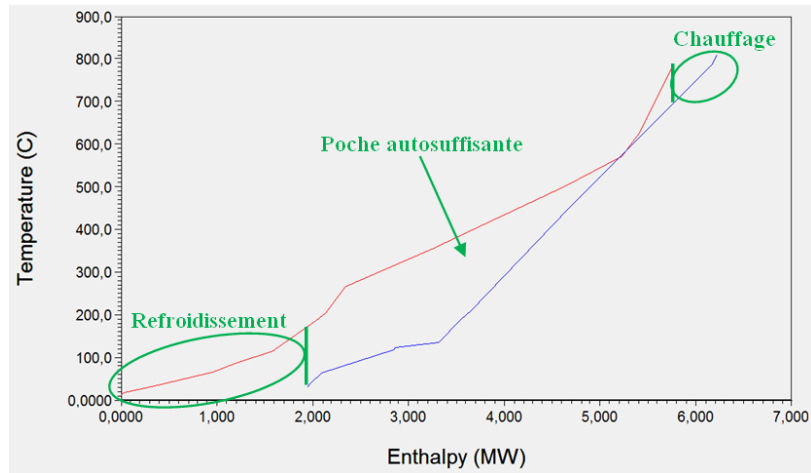


Figure 56 : Courbes composites du procédé de stockage de l'électricité

L'eau à 20°C et 1,013 bar est d'abord pompée jusqu'à 20 bar puis chauffée jusqu'à 158°C par le flux de chaleur disponible à l'entrée de l'unité de captage de CO<sub>2</sub> qui est à 280°C. Ensuite, l'eau est envoyée vers un autre échangeur pour un chauffage jusqu'à 200°C par le flux de chaleur disponible à l'entrée de l'unité de méthanation. A 19,6 bar et 200°C, l'eau est à l'état liquide. Pour l'évaporer, elle est détendue jusqu'à 10 bar. Le flux de vapeur d'eau obtenue à 180°C et 10 bar est divisé en quatre courants qui sont surchauffés à 250°C par les échangeurs intermédiaires de l'unité de méthanation. Les 64% de ce flux de vapeur est envoyé vers un échangeur à la sortie de la SOEC afin d'augmenter la température de cette vapeur jusqu'à 750°C. 19% de la vapeur qui est en excès est utilisée dans les rebouilleurs des colonnes de régénération des unités de captage de CO<sub>2</sub> et d'absorption de l'eau et le reste (17%) est envoyé vers une turbine pour récupérer 62,4 kW d'électricité. Après sa détente jusqu'à 1,1 bar, les 17% de la vapeur restante sont mélangés avec les eaux récupérées dans tout le procédé et refroidis jusqu'à 20°C, l'eau récupérée est recyclée. Le CO<sub>2</sub> à l'entrée du co-électrolyseur est chauffé jusqu'à 750°C par le flux d'oxygène sortant du circuit anode du SOEC. Par ailleurs, dans les unités de purification, les flux de MEA et TEG régénérés permettent de chauffer le flux à l'entrée de chaque stripper jusqu'à la température opératoire. Le PFD du procédé est présenté dans la Figure 57.

#### 4. Intégration thermique du procédé de stockage

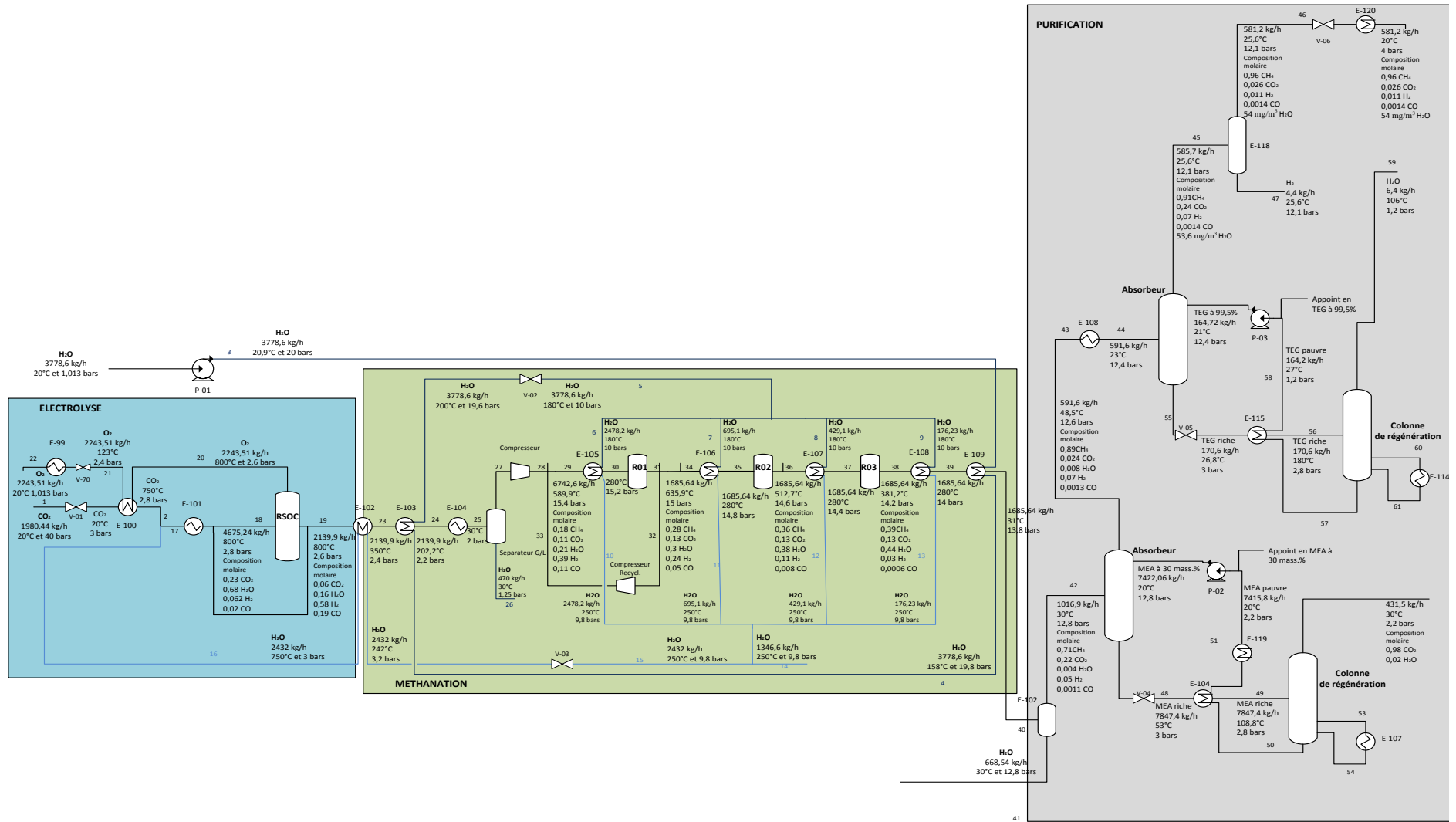


Figure 57 : PFD du procédé de stockage de l'électricité

## 5. Efficacité et consommation énergétique du procédé de stockage

Pour déterminer l'efficacité et la consommation énergétique du procédé, la puissance thermique a été convertie en puissance électrique en utilisant le facteur de Carnot. Les hypothèses qui ont été prises en compte sont ci-après:

- Le cycle thermodynamique idéal (Carnot) est considéré :  $\eta_{\text{cycle}} = \eta_{\text{carnot}}$  ;
- La récupération de l'énergie thermique est complète:
- $T_{\text{sortie eau échangée dans carnot}} = T_0 = 20^{\circ}\text{C}$
- Facteur de Carnot =  $(1 - \frac{T_0}{T_H}) \times 100$

Avec  $T_0$ , la température de sortie de l'eau échangée dans le cycle de Carnot et  $T_H$ , la température de la chaleur récupérée. Le facteur de Carnot dépend de la température de la chaleur récupérée. La puissance électrique équivalente est calculée en fonction de la puissance thermique et le facteur de Carnot (Voir Eq.(83)).

(83)

$$P_{\text{électrique}} = P_{\text{thermique}} \times \text{facteur de Carnot}$$

Le Tableau 21 présente les puissances consommées (désignées par le signe « + ») et produites (désignées par le signe « - ») dans chaque unité du procédé de stockage Power To Gas en précisant la température de la chaleur récupérée. La désignation des équipements est précisée dans le PFD dans la Figure 57.

Unités du procédé Power To Gas	Equipements	Puissance électrique (kW)	Chaleur récupérée après refroidissement		
			Puissance thermique (kW)	Température de la chaleur récupérée (°C)	Puissance électrique équivalente (kW)
Unité de co-électrolyse	E-100	-	Intégré		
	Chauffants électriques	+ 64,71	-	-	-
	E-99	-	-57,9	70	-8,45
Unité de méthanation	E-102	-	Intégré		
	E-103	-	Intégré		
	E-104	-	-620,2	167,9	-207,9
	E-105	-	Intégré		
	E-106	-	Intégré		
	E-107	-	Intégré		
	E-108	-	Intégré		
	E-109	-	Intégré		
	Compresseur	+ 534,52	-	-	-
	Compresseur de recyclage	+ 22,41	-	-	-
	P-101	+ 6,75	-	-	-
Unité de captage de CO <sub>2</sub>	E-104	-	Intégré		
	E-119	-	-258,2	57,3	-29,12
	P-02	+ 6,6	-	-	-
Unité de séchage du gaz produit avec TEG	E-115	-	Intégré		
	P-03	+ 0,15	-	-	-

Tableau 21: Puissances électriques et thermiques dans chaque unité du procédé de stockage

Le Tableau 22 récapitule la consommation énergétique du procédé global en précisant la puissance utile produite, la puissance consommée et les pertes.

Puissance utile Produite (kW)	Puissance consommée (kW)	Pertes (kW)
62,4	12399,8	252,3

Tableau 22 : Puissance produite, puissance consommée et les pertes dans le procédé de stockage

**Puissance utile produite** est la puissance produite en détendant dans une turbine le reste de la vapeur produite dans le poste de méthanation de 10 bar à 1,1 bar.

**Puissance consommée** est la puissance électrique consommée par le co-électrolyseur ( $P_{SOEC}$ ), les chauffants électriques ( $P_{CE}$ ), les compresseurs et les pompes ( $P_{mec}$ ). Pour le co-électrolyseur, un redresseur AC/DC avec un rendement de 90% est utilisé.

**Pertes** sont la puissance électrique équivalente de la chaleur récupérée après refroidissement qui a une température qui varie entre 40 et 168°C.

Un transformateur AC/AC avec un rendement de 94% (Legrand, 2015) est d'abord utilisé pour aboutir au niveau de tension des appareils électriques et du co-électrolyseur. Ensuite un redresseur AC/DC avec un rendement de 90% (Legrand, 2015) est employé pour la SOEC afin de l'alimenter avec un courant direct. La Figure 58 visualise le flux de puissance dans le procédé de stockage.  $P_{elec}$  désigne la puissance électrique équivalente de la chaleur récupérée après refroidissement. La puissance utile produite permet de satisfaire 9% des besoins en électricité.

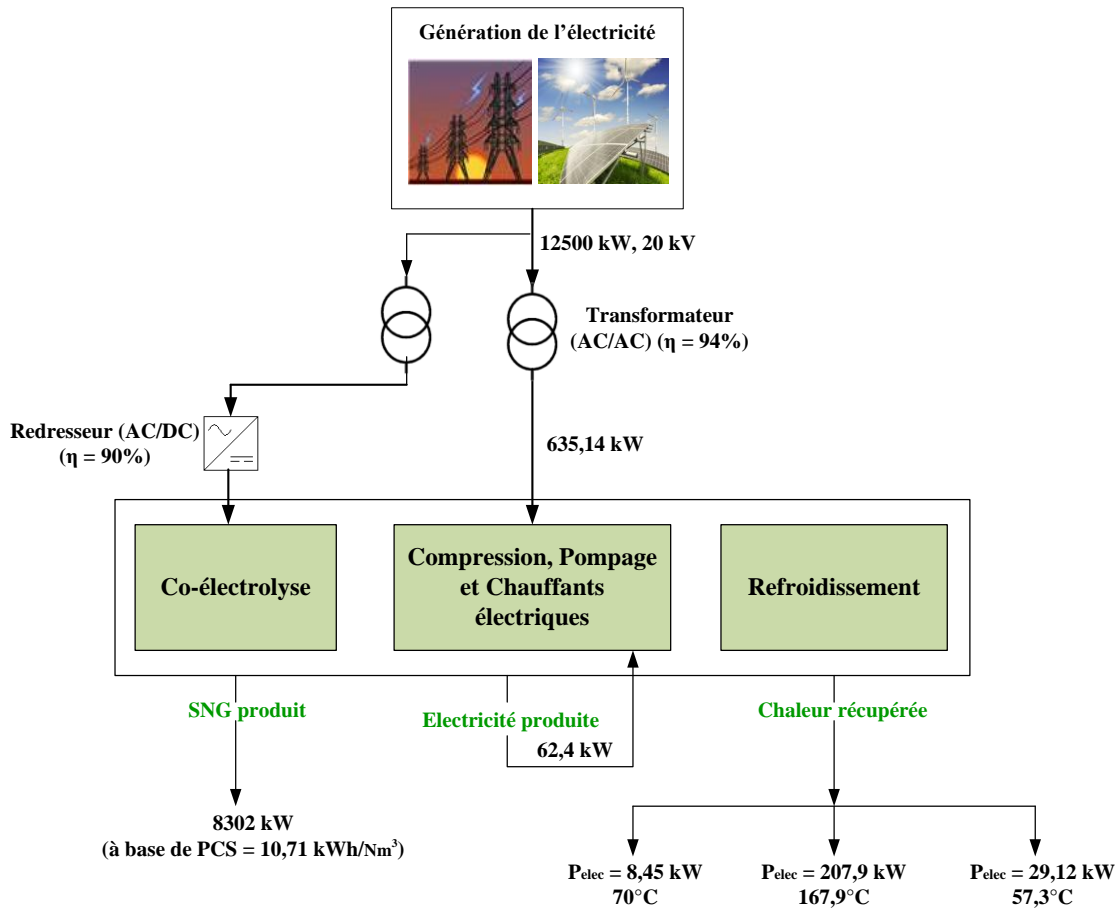


Figure 58 : Flux de puissance électrique dans le procédé Power To Gas

L'efficacité énergétique du procédé est calculée selon l'Equation (84).

$$\text{Efficacité énergétique (\%)} = \frac{(\text{Débit volumique de SNG produit}) \times (\text{PCS ou PCI}) + \text{Puissance utile produite}}{P_{\text{SOEC}} + P_{\text{CE}} + P_{\text{mec}}} \times 100 \quad (84)$$

Rappelons que le procédé de stockage produit 775,16 Nm<sup>3</sup>/h de SNG pour stocker une puissance de 11,8 MW(AC). L'efficacité énergétique du procédé de stockage est présentée dans le Tableau 23.

Efficacité énergétique à base de PCI	PCI du SNG produit	9,63 kWh/Nm <sup>3</sup>
	Efficacité énergétique	60,4 %
Efficacité énergétique à base de PCS	PCS du SNG produit	10,71 kWh/Nm <sup>3</sup>
	Efficacité énergétique	67,2 %

Tableau 23 : Efficacité énergétique du procédé de stockage

Le diagramme de Sankey (voir Figure 59) a été établi afin de visualiser les transferts énergétiques, de quantifier les pertes énergétiques engendrées par le procédé et d'en définir l'origine.

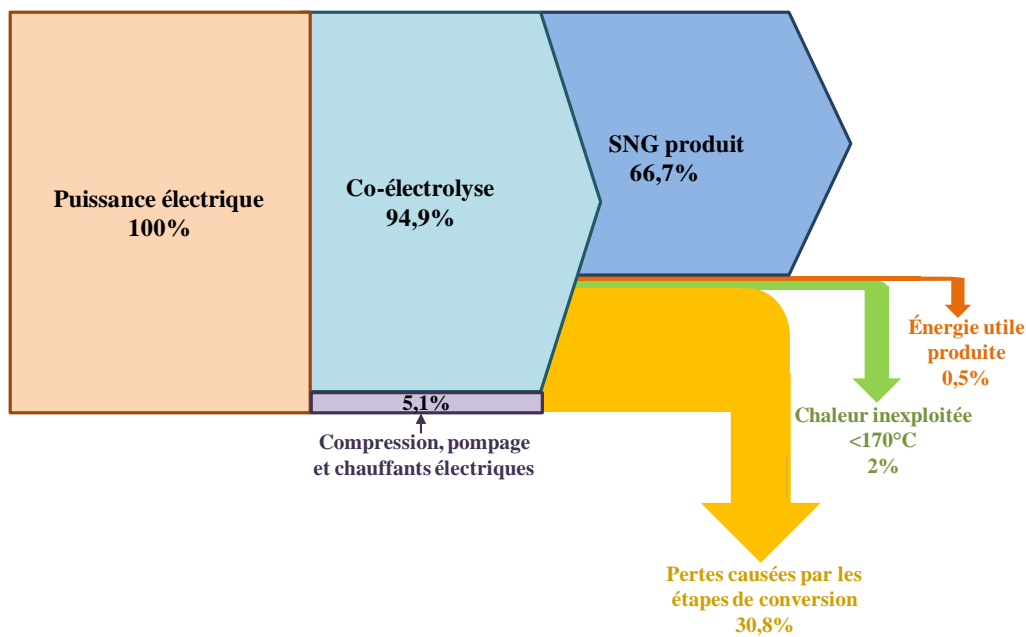


Figure 59 : Diagramme de Sankey du procédé Power To Gas

D'après ce diagramme, les pertes dues à la chaleur récupérée après refroidissement sont minimisées en exploitant d'une manière optimale l'énergie produite par le poste de méthanation. L'intégration thermique proposée permet de satisfaire tous les besoins en chauffage du procédé. L'utilisation d'un excès d'eau pour refroidir le poste de méthanation a permis de répondre aux besoins de l'unité de co-électrolyse (65%) et des unités de purification (16%). Les 19% restant ont permis de produire 62,4 kW d'électricité (énergie utile) après une détente dans une turbine. Cet excès qui est récupéré à 100°C et 1,1 bar a été mélangé avec les eaux éliminées au cours du procédé et refroidies jusqu'à 20°C puis recyclées. Ceci a permis une réduction des pertes certes mais il n'a pas amélioré l'efficacité énergétique du procédé car le flux de la vapeur à 100°C et 1,1 bar n'a pas été converti en énergie utile mais a permis plutôt une intégration de la matière. 66,7% de l'énergie électrique est stockée sous forme de substitut du gaz naturel. On remarque que les pertes causées

## 5. Efficacité et consommation énergétique du procédé de stockage

par les étapes de conversion principalement les transformateurs, redresseur, co-électrolyseur et méthaneur sont plus importantes.

Un bilan matière sommaire du procédé est reporté dans la Figure 60. Il précise les entrées et les sorties du système ainsi que la recirculation de la matière au sein du procédé. Le CO<sub>2</sub> entrant a été converti à hauteur de 79%. Les 21 % perdus correspondent au CO<sub>2</sub> non transformé en CO dans l'étape de co-electrolyse et des pertes dans le poste de captage de l'unité d'épuration. Une partie de l'oxygène produit sera utilisée pour dans le procédé Gas To Power et il peut être envisageable d'utiliser le reste pour la gazéification de la biomasse.

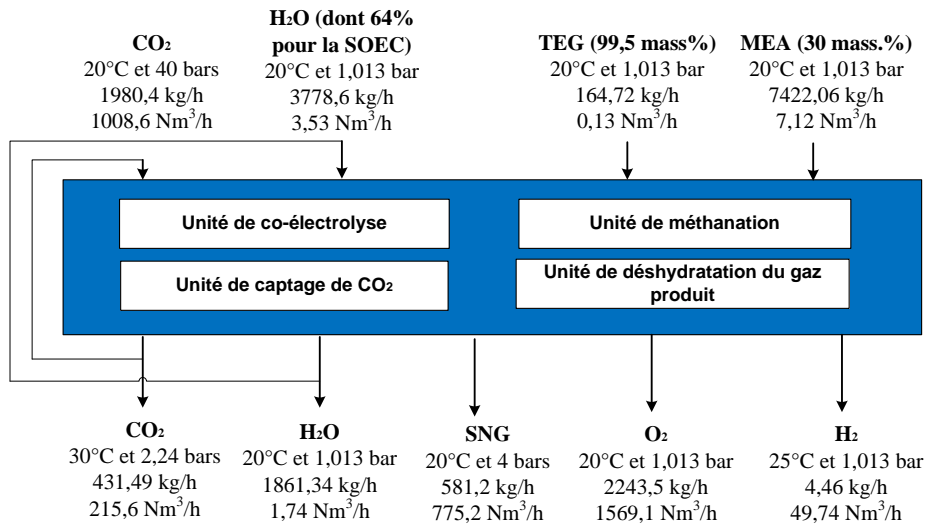


Figure 60 : Bilan matière du procédé de stockage de l'électricité sous forme de méthane de synthèse



# Procédé de déstockage de l'électricité Gas To Power

## 1. Périmètre de l'étude du procédé de déstockage

Le procédé de déstockage Gas To Power comprend une unité de tri-reformage du méthane qui produit un gaz de synthèse à partir de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . A l'inverse des autres procédés de reformage endothermiques (vaporeformage et reformage à sec), du fait de l'utilisation de l'oxygène, le tri-reformage peut être autotherme (la chaleur nécessaire pour les réactions endothermiques est compensée par la chaleur produite par les réactions exothermiques). Son choix est consolidé par la valorisation de  $\text{CO}_2$  et la disponibilité de l'oxygène en provenance de la phase de stockage. L'unité de reformage est suivie d'une unité de Pile à combustible (SOFC) réalisée par le RSOC dont le fonctionnement est inversé afin de produire l'électricité,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et de la chaleur à partir de gaz naturel issu du réseau. L'air entrant dans la pile est enrichi en oxygène. La chaleur dégagée par l'unité de pile à combustible permet de produire de l'électricité supplémentaire par turbinage dans un cycle adapté. Le gaz sortant de la pile est envoyé dans une chambre de combustion qui convertit toutes les impuretés ( $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ ) en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en injectant l'oxygène. Le  $\text{CO}_2$  est ensuite déshydraté et envoyé vers son réseau de stockage. Le  $\text{CO}_2$  ainsi produit sera utilisé pour alimenter l'unité de co-électrolyse dans le procédé de stockage. Le périmètre de l'étude en mode déstockage est décrit dans la Figure 61.

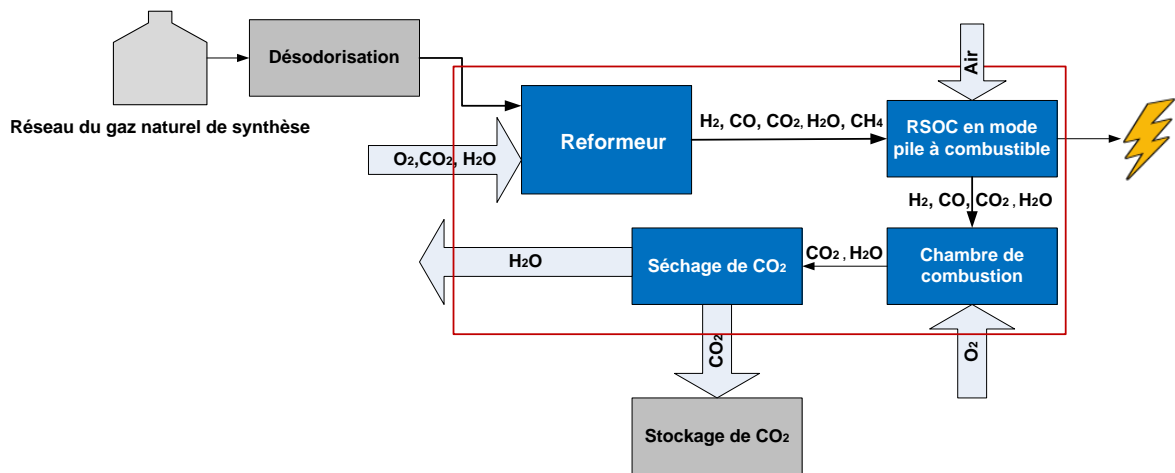


Figure 61 : Périmètre de l'étude du procédé de déstockage (Gas To Power)

Les données d'entrée et les spécifications de sortie sont présentées dans la Figure 62. Il est à souligner que le fonctionnement réversible du procédé permet une circulation virtuelle de l'oxygène et du  $\text{CO}_2$ , à quantité équivalente.



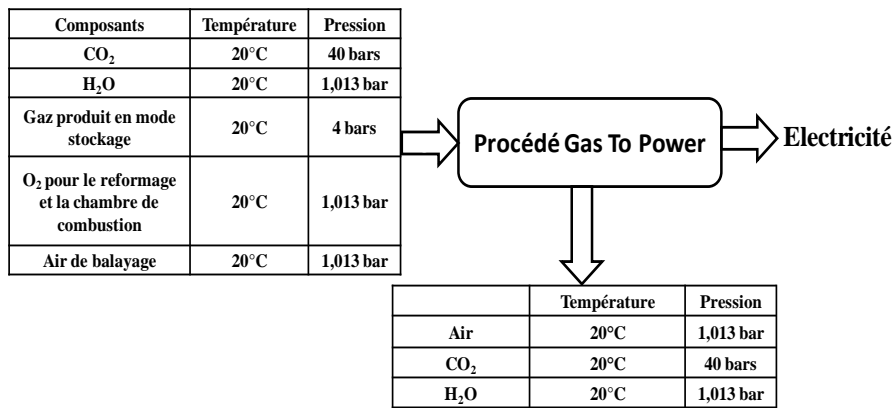


Figure 62 : Spécifications considérées dans le procédé de déstockage

## 2. Description des unités du procédé de déstockage

### 2.1. Unité de reformage

Le gaz de synthèse alimentant le RSOC en mode SOFC est produit dans le tri-reformeur. Ce réacteur autotherme a été modélisé sous Aspen plus en intégrant les corrélations cinétiques pour chaque réaction mises en jeu. Il est alimenté par l'O<sub>2</sub>, du SNG, de l'H<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub>. Une étude paramétrique a été réalisée afin d'étudier l'influence des rapports CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> sur le taux de conversion de CH<sub>4</sub> et le rendement en H<sub>2</sub> et par conséquent, définir les conditions optimales pour produire le gaz de synthèse. La Figure 63 montre la variation du taux de conversion en fonction des rapports CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

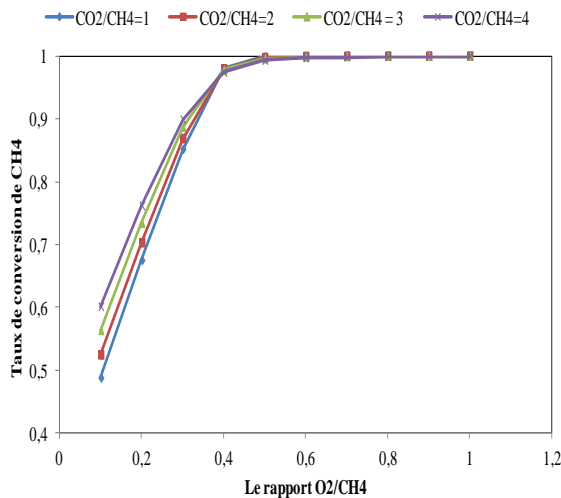


Figure 63 : Influence des rapports CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sur le taux de conversion de CH<sub>4</sub>

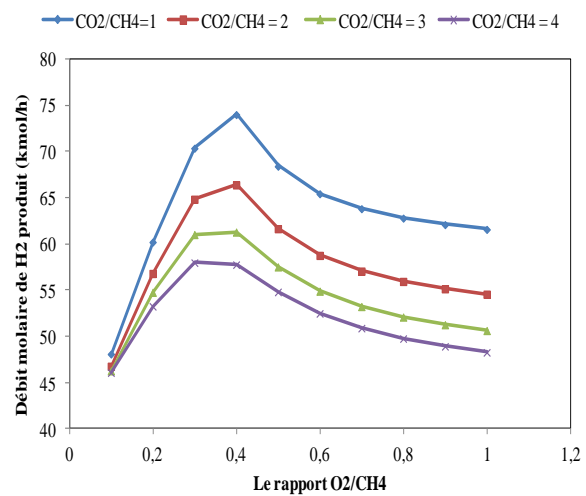


Figure 64 : Influence des rapports CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sur H<sub>2</sub> produit

D'après la Figure 63, le taux de conversion du méthane atteint un maximum quand les rapports CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sont respectivement de 4 et de 0,4. La conversion du méthane devient constante quand le rapport O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> est important. En effet, quand il y a beaucoup d'oxygène dans le milieu réactionnel, la fraction molaire de CH<sub>4</sub> diminue à cause de la combustion et peu de méthane est disponible pour les réactions de reformage.

La Figure 64 montre l'effet des rapports O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sur la production de H<sub>2</sub>. La variation du débit molaire de H<sub>2</sub> à la sortie du reformeur passe par un maximum pour un rapport

## 2. Description des unités du procédé de déstockage

$O_2/CH_4$  de 0,47. Il est à noter que, le débit molaire de  $H_2$  augmente lorsque le  $CO_2$  diminue. Ce résultat est expliqué par l'intervention de la réaction de WGS.

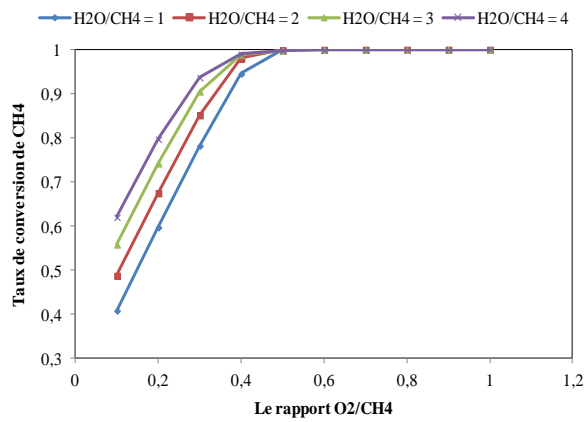


Figure 65 : Influence des rapports  $H_2O/CH_4$  et  $O_2/CH_4$  sur le taux de conversion de  $CH_4$

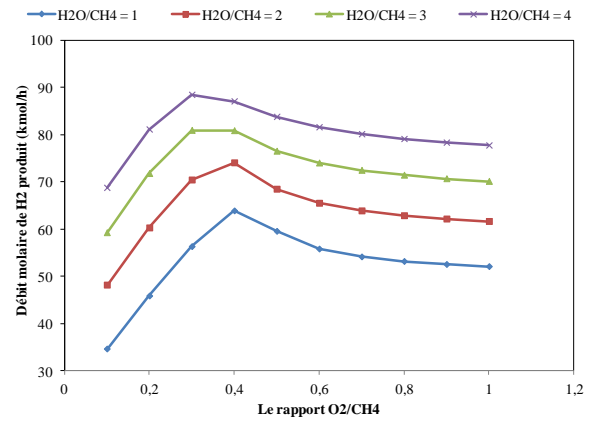


Figure 66 : Influence des rapports  $H_2O/CH_4$  et  $O_2/CH_4$  sur le  $H_2$  produit

La variation du taux de conversion de  $CH_4$  en fonction des rapports  $H_2O/CH_4$  et  $O_2/CH_4$  est illustré dans la Figure 65. Quand le rapport  $H_2O/CH_4$  est important, la conversion du méthane est importante grâce à la réaction de vaporeformage mais quand le rapport  $O_2/CH_4$  est faible, cette conversion diminue car la chaleur générée par la combustion est faible. Nous constatons (Figure 66) que plus le rapport  $H_2O/CH_4$  est important plus la production de l'hydrogène est importante grâce aux réactions de vaporeformage et de WGS.

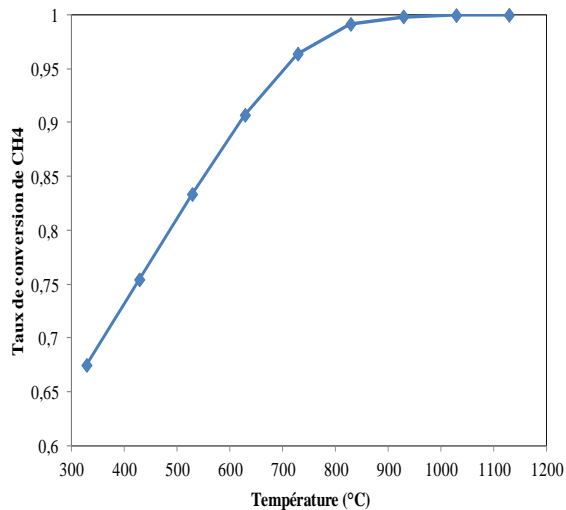


Figure 67: Effet de la température sur le taux de conversion de  $CH_4$  à 5 bar,  $H_2O/CH_4 = 4$ ,  $CO_2/CH_4=1,3$  et  $O_2/CH_4 = 0,47$

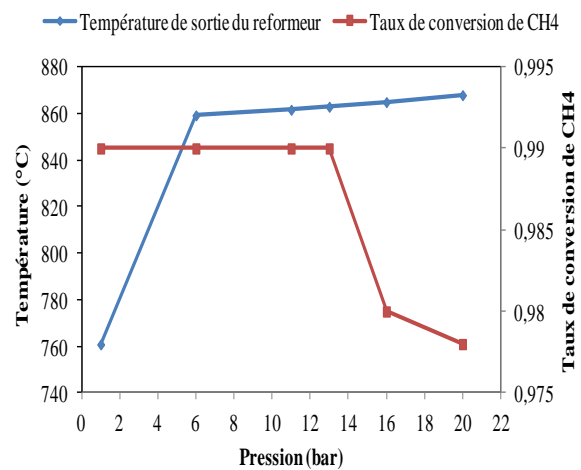


Figure 68: Effet de la pression à l'entrée du réacteur sur le taux de conversion de  $CH_4$  et la température de sortie du réacteur à  $H_2O/CH_4 = 4$ ,  $CO_2/CH_4=1,3$  et  $O_2/CH_4 = 0,47$  et  $829^\circ C$

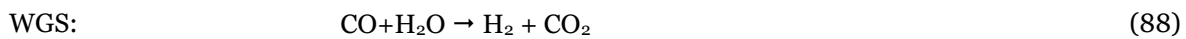
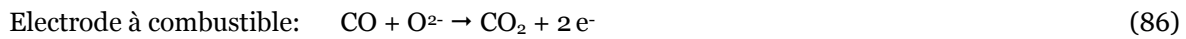
Ainsi, les rapports des réactifs optimaux sont  $H_2O/CH_4 = 4$ ,  $CO_2/CH_4=1,3$  et  $O_2/CH_4 = 0,47$ . Pour définir la température et la pression opératoires, la variation du taux de conversion en fonction de ces deux paramètres a été évaluée dans la Figure 67 et Figure 68. On remarque qu'à partir de  $829^\circ C$ , le taux de conversion du méthane devient maximal (99%). En outre, en augmentant la pression, le taux de conversion diminue mais la température à la sortie du réacteur

augmente. Il est observé qu'à partir de 13,6 bar la variation de la température à la sortie du réacteur est négligeable et le taux de conversion diminue.

Les conditions optimales déduites de l'étude paramétrique ont été utilisées. Le tri-reformeur est alimenté par O<sub>2</sub>, SNG stocké, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> chauffés jusqu'à 828,8°C et comprimés jusqu'à 13,6 bar. Les rapports H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sont 4, 1,3 et 0,47 respectivement. Le flux gazeux à la sortie du tri-reformeur est composé de 0,11% de CH<sub>4</sub>, 16% de CO<sub>2</sub>, 12% de CO 26% de H<sub>2</sub> et 46% de H<sub>2</sub>O avec une température de 863,2°C et une pression de 13,55 bar. Ce gaz ainsi produit est détendu ensuite dans une vanne jusqu'à 3,4 bar avant d'alimenter la SOFC.

## 2.2. Unité de la pile à combustible

Les réactions mises en jeu dans le RSOC en mode pile à combustible à haute température (Eq. (85) - (88)) sont exothermiques.



Une réaction de vaporeformage peut avoir lieu également au niveau de la SOFC (Eq.(89)).



La réaction globale est exothermique. D'après (Nakajo, et al., 2009), il existe une possibilité de détérioration de la cellule quand il y a un gradient thermique à travers la cellule de 10°C/cm. Ainsi, pour la cellule utilisée dans notre étude de 12 cm, il est judicieux que le ΔT ne dépasse pas 120°C. Cette consigne a été respectée dans notre modèle. L'air de balayage a été donc introduit afin d'éliminer le surplus de la chaleur dégagée. Le RSOC en mode SOFC a été modélisé sous Aspen plus en combinant trois types de réacteurs.

- Le premier est un REquil (les calculs sont basés sur l'équilibre chimique des réactions) adiabatique qui fait intervenir les réactions chimiques WGS et vaporeformage ;
- Le deuxième est un RSTOIC (les calculs sont basés sur le taux de conversion imposé par rapport au réactif limitant pour chaque réaction mise en jeu) utilisé pour les réactions électrochimiques en considérant un taux d'utilisation de 75% ;
- Le troisième réacteur est de nouveau un REquil avec les mêmes réactions chimiques définies dans le cas du premier réacteur.

Pour une différence de température de 120°C dans la SOFC, un débit d'air de 25,2 t/h a été nécessaire. L'air de balayage a été d'abord comprimé jusqu'à 1,8 bars puis refroidi jusqu'à 20°C. Il est récupéré ensuite à 700°C. Dans l'électrode à oxygène, l'air de balayage nécessaire pour évacuer la chaleur dégagée par les réactions exothermiques est mélangé avec l'oxygène nécessaire pour les réactions électrochimiques. Un appoint de cette quantité d'oxygène est ajouté alors à l'air de balayage qui alimente l'électrode à oxygène. Ainsi l'air de balayage sera recyclé après avoir cédé sa

### 3. Intégration thermique du procédé de déstockage

chaleur dans une intégration thermique du procédé. La SOFC fonctionne à  $6310 \text{ A/m}^2$  et  $0,65 \text{ V}$  et produit  $2,27 \text{ MW}$  d'électricité et un gaz à  $820^\circ\text{C}$  composé de  $65\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $25\%$  de  $\text{CO}_2$ ,  $6,7\%$  de  $\text{H}_2$  et  $2,6\%$  de  $\text{CO}$ . Ce gaz est refroidi jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  puis envoyé vers la chambre de combustion.

#### 2.3. Unité de la chambre à combustion et déshydratation de $\text{CO}_2$

Le gaz refroidi jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  est envoyé vers la chambre de combustion avec  $371,15 \text{ kg/h}$  d' $\text{O}_2$  afin d'éliminer  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et les traces de  $\text{CH}_4$  et tout transformer en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'oxy-combustion est réalisée avec l'oxygène pur produit en mode de stockage. L'air n'a pas été utilisé afin d'éviter une séparation supplémentaire de  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ , ce qui peut engendrer une facture énergétique et économique supplémentaire. La réaction est fortement exothermique et produit un gaz à  $933^\circ\text{C}$  composé de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La chambre de combustion est modélisée dans un réacteur RStoic adiabatique. Ce modèle génère toutes les réactions de combustion nécessaires. Ensuite, le  $\text{CO}_2$  est déshydraté et comprimé jusqu'à  $40 \text{ bar}$  et  $20^\circ\text{C}$  pour le stocker dans les conditions de notre étude. A l'aide de la courbe psychrométrique (voir annexe D) la température de rosée a été déterminée afin de réduire la teneur en eau à  $480 \text{ mg/m}^3$  ( $632 \text{ ppmv}$ ). Cette teneur dépend des conditions de stockage, mais en moyenne  $480 \text{ mg/m}^3$  est considérée (Maddocks, et al., 2014). L'élimination de l'eau avant de stocker le  $\text{CO}_2$  est indispensable afin d'éviter la formation des hydrates et le risque de corrosion à cause de la combinaison de gaz acide et  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. Intégration thermique du procédé de déstockage

Comme pour le procédé de stockage, l'intégration thermique a été réalisée en utilisant l'analyse de Pinch sous Aspen plus Energy Analyser afin d'optimiser la consommation énergétique du procédé de déstockage. Les courbes composites du procédé sont présentées à la Figure 69. La courbe rouge représente le besoin en froid (les courants à refroidir) et la courbe bleu correspond au besoin en chaud (les courants à chauffer).

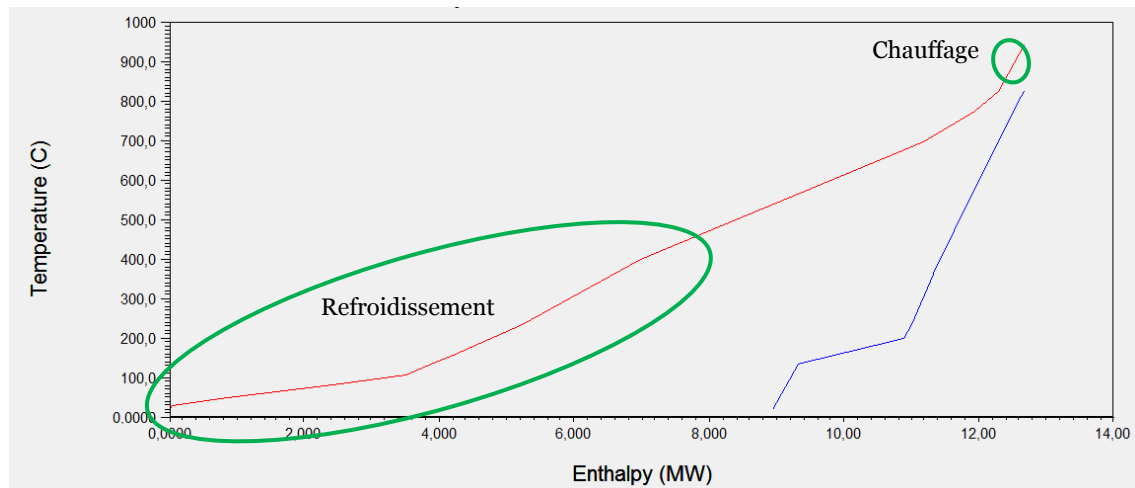


Figure 69 : Courbes composites du procédé de déstockage

Les hypothèses retenues dans le procédé de stockage concernant le pincement, les rendements isentropiques des compresseurs et des turbines ainsi que les pertes de charge sont utilisés pour le procédé de déstockage. Les utilités extérieures utilisées sont principalement la vapeur surchauffée à  $950^\circ\text{C}$  pour le besoin en chauffage et l'eau froide ou l'air à  $20^\circ\text{C}$  pour le refroidissement. Les chauffants électriques n'ont pas été utilisés pour le chauffage car l'électricité en mode de déstockage est coûteuse (heures pleines), c'est la raison pour laquelle la vapeur surchauffée a été choisie.

D'après les courbes composites, il est clair que le procédé a un besoin en froid (8,9 MW) très conséquent, et un très faible besoin en chaud. En plus de sa génération de l'électricité, le procédé produit beaucoup d'énergie thermique. En effet, à l'exception du réacteur de reformage qui est autotherme, tous les éléments de conversion chimique du procédé sont exothermiques à savoir, la SOFC et la chambre de combustion. A l'issue de ces résultats, un réseau d'échangeurs a été réalisé à l'aide du même logiciel (Aspen plus Energy Analyser). Bien que tous les besoins du procédé soient satisfaits, il y a un surplus important d'énergie. Pour ce faire un cycle de Rankine a été modélisé afin de produire de l'énergie utile. Le PFD (Process Flow Diagram) du procédé intégré est présenté à la Figure 70.

Le flux à la sortie de la chambre de combustion qui est à 933°C permet d'abord de chauffer le flux à l'entrée du tri-reformeur jusqu'à 828,8°C puis il est divisé en deux courants équimolaire. Le premier flux chauffe le CO<sub>2</sub> et le deuxième chauffe le SNG jusqu'à 800°C. Ensuite, les deux flux sont de nouveau mélangés et récupérés à 666°C. Ce gaz cède sa chaleur à la vapeur d'eau et augmente sa température jusqu'à 680°C. Cette vapeur a été produite grâce au flux gazeux à la sortie de la SOFC. L'énergie supplémentaire nécessaire pour la chauffer est fournie par une utilité extérieure.

L'oxygène nécessaire pour le reformage est chauffé jusqu'à 690°C par l'air de balayage de la SOFC qui est à 700°C. Ensuite, la vapeur surchauffée est utilisée pour augmenter sa température jusqu'à 800°C. Pour la déshydratation de CO<sub>2</sub>, l'eau contenue dans le gaz à la sortie de la chambre de combustion est condensée jusqu'à 30°C en utilisant l'eau froide à 20°C et 20 bar. Cette eau est récupérée à 480°C et envoyée vers une turbine à vapeur. Un cycle de Rankine est utilisé pour exploiter la chaleur contenue dans l'air de balayage à 694°C. La turbine à vapeur produit ainsi 1,535 MW.

### 3. Intégration thermique du procédé de déstockage

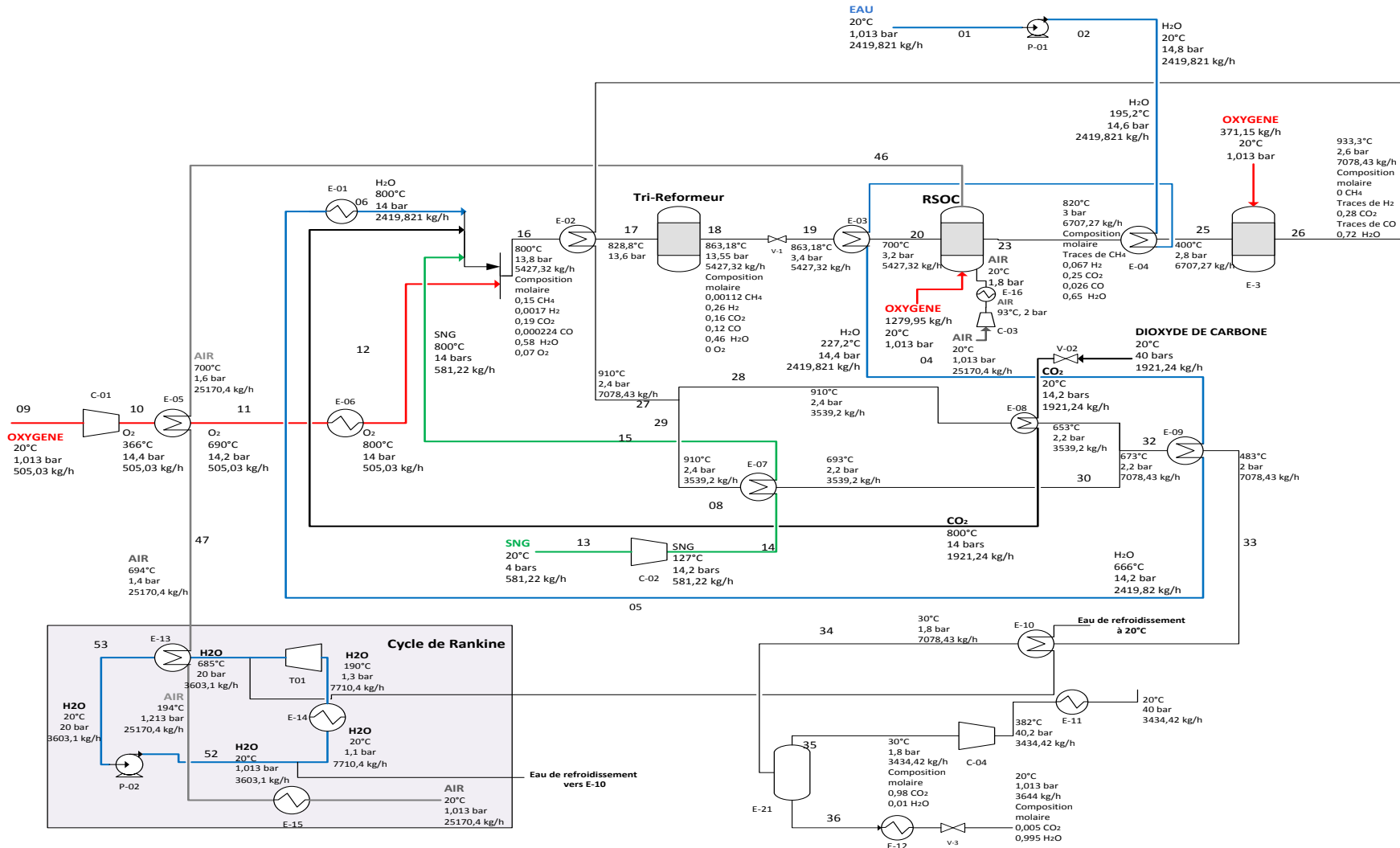


Figure 70 : PFD du procédé de déstockage de l'électricité

#### 4. Efficacité et consommation énergétique du procédé de déstockage

La consommation énergétique de ce procédé est calculée avec la même méthode décrite dans la partie 5 du procédé de stockage Power To Gas. Les puissances thermiques sont converties en puissances électriques en multipliant par le facteur de Carnot qui dépend de la température de la chaleur récupérée. Le Tableau 24 précise pour chaque unité du procédé de déstockage proposé les puissances électriques pour fournir l'énergie mécanique aux compresseurs et pompes, la chaleur récupérée après refroidissement et sa température ainsi que sa puissance électrique équivalente. La désignation des équipements est précisée dans le PFD présenté dans la Figure 70. Les puissances consommées et produites sont désignées respectivement par le signe « + » et « - ».

Unités du procédé Gas To Power	Equipements	Puissance électrique (kW)	Chaleur récupérée après refroidissement		
			Puissance thermique (kW)	Température de la chaleur récupérée (°C)	Puissance électrique équivalente (kW)
Unité de reformage	Co1	+46,82	-	-	-
	Co2	+38,85	-	-	-
	E01	-	+209,05	950	+158,95
	E05	-	Intégré		
	E06	-	+16,86	950	+12,82
	E02	-	Intégré		
Unité de pile à combustible	To1	-1535,14	-	-	-
	Co3	+498	-	-	-
	P01	+0,34	-	-	-
	P02	+0,76	-	-	-
	E03	-	Intégré		
	E04	-	Intégré		
	E13	-	Intégré		
	E14	-	-6034,05	180	-2130,53
	E15	-	-1212,07	170	-410,27
	E16	-	-499,6	83	-88,38
Unité de chambre à combustion	E07	-	Intégré		
	E08	-	Intégré		
	E09	-	Intégré		
	E10	-	Intégré		
Unité de déshydratation de CO <sub>2</sub>	Co4	+269,7	-	-	-
	E11	-	-404	372	-220,9

Tableau 24 : Puissances électriques et thermiques pour chaque unité du procédé de déstockage proposé

Vu qu'en mode de déstockage, l'électricité est chère, la vapeur surchauffée à 950°C est utilisée pour les flux qui ont un besoin de chauffage jusqu'à 800°C. Le Tableau 25 précise la puissance consommée et celle utile ainsi que les pertes.

Puissance utile Produite (kW)	Puissance consommée (kW)	Pertes (kW)
4255,1	1011,6	2850,1

Tableau 25 : Puissances produite, consommée et les pertes dans le procédé de déstockage

**La puissance utile produite** : est la puissance électrique produite par la SOFC ( $P_{SOFC}$ ) et le cycle de Rankine ( $P_{Rankine}$ ).

#### 4. Efficacité et consommation énergétique du procédé de déstockage

**La puissance consommée :** est essentiellement la puissance consommée par les compresseurs et les pompes ( $P_{mec}$ ) dans le procédé ainsi que la puissance électrique équivalente de la vapeur surchauffée ( $P_{Ch}$ ) utilisée dans les échangeurs E-01 et E-06.

**Les pertes :** sont la chaleur récupérée après refroidissement qui a une température qui varie entre 80°C et 372°C.

La SOFC produit 2,72 MW qui deviennent 2,312 MW en considérant un rendement de convertisseur d'électricité DC/AC de 90%. Le cycle de Rankine produit 1,535 MW. 55,6% de cette puissance permet de compenser le besoin en électricité dans le procédé (compresseur et pompes) et le reste s'ajoutera à l'électricité produite par la SOFC. La Figure 71 présente le flux de puissance dans le procédé de déstockage en considérant les pertes causées par le rendement des transformateurs AC/AC et le convertisseur DC/AC. La puissance électrique envoyée vers le réseau est 2,78 MW.

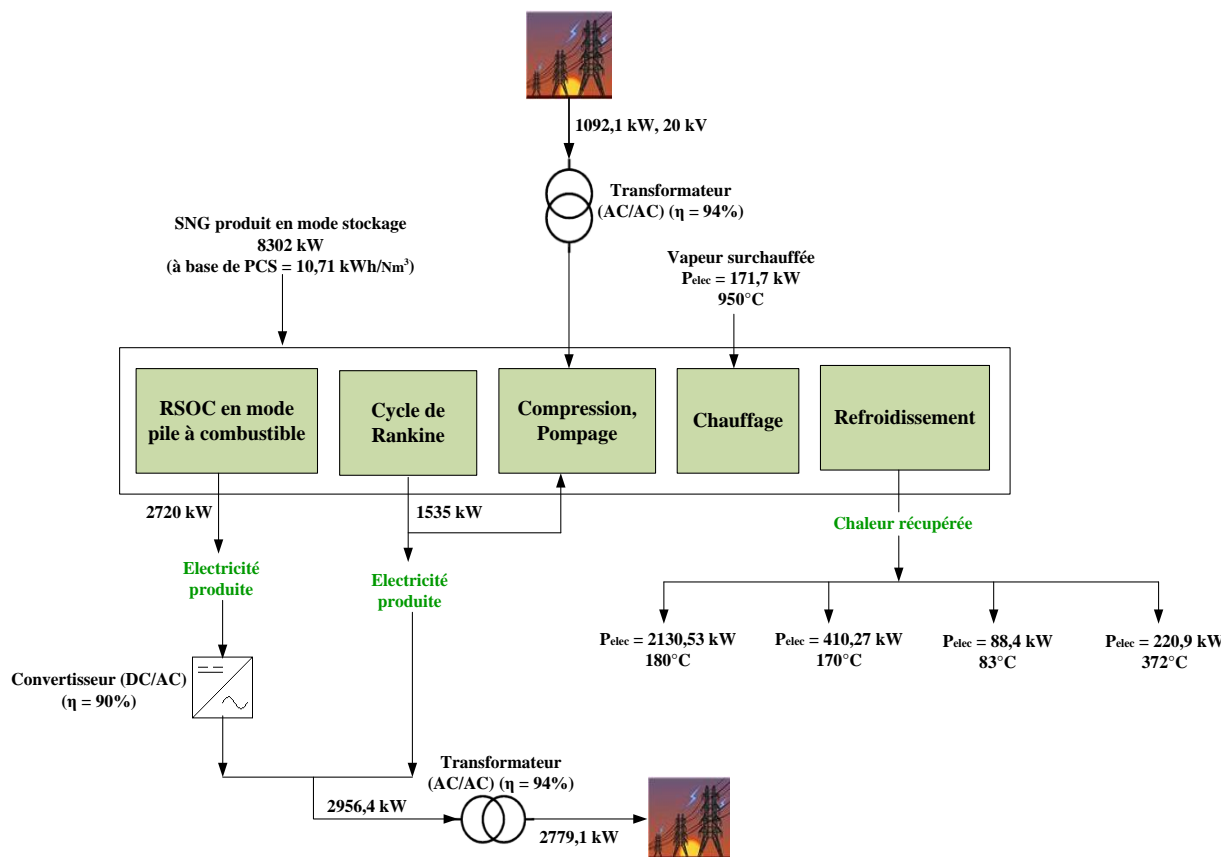


Figure 71 : Flux de puissance dans le procédé Gas To Power

L'efficacité énergétique de ce procédé est calculée selon l'équation (90).

$$\text{Efficacité énergétique (\%)} = \frac{P_{SOFC} + P_{Rankine}}{P_{mec} + P_{Ch} + (\text{Débit volumique de SNG consommé}) \times (\text{PCS ou PCI})} \times 100 \quad (90)$$

L'efficacité énergétique du procédé de déstockage en utilisant la SOFC est 40 % à base de PCS. Cette faible efficacité énergétique est due principalement aux pertes engendrées par le procédé. En effet, la production de l'énergie thermique est importante au niveau de la chambre de combustion, la déshydratation et la compression de  $CO_2$  qui n'est pas exploitée. Cette efficacité peut être



augmentée à 67 % en utilisant la chaleur récupérée à une température supérieure à 170°C dans une unité de cogénération, dans les circuits de chauffage urbain ou la production de l'eau chaude sanitaire. Le diagramme de Sankey du procédé de déstockage de l'électricité est présenté à la Figure 72.

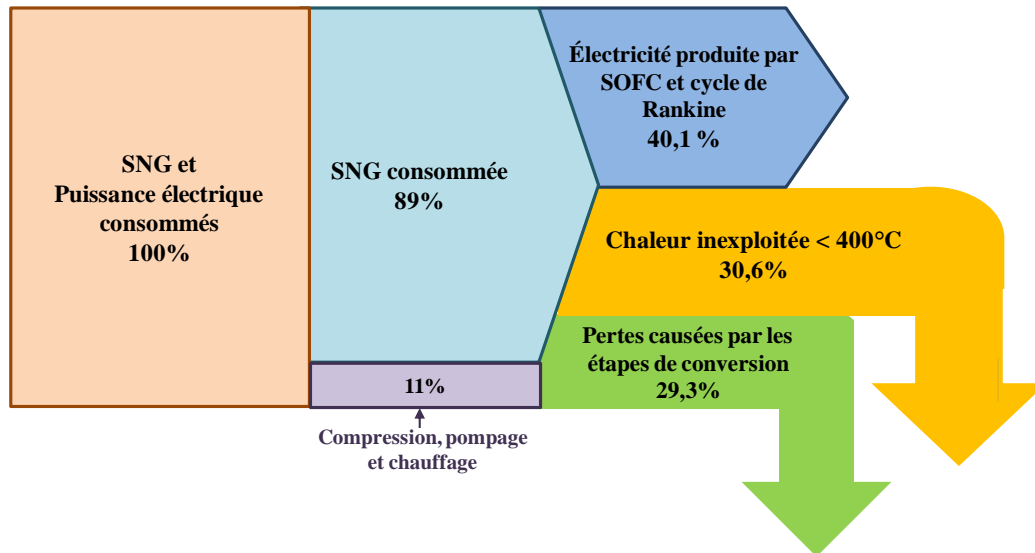


Figure 72 : Diagramme de Sankey du procédé de déstockage de l'électricité

La Figure 72 montre qu'à partir de 89% d'énergie contenue dans le SNG, on produit 40,1% d'électricité (SOFC et cycle de Rankine). Il y a 30,6% de pertes causées par le refroidissement conséquent nécessaire dans ce procédé. Comme tous les composants sont exothermiques, il est prévisible d'avoir un excédant d'énergie qui pénalise l'efficacité énergétique. 29,3% des pertes sont dues aux étapes de conversion y compris le convertisseur DC/AC et les transformateurs AC/AC.

Le bilan matière sommaire du procédé de déstockage de l'électricité est reporté dans la Figure 73. Il précise les entrées et les sorties du système avec les recirculations considérées au sein du procédé proposé. Le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O produits seront utilisés dans le procédé de stockage Power To Gas.

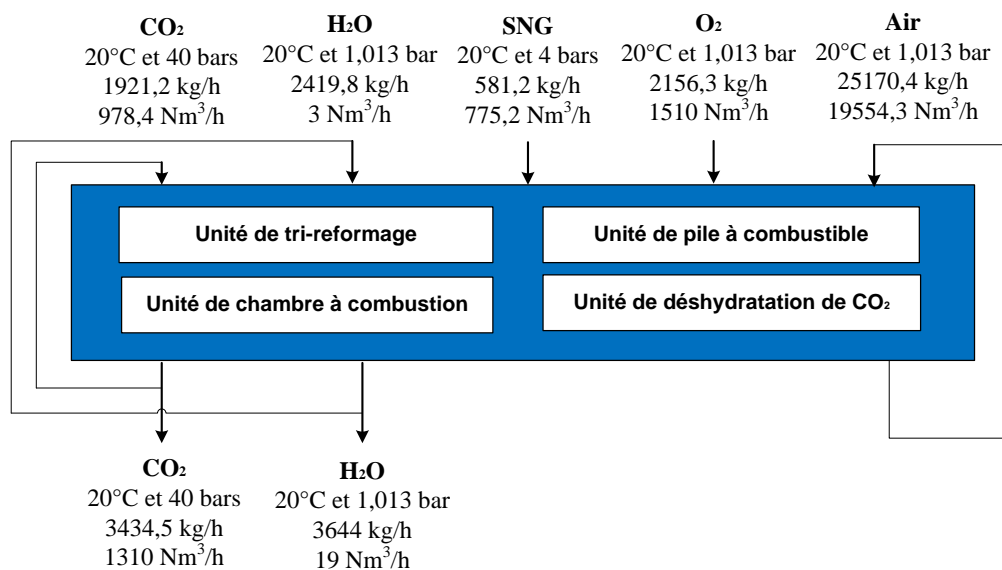


Figure 73 : Bilan matière du procédé de déstockage de l'électricité

## 5. Conclusion

La conception et la simulation stationnaire du procédé de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. 10 MW (DC) d'électricité alimentent le RSOC en mode SOEC en fonctionnement thermoneutre à 800°C. Il produit à partir de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> un gaz de synthèse avec un rapport H<sub>2</sub>/CO = 3. Dans l'unité de méthanation, ce gaz est envoyé vers trois réacteurs adiabatiques avec refroidissement intermédiaire à 280°C et recyclage au niveau du premier réacteur (le taux de recyclage est 3). Les surplus de CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O contenues dans le gaz produit ont été éliminés afin de le mettre aux spécifications du réseau du gaz naturel. Les conditions opératoires optimales ont été définies en se basant sur des études paramétriques dans chaque unité. Une intégration thermique a été mise en œuvre afin d'optimiser la consommation énergétique. Le procédé proposé a une efficacité énergétique de 67,2% (base PCS). En comparaison avec les procédés à base de l'électrolyse à basse température tels que Etogas (ZSW, 2013) et DVGW (Götz, et al., 2011) qui utilisent l'électrolyseur alcalin et la PEM respectivement, le rendement de la conversion électrique en SNG du procédé proposé est plus important. En effet, Etogas a une efficacité énergétique de 61,6% et DVGW a une efficacité énergétique de 63,6%. Ceci est dû à l'énergie très conséquente produite par le poste de méthanation et qui n'est pas entièrement utilisée. Une grande partie de cette énergie est perdue. Par contre, dans un procédé à base d'un électrolyseur à haute température, cette énergie est mieux exploitée à cause de la vaporisation de l'eau nécessaire pour l'électrolyse. De plus, un électrolyseur à haute température a une efficacité comprise entre 80-90% qui est plus importante que celle d'un électrolyseur alcalin (64-74%). Ainsi, en termes énergétique, l'utilisation de l'électrolyse à haute température se révèle plus avantageuse sous réserve de son développement, et de sa viabilité économique comparée aux technologies qui fonctionnent à basse température.

Le procédé Gas To Power fonctionne avec une pile à combustible alimentée par un gaz de synthèse produit au niveau de l'unité de tri-reformage. L'utilisation du monoxyde de carbone est liée au fonctionnement concernant les éléments carbonés (CO<sub>2</sub>) dans le procédé Power To Gas et la réversibilité envisagée entre les deux procédés. Afin de valoriser le CO<sub>2</sub> et de concevoir un procédé autonome énergétiquement, un tri-reformeur autotherme a été utilisé pour la production du gaz de synthèse. Dans le cadre d'une intégration énergétique efficace, un cycle de Rankine a été ajouté afin de récupérer la chaleur dégagée par la SOFC. Ce procédé a une efficacité énergétique de 40% (à base de PCS) qui est faible comparée au procédé mature du cycle combiné au gaz naturel qui est de 60%. Ceci est causé par les pertes engendrées par les refroidissements et les étapes de conversion. Comme tous les composants du procédé à savoir, le tri-reformeur, la SOFC et la chambre de combustion, fournissent de l'énergie, une forte production énergétique n'a pas été entièrement exploitée. Concernant la réversibilité du procédé, il a un rendement électrique de 42,5% (prenant en compte l'électricité produite par la SOFC et le cycle de Rankine) ce qui correspond à ce que nous pouvons trouver dans la littérature pour les procédés à base d'électrolyse (IEC, 2013), (ENEA, 2013). Il est à noter qu'en plus de l'équipement RSOC qui est réversible, les réserves en CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> le sont également.



## **Partie III. Simulation dynamique du procédé Power To Gas**

## 1. Introduction

Cette étude a pour objectif de développer des outils pour évaluer le comportement en régime transitoire des unités de co-électrolyse et de méthanation pendant les opérations de chauffage et de démarrage. Comme les unités de captage de CO<sub>2</sub> et de séchage avec le TEG sont déjà déployées à grande échelle, l'étude dynamique sera focalisée sur les deux unités pertinentes (RSOC et réacteur de méthanation) et dont le comportement dynamique, vis-à-vis des perturbations qu'elles peuvent subir, suscite plus d'attention et relève des questionnements controversés quant à leurs limites et verrous technologiques compte tenu de leur stade de développement. Des modèles 1D dynamiques du RSOC (développé sous Matlab) et des réacteurs de méthanation (réalisé sous Dymola) seront décrits. Après la validation des modèles par comparaison avec des résultats issus de la littérature, des simulations pour le chauffage et le démarrage des deux unités seront réalisées. La consommation énergétique et le temps nécessaire pour l'établissement du régime stationnaire seront définis pour chaque opération.

Les phénomènes qui se produisent dans le RSOC sont complexes et dépendent des conditions opératoires, des matériaux et des dimensions. A l'échelle considérée, les variables cinétiques, électrochimiques et électriques varient de manière non linéaire. Ainsi pour des résultats pertinents et précis, des modèles 1D cinétique, thermique et électrochimique, sont couplés en prenant en compte les paramètres géométriques. Les réacteurs de méthanation seront modélisés en se basant sur les bilans de matière et d'énergie après avoir dimensionné chaque réacteur et défini la nature du matériau de construction. Ce dernier dépend des conditions de fonctionnement et de la nature des gaz présents dans le milieu.

La consommation énergétique et le temps de chauffage seront déterminés en fonction des stratégies proposées. La première consistera en l'utilisation d'azote pur pour chauffer jusqu'à la température opératoire (800°C) et la deuxième fera appel à la réversibilité du RSOC en le faisant fonctionner d'abord en mode SOFC en exploitant l'exothermicité des réactions et ensuite en mode SOEC. La dernière stratégie sera basée sur l'application d'une tension supérieure à celle du thermoneutre pour assurer un fonctionnement exotherme.

Après le chauffage des principaux équipements des deux unités, une procédure de démarrage sera définie en ajoutant des équipements supplémentaires et des modifications de l'architecture des unités. La consommation énergétique en fonction de la procédure établie sera déterminée, ainsi que le temps nécessaire pour chaque opération. Cette évaluation permettra de préciser la pénalité énergétique engendrée par le chauffage et le démarrage. De plus, cette étude prendra en compte les limites technologiques de chaque équipement et permettra de réviser la conception prédéfinie en régime stationnaire.

### Présentation des logiciels utilisés

**Matlab** : est un logiciel pour le calcul numérique. Il permet de manipuler des matrices, de mettre en œuvre des algorithmes, de créer des interfaces utilisateurs, de réaliser des simulations numériques basées sur des algorithmes d'analyse numérique. Il peut donc être utilisé pour la résolution approchée d'équations différentielles, d'équations aux dérivées partielles ou de systèmes linéaires.

**Dymola** : est un logiciel de modélisation et de simulation de systèmes multi-physiques. Il intègre une interface simple et pratique pour la création de modèles, et un solveur symbolique et numérique pour des modèles complexes. Il est capable de simuler le comportement dynamique et les interactions complexes entre les systèmes de divers domaines d'ingénierie : mécanique,

électrique, thermodynamique, pneumatique, hydraulique et systèmes de commande. Il utilise le langage de modélisation Modelica.

## **2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)**

### **2.1. Revue bibliographique des modèles du RSOC**

Avant d'établir un modèle dynamique du co-électrolyseur, une revue des modèles de SOEC à l'état stationnaire et dynamique a été réalisée afin de mettre en évidence le développement et l'état d'avancement de la modélisation de l'électrolyseur à haute température. Un modèle stationnaire permet de prédire les performances et d'optimiser les paramètres opératoires du SOEC alors qu'un modèle dynamique permet de prédire les opérations actuelles et réelles en tenant en compte des dispositions sécuritaire afin de définir les stratégies de contrôle pour répondre aux perturbations que peut subir ce système.

Actuellement, les modèles développés s'inspirent fortement de la SOFC et sont ajustés avec des données expérimentales de SOEC. Ils ne considèrent pas la cinétique des réactions électrochimiques par manque d'information. "La réaction de réduction de H<sub>2</sub> est instantanée certes, mais les réactions impliquant l'oxygène demandent plus d'énergie et sont cinétiquement lentes" (Stempien et al., 2013). La cellule SOEC est modélisée en tenant en compte de la diffusion des gaz, du transfert des charges, du transport dans l'électrolyte, de l'adsorption/désorption et de la cinétique des réactions électrochimiques associées. Les principales lois utilisées sont (Stempien et al., 2013):

- La loi de Butler-Volmer : Cette loi modélise l'augmentation de la tension (la surtension) nécessaire à la réaction électrochimique sur la phase active d'une électrode;
- La Loi d'ohm : Elle correspond aux pertes associées au flux de charges électriques (ions et électrons) dans les diverses parties de la cellule électrochimique (phase ionique et électronique des électrodes, électrolyte). En général, on suppose que les électrodes présentent une résistance ohmique globale (électronique +ionique) négligeable ;
- Loi de Faraday : Elle relie le courant appliqué au flux des espèces produites ou consommées sur les électrodes;
- Loi de transport des gaz: Elle relie la baisse de performance aux gradients de concentration dans les électrodes. Le modèle de Dusty Gas, la loi de Fick et la loi de Maxwell-Stefan sont utilisés pour modéliser la diffusion des gaz.

"La façon la plus courante pour modéliser la réponse électrique d'un SOEC est de décrire les processus limitant mentionnés précédemment en introduisant le concept de surtensions: les surtensions de concentration et d'activation qui se produisent dans les deux électrodes et les surtensions ohmiques dans l'électrolyte et les deux électrodes (Voir Figure 74). La validation des modèles électriques de SOEC est souvent limitée à la prédiction des courbe V-J et au taux d'utilisation" (Stempien et al., 2013).

Typiquement, différents modèles sont capables de prédire différentes informations mais la précision diminue en augmentant l'échelle. Il y a quatre échelles principales modélisées.

- Cellule : qui est composée des deux électrodes (cathode et anode) et de l'électrolyte ;

- Unité de cellule : qui est composée de la cellule, des canaux (côté air et côté combustible) ainsi que des interconnecteurs. Le bilan énergétique est réalisé sur la cellule, les canaux et les interconnecteurs ;
- Stack : qui est une répétition de plusieurs unités de cellule. Pour cette échelle, la résistance de contact entre les électrodes et les collecteurs de courant ainsi qu'une correction induite de la répartition de courant à l'interface de l'électrolyte sont ajoutés au calcul des surtensions;
- Electrolyseur SOEC: qui est une combinaison de plusieurs Stack en introduisant le paramètre de conductivité thermique du matériau utilisé pour l'isolation thermique du Stack et de toute l'enceinte d'électrolyse.

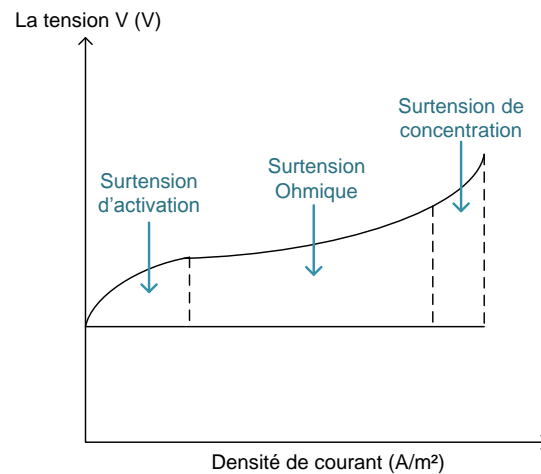


Figure 74 : La courbe caractéristique V-J (Stempien et al., 2013)

La Figure 75 illustre la mise en échelle.

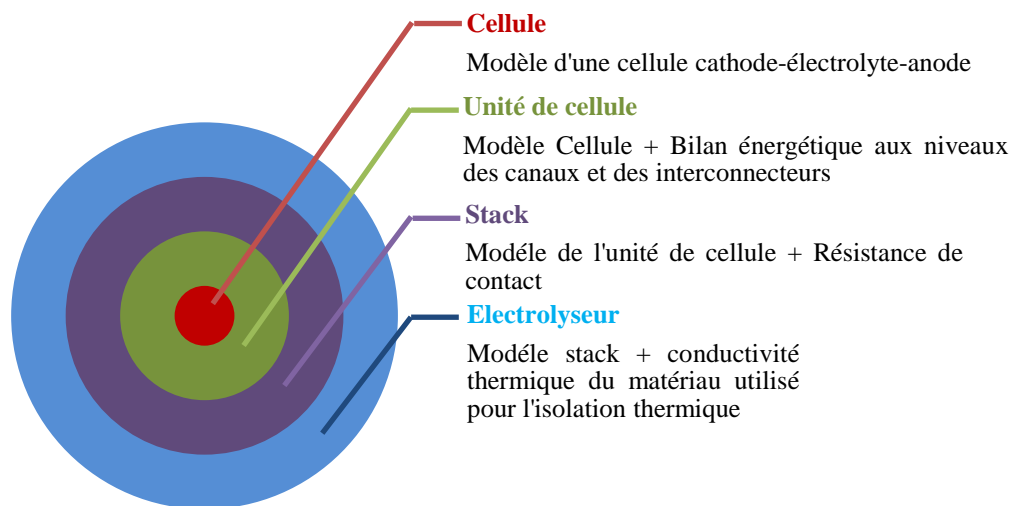


Figure 75 : La mise en échelle d'un modèle d'électrolyseur

Les modèles transitoires pour les SOEC ne sont pas très répandus. En effet, ce type d'électrolyseur n'est pas encore commercial, par conséquent, des études sur la dynamique de la cellule ne sont pas indispensables. Un groupe de l'Idaho National Laboratory (INL) à l'USA a fait

des recherches approfondies sur les possibilités de produire le gaz de synthèse à partir de la co-électrolyse de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (O'Brien, et al., 2009), (Stoots, et al., 2009) en établissant des modèles 0D en régime stationnaire qui permettent de simuler le comportement thermodynamique et électrochimique du procédé. Ces modèles sont basés sur des bilans de matière et d'énergie au niveau de la cellule et prennent en compte la présence de la réaction de WGS dans la cathode. Meng Ni, de l'université polytechnique à Hong Kong a proposé deux modèles stationnaires 1D (Ni, 2012) et 2D (Ni, 2012) à l'échelle d'une cellule qui permettent de prédire la contribution de WGS dans la production de CO et de définir les conditions opératoires limitantes pour cette réaction. Son modèle 2D est plus précis et prend en compte aussi la réaction de méthanation. Il permet d'analyser pertinemment l'intervention des réactions chimiques. Il a déduit qu'à l'inverse de WGS, la réaction de méthanation peut être négligée.

D'autres études (Udagawa, et al., 2008), (Udagawa, et al., 2008), (Cai, et al., 2010) se sont intéressés à la modélisation dynamique afin de définir les stratégies de contrôle pour la gestion d'une source intermittente ou mettre des dispositifs de sécurité et étudier les effets des conditions opératoires sur la performance transitoire de la SOEC. (Udagawa, et al., 2008) ont réalisé un modèle dynamique d'un stack de SOEC opérant à  $800^\circ\text{C}$ . Bien que les équations sont présentées en transitoire, seule une analyse à l'état stationnaire a été réalisée. Ils ont étudié l'influence du courant opératoire et de la température sur les pertes irréversibles, montrant que l'augmentation de la température et la diminution de la densité de courant pourraient réduire les pertes. Ils ont également montré que la contribution majeure des pertes est due aux surtensions d'activation. Ils ont présenté aussi une stratégie de contrôle afin de palier à ces problèmes. Un débit d'air a été introduit du côté de l'anode de la cellule pour baisser et uniformiser la distribution de température le long de la cellule. Il a été prévu que la stratégie de contrôle serait capable de rétablir la température à moins de  $800^\circ\text{C}$  pour le fonctionnement exo et endotherme.

"Dans un autre article, (Udagawa, et al., 2008) ont montré des résultats supplémentaires sur l'introduction d'un flux d'air du côté de l'anode. La diminution de la concentration d'oxygène dans l'électrode à air abaisse le potentiel de Nernst nécessaire pour démarrer le fonctionnement de la cellule. Les auteurs ont montré aussi que cette stratégie de contrôle a une faible efficacité si la cellule opère à la tension thermoneutre" (Stempien et al., 2013).

"Dans l'article (Cai, et al., 2010), les auteurs ont simulé le comportement du stack à différentes températures, et compositions du gaz. Ils ont identifié que la température et la densité de courant sont les facteurs les plus influents sur la performance du stack. Dans cette étude, ils ont proposé d'exploiter le stack à une température de  $1073\text{ K}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) et une densité de courant de  $10000\text{ A/m}^2$ . Dans ces conditions, la réponse dynamique de la température était stable lorsque l'on fait varier le courant. Quant à la composition de gaz, il a été constaté que la fraction molaire de la vapeur a une influence négligeable sur la tension du stack, et une influence très forte sur la température" (Stempien et al., 2013).

"Un autre modèle transitoire a été développé par (Jin et Xue, 2010) afin d'étudier la réponse dynamique de la cellule dans des conditions d'alternance du fonctionnement (SOEC/SOFC). Les auteurs ont porté leurs efforts sur la modélisation d'une cellule en mode renversible SOEC/SOFC. Le modèle utilise l'équation de Butler-Volmer pour établir la surtension d'activation, la loi de Stefan-Maxwell pour la surtension de concentration et la loi d'Ohm pour la perte ohmique. L'hydraulique du gaz a été modélisée par les équations de Navier-Stokes dans les canaux de gaz et par l'équation de Brinkman dans des électrodes poreuses. Les auteurs ont démontré que la distribution du potentiel électrique de la phase ionique dans les électrodes et du rapport  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  a changé lorsque le mode a été varié. Ce modèle a été résolu par COMSOL Multiphysics 3.5" (Stempien et al., 2013).



(Petipas, et al., 2013) ont réalisé un modèle OD pour une approche système. Ils se sont basés sur des équations phénoménologiques et des données expérimentales (ASR). Le modèle est composé de deux sous-modèles couplés décrivant le module d'électrolyse et le système. Afin de comparer l'efficacité du système calculée avec les procédés classiques à base d'électrolyseurs à basse température sous pression, aucune source de chaleur externe n'est fournie et l'hydrogène produit est comprimé de la pression atmosphérique à 3 MPa. Les besoins en chaleur correspondant sont traités dans le bilan de système (bop) par une récupération efficace de la chaleur des gaz de sortie et de la chaleur de compression, ainsi que par un chauffage électrique. Le modèle permet de calculer le nombre de cellule dans un stack pour une puissance donnée. L'isolation thermique est réalisée dans un matériel microporeux d'isolation à haute température : Microtherme 240 kg/m<sup>3</sup> (Microtek International Ltd), dont la conductivité thermique ( $\lambda$ ) est dépendante de la température. Les résultats montrent que l'efficacité du système atteint 91 % (base PCS) qui est plus élevée que celle des électrolyseurs à basse température et à haute pression. Toutefois, étant donné les contraintes thermique des matériaux céramiques, le gradient de température maximal toléré pour les cellules est  $\pm 100$  K, ce qui limite la température moyenne de fonctionnement à  $1073 \pm 50$  K. Comme la température varie en fonction de la charge d'alimentation du système, cette dernière est limitée à un intervalle de [60-100]%. Il a été conclu que les stratégies de contrôle, telles que le chauffage électrique, le balayage à air et le fonctionnement modulaire, devraient être mises en œuvre pour élargir la gamme de charge et de rendre le système d'électrolyse à haute température approprié pour un fonctionnement variable.

(Kazempoor et Braun, 2014) abordent d'abord la modélisation d'une unité de cellule, puis celle d'un stack d'un co-électrolyseur à haute température réversible (RSOC) (Kazempoor et Braun, 2014). Ce modèle 1D pour une cellule plane permet une simulation stationnaire et dynamique. Il prend en compte les phénomènes thermo-hydrauliques au niveau d'une cellule et d'un stack et ne considère que la réaction d'électrolyse de l'eau, la réduction de CO<sub>2</sub> a été négligée, car le CO est supposé être produit surtout par la réaction de RWGS (Kazempoor, et al., 2009). Bien que les équations présentées sont établies en dynamique, aucune étude, ni résultats en régime transitoire ne sont fournis. Ce travail propose une amélioration des modèles existants pour permettre l'exploration de l'effet de la géométrie cellulaire, des conditions opératoires, et la composition du gaz à l'entrée. Le modèle a été également utilisé pour étudier l'effet de plusieurs paramètres (résistance de contact, le courant échangé...) sur la performance.

Malgré toutes les recherches en cours, peu de modèles réalisés ont donc été validés avec les résultats expérimentaux en régime stationnaire. "Dans la plupart des cas, la validation a été limitée à la comparaison à une courbe V- I ou était même absente. En outre, la plupart des auteurs ont pris l'approche d'adapter les techniques de modélisation de SOFC en changeant la direction de polarisation et en ajustant le modèle avec des données expérimentales" (Stempien et al., 2013). Enfin, les travaux de recherches sont limités en termes d'études de modélisation, des conditions ou du comportement dynamique de la cellule.

## **2.2. Description du modèle dynamique RSOC**

Le modèle dynamique du RSOC a été développé sous Matlab en 1D pour une unité de cellule plane (voir Figure 76). Il prend en compte la réaction d'électrolyse de H<sub>2</sub>O et les phénomènes thermo-hydrauliques au niveau d'une unité de cellule. Ensuite, une extrapolation du modèle d'une unité de cellule a été réalisée en supposant une répétition identique de chaque cellule avec la même distribution de température, de densité de courant et de tension. Le RSOC est électriquement en série. Une résistance de contact est ajoutée afin de prendre en compte une dépréciation des performances électrochimiques lors de l'empilement des cellules. La modélisation du SOEC est inspirée de celle du SOFC.

## 2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)

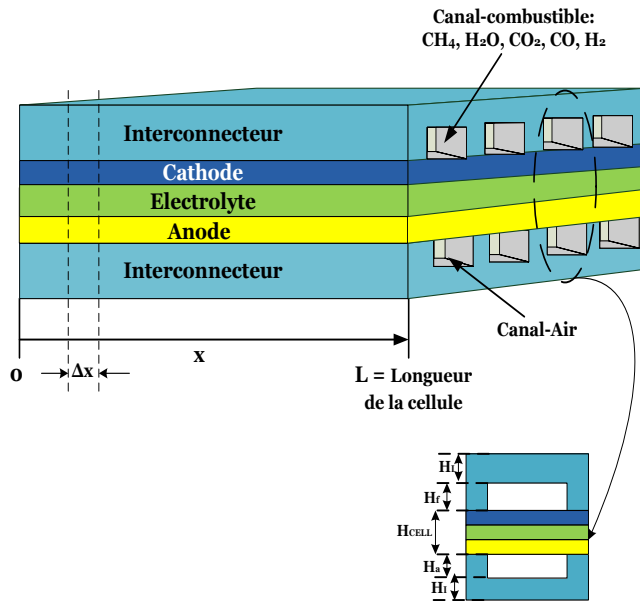


Figure 76 : Schéma descriptif de l'unité de cellule modélisée

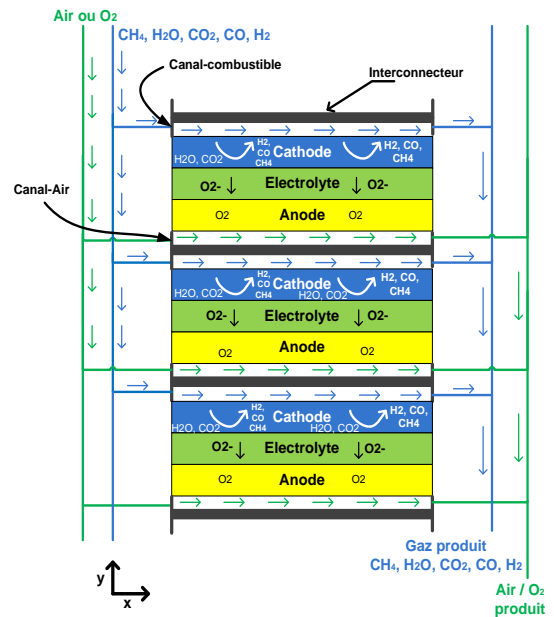


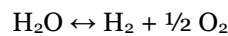
Figure 77 : Schéma descriptif d'un Stack

Le modèle permet d'étudier l'effet de la géométrie cellulaire, des conditions opératoires, et de la composition du gaz à l'entrée. Il peut facilement prédire la performance SOEC/SOFC pour une variété de conditions de fonctionnement et de densités de courant. Le mode de fonctionnement (SOEC ou SOFC) est défini en changeant le signe de la densité de courant ( $J$ ). Quand ce dernier est négatif, le modèle est en mode SOEC et quand il est positif, le modèle est en mode SOFC. On considère que les cellules sont en série. Le débit du combustible et de l'air de balayage est divisé en fonction du nombre de cellules dans le Stack. La Figure 77 décrit la configuration considérée dans le modèle.

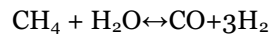
Le modèle mathématique du RSOC est développé en résolvant les équations aux dérivées partielles issues des bilans de matière et d'énergie au niveau des canaux de combustible et de l'air de balayage, ainsi que l'interconnecteur. Le système d'équations est résolu en discrétisant en espace et en temps et en utilisant la méthode des différences finies. Les hypothèses prises en compte pour une approche système sont :

- Le modèle est monodimensionnel le long de la direction du flux de matière «  $x$  » (longueur de la cellule);
- Chaque unité de cellule discrétisée agit comme un réacteur continu à écoulement piston (PFR) (concentration et température sont homogènes dans les sections orthogonales à chaque position axiales le long de l'écoulement). Il faut noter que la diffusion de la matière dans le sens de la longueur de la cellule (dispersion axiale) est négligée car la vitesse de diffusion est de l'ordre de 1 cm/s alors que la vitesse de la convection massique est comprise entre 10 et 100 cm/s (Kazempour et Braun, 2014) ;
- Les flux de gaz de balayage et des combustibles sont distribués uniformément dans chacun des canaux de la cellule;
- La réaction d'électrolyse du  $\text{CO}_2$  est négligée. (Elle est supposée très lente comparée à celle de la vapeur d'eau. Le  $\text{CO}$  est principalement produit par la réaction de RWGS quand la vapeur est présente dans le système (Kazempour, et al., 2009));

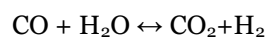
- Les températures de la cellule et de l'interconnecteur sont calculées dans la longueur de la cellule. La température est supposée uniforme dans la section orthogonale à l'écoulement (hypothèse de réacteur piston) tout au long de stack (dans la direction « y »);
- L'hypothèse de flux nul (condition adiabatique) est prise sur les extrémités de la cellule;
- En raison de la haute conductivité électrique des électrodes et des collecteurs de courant, ils sont supposés agir comme des surfaces iso-potentielles (Kazempoor et Braun, 2014) ;
- Le rayonnement thermique dans les canaux des gaz à différentes positions axiales le long de la cellule est négligé. La justification de cette hypothèse réside dans le faible facteur de configuration de rayonnement ou « facteur de vue » dans la direction du flux (x) à cause de la géométrie des canaux qui sont étroits (hauteur des canaux est 1,02 mm). En effet, d'après les calculs de Braun (Braun, 2002), ce facteur est de l'ordre de 1% pour une distance de 1 cm en amont ou en aval d'un élément discrétisé. L'absorption du rayonnement thermique par les gaz dans des canaux étroits est supposée négligeable. L'émissivité des composants dits partiellement transparents CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et qui sont présents en concentrations considérables dans des conditions de pression < 4 bar et de température > 700°C est de l'ordre de 0,01 (Eyglunet, 1997). Les autres gaz (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) sont des milieux parfaitement transparents (le rayonnement ne subit aucune atténuation lors de la traversée du milieu);
- Les réactions considérées au niveau de l'électrode à combustible dans le RSOC sont :  
Réduction de la vapeur d'eau (SOEC) /Oxydation (SOFC) :



Vaporeformage (SOFC)/Méthanation (SOEC):



Reverse Water Gas Shift (SOEC)/ Water Gas Shift (SOFC):



### 2.2.1. Modèle cinétique

Pour chaque espèce, un bilan de matière est établi dans les canaux de combustible et d'air de balayage. Dans le canal de combustible, les composants pris en compte sont : CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>. Pour le canal air, les espèces O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont considérés. Dans les équations, la variable utilisée est la concentration. Les équations aux dérivées partielles résultantes (Eq(91) - Eq(97)) sont composées d'un terme de transport de matière et d'un terme de réaction chimique et électrochimique. La cinétique de chaque réaction mise en jeu a été considérée. Elle prend en compte la réversibilité des réactions chimiques, la méthanation et le WGS en fonction du mode de fonctionnement du RSOC. Les constantes de vitesse sont calculées en fonction de la température de la cellule (T<sub>CELL</sub>). La Figure 78 décrit les limites des domaines, les hypothèses et les conditions aux limites du modèle cinétique de l'unité de cellule.

## 2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)

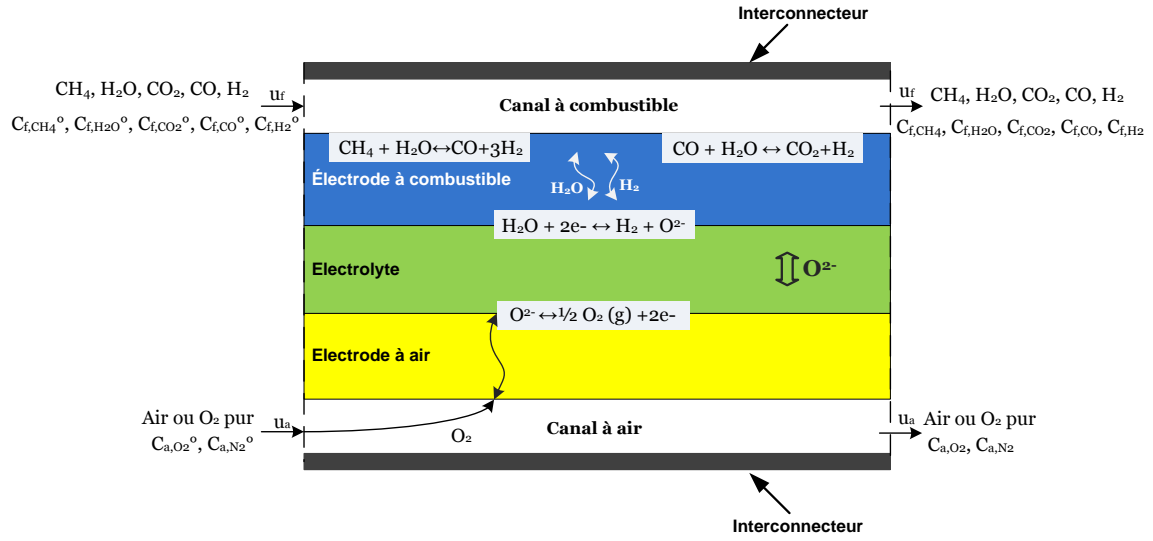


Figure 78 : Limites des domaines, hypothèses et conditions aux limites pour le modèle cinétique d'une unité de cellule du RSOC

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O},f}}{\partial t} = -u_f \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O},f}}{\partial x} + \frac{1}{H_f} (-R_{\text{SR}} - R_{\text{WGS}} + R_V) \quad (\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}) \quad (91)$$

$$\frac{\partial C_{\text{CO}_2,f}}{\partial t} = -u_f \frac{\partial C_{\text{CO}_2,f}}{\partial x} + \frac{1}{H_f} (R_{\text{WGS}}) \quad (\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}) \quad (92)$$

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2,f}}{\partial t} = -u_f \frac{\partial C_{\text{H}_2,f}}{\partial x} + \frac{1}{H_f} (3R_{\text{SR}} + R_{\text{WGS}} - R_V) \quad (\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}) \quad (93)$$

$$\frac{\partial C_{\text{CO},f}}{\partial t} = -u_f \frac{\partial C_{\text{CO},f}}{\partial x} + \frac{1}{H_f} (R_{\text{SR}} - R_{\text{WGS}}) \quad (\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}) \quad (94)$$

$$\frac{\partial C_{\text{O}_2,a}}{\partial t} = -u_a \frac{\partial C_{\text{O}_2,a}}{\partial x} + \frac{1}{H_a} (-0,5 R_V) \quad (\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}) \quad (95)$$

$$\frac{\partial C_{\text{CH}_4,f}}{\partial t} = -u_f \frac{\partial C_{\text{CH}_4,f}}{\partial x} + \frac{1}{H_f} (-R_{\text{SR}}) \quad (\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}) \quad (96)$$

$$\frac{\partial C_{\text{N}_2,a}}{\partial t} = -u_a \frac{\partial C_{\text{N}_2,a}}{\partial x} \quad (\text{mol}/\text{m}^3.\text{s}) \quad (97)$$

Réaction électrochimique	$R_v = \frac{J}{2F}$
Réaction de Vaporeformage (SOFC)/Méthanation (SOEC) (Wang, et al., 2009)	$R_{SR} = K_{SR} \tau_c \left[ P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{eq, SR}} \right] \quad K_{eq, SR} = \frac{K_{SR}}{K_{Methanation}}$ $K_{SR} = 2395 \exp\left(\frac{-231266}{RT_{CELL}}\right)$ $K_{eq, SR} = 1,0267 \times 10^{10} \exp(-0,2517 Z^4 + 0,3665 Z^3 + 0,5810 Z^2 - 27,134 Z + 3,277)$ $Z = \frac{1000}{T_{CELL}} - 1$
Réaction de RWGS (SOEC)/ WGS (SOFC) (Ni, 2012)	$R_{WGS} = K_{WGS} \tau_c \left[ P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq, WGS}} \right]$ $K_{eq, WGS} = \frac{K_{WGS}}{K_{RWGS}}$ <p>Avec:</p> $K_{WGS} = 0,0171 \exp\left(\frac{-103191}{RT_{CELL}}\right)$ $K_{eq, SR} = \exp\left(\frac{4400}{T_{CELL}} - 4,063\right)$

$\tau_c$  est l'épaisseur de l'électrode du combustible ;

$H_f$  et  $H_a$  sont les hauteurs des canaux de combustible et de l'air respectivement ;

$P_{H_2O}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{CO}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{CH_4}$  sont les pressions partielles de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  et  $CH_4$  respectivement ;

$K_{SR}$ ,  $K_{WGS}$  sont les constantes de vitesse des réactions de vaporeformage et de WGS respectivement ;

$K_{eq, SR}$  et  $K_{eq, WGS}$  sont les constantes d'équilibre des réactions de vaporeformage et de WGS respectivement.

### 2.2.2. Modèle thermique

Les bilans énergétiques sont établis successivement sur le gaz sur les canaux de combustible et air, sur la cellule et sur l'interconnecteur. Les équations aux dérivées partielles ont été développées en prenant en compte l'enthalpie des réactions chimiques et l'évolution du flux de chaleur tout au long de la cellule. Au niveau du canal de combustible, les termes d'énergie sont associés à l'advection thermique, la convection et l'enthalpie des réactions. La chaleur générée par les réactions chimiques est supposée être libérée au niveau de la surface de la cellule.  $T_f$  et  $T_a$  sont les températures de combustible et de l'air respectivement. La Figure 79 décrit les flux thermiques dans l'unité de cellule modélisée.

## 2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)

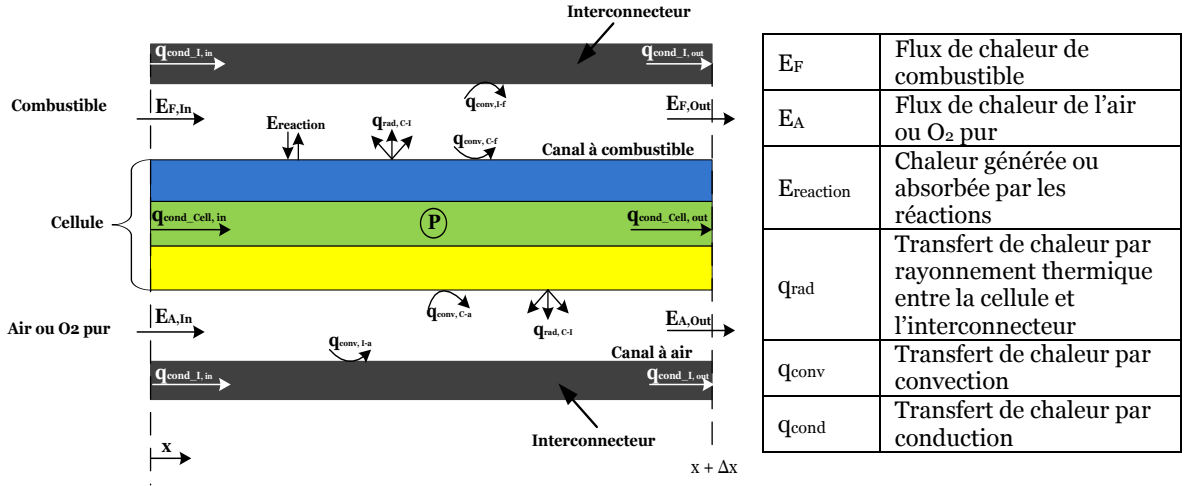


Figure 79 : Schéma descriptif des flux thermiques dans l'unité de cellule modélisée

$$\rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} = -u_f \rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial x} + k_{f,CELL} (T_{CELL} - T_f) \frac{1}{H_f} + k_{f,I} (T_I - T_f) \frac{1}{H_f} + \sum [(-\Delta H)_{R-SR} R_{SR} + (-\Delta H)_{R-WGS} R_{WGS}] \frac{1}{H_f} \quad (98)$$

Le bilan énergétique au niveau du canal d'air est obtenu de la même manière que pour le canal de combustible. L'équation traduisant ce bilan contient les termes d'advection thermique et la convection entre le canal d'air et les parties solides (cellule et interconnecteur).

$$\rho_a C_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial t} = -u_a \rho_a C_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial x} + k_{a,CELL} (T_{CELL} - T_a) \frac{1}{H_a} + k_{a,I} (T_I - T_a) \frac{1}{H_a} \quad (99)$$

En plus de la distribution de la température dans la direction de l'écoulement des gaz qui a été mentionnée auparavant, "la capacité thermique des gaz dans les milieux poreux de l'anode et de la cathode est supposée être négligeable par rapport à la capacité calorifique de la matière solide ( $C_{p,CELL}$ ). En outre, la conductivité thermique de la cellule ( $\lambda_{CELL}$ ) est supposée être uniforme pour toutes les couches et la conductivité thermique des espèces en phase gazeuse ne modifie pas la conductivité thermique globale" (Albrecht, 2013). Ces hypothèses ont été mises en place pour simplifier la résolution numérique de l'équation thermique pour la cellule. L'équation (100) prend en compte les termes de conduction thermique, convection entre les gaz (combustible et air) et la cellule, la chaleur générée par la réaction électrochimique et la puissance électrique appliquée ainsi que le rayonnement entre la cellule et l'interconnecteur.

$$\rho_{CELL} C_{p,CELL} \frac{\partial T_{CELL}}{\partial t} = \lambda_{CELL} \frac{\partial^2 T_{CELL}}{\partial x^2} - k_{f,CELL} (T_{CELL} - T_f) \frac{1}{H_{CELL}} - k_{a,CELL} (T_{CELL} - T_a) \frac{1}{H_{CELL}} + [(-\Delta H)_{R-Red} (-R_V) - J V_{op} \times 10^{-3}] \frac{1}{H_{CELL}} + \left[ \frac{\sigma (T_I^4 - T_{CELL}^4)}{\frac{1}{\epsilon_I} + \frac{1}{\epsilon_{CELL}} - 1} \right] \frac{1}{H_{CELL}} \quad (100)$$

L'équation thermique de l'interconnecteur est obtenue de manière similaire à celle de la cellule en ne considérant que les termes de conduction thermique, de convection entre les gaz et l'interconnecteur et le rayonnement entre la cellule et l'interconnecteur.

$$\rho_I C_{p,I} \frac{\partial T_I}{\partial t} = \lambda_I \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} - k_{f,I} (T_I - T_f) \frac{1}{H_I} - k_{a,I} (T_I - T_a) \frac{1}{H_I} - \left[ \frac{\sigma(T_I^4 - T_{CELL}^4)}{\epsilon_I + \epsilon_{CELL} - 1} \right] \frac{1}{H_I} \quad (101)$$

Les coefficients de transfert par convection ( $k_{f,cell}$ ,  $k_{f,I}$ ,  $k_{a,cell}$ ,  $k_{a,I}$ ) sont déterminés à partir du nombre adimensionnel Nusselt (Nu), du diamètre hydraulique ( $d_h$ ) et de la conductivité thermique du fluide ( $\lambda_f$ ). Les canaux de l'unité de cellule sont supposés de forme rectangulaire, le diamètre hydraulique est défini dans l'équation (104) avec a et b qui sont respectivement la hauteur et la largeur du canal.

$$k_{f,cell} = k_{f,I} = \frac{Nu \lambda_f}{d_{h,f}} \quad (102)$$

$$k_{a,cell} = k_{a,I} = \frac{Nu \lambda_a}{d_{h,a}} \quad (103)$$

$$d_h = \frac{2ab}{a+b} \quad (104)$$

Le nombre Nu est calculé en utilisant des corrélations qui dépendent de la géométrie des canaux et du régime de l'écoulement déterminé par le nombre de Reynolds (Re) (Eq. (105)). Les corrélations de Nu en régime laminaire et turbulent sont présentées dans l'annexe G. Pour le régime turbulent, le Nu est calculé par la corrélation de Dittus-Boelter en fonction des nombres adimensionnels Re et Prandtl (Pr) (Eq. (106)).

$$Re = \frac{u_{gaz} D_h}{\nu} \quad (105)$$

$$Pr = \frac{\nu}{D_{th}} \quad (106)$$

$D_{th}$  est la diffusivité thermique et  $\nu$  est la viscosité cinématique du mélange gazeux qui est déterminée en utilisant l'équation (107) en fonction de la viscosité dynamique du mélange gazeux ( $\mu_{gaz}$ ). Cette dernière est calculée avec la formule de Wilke (Eq. (108)) en tenant en compte de la viscosité de chaque élément  $i$  ( $\mu_i$ ) (Eq. (110)) (Bird, et al., 1960).

$$\nu = \frac{\mu_{gaz}}{\rho_{gaz}} \quad (m^2/s) \quad (107)$$

$$\mu_{gaz} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (kg/m.s) \quad (108)$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (109)$$

$$\mu_i = 2,6693 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (kg/m.s) \quad (110)$$

Avec

$$\Omega_{\mu} = 1,16145 \tau^{-0,14874} + 0,52487 \exp(-0,77320 \tau) + 2,16178 \exp(-2,43787 \tau) \quad (111)$$

$$\tau = \frac{Tk}{\varepsilon} \quad (112)$$

$\varepsilon/k$  et  $\sigma$  sont les paramètres de Leonnard-Jones (voir Tableau E-1 de l'annexe E). La conductivité thermique  $\lambda$  des gaz combustibles et de l'air à basses pressions est calculée en utilisant une équation similaire à celle de la viscosité (Eq. (113)). La conductivité thermique de chaque élément  $i$  ( $\lambda_i$ ) est calculée en utilisant la méthode d'Euken (Eq. (114)) (Bird, et al., 1960) en fonction de la chaleur spécifique ( $C_{pi}$ ), la viscosité dynamique ( $\mu_i$ ) et la masse molaire ( $M_i$ ) de chaque élément  $i$ .

$$\lambda_0 = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (\text{W/m.K}) \quad (113)$$

$$\lambda_i = \left( C_{pi} + \frac{5}{4} \frac{R}{M_i} \right) \mu_i \quad (\text{W/m.K}) \quad (114)$$

### 2.2.3. Modèle électrochimique

#### 2.2.3.1. La tension à l'équilibre thermodynamique ou tension dite de Nernst

La tension de Nernst est calculée en se basant sur l'électrolyse de la vapeur d'eau (la réaction électrochimique de  $\text{CO}_2$  est négligée car nous supposons que le  $\text{CO}_2$  est consommée principalement par la réaction de RWGS).

$$V_{\text{Nernst},(I=0)} = \frac{-\Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}^{\circ}(T)}{neF} - \frac{RT}{neF} \ln \left[ \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \left( \frac{P}{P_{\text{std}}} \right)^{-1/2} \right] \quad (115)$$

En remplaçant le  $\Delta G$  par son expression on obtient l'équation (116).

$$V_{\text{nesnt}} = 1,253 - 2,4516 \times 10^{-4} T_{\text{CELL}} + \frac{RT_{\text{CELL}}}{2F} \ln \left[ \left( \frac{X_{\text{H}_2} X_{\text{O}_2}^{0,5}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right] + \frac{RT_{\text{CELL}}}{4F} \ln \left[ \left( \frac{P_t}{P_{\text{std}}} \right) \right] \quad (116)$$

En mode SOEC, la tension est supérieure à celle de Nernst et inversement en mode SOFC. Ceci est du aux surtensions d'activation, ohmique et de concentration (Eq. (117)). Pour la mise en échelle de l'unité de cellule en stack, l'ASR de contact a été introduit.

$$V_{\text{op}} = V_{\text{nernst}} - (\eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc,an}} + \eta_{\text{conc,ca}} + \text{ASR}_{\text{contact}} \times j) \quad (117)$$

#### 2.2.3.2. La surtension d'activation

L'équation de Butler-Volmer est utilisée pour calculer la surtension d'activation. Elle est associée aux réactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte. Dans ce modèle on a repris les hypothèses, la formulation induite finale de (Kazempoor et Braun, 2014) et ses expressions de densités de courant à l'équilibre.



$$\eta_{act} = \frac{RT_{CELL}}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{J}{2J_{O,an}}\right) + \frac{RT_{CELL}}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{J}{2J_{O,ca}}\right) \quad (118)$$

$$J_{O,an} = \frac{RT}{4F} 2,35 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-137000}{RT}\right) \quad (119)$$

$$J_{O,ca} = \frac{RT}{2F} 6,54 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-140000}{RT}\right) \quad (120)$$

$J_{O,ca}$  et  $J_{O,a}$  sont les densités de courant d'échange de l'électrode combustible et air respectivement (Kazempoor et Braun, 2014). Elles dépendent du matériau de l'électrode, de la structure et de la température de réaction.

### 2.2.3.3. La surtension de concentration

La surtension de concentration est influencée par la variation des concentrations du combustible et de l'oxygène au point triple (à l'interface électrode-électrolyte) en raison des phénomènes de transport de masse. De même on a repris la formulation des surtensions de concentrations de (Kazempoor et Braun, 2014).

$$\eta_{conc,An} = \frac{RT_{CELL}}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2,TBP}}\right) \quad (121)$$

$$\eta_{conc,Ca} = \frac{RT_{CELL}}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2O,TBP} P_{H_2}}{P_{H_2,TBP} P_{H_2O}}\right) \quad (122)$$

La loi de Fick a été utilisée pour le calcul des pressions partielles en ce point.

$$P_{O_2,TBP} = P - (P - P_{O_2,an}) \exp\left(\frac{\tau_{an} RT_{CELL} J}{4FP D_{eff,O_2}}\right) \quad (123)$$

$$P_{H_2,TBP} = P_{H_2} - \frac{\tau_c RT_{CELL} J}{2FD_{ca,eff}} \quad (124)$$

$$P_{H_2O,TBP} = P_{H_2O} + \frac{\tau_c RT_{CELL} J}{2FD_{ca,eff}} \quad (125)$$

En considérant le mélange  $H_2$ ,  $H_2O$  dans l'électrode de combustible, le coefficient de diffusion effective est exprimé selon l'équation (126) :

$$D_{eff,ca} = \frac{P_{H_2}}{P_t} D_{H_2O,eff} + \frac{P_{H_2O}}{P_t} D_{H_2,eff} \quad (126)$$

Avec

$$\frac{1}{D_{eff,H_2O}} = \frac{\xi}{\varepsilon_p} \left( \frac{1}{D_{H_2O,H_2}} + \frac{1}{D_{H_2O,k}} \right) \quad (127)$$

## 2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)

$$\frac{1}{D_{\text{eff,H}_2}} = \frac{\xi}{\varepsilon_p} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}_H_2}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2,k}} \right) \quad (128)$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}_H_2} = 0,0018583 \sqrt{T_{\text{CELL}}^3 \left( \frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{M_{\text{H}_2}} \right) \frac{1}{P_{\text{O}_2^2_{\text{H}_2\text{O}_H_2}} \Omega_{\text{D,H}_2\text{O}_H_2}} \quad (129)$$

$$D_{\text{H}_2\text{O},k} = \frac{2\text{rd}_p}{3} \sqrt{\frac{8RT_{\text{CELL}}}{\pi M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (130)$$

$$D_{\text{H}_2,k} = \frac{2\text{rd}_p}{3} \sqrt{\frac{8RT_{\text{CELL}}}{\pi M_{\text{H}_2}}} \quad (131)$$

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_H_2} = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma_{\text{H}_2}}{2} \quad (132)$$

$$\Omega_{\text{D,H}_2\text{O}_H_2} = \frac{1,06036}{\tau^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \tau)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \tau)} + \frac{1,76474}{3,89411 \tau} \quad (133)$$

$$\tau = \frac{T_{\text{CELL}} k}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_H_2}} \quad (134)$$

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_H_2} = \sqrt{\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \varepsilon_{\text{H}_2}} \quad (135)$$

Les coefficients de diffusion binaire  $D_{\text{H}_2\text{O}_H_2}$  et  $D_{\text{O}_2_{N_2}}$  sont calculés selon l'équation de Chapman-Ebskog en fonction des paramètres de Leonnard-Jones ( $\varepsilon$  et  $\sigma$ ). Le coefficient de diffusion de l'électrode de l'air pour le mélange binaire  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  est exprimé par l'équation (136) :

$$\frac{1}{D_{\text{eff,O}_2}} = \frac{\xi}{\varepsilon_p} \left( \frac{1}{D_{\text{O}_2_{N_2}}} + \frac{1}{D_{\text{O}_2,k}} \right) \quad (136)$$

Avec

$$D_{\text{O}_2,k} = \frac{2\text{rd}_p}{3} \sqrt{\frac{8RT_{\text{CELL}}}{\pi M_{\text{O}_2}}} \quad (137)$$

$$D_{\text{O}_2_{N_2}} = 0,0018583 \sqrt{T_{\text{CELL}}^3 \left( \frac{1}{M_{\text{O}_2}} + \frac{1}{M_{\text{N}_2}} \right) \frac{1}{P_{\text{O}_2^2_{N_2}} \Omega_{\text{D,O}_2_{N_2}}}} \quad (138)$$

$$\sigma_{\text{O}_2_{N_2}} = \frac{\sigma_{\text{O}_2} + \sigma_{\text{N}_2}}{2} \quad (139)$$

$$\Omega_{\text{D,O}_2_{N_2}} = \frac{1,06036}{\tau^{0,1561}} + \frac{0,193}{\exp(0,47635 \tau)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \tau)} + \frac{1,76474}{3,89411 \tau} \quad (140)$$

$$\tau = \frac{kT_{\text{CELL}}}{\varepsilon_{\text{O}_2_{N_2}}} \quad (141)$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2_{N_2}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{O}_2} \varepsilon_{\text{N}_2}} \quad (142)$$

### 2.2.3.4. La surtension ohmique

Les pertes ohmiques sont dues essentiellement à la résistance au transfert d'ions à travers l'électrolyte et des électrons dans les électrodes. Ainsi la surtension ohmique peut être décrite par la loi d'ohm (Eq. (143)).

$$\eta_{\text{ohm}} = J R_{\text{ohm}} \quad (143)$$

$$R_{\text{ohm}} = \frac{\tau_a}{\sigma_a} + \frac{\tau_{\text{el}}}{\sigma_{\text{el}}} + \frac{\tau_c}{\sigma_c} \quad (144)$$

### 2.3. Organigramme du modèle dynamique du RSOC

Afin de décrire la méthode de résolution des équations aux dérivées partielles du modèle dynamique du RSOC, un organigramme de calcul a été établi en précisant les méthodes et les schémas utilisés pour chaque type d'équation. Les notations suivantes sont utilisées dans l'organigramme :

q: représente les concentrations  $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $C_{\text{H}_2}$ ,  $C_{\text{CO}}$ ,  $C_{\text{CO}_2}$ ,  $C_{\text{CH}_4}$ ,  $C_{\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{N}_2}$  dans les équations (91)-(97), et les températures  $T_f$ ,  $T_a$ ,  $T_{\text{CELL}}$ ,  $T_i$ ; dans les équations (98)-(101)

R: le terme de réaction dans les équations ;

i : indice de l'espace ;

n : indice de temps ;

$\Delta x$  : pas d'espace = 0,00133 ;

$\Delta t$  : pas de temps.

Les conditions aux limites du modèle sont ci-après:

$$C_i(\text{à } x = 0) = C_i^0 \quad (i: \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$$

$$T_f(\text{à } x = 0) = T_f^0$$

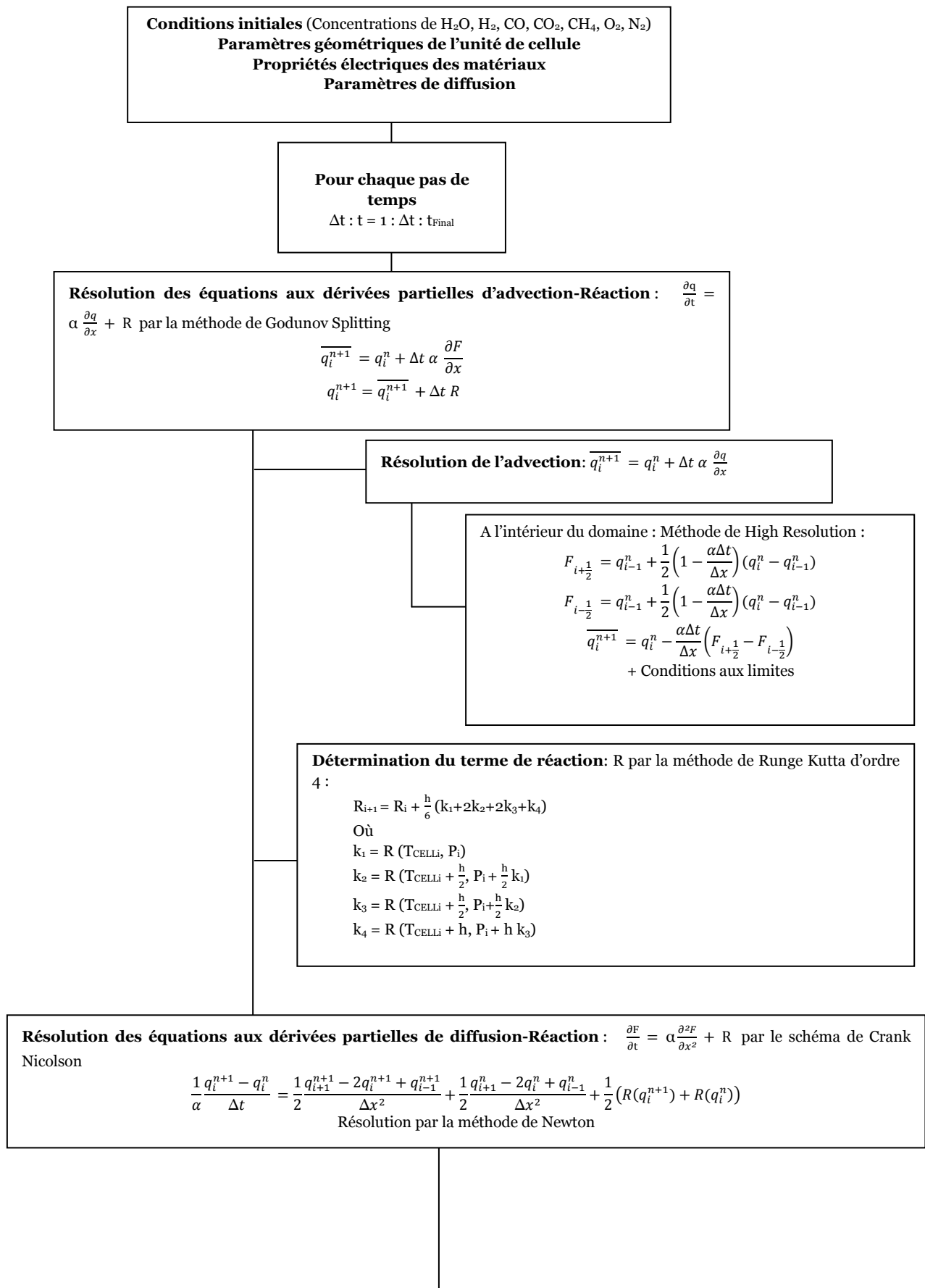
$$T_a(\text{à } x = 0) = T_a^0$$

$$\frac{\partial T_{\text{CELL}}}{\partial x}(\text{à } x = 0) = 0 \quad \frac{\partial T_{\text{CELL}}}{\partial x}(\text{à } x = L) = 0$$

$$\frac{\partial T_i}{\partial x}(\text{à } x = 0) = 0 \quad \frac{\partial T_i}{\partial x}(\text{à } x = L) = 0$$

Les paramètres géométriques et électriques utilisés dans le modèle sont présentés dans le Tableau E-2 de l'annexe E.

## 2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)



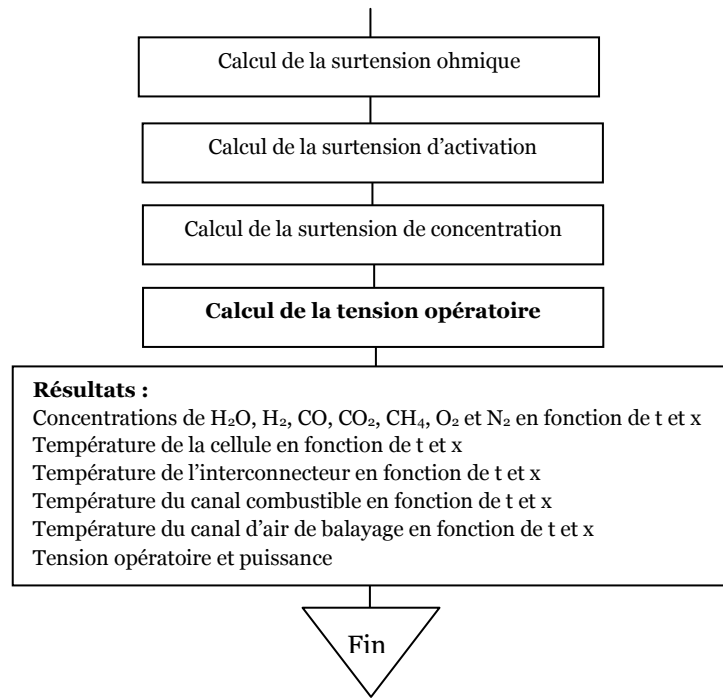


Figure 80: L'organigramme du code de calcul

#### 2.4. Validation du modèle dynamique du RSOC

Faute de données expérimentales en régime transitoires de la co-électrolyse à haute température dans la littérature ouverte, le modèle réalisé a été d'abord validé en comparant nos résultats de la simulation en régime stationnaire avec les expériences réalisées par Graves (Graves, 2010) et (Zhan, et al., 2009). Les conditions opératoires et les paramètres géométriques et électriques utilisés dans le modèle sont présentés dans le Tableau 26 et le Tableau E-2 de l'annexe E respectivement. Ensuite, afin de vérifier la réponse en régime transitoire, une comparaison entre notre modèle dynamique et ceux issus de la littérature pour le fonctionnement en mode pile à combustible (SOFC) (Albrecht, 2013), (Qi, et al., 2006) et en mode co-électrolyse (SOEC) (Luo, et al., 2015) a été réalisée. Ces modèles n'ont pas été expérimentalement validés en régime transitoire, uniquement les résultats en régime stationnaire ont été comparés avec les expériences. La comparaison entre les résultats de la simulation et ceux expérimentaux est donnée dans la Figure 81 et Figure 82.

Expériences	Graves			Zhan et al.
Température (K)	1123,15			1073,15
Pression (bar)	1			1
Débit molaire total côté canal à combustible (mol/s)	2,84×10 <sup>-4</sup>			1,74×10 <sup>-4</sup>
Composition (%)	Composition 1	Composition 2	Composition 3	
H <sub>2</sub> O	45	50	25	50
CO <sub>2</sub>	45	50	25	25
H <sub>2</sub>	10	0	25	25
CO	0	0	25	0
Débit molaire total côté canal à oxygène (mol/s)	5,68 ×10 <sup>-4</sup>			5×10 <sup>-10</sup>
Composition (%)				
O <sub>2</sub>	100	100	100	100
N <sub>2</sub>	0	0	0	0

Tableau 26 : Conditions opératoires pour la validation du modèle du RSOC

## 2. Modélisation dynamique du RSOC (Reversible Solid Oxide Cell)

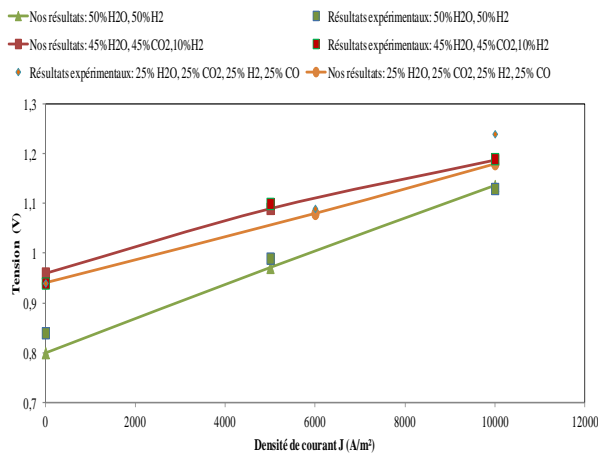


Figure 81 : Résultats de notre modèle comparés aux résultats expérimentaux de (Graves, 2010)

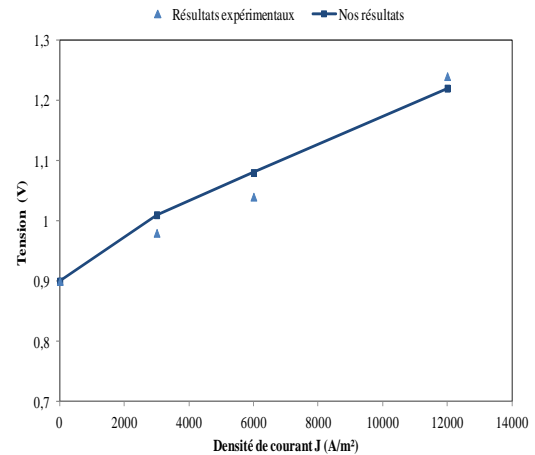


Figure 82 : Résultats de notre modèle comparés aux résultats expérimentaux de (Zhan, et al., 2009)

Nous pouvons constater qu'il y a une bonne concordance entre les résultats de notre modèle et ceux expérimentaux réalisées par Graves et Zhan et al. L'erreur relative maximale est de 4,8%. Le problème est que les incertitudes portent sur les paramètres d'échange thermique et de masse en transitoire hydraulique et que cela va agir directement sur la réponse en transitoire. Cela dit en l'absence de données, on prend les paramètres fournis en stationnaire.

Les résultats de la comparaison entre la réponse en régime transitoire de notre modèle et celle des modèles réalisés par les auteurs (Qi, et al., 2006), (Albrecht, 2013) et (Luo, et al., 2015) sont présentés dans la Figure 83 et Figure 86. Le Tableau A-1 dans l'annexe A rassemble les conditions opératoires et les configurations de cellule utilisées dans chaque modèle. Le rapport air précisé dans le Tableau A-1 est calculé en utilisant l'équation (145).  $x_{O_2}^{in}$  est la fraction molaire de l'oxygène dans l'air,  $N_a^{in}$  est le débit molaire total de l'air,  $j$  est la densité de courant,  $L$  est la longueur de la cellule et  $W$  est la largeur de la cellule.

$$\text{Rapport air} = \frac{x_{O_2}^{in} N_a^{in}}{jLW/4F} \quad (145)$$

La Figure 83 présente la variation de la tension en fonction du temps en imposant un changement de densité de courant de 2000 A/m<sup>2</sup> à 5000 A/m<sup>2</sup> pour les modèles de (Qi, et al., 2006), (Albrecht, 2013) et notre modèle.

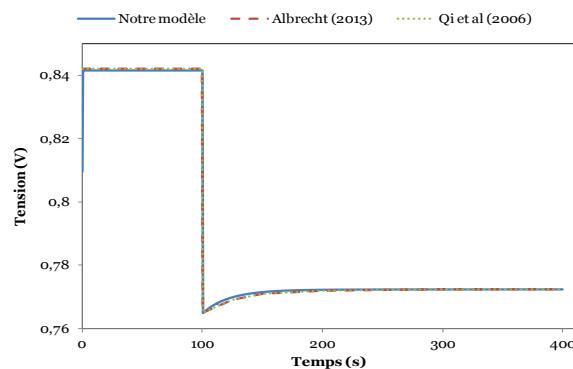


Figure 83 : Comparaison entre la tension calculée par notre modèle et celle calculée par (Qi, et al., 2006) et (Albrecht, 2013) pour une variation de densité de courant appliquée de 2000A/m<sup>2</sup> à 5000 A/m<sup>2</sup>

Pour les travaux de (Luo, et al., 2015) le modèle est en contre courant alors que le notre est en co-courant, la distribution de la température en fonction du temps ne sera pas comparable car la direction du flux a un effet considérable sur le temps pour atteindre le régime stationnaire et la valeur de la température pour une tension appliquée. Ceci est consolidé par les travaux de (Albrecht, 2013) et (Braun, 2002) qui ont comparé les deux configurations (co-courant et contre courant). La Figure 84 et Figure 85 montrent l'influence de la direction des flux dans les canaux à combustible et à air sur la distribution de la température. On remarque qu'en contre courant, le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire est plus important (600 s pour le contre-courant et 400 s pour le co-courant) et permet d'atteindre une température supérieure à celle obtenue en co-courant.

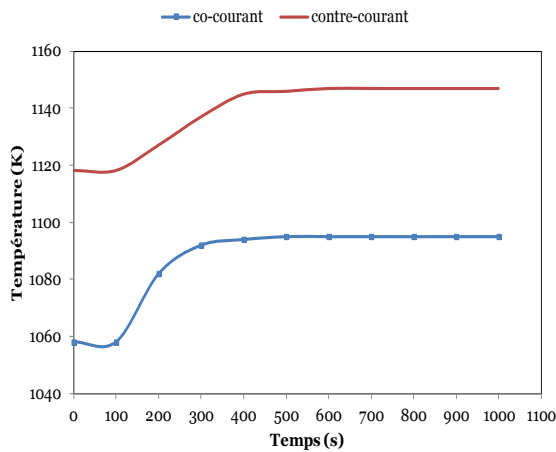


Figure 84 : Comparaison entre les deux configurations co-courant et contre courant réalisé par (Albrecht, 2013)

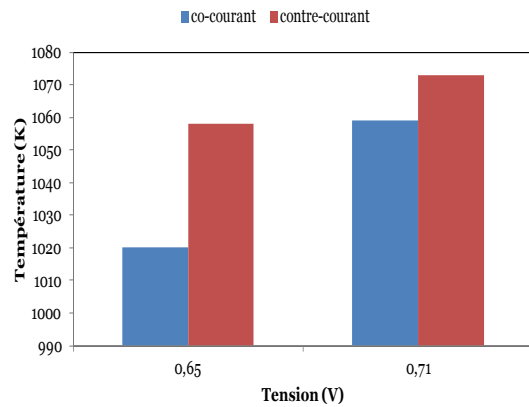


Figure 85 : Comparaison entre les deux configurations co-courant et contre courant réalisé par (Braun, 2002)

Par conséquent, le modèle de (Luo, et al., 2015) a été utilisé pour vérifier le modèle cinétique en comparant la composition du gaz à la sortie du canal à combustible calculée par notre modèle et celle calculée par (Luo, et al., 2015) (voir Figure 86).

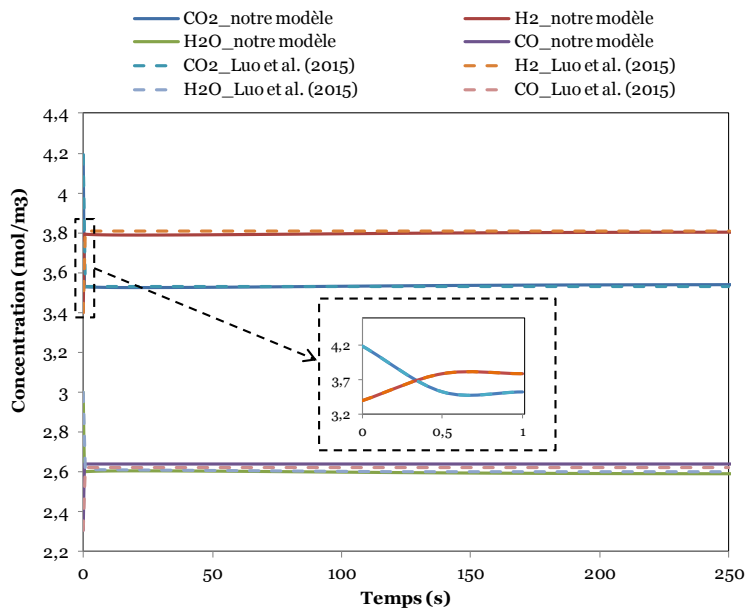


Figure 86 : Composition du gaz dans le canal à combustible en fonction du temps

Compte tenu de l'objectif du modèle du RSOC étant sa capacité à réaliser des simulations pour une approche système, la validation en se basant sur des comparaisons avec d'autres modèles dynamiques issues de la littérature et des résultats expérimentaux en régime stationnaire peut être considérée comme concluante et suffisante.

### **3. Modélisation dynamique de l'unité de méthanation**

#### **3.1. Description du modèle dynamique de méthaneur**

L'évolution de la température et la production d'un réacteur de méthanation à lit fixe peut être étudiée par un modèle stationnaire qui prend en compte la cinétique des réactions mises en jeu comme il a été reporté dans la partie II. Toutefois, le modèle stationnaire ne peut pas prédire la réponse du réacteur quand il subit des perturbations lors des opérations de démarrage, d'arrêt et de changement de charge. Un modèle dynamique du méthaneur permettra de déterminer la consommation énergétique et le temps nécessaires pour que le système atteigne un régime stationnaire.

(Jürgensen, et al., 2015) ont développé un modèle dynamique d'un réacteur de méthanation multitube et isotherme sous Aspen plus Dynamic. Ils ont étudié la faisabilité de la production de SNG à partir du biogaz et H<sub>2</sub>. Les résultats dynamiques étaient limités à un profil de fraction molaire d'H<sub>2</sub> en fonction de temps afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire.

(Li, et al., 2013) ont étudié les caractéristiques dynamiques d'un réacteur isotherme à basse température pour la production de SNG à partir de gaz de coke qui subit une variation de charge afin de prévoir les risques et les moyens de contrôle. La même équipe a développé un autre modèle dynamique DIMO (Double Input Multi Output) pour un réacteur adiabatique (Li, et al., 2015) afin d'étudier le comportement des réacteurs quand ils subissent plusieurs perturbations à la fois (Changement de la température et de la concentration de CO). Les équations dynamiques utilisées supposent que le lit fixe est un milieu homogène à une température et par conséquent l'inertie thermique du catalyseur est incluse dans l'équation de la température des gaz.

(Bader, et al., 2011) ont développé un modèle OD sous ChemCad (Logiciel scientifiques pour la simulation de procédés, l'analyse moléculaire, la thermochimie et la gestion de stocks pour les laboratoires) pour trois méthaneurs adiabatiques (TREMPE) de Haldor-Topsoe. Ils ont utilisé un modèle thermodynamique basé sur la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs et un bilan énergétique. Ils ont étudié l'impact de la capacité thermique du catalyseur et le changement de débit des réactifs à l'entrée. Ce modèle néglige l'effet de la cinétique et des dimensions du réacteur.

(Sudiro, et al., 2010) ont développé un modèle dynamique 1D d'un réacteur multitube isotherme. Les équations sont dynamiques mais les résultats sont limités à des profils de température et de composition en fonction de la longueur du réacteur à l'état stationnaire. Les modèles développés dans la littérature sont basés sur des bilans matière et d'énergie et présentent des résultats concernant le changement de charge ou de température à l'entrée en imposant les perturbation sans présenter l'évolution de la composition en fonction du temps avant d'atteindre le régime stationnaire et encore moins la distribution de la température dans le lit catalytique. (Schaad, et al., 2012) ont présenté des résultats expérimentaux dynamiques d'un réacteur adiabatique de méthanation de CO<sub>2</sub>. Ils ont présenté l'évolution de la composition et de la température du catalyseur en fonction du temps. A cause de l'inertie thermique, le catalyseur a besoin de plus de temps pour atteindre le régime stationnaire.



Avant de développer les modèles dynamiques des trois méthaneurs, les réacteurs ont été, d'abord, dimensionnés. A partir des expériences conduites par Kopyscinski (Kopyscinski, 2010), une extrapolation du réacteur a été réalisée en utilisant la méthode de la similitude géométrique qui est applicable dans le cas des réacteurs adiabatiques (Donati et Paludetto, 1997). En utilisant Aspen plus, la longueur et le diamètre ont été ajustés de manière à atteindre les températures de sorties de chaque réacteur du système calculées dans la partie II, tout en conservant un rapport L/D constant. La longueur qui est calculée est celle du lit catalytique. Elle a été multipliée par un facteur compris entre 1,1 et 1,2 pour tenir compte des internes (distributeur, billes inertes, grille, support...) (Trambouze, et al., 1984) (voir Figure 87). Le Tableau 27 présente les dimensions et les volumes de chaque réacteur.

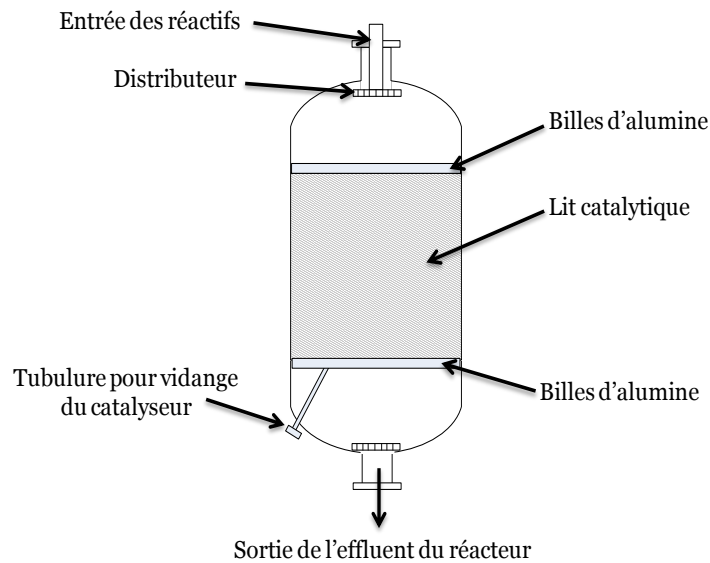


Figure 87 : Réacteur de méthanation

	Longueur du lit catalytique (m)	Diamètre du lit catalytique (m)	Volume du lit catalytique (m <sup>3</sup> )
Réacteur 1	0,46	0,106	0,0041
Réacteur 2	0,39	0,089	0,0025
Réacteur 3	0,64	0,161	0,0130

Tableau 27 : Dimensions des réacteurs de méthanation

La modélisation des méthaneurs est indispensable pour évaluer le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire et le comportement en régime transitoire. Le modèle de chaque réacteur est développé sous Dymola. Le modèle consiste en l'écriture des bilans d'espèce et des bilans d'énergie réalisés sur les deux phases du lit fixe (équation (146)-(152)). Les modèles des réacteurs à lits fixe basés sur le coefficient de transfert par convection développés pour les particules sphériques : modèle de « Schuman », modèle de « solide continu » et le modèle basé sur la dispersion des particules sont généralement utilisés (Kaviany, 1991). Les transferts de chaleur à travers la phase solide et la phase fluide sont supposés agir en parallèle. Dans ce travail un modèle 1D développé à partir du modèle de « Schuman » et du modèle de « solide continu » est utilisé. Il prend en compte la convection entre le fluide et le solide et la conduction axiale dans la phase solide par le biais de la conductivité thermique effective. Pour le transfert thermique par convection, les deux milieux sont supposés être deux cylindres adjacents. Par contre, la dispersion des particules n'est pas prise en compte. Il est à noter que la vitesse des gaz est calculée en considérant la porosité du milieu.

### 3. Modélisation dynamique de l'unité de méthanation

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{gaz}} C_{H_2O})}{\partial x} + r_p(1-\varepsilon)(R_{\text{meth}} - R_{\text{WGS}}) \quad (146)$$

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{gaz}} C_{CO})}{\partial x} + r_p(1-\varepsilon)(-R_{\text{meth}} - R_{\text{WGS}}) \quad (147)$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{gaz}} C_{CH_4})}{\partial x} + r_p(1-\varepsilon)(R_{\text{meth}}) \quad (148)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{gaz}} C_{CO_2})}{\partial x} + r_p(1-\varepsilon)(R_{\text{WGS}}) \quad (149)$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{\text{gaz}} C_{H_2})}{\partial x} + r_p(1-\varepsilon)(-3R_{\text{meth}} + R_{\text{WGS}}) \quad (150)$$

$$\varepsilon(\rho_{\text{Gaz}} C_{p\text{Gaz}}) \frac{\partial T_{\text{Gaz}}}{\partial t} = -\rho_{\text{Gaz}} C_{p\text{Gaz}} \varepsilon \frac{\partial(u_{\text{gaz}} T_{\text{Gaz}})}{\partial x} + \varepsilon((-\Delta H_{\text{meth}})(r_p R_{\text{meth}}(1-\varepsilon)) + (-\Delta H_{\text{WGS}})(r_p R_{\text{WGS}}(1-\varepsilon))) - k_{\text{gaz-cat}}(T_{\text{Gas}} - T_{\text{cat}}) \frac{A}{V} \quad (151)$$

$$(1-\varepsilon)(r_p C_{p\text{cat}}(1-\varepsilon)) \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial t} = \lambda_c(1-\varepsilon) \frac{\partial^2 T_{\text{cat}}}{\partial x^2} + k_{\text{gaz-cat}}(T_{\text{Gas}} - T_{\text{cat}}) \frac{A}{V} \quad (152)$$

Pour les conditions aux limites, un équilibre thermique local est supposé à l'entrée et à la sortie:

$$C_i(\text{à } x=0) = C_i^0 \quad (i: \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$$

$$T_{\text{gaz}}(\text{à } x=0) = T_{\text{gaz}}^0$$

$$\frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial x}(\text{à } x=0) = 0 \quad \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial x}(\text{à } x=L) = 0$$

La conductivité thermique effective du lit fixe catalytique ( $\lambda_e$ ) est calculée en utilisant la corrélation de Hadley (Hartnett et Young, 1998) décrite par l'équation (153) dans laquelle  $\varepsilon$  est la porosité du lit fixe, et  $\alpha_0(\varepsilon)$  une fonction de pondération et  $f_0$  un paramètre empirique.

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_f} = (1 - \alpha_0) \frac{\varepsilon f_0 + \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right)(1 - \varepsilon f_0)}{1 - \varepsilon(1 - f_0) + \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right)\varepsilon(1 - f_0)} + \alpha_0 \frac{2\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right)^2(1 - \varepsilon) + (1 + 2\varepsilon)\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right)}{(2 + \varepsilon)\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right) + 1 - \varepsilon} \quad (153)$$

Avec

$\lambda_e$ : est la conductivité thermique effective du lit catalytique (W/m K)

$\lambda_s$ : est la conductivité thermique du catalyseur qui est égale à 2, 16 W/m K (Soomro et Hughes, 1979)

$\lambda_f$ : est la conductivité thermique du mélange gazeux (W/m K)

$f_0=0,8$

$$\log(\alpha_o) = -4,898 \varepsilon \quad 0 \leq \varepsilon \leq 0,0827 \quad (154)$$

$$\log(\alpha_o) = -0,405 - 3,154(\varepsilon - 0,0827) \quad 0,0827 \leq \varepsilon \leq 0,298 \quad (155)$$

$$\log(\alpha_o) = 1,084 - 6,778(\varepsilon - 0,298) \quad 0,298 \leq \varepsilon \leq 0,580 \quad (156)$$

Le coefficient de transfert de chaleur par convection ( $k_{\text{gaz-cat}}$ ) est calculé à partir du nombre adimensionnel Nusselt dont l'expression dépend du régime de l'écoulement et du diamètre dit équivalent ( $D_{\text{eq}} = D \times \varepsilon$ ). Les corrélations utilisées sont présentés dans l'annexe G. Comme les réacteurs sont à haute pression (15 bar), la corrélation de Stiel et Thodos (Poling, et al., 2000) prenant en compte les hautes pressions est utilisée pour calculer la conductivité thermique du mélange gazeux.

$$(\lambda_{\text{gaz}} - \lambda_o) \Gamma Z_c^5 = 1,22 \times 10^{-2} [\exp(0,535\rho_r) - 1] \quad \rho_r < 0,5 \quad (157)$$

$$(\lambda_{\text{gaz}} - \lambda_o) \Gamma Z_c^5 = 1,14 \times 10^{-2} [\exp(0,67\rho_r) - 1,069] \quad 0,5 < \rho_r < 2 \quad (158)$$

$$(\lambda_{\text{gaz}} - \lambda_o) \Gamma Z_c^5 = 2,6 \times 10^{-3} [\exp(1,155\rho_r) + 2,016] \quad 2 < \rho_r < 2,8 \quad (159)$$

Où:

$\lambda_o$  est la conductivité thermique du mélange gazeux à pression atmosphérique décrite dans l'équation (113).

$$\Gamma = 210 \left( \frac{T_{\text{cm}} M_m^3}{P_{\text{cm}}^4} \right)^{1/6} \quad (160)$$

$$\rho_r = \frac{V_{\text{cm}}}{V} \quad (161)$$

Avec  $V$  est le volume molaire du mélange gazeux ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).  $P_{\text{cm}}, T_{\text{cm}}, V_{\text{cm}}, M_m$  sont la pression critique, la température critique, le volume critique et la masse molaire du mélange respectivement calculés avec la méthode de Stiel et Thodos (Poling, et al., 2000).

$$T_{\text{cm}} = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j V_{\text{cij}} T_{\text{cij}}}{V_{\text{cm}}} \quad (162)$$

$$V_{\text{cm}} = \sum_i \sum_j y_i y_j V_{\text{cij}} \quad (163)$$

$$\omega_m = \sum_i y_i \omega_i \quad (164)$$

$$Z_{\text{cm}} = 0,291 - 0,08 \omega_m \quad (165)$$

$$P_{\text{cm}} = Z_{\text{cm}} R T_{\text{cm}} / V_{\text{cm}} \quad (166)$$

$$M_m = \sum_i y_i M_i \quad (167)$$

$$T_{cii} = T_{ci} \quad (168)$$

$$V_{cii} = V_{ci} \quad (169)$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (170)$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^{1/2}}{8} \quad (171)$$

Les températures, les volumes critiques et le facteur acentrique  $\omega$  pour chaque élément sont décrits dans le Tableau E-1 de l'annexe E. Les chaleurs spécifiques, enthalpies, entropies et masse volumiques pour les hautes pressions sont importés de la bibliothèque de Dymola. Nous avons résolu numériquement les équations aux dérivées partielles (dérivée première et dérivée seconde en fonction de l'espace) en utilisant une approximation par différences finies. Le domaine de calcul a été discrétisé en n intervalles en divisant la longueur du réacteur L en subdivision de pas  $\Delta x$ . Pour les équations aux dérivés partielles en temps, une fonction intégrée sous dymola qui fait appel à la méthode d'intégration de Runge Kutta implicite (solveur Esdirk dans Dymola) a été utilisée. Ces méthodes classiques de résolution sont détaillées dans (Necati, 1994).

### 3.2. Validation du modèle du réacteur de méthanation

Nous avons vérifié que les modèles développés sous Dymola, fournissaient un état stationnaire équivalent (profil de température et la composition molaire du mélange gazeux) à celui du modèle statique réalisé sous Aspen. Pour le premier réacteur avec recyclage, les résultats des deux modèles sont présentés dans les Figure 88 et Figure 89.

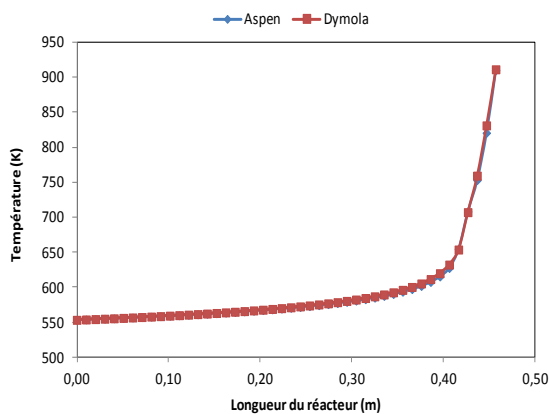


Figure 88 : Profil de la température en fonction de la longueur du premier réacteur

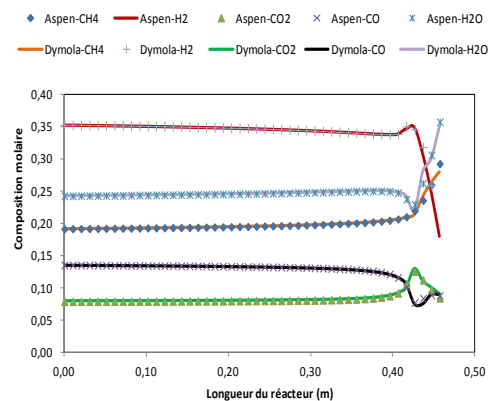


Figure 89 : Profil de la composition du mélange gazeux en fonction de la longueur du premier réacteur

Pour une même longueur, le diamètre calculé par Dymola est de 0,1059 m qui est proche de celui calculé par Aspen (0,1062 m). A la fin du réacteur, il y a d'abord une légère production de  $CO_2$  à cause de la WGS, ensuite et à cause de l'augmentation de la température cette réaction s'inverse permettant la production de  $CO$  et  $H_2O$  en consommant d'avantage le  $H_2$ . Pour le deuxième réacteur la comparaison entre les deux modèles est présentée dans la Figure 90 et Figure 91.

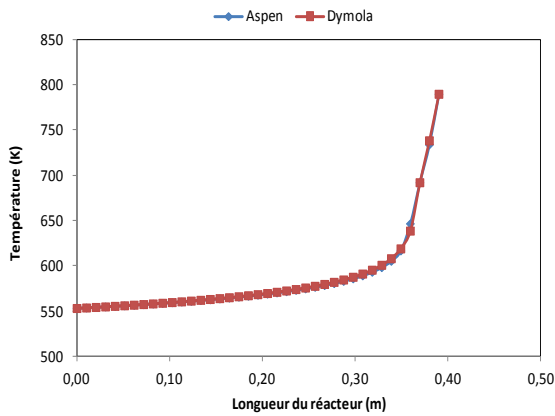


Figure 90 : Profil de la température en fonction de la longueur du deuxième réacteur

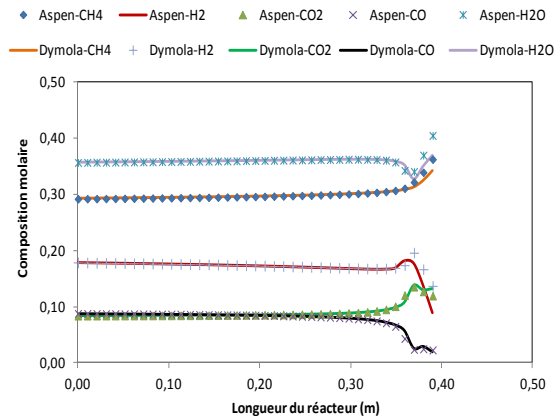


Figure 91 : Profil de la composition du mélange gazeux en fonction de la longueur du deuxième réacteur

Pour le deuxième réacteur, les résultats des deux logiciels sont superposés. Le diamètre calculé par Dymola est 0,0894 m qui également proche de celui calculé par Aspen (0,0899 m). Ce réacteur se comporte d'une manière similaire à celle du premier réacteur. Quand la température augmente significativement, l'équilibre de la réaction de WGS affecte la composition du mélange gazeux. Le dernier réacteur montre aussi une bonne concordance entre les deux logiciels (voir Figure 92 et Figure 93). Son diamètre est de 0,157 m ce qui est en accord avec les calculs d'Aspen (0,161 m). Dans ce réacteur, la quantité des réactifs est faible ce qui limite l'augmentation de la température et par conséquent la WGS ne s'inverse pas. La réaction de méthanation est prépondérante.

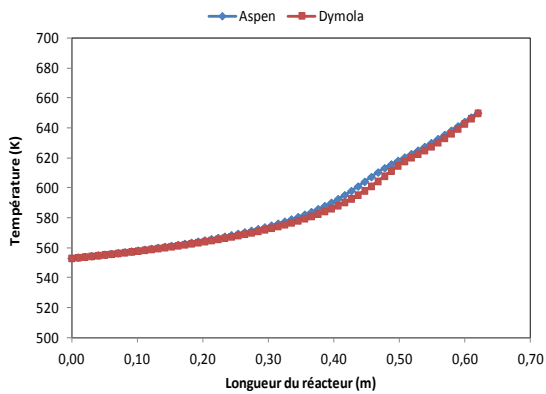


Figure 92 : Profil de la température en fonction de la longueur du troisième réacteur

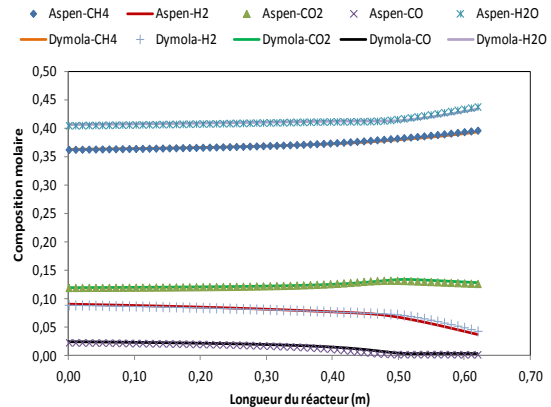


Figure 93 : Profil de la composition du mélange gazeux en fonction de la longueur du troisième réacteur

Comme il n'existe pas dans la littérature ouverte des données ou des résultats sur la réponse dynamique du réacteur de méthanation (l'hydrogénation de CO) (modèles ou expériences) pour valider notre modèle en régime transitoire, les modèles développés sous Dymola sont validés en vérifiant la composition et la température en régime stationnaire et en analysant physiquement les résultats obtenus en régime transitoire dans la partie 6.3. (Etogas, 2013) ont publié dans un document présentant leur projet IWES (Fraunhofer Institute for Wind Energy and Energy System Technology) une figure qui présente le profil des gaz (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et de la température en fonction du temps dans un réacteur de méthanation (hydrogénation de CO<sub>2</sub>). D'après cette figure, le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire est 6 minutes. Ceci est utilisé comme un ordre de grandeur à vérifier dans les résultats de simulation qui seront présentés dans la partie 6.3.

#### 4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

Dans la suite, la simulation dynamique permettra de définir le temps de chauffage et de démarrage, de prédire les comportements thermo-fluidiques de RSOC et des lits catalytiques et d'évaluer leurs réponses aux perturbations qu'ils peuvent subir.

#### 4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

Le choc thermique au cours des opérations transitoires telles que le chauffage, le démarrage ou le refroidissement peut causer une défaillance au niveau de la cellule car elle va subir une variation de température comprise entre 20 et 800°C. Ainsi pendant ces opérations, les procédés de chauffage et de refroidissement doivent être manipulés méticuleusement. Pour un chauffage optimal, le temps doit être minimisé tout en maintenant un gradient de température tolérable. Ces paramètres doivent être pris en compte pour le chauffage du RSOC de la température ambiante 20°C à celle opératoire qui est comprise entre 600 et 800°C afin d'éviter la détérioration des cellules.

A l'échelle laboratoire, la température préconisée est 5°C/min avec la circulation d'un gaz inerte (azote) sachant que la température est homogénéisée grâce à un four pour atteindre la température de réduction qui, en général, dépend de chaque cellule mais qui est souvent de l'ordre de 800°C. Une fois cette température atteinte, un mélange gazeux de (9% H<sub>2</sub> et 91% N<sub>2</sub>) est envoyé pour réduire la cellule (Graves, 2010). La réduction à froid de la cellule est déconseillée car sa microstructure en dépend. Actuellement, il y a un manque d'informations dans la littérature ouverte qui traite de l'effet thermomécanique de la température sur la cellule au cours du temps et de la mise en chauffe. Une vitesse de montée en température de 5°C/min est préconisée par défaut pour éviter tout risque d'endommagement.

Dans une approche à plus grande échelle, la vitesse de montée en température dépend des conditions et de la méthode de chauffage. (Apfel, et al., 2006) ont chauffé un stack de SOFC de 5 kW avec les fumées à la sortie d'un brûleur avec une vitesse de montée en température de 200°C/min. Au bout de 6 minutes, le système a atteint le régime stationnaire. Le gradient thermique tolérables au long de la cellule n'a pas été pris en compte. (Chen et Jiang, 2011) ont utilisé la même méthode de chauffage; des fumées composées de N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O côté canal à combustible et l'air côté canal à oxygène. Un échangeur de chaleur avant la SOFC a été utilisé pour chauffer l'air tout en refroidissant les fumées à la température d'entrée. Une différence de température maximale entre le gaz chauffant et la cellule de 100°C a été imposée afin d'éviter un choc thermique trop fort et des gradients de température variant entre 10 °C/cm et 12 °C/cm ont été respectés. La vitesse de montée en température est de 54,5 °C/min ce qui a permis d'atteindre la température désirée en 11 minutes en considérant une vitesse du gaz chauffant de 10 m/s. Ceci est en concordance avec les résultats expérimentaux de (Mathiesen, et al., 2013) et (Cheekatamarla, et al., 2008) qui sont de 12 minutes et une vitesse de montée comprise entre 50 et 60 °C/min pour la même vitesse des gaz chauffants. Ils ont également constaté que le temps de chauffage en utilisant seulement un seul canal était 2,7 fois plus grand que les deux canaux.

(Bossel, 2012) a chauffé un stack SOFC composé de 16 cellules planaires par une intégration innovante des chauffants électriques aux plaques bipolaires. L'énergie nécessaire est de 7Wh par cellule pour atteindre 700°C, ensuite la pile est lancée. La vitesse de montée de la température dans le stack varie entre 200 et 400°C par minutes en fonction de la puissance appliquée aux chauffants électriques. Cette méthode permet un démarrage rapide de 5 minutes. D'autres études ont utilisé le chauffage avec l'air. (Milewski et Lewandowski, 2013) ont chauffé la SOFC avec de l'air chaud jusqu'à la température opératoire, ensuite, ils ont démarré la pile pour chauffer avec les réactions exothermiques en ajustant le débit et la température de l'air de balayage en fonction de la température de la cellule. Afin d'éviter le choc thermique, une différence de température entre le

fluide de chauffage et la cellule de 90°C a été retenue. Une différence de 45°C entre la température d'entrée et de sortie du fluide chauffant a été également respectée. (Ki et Kim, 2010) ont calculé la consommation énergétique du chauffage d'une SOFC de 1 kW avec l'air. Le débit de ce dernier a été contrôlé afin d'éviter un gradient thermique élevé. Le chauffage permettant d'atteindre une température de 800°C nécessite une durée de 2 heures et consomme 1,88 kWh. Dans une unité en démonstration de 10 kW utilisant un stack SOFC planaire, un chauffage, dit standard, avec 96% de N<sub>2</sub> et 4% de H<sub>2</sub> est utilisé en consommant 5 bouteilles de 50 litres à 200 bar (Halinen, et al., 2014). Les études qui traitent l'approche système utilisent les gaz à la sortie du brûleur (après combustion du méthane) pour chauffer l'électrode côté combustible et l'air pour l'électrode côté oxygène. Les paramètres qui ont une grande influence sur la stratégie de chauffage sont, la vitesse et la nature du gaz chauffant, la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule et le gradient de température tolérable au long de la cellule. Les travaux cités précédemment étudient l'influence de ces paramètres sur le temps de chauffage ou la consommation énergétique sans proposer une stratégie optimale ou une méthode qui peut être adaptée aux contraintes industrielles. Il est nécessaire de réaliser des expériences et des études concernant l'effet thermomécanique de la variation de la température sur la cellule et sur la durabilité en présence des composés carbonés tels que le CO et le CO<sub>2</sub> durant la phase de chauffage.

Dans notre étude et en l'absence d'informations concernant la tolérance de la cellule aux impuretés, les gaz de combustion ne seront pas utilisés car le gaz naturel contient des impuretés qui peuvent dégrader la cellule et les fumées doivent être traitées avant utilisation dans le RSOC. Un chauffage avec un inerte tel que N<sub>2</sub> sera plus approprié. Après l'atteinte de la température opératoire, l'H<sub>2</sub> sera ajouté à l'azote afin de réduire la cellule (Les cellules sont supposées non réduites à la réception de l'équipement). Trois stratégies de chauffage peuvent être envisagées:

- **Chauffage avec l'azote pur** (voir Figure 94): Un flux de N<sub>2</sub> sera réchauffé par un brûleur jusqu'à la température d'entrée du RSOC (800°C) puis il sera divisé en deux courants équimolaires alimentant la cathode et l'anode. La température d'entrée (T<sub>in</sub>) sera définie en fonction de la température minimale dans la cellule (T<sub>min</sub>). Une différence de température (ΔT) entre le gaz N<sub>2</sub> et la cellule de 100 °C sera respectée pour éviter le choc thermique: T<sub>in</sub> = T<sub>min</sub> + ΔT. Ensuite, à la température opératoire, les cellules seront réduites avec un flux de 96% de N<sub>2</sub> et 4% de H<sub>2</sub>. Un mélange gazeux composé de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub> sera récupéré à la sortie de l'électrode à combustible et N<sub>2</sub> pur sera récupéré à la sortie de l'électrode à oxygène.

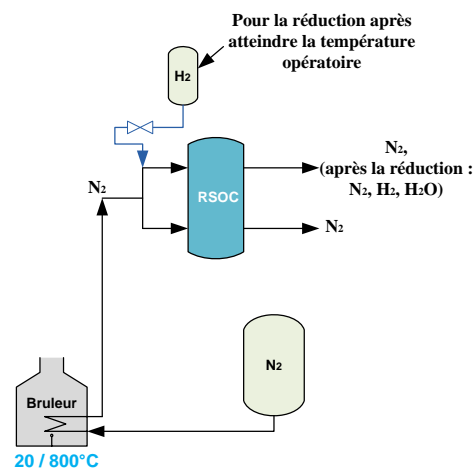


Figure 94 : Stratégie n°1 : Chauffage avec l'azote

#### 4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

- **Chauffage avec la SOFC** (voir Figure 95): Comme il s'agit d'un co-électrolyseur réversible, le chauffage peut également être réalisé en actionnant la pile d'abord et ensuite inverser l'équipement pour démarrer la SOEC. Cette stratégie sera réalisée en deux étapes. La première consiste à chauffer le RSOC jusqu'à 600°C avec l'azote pur en respectant un  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  et la deuxième à réduire les cellules avec un mélange gazeux de 96% de  $\text{N}_2$  et 4% de  $\text{H}_2$ . Comme pour la première stratégie après la réduction un flux de  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$  sera récupéré à la sortie de l'électrode à combustible et  $\text{N}_2$  pur sera récupéré à la sortie de l'électrode à oxygène. La deuxième étape est le démarrage de la SOFC en l'alimentant avec 97%  $\text{H}_2$  et 3%  $\text{H}_2\text{O}$  côté électrode à combustible et de l'air côté électrode à oxygène afin de continuer le chauffage jusqu'à 800°C en exploitant l'exothermicité des réactions mises en jeu et l'effet de joule. Les gaz produits seront envoyés vers une torche.

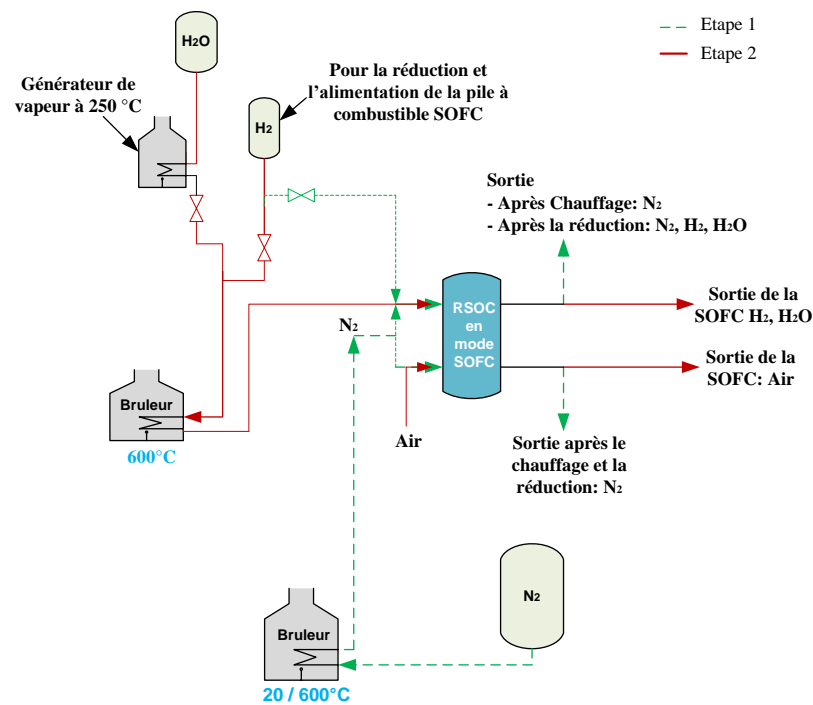


Figure 95 : Stratégie n°2: Chauffage avec la SOFC

- **Chauffage avec un fonctionnement exotherme de la SOEC** (voir Figure 96): Cette stratégie passe également par deux étapes. D'abord, il faut chauffer le RSOC avec l'azote pur jusqu'à 600°C ensuite le réduire avec 96% de  $\text{N}_2$  et 4% de  $\text{H}_2$ . De la même manière que les deux autres stratégies après la réduction un flux de  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2$  sera récupéré à la sortie de l'électrode à combustible et  $\text{N}_2$  pur sera récupéré à la sortie de l'électrode à oxygène. Puis le RSOC en mode SOEC sera démarrée en appliquant une tension opératoire supérieure à celle correspondant au thermoneutre afin d'assurer un fonctionnement exotherme et d'exploiter la chaleur dégagée par les irréversibilités jusqu'à atteindre la température opératoire 800°C.

Les stratégies de chauffage seront détaillées ci-après en précisant les points de fonctionnement. Le modèle thermique de RSOC décrit dans la partie 2.2.2 a été modifié pour l'adapter aux simulations des stratégies de chauffage. Les termes des réactions chimiques et électrochimiques ont été éliminés dans les équations de température de combustible et de la cellule. Par contre, les termes de convection, advection, conduction et rayonnement ont été conservés.



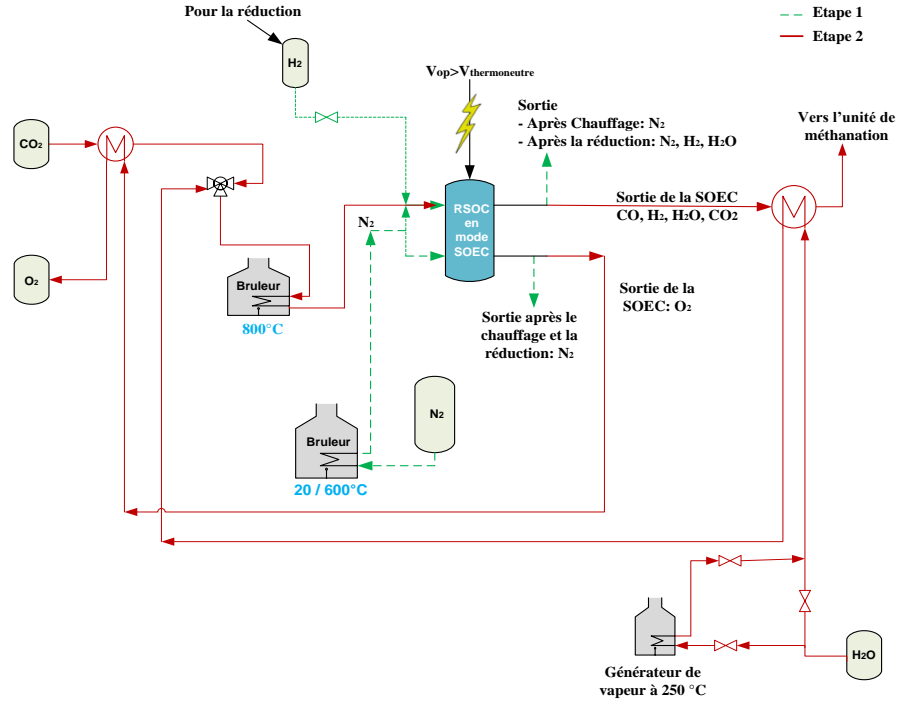


Figure 96 : Stratégie n°3: Chauffage avec un fonctionnement exotherme de la SOEC

Les pertes liées à la chaleur dissipée dans les parois du RSOC ont été ajoutées dans l'équation de la température de la cellule (Eq. (172)). Elles sont dépendante de la conductivité thermique du matériau de l'isolation thermique ( $\lambda_i(T)$ ), la surface du RSOC ( $S_{RSOC}$ ), l'épaisseur de l'isolation ( $e_{isolation}$ ), la température de la cellule ( $T_{CELL}$ ) et la température ambiante ( $T_{amb}$ ). L'isolation thermique considérée est réalisée dans un matériel microporeux d'isolation à haute température Microtherme 240 kg/m<sup>3</sup> (Microtek International Ltd), dont la conductivité thermique est exprimée en fonction de la température donnée par l'équation (173) qui est un ajustement polynomial de données recueillies entre 273 K et 1273 K par (Petipas, et al., 2013).  $T_f$  et  $T_a$  sont respectivement les températures du gaz chauffant dans le canal à combustible et le canal à air.

$$P_{pertes} = \frac{\lambda_i((T_{CELL}+T_{amb})/2)}{e_{isolation}} S_{RSOC} (T_{CELL} - T_{amb}) \quad (172)$$

$$\lambda_i(T) = 2,09 \times 10^{-2} - 4,07 \times 10^{-6} T + 1,3 \times 10^{-8} T^2 \quad (173)$$

$$\rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} = -u_f \rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial x} + k_{f,CELL} (T_{CELL} - T_f) \frac{1}{H_f} + k_{f,I} (T_I - T_f) \frac{1}{H_f} \quad (174)$$

$$\rho_a C_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial t} = -u_a \rho_a C_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial x} + k_{a,CELL} (T_{CELL} - T_a) \frac{1}{H_a} + k_{a,I} (T_I - T_a) \frac{1}{H_a} \quad (175)$$

$$\rho_{CELL} C_{p,CELL} \frac{\partial T_{CELL}}{\partial t} = \lambda_{CELL} \frac{\partial^2 T_{CELL}}{\partial x^2} - k_{f,CELL} (T_{CELL} - T_f) \frac{1}{H_{CELL}} - k_{a,CELL} (T_{CELL} - T_a) \frac{1}{H_{CELL}} + \left[ \frac{\sigma(T_f^4 - T_{CELL}^4)}{\frac{1}{\epsilon_f} + \frac{1}{\epsilon_{CELL}} - 1} \right] \frac{1}{H_{CELL}} - \frac{P_{pertes} \times 10^{-3}}{V_{RSOC}} \quad (176)$$

$$\rho_I C_{p,I} \frac{\partial T_I}{\partial t} = \lambda_I \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} - k_{f,I} (T_I - T_f) \frac{1}{\tau_I} - k_{a,I} (T_I - T_a) \frac{1}{\tau_I} - \left[ \frac{\sigma(T_I^4 - T_{CELL}^4)}{\frac{1}{\epsilon_I} + \frac{1}{\epsilon_{CELL}} - 1} \right] \frac{1}{\tau_I} \quad (177)$$

#### 4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

Le calcul de la surface ( $S_{RSOC}$ ) et du volume ( $V_{RSOC}$ ) de RSOC est basé sur le nombre de cellule ( $N_{cell}$ ) et des paramètres géométriques supplémentaires tels que : l'épaisseur de la partie inférieure et supérieure du stack ( $e_{end\_plate}$ ), l'épaisseur de la cellule ( $H_{cell}$ ), la longueur de la cellule ( $L_{cell}$ ) et la longueur du stack ( $L_{stack}$ ). Autour de la cellule, un espace additionnel de 0,02 m occupé par les collecteurs est considéré, ainsi la longueur du stack est  $L_{cell} + 0,02$ . Le Tableau E-2 dans l'annexe E présente ces paramètres.

$$V_{RSOC} = L_{stack}^2(N_{cell}H_{cell} + 2e_{end\_plate}) \quad (178)$$

$$S_{RSOC} = 4\sqrt{N_{stack}}L_{stack}(N_{cell\_stack}H_{cell} + 2e_{end\_plate}) + 2N_{stack}(L_{stack})^2 \quad (179)$$

$$N_{stack} = \text{round}\left(\frac{\sqrt[3]{V_{RSOC}}}{L_{stack}}\right)^2 \quad (180)$$

#### 4.1. Chauffage avec l'azote

Cette stratégie consiste en l'utilisation d'un gaz inerte  $N_2$  pour chauffer le RSOC jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  en alimentant en deux courants équimolaires les canaux côté électrode à combustible et côté électrode à oxygène. Avant de calculer le temps de chauffage et la consommation énergétique de cette méthode, une étude paramétrique a été réalisée afin de définir les conditions opératoires et les contraintes à imposer. Il y a deux paramètres importants à évaluer: La vitesse du gaz chauffant ( $N_2$ ) en contrôlant son débit et la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule.

##### 4.1.1. Influence de la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule

L'influence de la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule ( $\Delta T$ ) sur le temps de chauffage et le gradient de température a été étudiée. Pour une vitesse de gaz de 10 m/s,  $\Delta T$  a été varié de 50 K à 300K. Cette vitesse a été choisie pour pouvoir également vérifier la validité du modèle en le comparant avec les résultats expérimentaux de (Cheekatamarla, et al., 2008). Les Figure 97 et Figure 98 représentent la variation de la température et du gradient de température en fonction du temps pour différentes  $\Delta T$ .

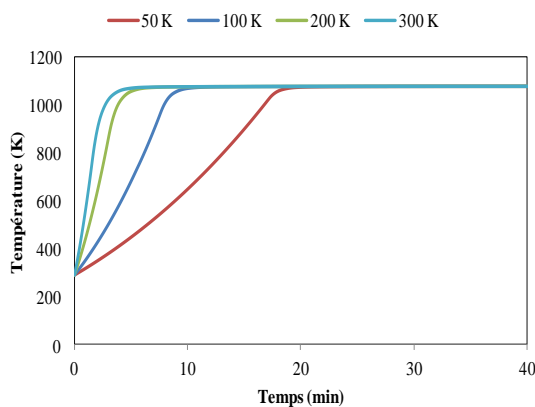


Figure 97 : La température de la cellule en fonction du temps pour différente  $\Delta T$  à une vitesse de gaz chauffant ( $N_2$ ) de 10 m/s

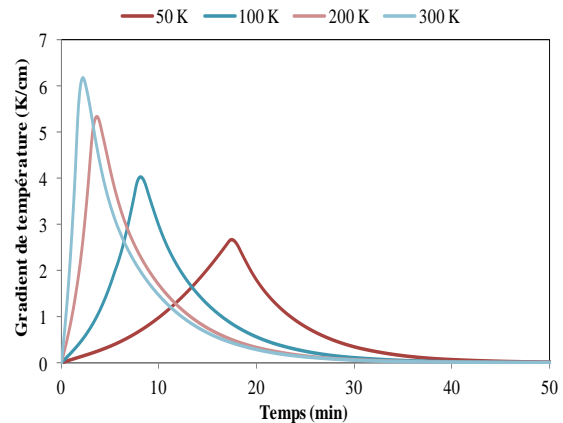


Figure 98 : Le gradient de température en fonction du temps pour différente  $\Delta T$  à une vitesse de gaz chauffant ( $N_2$ ) de 10 m/s

D'après la Figure 97, Le temps de chauffage augmente quand le  $\Delta T$  est plus grand. Pour un  $\Delta T$  de 100 K, 11 minutes sont nécessaires pour chauffer la cellule jusqu'à 800°C avec une vitesse de montée en température de 60 K/min ce qui correspond aux résultats expérimentaux de Cheekatamarla et al. Un  $\Delta T$  important permet de chauffer rapidement la cellule certes, mais il augmente le gradient de température au long de la cellule. Il est à souligner que la température au début de la cellule est plus importante qu'à la fin.

#### 4.1.2. Influence de la vitesse du gaz chauffant $N_2$

Le débit de l'azote et sa vitesse ont un effet important sur le temps de chauffage et le gradient de température. Pour différentes vitesses, le temps de chauffage et le gradient de température ont été examinés dans les Figure 99 et Figure 100 respectivement.

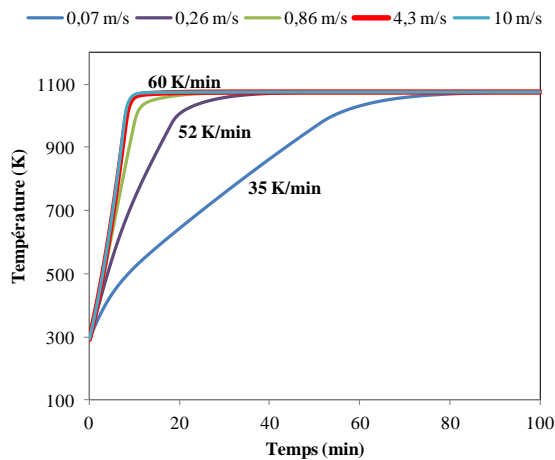


Figure 99 : La température de la cellule en fonction du temps pour différentes vitesses de  $N_2$ . ( $\Delta T = 100K$ )

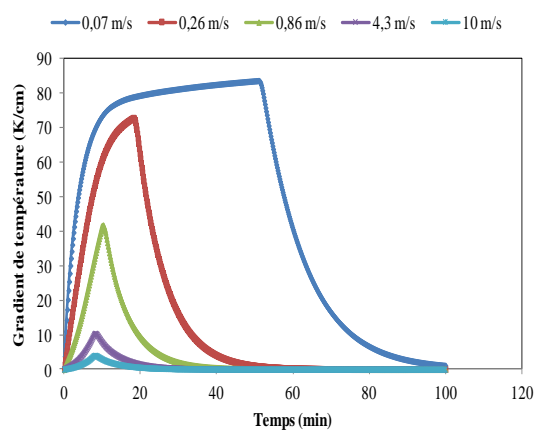


Figure 100 : Le gradient de température en fonction du temps pour différentes vitesses de  $N_2$ , ( $\Delta T = 100K$ )

D'après la Figure 99, l'augmentation de la vitesse du gaz chauffant permet un chauffage plus rapide avec des vitesses de montée en température plus conséquentes. A partir de 4,3 m/s (ce qui correspond à 6000 mol/s de  $N_2$ ), la variation du temps de chauffage et de la vitesse de montée en température sont négligeables. Par contre, l'augmentation du débit de l'azote permet de réduire le gradient de température puisque le transport de chaleur devient plus important (voir Figure 100).

#### 4.1.3. Consommation énergétique et temps de chauffage

D'après l'étude paramétrique réalisée (voir résultats dans Figure 97, Figure 98, Figure 99, Figure 100), nous constatons qu'en diminuant le  $\Delta T$  et en augmentant le débit de  $N_2$ , le gradient de température dans la cellule diminue. D'après (Nakajo, et al., 2009) 10 K/cm est le gradient tolérable pour éviter la détérioration de la cellule. Cette valeur a été respectée dans toutes les évaluations de notre étude. Pour deux valeurs de  $\Delta T$  : 100 K et 15 K, le débit de l'azote permettant de ne pas dépasser 10 K/cm a été calculé. La consommation énergétique et le temps de chauffage pour atteindre 800°C ont été ensuite déterminés pour les deux cas.

#### 4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

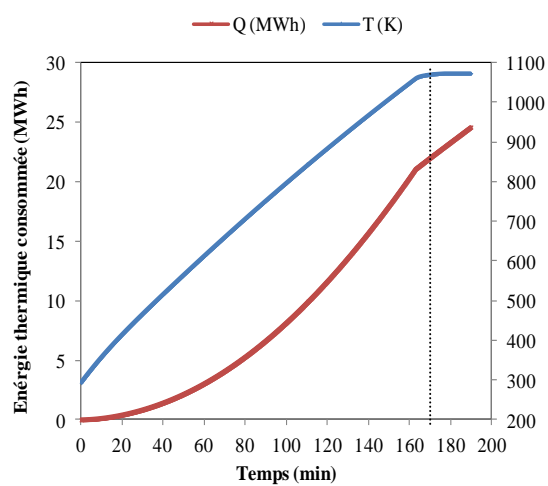


Figure 101 : L'énergie thermique consommée par le brûleur et la température de la cellule pour un débit molaire total de  $N_2$  de 300 mol/s et  $\Delta T = 15$  K

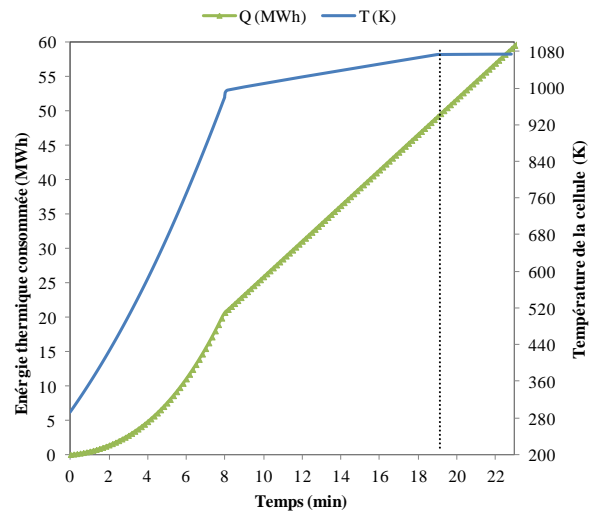


Figure 102 : L'énergie thermique consommée par le brûleur et la température de la cellule pour un débit molaire total de  $N_2$  de 6000 mol/s et  $\Delta T = 100$  K

La Figure 101 représente l'évolution de l'énergie thermique consommée par le brûleur et de la température de la cellule en fonction du temps pour un  $\Delta T$  de 15 K. Dans ce cas, le temps de chauffage est de 3 heures et le brûleur consomme 22 MWh pour un débit de 300 mol/s. Pour le deuxième cas avec un  $\Delta T$  de 100 K qui est illustré par la Figure 102, le temps de chauffage est de 19 minutes et la consommation énergétique est de 43 MWh. L'azote est réchauffé jusqu'à 800°C, il n'y a pas besoin de le chauffer au-delà de cette valeur grâce à l'inertie thermique de la cellule.

Pour la configuration suggérée dans cette étude pour le chauffage avec l'azote, on constate que dans le deuxième cas, le temps de chauffage est rapide, toutefois, il y a besoin d'un débit très important d'azote et 2 fois plus d'énergie thermique dépensée dans le brûleur que dans le premier cas. Ainsi, pour la première stratégie de chauffage, un  $\Delta T = 15$  K avec un débit molaire de  $N_2$  de 300 mol/s est retenu car il permet un stockage de  $N_2$  moins important tout en consommant moins d'énergie thermique. Toutefois, pour les produits commerciaux, cette approche est déconseillée, en raison des grandes quantités de gaz nécessaires pour le chauffage durant plusieurs heures. Les conteneurs de gaz nécessitent de l'espace supplémentaire et augmentent le coût de l'installation et l'entretien du système (Halinen, et al., 2014) (Halinen, et al., 2011).

#### 4.2. Chauffage avec la SOFC

Cette méthode de chauffage permet d'utiliser la réversibilité du co-électrolyseur en démarrant le RSOC en mode pile à combustible d'abord puis en l'inversant en mode SOEC quand la température opératoire de 800°C sera atteinte. Cependant, la SOFC ne peut pas démarrer à froid faute des pertes ohmiques qui engendrent une augmentation de température très importante qui endommage les cellules. Le gradient de température dans les cellules a été évalué en fonction de la température initiale de la SOFC. La densité de courant appliquée est celle qui permet le minimum de gradient de température pour chaque température d'entrée. La Figure 103 représente le gradient de température en fonction du temps pour différentes températures initiales de la SOFC.

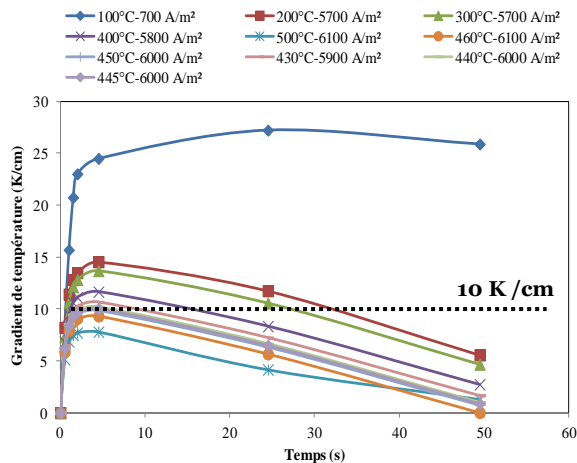


Figure 103 : Gradient de température en fonction du temps pour différentes température initiale de la SOFC

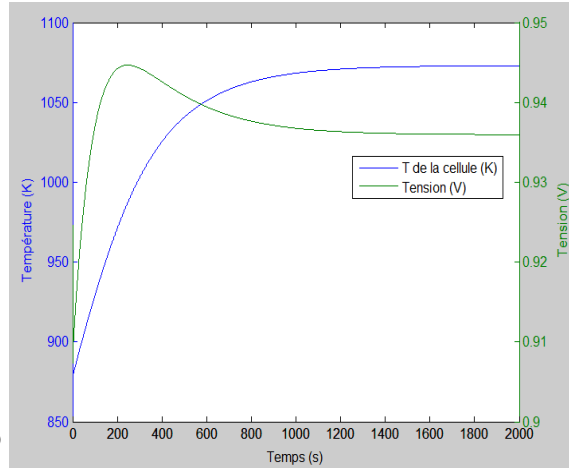


Figure 104 : Température de la cellule et la tension en fonction du temps après le démarrage de la SOFC

On remarque d'après la Figure 103 que le gradient de température augmente en diminuant la température initiale de la SOFC car la température augmente d'une manière incontrôlée à cause des surtensions ohmiques. A partir de 445°C, le gradient de température est tolérable. Toutefois, les pertes ohmiques ne sont limitées qu'à partir de 600°C. La température opératoire de la SOFC dépend de l'épaisseur de l'électrolyte (En diminuant l'épaisseur, la température opératoire diminue). Il existe trois types de SOFC : Haute température (900-1000°C), moyenne température (600-800°C) et basse température (600°C). Ces catégories sont déterminées en fonction du choix du matériau et de l'épaisseur de l'électrolyte (Rajendra, 2007). Pour une épaisseur d'électrolyte comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ , la température opératoire est de 600°C (Weber et Ivers-Tiffée, 2004). Dans notre travail, l'électrolyte de la cellule utilisée est de 5  $\mu\text{m}$ .

Le RSOC est d'abord chauffé jusqu'à 600°C avec l'azote pur, puis il est réduit avec le mélange gazeux 96% de  $\text{N}_2$  et 4% de  $\text{H}_2$ . Ensuite la SOFC est lancée. Comme la raison du fonctionnement en pile à combustible est le chauffage du RSOC, elle ne sera pas alimentée par le gaz de synthèse car il faut démarrer le tri-reformeur avant et consommer le gaz naturel,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$ . Pour ce faire, la SOFC sera alimentée avec 20 mol/s d'un mélange gazeux de 97% de  $\text{H}_2$  et 3% de  $\text{H}_2\text{O}$  côté électrode à combustible et 50 mol/s d'air de balayage côté électrode à oxygène pour fournir l'oxygène nécessaire à la réaction électrochimique. Les gaz sont envoyés vers les électrodes à 600°C pour ne pas refroidir la SOFC. La Figure 104 présente l'évolution temporelle de la température et de la tension avec une température initiale de 600°C. Le temps nécessaire pour chauffer la cellule de 600°C à 800°C est 27 minutes. Une puissance électrique de 1,12 MW est produite (0,93 V). Les gaz produits de la SOFC sont envoyés vers une torche car ils ne seront pas utilisés dans le procédé.

La Figure 105 présente l'énergie thermique du brûleur et le temps de chauffage jusqu'à 600°C avec l'azote. Le temps nécessaire pour chauffer la cellule de 20°C à 600°C avec une différence de température entre le gaz chauffant et la cellule de 15°C et 160 mol/s de  $\text{N}_2$  est 3 heures et 20 minutes. Ce qui donne un temps de chauffage en utilisant la deuxième stratégie de 3 heures et 47 minutes. La consommation énergétique pour le chauffage de 20°C à 800°C comprend celle du brûleur pour chauffer  $\text{N}_2$  jusqu'à 600°C (10 MWh) et le compresseur pour l'air de balayage pour compenser les pertes de charge (97 kWh). La consommation totale est 10,1 MWh. Comme la SOFC produit une énergie électrique de 504 kWh qui peut être utilisée pour le fonctionnement du compresseur, la consommation est réduite à 9,6 MWh.

#### 4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

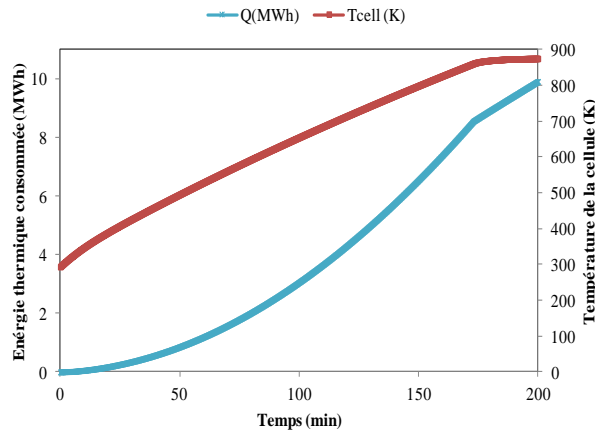


Figure 105 : Energie thermique consommée et température de la cellule en fonction du temps ( $F_{N_2} = 160 \text{ mol/s}$ ,  $\Delta T = 15 \text{ K}$ )

#### 4.3. Chauffage avec un fonctionnement exotherme de la SOEC

Dans cette stratégie, il faut appliquer une tension supérieure à celle correspondant au thermoneutre afin de générer la chaleur par les irréversibilités ce qui permettra de chauffer la cellule. Ceci ne peut être réalisé à froid car les surtensions ohmiques sont très importantes ce qui provoque des points chauds dans la cellule et des gradients de température très importants. La Figure 106 représente les gradients de température dans le RSOC en mode SOEC pour différentes températures initiales.

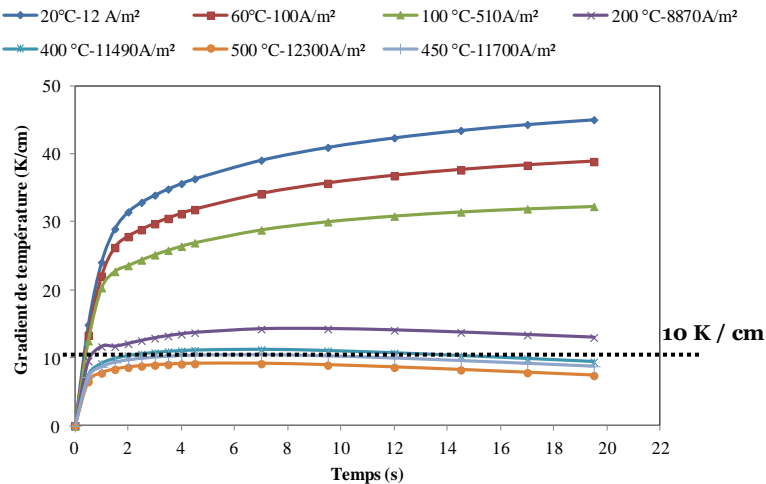


Figure 106 : Gradient de température le long de la cellule en fonction du temps pour différentes température initiale de la cellule

A partir d'une température initiale de la cellule de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , le gradient de température devient tolérable. Cependant à cette température les pertes irréversibles sont encore grandes ce qui se traduit par une consommation d'électricité conséquente et une tension très importante ( $2 \text{ V/cellule}$ ) qui est supérieure à la tension du réseau. D'où une augmentation de la température initiale jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  pour réduire la tension à  $1,8\text{V}$ . Le RSOC sera donc chauffé avec l'azote jusqu'à cette température ensuite les cellules seront réduites avec le même mélange gazeux utilisé dans les stratégies précédentes. Le RSOC peut démarrer en mode SOEC en appliquant une tension

de 1,8 V ce qui correspond à une densité de courant de 11900 A/m<sup>2</sup> et en l'alimentant avec le débit opératoire de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> du procédé Power To Gas. Quand la température de 800°C sera atteinte, la tension sera réduite à celle du thermoneutre. Cette stratégie conduit à une production du gaz de synthèse qui sera envoyé vers l'unité de méthanation. Les Figure 107 et Figure 108 présentent la température de l'unité de cellule et la tension en fonction du temps respectivement.

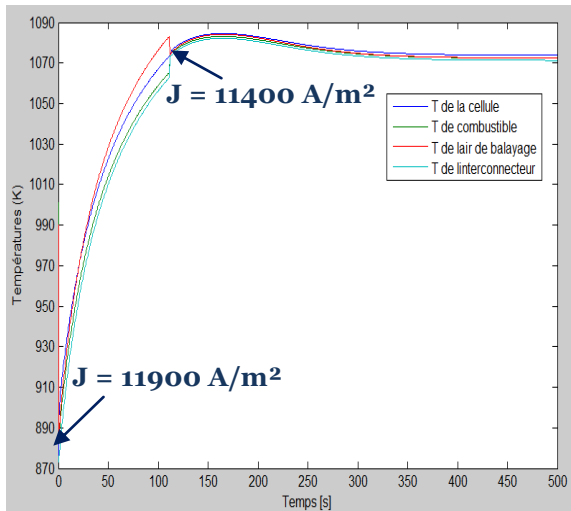


Figure 107 : L'évolution dynamique de la température en fonction du temps

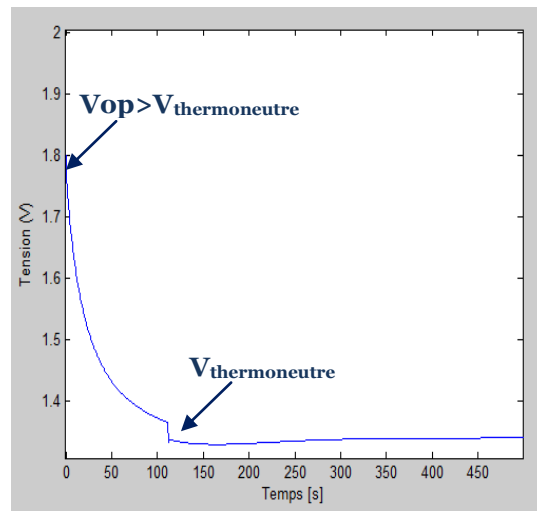


Figure 108 : La tension opératoire en fonction du temps

D'après la Figure 107, le RSOC est chauffé jusqu'à 800°C en 2 minutes et 30 secondes, ensuite en appliquant la tension thermoneutre qui est de 1,33 V, le système atteint le régime stationnaire au bout de 7 minutes. La consommation énergétique en utilisant cette stratégie se limite à celle du brûleur pour chauffer l'azote jusqu'à 600°C car l'énergie électrique consommée pour démarrer la SOEC permet de produire de la matière (gaz de synthèse) qui sera convertie en substitut de gaz qui sera stocké. Ainsi cette méthode de chauffage consomme 10 MWh (voir Figure 105) et 160 mol/s de N<sub>2</sub>. Le temps de chauffage est de 3 heures et 20 minutes.

#### 4.4. Conclusion

En considérant une différence de température entre le gaz chauffant et la cellule de 15 K, le temps de chauffage devient plus important pour les trois stratégies étudiées: avec l'azote pur, avec la SOFC et avec un fonctionnement exotherme de la SOEC. La Figure 109 présente une comparaison entre les trois stratégies de chauffage.

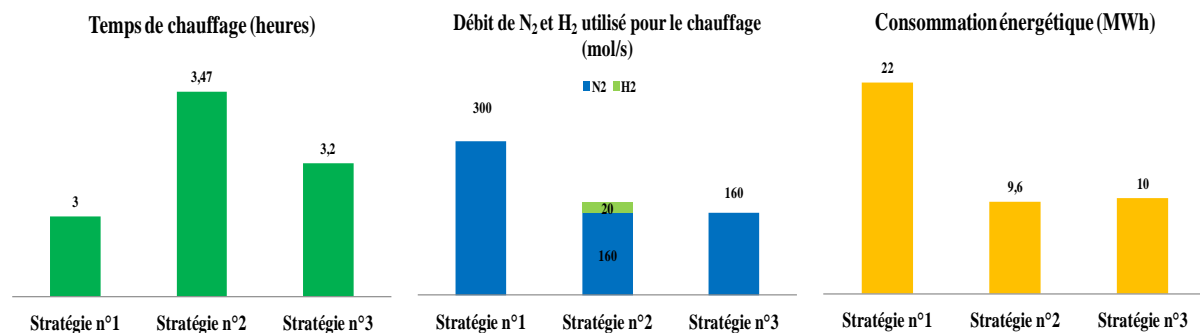


Figure 109 : Comparaison entre les trois stratégies de chauffage

Le temps de chauffage de la première stratégie est le plus rapide car la vitesse du gaz chauffant est plus importante. Toutefois, elle nécessite un stockage plus important et consomme 2 fois plus d'énergie que les autres stratégies. Cette approche est contraignante d'un point de vue industriel car elle demande plus d'espace et de coût d'installation mais pourrait être améliorée par la mise en place d'un échangeur de récupération en sortie du RSOC. La deuxième et la troisième stratégie ont la même consommation énergétique et utilisent le même débit d'azote mais le temps de chauffage est plus important en utilisant la SOFC. De plus, la troisième stratégie permet non seulement de chauffer la cellule de 600°C jusqu'à 800°C mais elle permet aussi de démarrer le procédé Power To Gas en produisant le mélange gazeux qui alimente l'unité de méthanation et chauffe les flux gazeux à l'entrée de l'unité de co-électrolyse.

L'énergie consommée et la quantité de N<sub>2</sub> dans les deux dernières stratégies peuvent être réduites si la technologie permettait leur démarrage à plus basse température. Ceci dépend du développement des matériaux du RSOC et de nouvelles techniques de fabrication pour diminuer l'épaisseur de l'électrolyte et donc de la résistivité. Dans cette étude, la consommation énergétique et la quantité du gaz chauffant à utiliser étaient les critères de comparaison les plus importants au détriment du temps de chauffage. Les points de fonctionnement et le  $\Delta T$  ont été déterminés pour minimiser ces paramètres. En outre, pour avoir un temps de chauffage plus petit, il est nécessaire d'augmenter la quantité du gaz chauffant et le  $\Delta T$ . Dans le cas de l'utilisation du RSOC dans les moyens de transport, sa performance doit être vérifiée pour une tolérance des impuretés, une performance stable à long terme et un temps de chauffage rapide.

### 5. Chauffage de l'unité de méthanation

Le chauffage d'un réacteur catalytique de la température ambiante à celle opératoire est réalisé en utilisant l'azote pur jusqu'à atteindre la température de réduction qui est comprise entre 200 et 500°C (Harriott et Ho, 1980). Les catalyseurs contenant du Nickel ne doivent pas être chauffés avec des gaz carbonés à des températures inférieures à 200°C afin d'éviter la formation du Nickel carbonyle (Doesburgs, et al., 1977). Pendant les opérations de chauffage, démarrage et arrêt, le catalyseur doit être purgé avec l'azote jusqu'à atteindre la température critique de formation du Nickel carbonyle.

L'activité et la sélectivité du catalyseur dépendent de la température de réduction car elle est associée à la formation massive des cristallites de nickel (Chareonpanich, et al., 2008). En effet, la réduction à des hautes températures (200°C - 500°C) avec de l'hydrogène pur permet une meilleure dispersion de Ni et des sites actifs. Comme il y a une production de H<sub>2</sub>O après la réduction, le catalyseur est purgé avec le N<sub>2</sub> afin d'éliminer le H<sub>2</sub>O qui peut être absorbé et qui peut réduire la surface active.

La montée en température pendant le chauffage est comprise entre 3°C/min et 10°C/min (Alihosseinzadeh, et al., 2015), (Chettibi, et al., 2009). Cette contrainte est recommandée afin d'éviter que les particules métalliques ne forment des agrégats. De plus, une grande vitesse de montée peut provoquer une lente transformation structurelle de l'espèce catalytique et une croissance de micro-cristallites conduisant à une diminution du nombre de sites actifs ce qui revient à une réduction de surface active (Morris et Bartholomew, 2015).

#### 5.1. Description de la stratégie de chauffage

Les réacteurs de méthanation sont chauffés avec un flux d'azote pur. Ce dernier est réchauffé dans un brûleur de la température ambiante jusqu'à la température d'entrée de chaque réacteur puis il est divisé en 3 flux. Le débit de N<sub>2</sub> alimentant chaque réacteur dépend de la taille du lit catalytique. Les vannes en aval des réacteurs sont fermées. Ainsi, les réacteurs ne communiquent



pas. Comme pour le chauffage du RSOC, la température d'entrée ( $T_{in}$ ) sera définie en fonction de la température minimale du solide ( $T_{in} = T_{min} + \Delta T$ ). Le  $N_2$  est récupéré à la sortie de chaque réacteur pour être recirculer vers le brûleur. Ensuite, quand la température opératoire ( $280^\circ C$ ) est atteinte, les lits catalytiques sont réduits avec un flux d' $H_2$  pur. Un mélange gazeux composé de  $H_2$ ,  $H_2O$  est produit dans chaque réacteur. A la fin de la réduction, les catalyseurs sont purgés avec  $N_2$  pur afin d'éliminer le  $H_2O$  qui peut être absorbé. La Figure 110 décrit la stratégie de chauffage des réacteurs de l'unité de méthanation. Les points de fonctionnement du chauffage sont déterminés par la suite en respectant une montée en température qui ne dépasse pas  $10^\circ C/min$ .

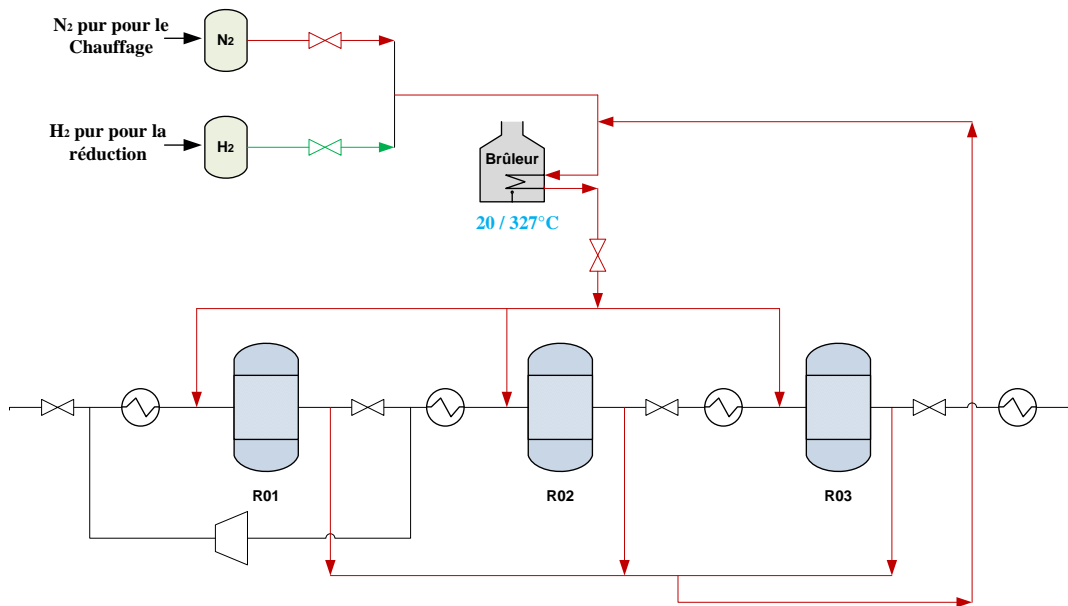


Figure 110: Stratégie de chauffage des réacteurs de l'unité de méthanation

Pour réaliser les simulations de chauffage des réacteurs, le modèle thermique mis au point précédemment (Voir 3.1 de la partie III) pour le calcul des températures du gaz et du catalyseur a été modifié. Les pertes liées à la chaleur dissipées dans les parois du réacteur ont été ajoutées dans l'équation de la température du catalyseur (Eq.(152)). L'équation (172) a été utilisée pour calculer les pertes liées à la paroi. Elle est en fonction de la conductivité thermique du matériau de construction du réacteur de méthanation, de sa surface transversale et de son épaisseur. Le matériau de construction des réacteurs a été choisi en fonction des contraintes opératoires au cours de leur fonctionnement.

Les matériaux constitutifs des réacteurs chimiques doivent donc supporter des contraintes thermiques (variation de température), mécaniques (pression opératoire) et chimiques (corrosion). Comme les réacteurs de méthanation considérés dans cette étude atteignent des hautes températures ( $632^\circ C$ ) et une pression qui ne dépasse pas 15 bar, le matériau choisi est l'acier austénitique au Cr et Ni (Trambouze, et al., 1984). La conductivité thermique de ce matériau ( $\lambda_m$ ) est calculée en utilisant la corrélation de (Karditsas et Baptiste, 1995) qui utilise la température moyenne entre celle du catalyseur et celle ambiante ( $(T_{cat}+T_{amb})/2$ ) (voir Eq. (181)).

$$\lambda_m = 9,0109 + 1,5298 \times 10^{-2} T \quad (181)$$

Pour calculer l'épaisseur de chaque réacteur, l'équation (182) est utilisée. Elle prend en compte les propriétés mécaniques du matériau de construction (contrainte maximale admissible par le

## 5. Chauffage de l'unité de méthanation

matériau ( $t_m$ ) et le coefficient de soudure ( $\alpha$ ) qui est de 0,9), le rayon intérieur du réacteur (R) et la pression opératoire maximale (P). 3 mm de surépaisseur de corrosion (C) sont ajoutés.

$$e = \frac{PR}{\alpha t_m - 0,6P} + C \quad \text{Pour } P < 0,385 \alpha t \quad (182)$$

La contrainte maximale admissible par le matériau est calculée en fonction de la résistance de traction ( $S_{ut}$ ) et un facteur de sécurité (Nf) de 4 (Nikunj et Bhabhor, 2013).  $S_{ut}$  est comprise entre 460 et 860 MPa (AKSteel, 2007), une valeur moyenne a été retenue.

$$t_m = \frac{S_{ut}}{N_f} \quad (183)$$

### 5.2. Calcul de la consommation énergétique et du temps de chauffage des réacteurs de méthanation

Afin de calculer la consommation énergétique et le temps de chauffage des réacteurs, le débit de  $N_2$  et la différence entre la température du gaz chauffant et le solide ont été calculés en tenant en compte de la vitesse de montée en température qui ne doit pas dépasser  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . L'influence des pertes de chaleur liées à la paroi a été d'abord étudiée. La Figure 111 présente la variation de la température du catalyseur avec et sans le terme des pertes de la chaleur en fonction du temps pour le même débit de  $N_2$  de (145 mol/s) et le même  $\Delta T$  de 50 K. La température finale de  $N_2$  permettant d'atteindre la température opératoire est calculée pour les deux cas.

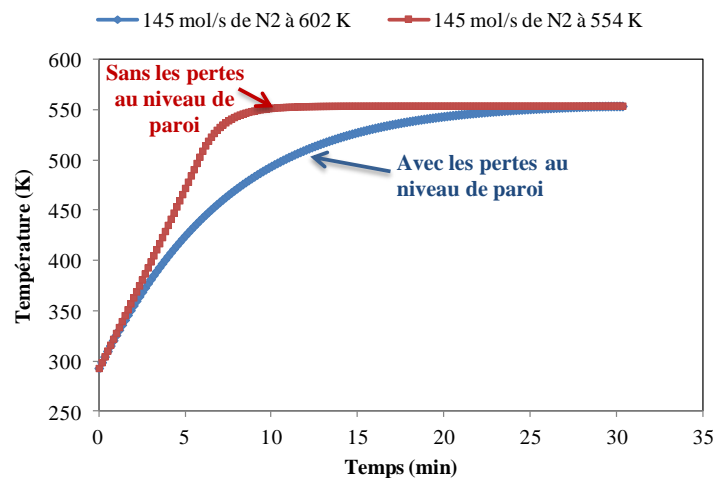


Figure 111 : Variation de la température du catalyseur en fonction du temps pour un  $\Delta T = 50$  K

D'après la Figure 111, en considérant les pertes, le temps de chauffage devient plus important et la température de gaz  $N_2$  est plus grande (601,15 K au lieu de 553,15 K). En effet, avec le matériau considéré et l'épaisseur calculée, la paroi absorbe beaucoup de chaleur au cours du chauffage ce qui pénalise la consommation énergétique. Ces pertes peuvent être réduites en ajoutant une isolation thermique. Ainsi le débit de  $N_2$  sera également réduit à 50 mol/s préchauffé jusqu'à 553,15 K pour la même vitesse de montée en température. Afin de définir le  $\Delta T$  et le débit de  $N_2$  nécessaire pour chauffer le premier réacteur, l'effet de changement de  $\Delta T$  a été évalué (Figure 112).

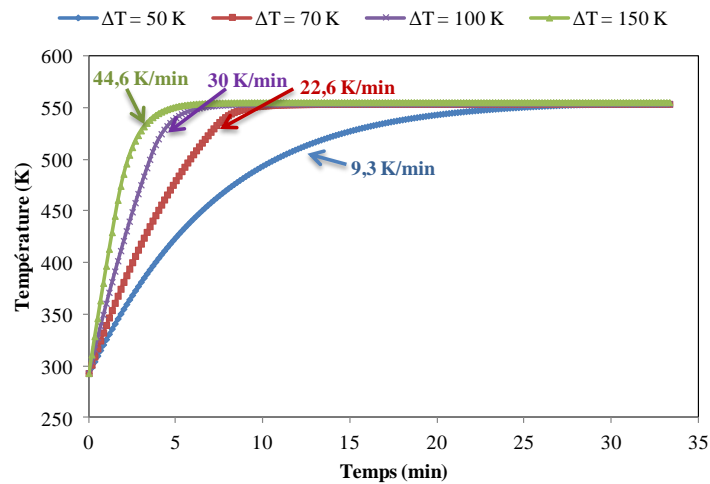


Figure 112 : Variation de la température du catalyseur en fonction du temps pour différents  $\Delta T$  ( $F_{N_2} = 145 \text{ mol/s}$ )

On remarque que le temps de chauffage augmente en diminuant le  $\Delta T$ . Par contre, la montée en température diminue. Le  $\Delta T$  qui permet d'éviter la détérioration du catalyseur est de  $50^\circ\text{C}$ . Le débit de  $N_2$  calculé ( $145 \text{ mol/s}$ ) est le minimum dont on a besoin pour atteindre la température opératoire. Le chauffage du premier réacteur nécessite 28 minutes. Le même  $\Delta T$  a été conservé pour les deux autres réacteurs en ajustant le débit de  $N_2$  permettant d'atteindre la température opératoire de  $280^\circ\text{C}$  tout en respectant une vitesse de montée en température qui ne dépasse pas  $10^\circ\text{C/min}$ . Les Figure 113 et Figure 114 présentent respectivement la variation de la température en fonction du temps pour différents débit molaire de  $N_2$  pour le deuxième et le troisième réacteur.

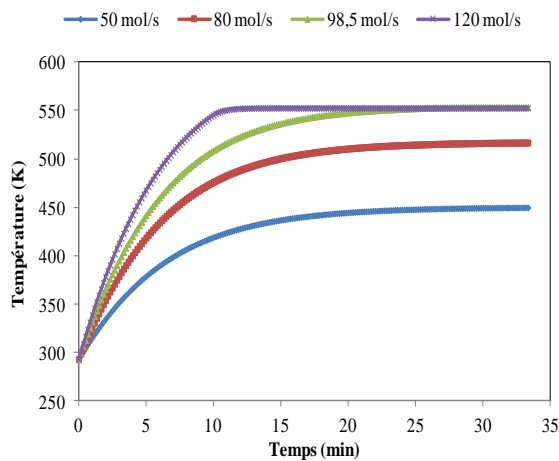


Figure 113: Variation de la température du lit catalytique du deuxième réacteur en fonction du temps pour différents débit de  $N_2$  ( $\Delta T = 50 \text{ K}$ )

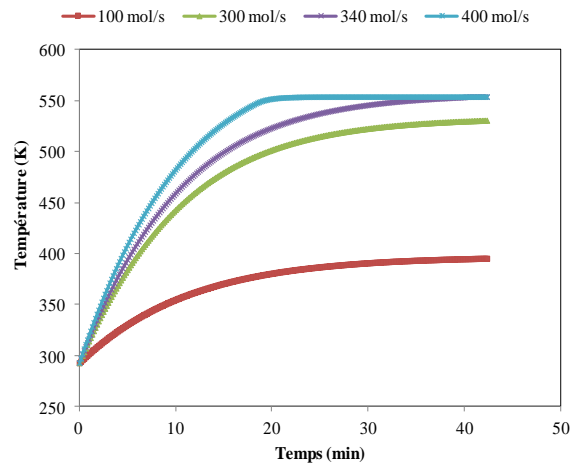


Figure 114: Variation de la température du lit catalytique du troisième réacteur en fonction du temps pour différents débit de  $N_2$  ( $\Delta T = 50 \text{ K}$ )

Le débit de  $N_2$  et le temps de chauffage dépendent de la taille de chaque réacteur. D'après la Figure 113, le débit minimal pour chauffer le catalyseur du deuxième réacteur est de  $98,5 \text{ mol/s}$  pour atteindre la température opératoire en 28 minutes. Le troisième réacteur, et compte tenue de sa taille plus importante, nécessite plus de débit de  $N_2$  et de temps de chauffage que les deux autres réacteurs:  $340 \text{ mol/s}$  de  $N_2$  et 40 minutes. Les quantités d'azote utilisées peuvent être réduites en augmentant le  $\Delta T$  ce qui revient à développer des catalyseurs qui sont plus stables et qui résistent à

## 5. Chauffage de l'unité de méthanation

des augmentations de température élevées. Les Figure 115 et Figure 116 illustrent la consommation énergétique et le temps de chauffage de chaque réacteur.

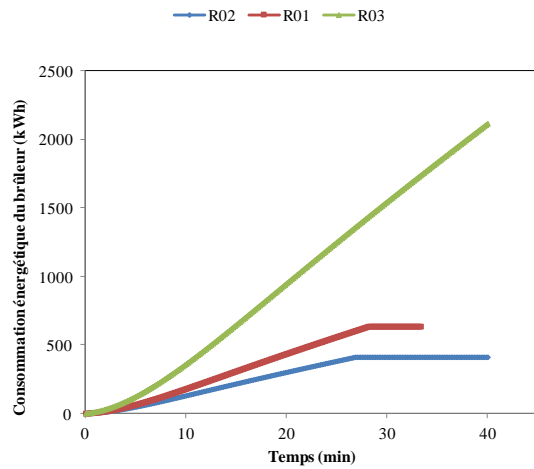


Figure 115 : Variation de la consommation énergétique du brûleur en fonction du temps pour les trois réacteurs

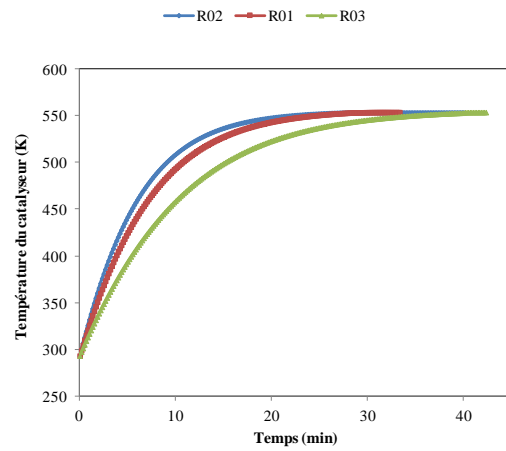


Figure 116 : Variation de la température du catalyseur en fonction du temps pour les trois réacteurs

La consommation énergétique du brûleur et le temps de chauffage augmentent en augmentant la taille du réacteur. Le premier, le deuxième et le troisième réacteur consomment respectivement 635,5 kWh, 411,3 kWh et 2,1 MWh. Le dernier réacteur consomme plus d'énergie car il a besoin de 2,5 fois plus de  $N_2$  que le premier réacteur et 3,5 fois plus que le deuxième. Il atteint la température opératoire au bout de 40 minutes soit deux fois plus que le temps de chauffage des deux autres réacteurs étant de 28 minutes.

### 5.3. Conclusion

Afin de chauffer le lit catalytique sans engendrer des altérations conduisant à une dégradation de ses propriétés physico-chimiques, une montée en température ne dépassant pas  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a été respectée. Le débit de  $N_2$  et la différence de température entre le gaz chauffant ( $N_2$ ) et le catalyseur minimaux ont été calculés. La Figure 117 rassemble les résultats en termes de consommation énergétique, temps de chauffage et de débit de  $N_2$  pour le chauffage des réacteurs de méthanation.

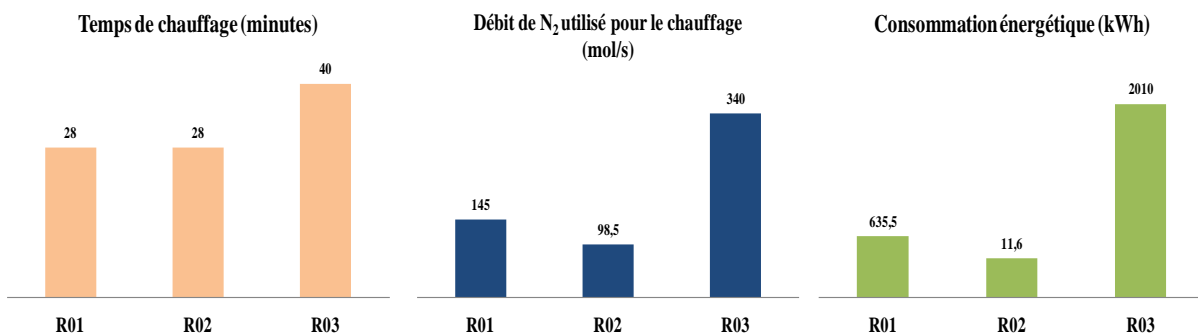


Figure 117 : Consommation énergétique, débit de  $N_2$  et temps de chauffage des réacteurs de méthanation

Le chauffage des réacteurs adiabatiques de l'unité de méthanation nécessite  $583,5 \text{ mol/s}$  d'azote pur préchauffé progressivement en considérant un  $\Delta T$  de  $50^\circ\text{C}$  jusqu'à une température maximale de  $329^\circ\text{C}$  consommant ainsi une énergie totale de 2,66 MWh. Par ailleurs, les pertes liées à la chaleur dissipée au niveau de la paroi à cause du matériau de construction des réacteurs

engendrent une consommation excessive de  $N_2$  et par conséquent de l'énergie. L'ajout d'une isolation thermique est judicieux car elle permettra de réduire les pertes de la chaleur au niveau de la paroi des réacteurs. La température et la quantité de  $N_2$  seront ainsi réduites. L'amélioration de la stabilité des catalyseurs à base de nickel favorisera, également, un chauffage plus rapide et un débit moins important de  $N_2$ .

## 6. Démarrage des unités de co-électrolyse et de méthanation

### 6.1. Description de la procédure de démarrage

Après avoir chauffé le RSOC et les réacteurs de méthanation, les deux unités peuvent démarrer. Pour ce faire, des équipements supplémentaires sont ajoutés (brûleur et générateur de vapeur) afin de préchauffer les réactifs. Dans le procédé Power To Gas en opération continue, la vapeur d'eau alimentant l'unité de co-électrolyse est produite au niveau de l'unité de méthanation. Au démarrage, il n'y a aucune production de chaleur, le réseau de vapeur d'eau des deux unités est séparé donc par une vanne (V-01) qui est fermée au départ (Voir Figure 118). De l'eau à 20°C et 3 bar est injectée dans un générateur de vapeur afin de produire de la vapeur d'eau à 250°C. Celle-ci est mélangée avec le dioxyde de carbone puis les gaz sont préchauffés dans un brûleur jusqu'à 800°C. Les chauffants électriques qui chauffent de 750°C à 800°C sont éteints. La charge est envoyée dans le co-électrolyseur chauffé jusqu'à 600°C. Comme a été décrit dans la partie 4.3, la SOEC démarre à cette température en appliquant une tension de fonctionnement exotherme permettant ainsi un chauffage jusqu'à la température opératoire (800°C) et une production du gaz de synthèse. Ce dernier sert à réchauffer la vapeur d'eau sortante du générateur de vapeur puis l'eau circulant dans le réseau de méthanation et permet de démarrer les réacteurs. L'oxygène chaud réchauffe le dioxyde de carbone. Progressivement, le besoin en chaleur diminue et l'utilisation du brûleur est réduite. Dans l'unité de méthanation, la charge réagit en produisant de la vapeur d'eau qui est rejetée tant qu'elle ne satisfait pas la demande de l'unité de co-électrolyseur. Cette vapeur est éliminée jusqu'à ce qu'elle atteigne la bonne température et le bon débit. A ce moment, la vanne V-01 est ouverte et le générateur de vapeur est arrêté. Les deux unités sont donc connectées et en marche continue. La Figure 118 schématise la procédure de démarrage.

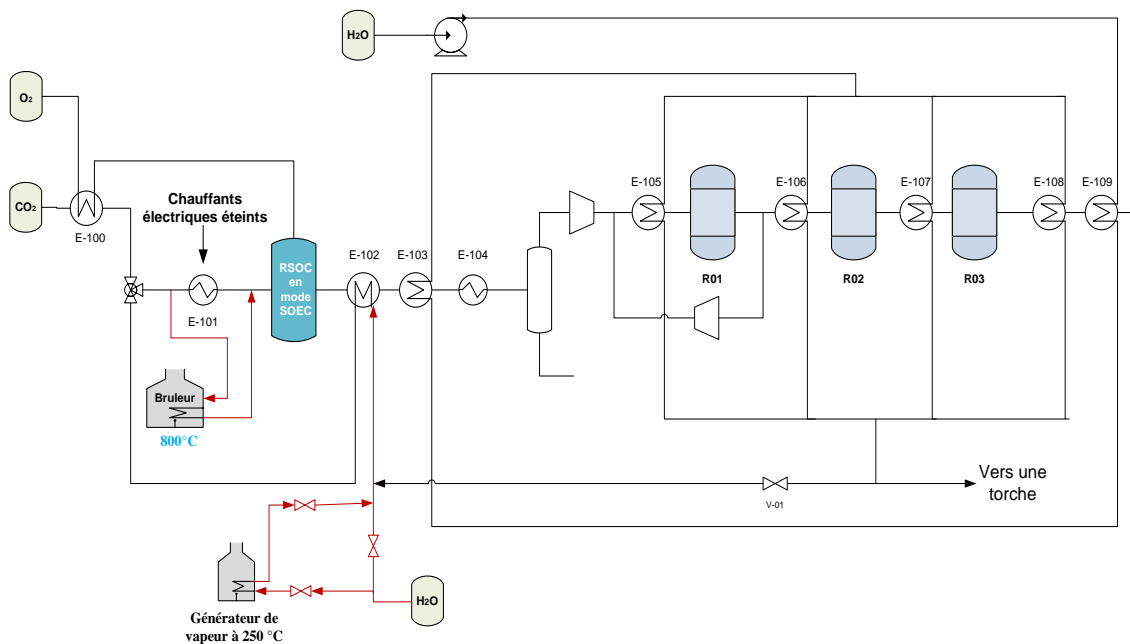


Figure 118: Schéma descriptif de la procédure de démarrage

## 6.2. Démarrage de l'unité de co-électrolyse

La simulation dynamique du démarrage de l'unité de co-électrolyse permettra de déterminer le temps nécessaire pour arrêter l'utilisation du brûleur et mettre en marche les chauffants électriques ainsi que l'établissement de l'état stationnaire en fonction de la production du gaz de synthèse et de l'oxygène. Comme il a été analysé précédemment, le chauffage peut avoir lieu selon trois stratégies. Les deux premières (chauffage avec l'azote ou avec SOFC) permettent un démarrage à 800°C alors que la troisième permettra un démarrage à 600°C en lançant la SOEC avec un fonctionnement exotherme puis réduire la tension pour un fonctionnement thermoneutre. Cette dernière stratégie a été retenue puisqu'elle consomme moins d'énergie et d'azote tout en produisant le gaz de synthèse et l'oxygène qui permettent de réchauffer les réactifs et d'envoyer un flux gazeux pour démarrer l'unité de méthanation. Le comportement des cellules dans le RSOC pour un démarrage à 600°C a été évalué.

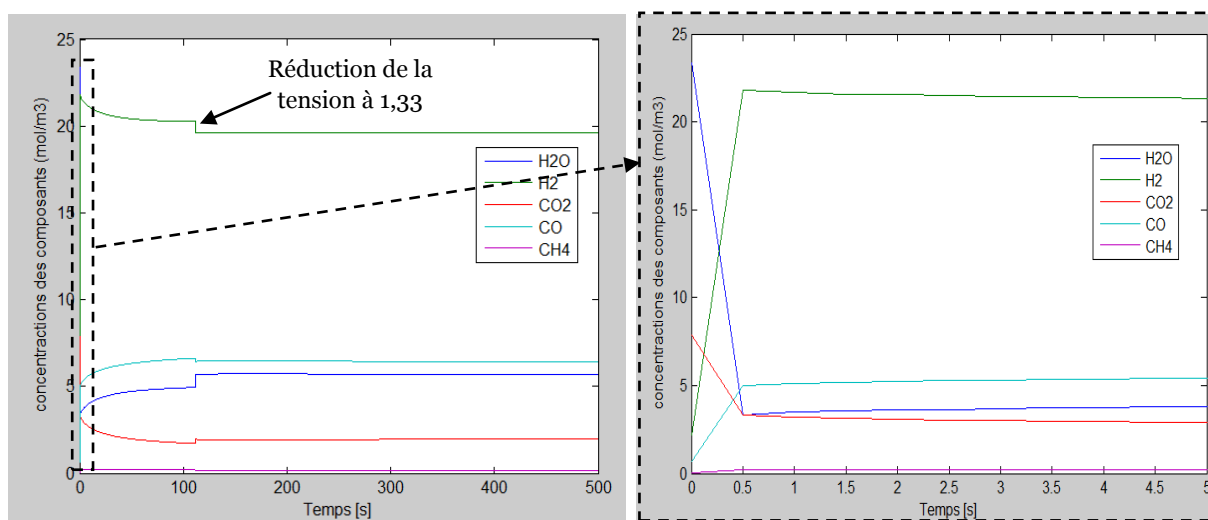


Figure 119 : Concentration des gaz H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en fonction du temps

La Figure 107 présentée dans la partie 4 illustre un démarrage à 600°C et 1,8V. Le régime stationnaire est atteint en 7 minutes. La production du gaz de synthèse est presque instantanée puisque les réactions chimiques atteignent l'équilibre en 0,5 s (Voir Figure 119). La température augmente à cause du surplus de chaleur dégagée par les irréversibilités. La réduction de la tension à 1,33 V engendre une légère production rapide de CO et H<sub>2</sub>O en consomment H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> accompagnée d'une légère baisse de la température de 1°C. Il s'agit de la réaction de RWGS qui a lieu à cause de la composition des gaz et la réduction de la puissance appliquée. D'après la réponse dynamique de la cellule, nous observons également à ce point qu'une augmentation de la température de 10°C apparaît jusqu'à ce qu'un pic est atteint. Ensuite, la température diminue jusqu'à l'établissement du régime stationnaire. Cette évolution a été étudiée afin d'élucider les phénomènes qui sont à l'origine de ce profil de température en régime dynamique. La Figure 120 représente la variation de la température et de la densité énergétique en fonction de temps.

D'après la Figure 120, quand l'enthalpie de la réaction endothermique devient minimale et la puissance appliquée devient maximale, l'allure de la température change car l'écart entre ces deux paramètres est suffisamment grand pour augmenter la température. Ensuite, quand la température atteint le pic, l'écart entre la densité d'énergie et l'enthalpie de la réaction électrochimique devient minimal et par conséquent, la variation de la température nécessite un temps long pour répondre à la variation de la puissance appliquée. Ceci est dû à l'inertie thermique de la cellule qui résiste au

changement de la perturbation thermique jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment importante pour rompre cette résistance.

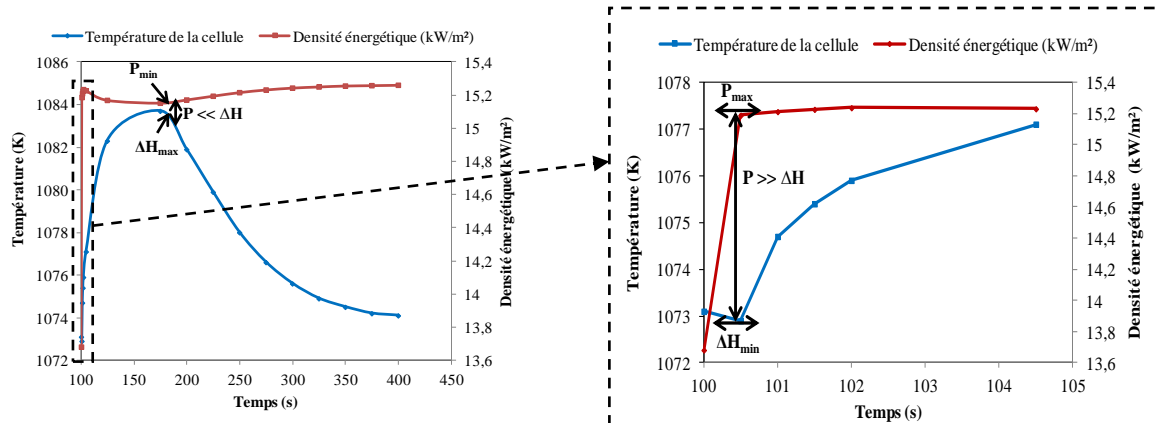


Figure 120 : Profil de la température et de la puissance en fonction du temps

L'inertie thermique se manifeste par la lenteur avec laquelle le nouveau point de l'équilibre est atteint. Elle dépend de la diffusivité thermique du matériau (Eq. (184)) qui dépend de la capacité du matériau à conduire la chaleur (sa conductivité thermique ( $\lambda$ )) et de sa capacité à accumuler la chaleur (capacité thermique ( $C_p$ )) ainsi que sa masse volumique ( $\rho$ ).

$$D_{th} = \frac{\lambda}{C_p \rho} \quad (184)$$

La Figure 121 montre l'influence de la diffusivité thermique sur la réponse dynamique de la température. En augmentant la diffusivité thermique, la résistance à la perturbation appliquée diminue et la température suit l'évolution de la densité énergétique et vice versa. Le développement de nouveaux matériaux qui ont une conductivité thermique plus importante et une masse volumique plus faible permettra de réduire le temps du régime transitoire.

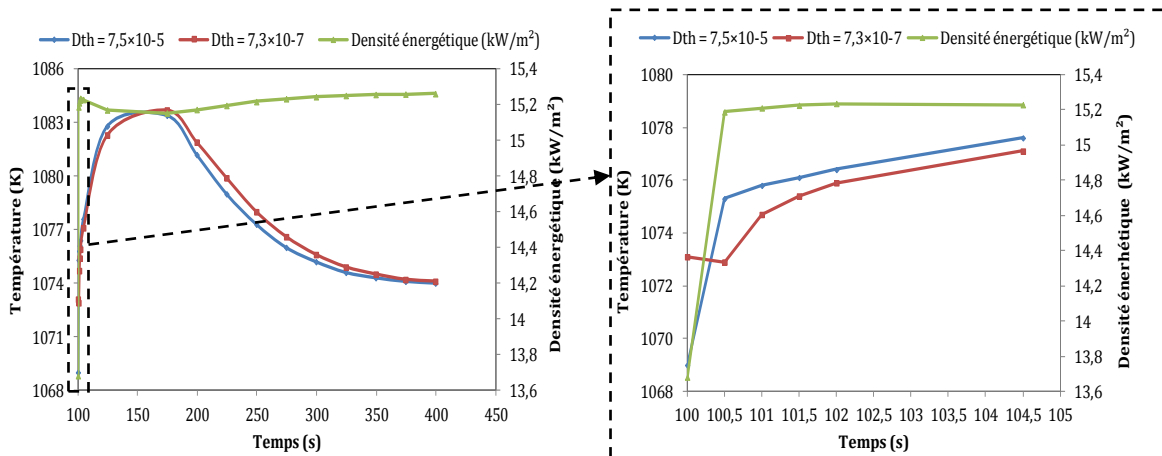


Figure 121 : Profil de la température et de la puissance en fonction du temps pour deux diffusivités thermiques

Les profils de concentration et de la température tout au long de la cellule sont illustrés dans les Figure 122 et Figure 123 respectivement. La concentration de  $H_2O$  diminue permettant ainsi de produire  $H_2$ . Ensuite, le  $CO$  est produit par la réaction inverse de la WGS. Des traces de méthane sont aussi produites par la réaction de méthanation. Cette production augmente en augmentant la

## 6. Démarrage des unités de co-électrolyse et de méthanation

pression opératoire. Dans la cellule, le gradient de température est de 2,6 K/cm. Nous observons que la température diminue d'une manière significative quand il y a une production de H<sub>2</sub> et CO à cause de l'endothermicité des réactions ensuite le besoin en chaleur est compensée par l'augmentation de la tension opératoire et par conséquent la densité énergétique au long de la cellule ce qui explique une température maximale à la fin de la cellule.

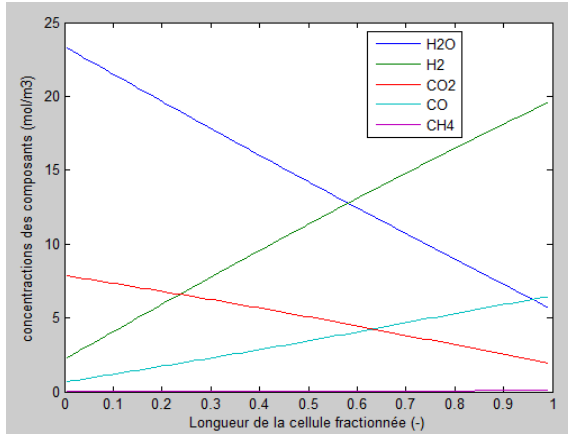


Figure 122: Profil des concentrations des composants en fonction de la longueur de la cellule

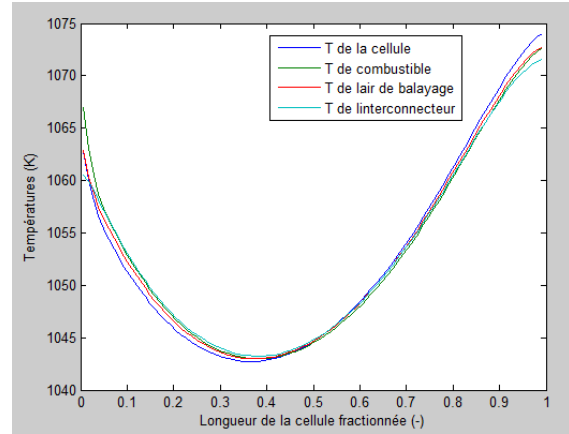


Figure 123: Profil de la température en fonction de la longueur de la cellule

Une fois la production débutée, les échangeurs E-102 et E-100 (Figure 118) sont en marche favorisant ainsi le réchauffage des réactifs. La surface d'échange et le coefficient d'échange thermique global ont été d'abord déterminés pour chaque échangeur en utilisant le logiciel Exchanger Design and Rating (Aspen EDR) qui permet la conception des échangeurs de chaleur en définissant le matériau et la géométrie détaillée ainsi que le dessin industriel correspondant. Au fur et à mesure que la température des combustibles et de l'oxygène produits augmente à la sortie du RSOC, la puissance du brûleur est réduite. La Figure 124 présente cette évolution en fonction du temps. Le brûleur sera utilisé pendant 7 minutes en consommant 10,2 kWh. L'unité de co-électrolyse sera donc opérationnelle au bout de 7 minutes. Par ailleurs le couplage entre cette unité et celle de méthanation par le biais du réseau de vapeur est indispensable pour arrêter le générateur de vapeur. La simulation dynamique des réacteurs de méthanation et des échangeurs du réseau de vapeur sera réalisée afin de définir le temps nécessaire pour connecter les deux unités.

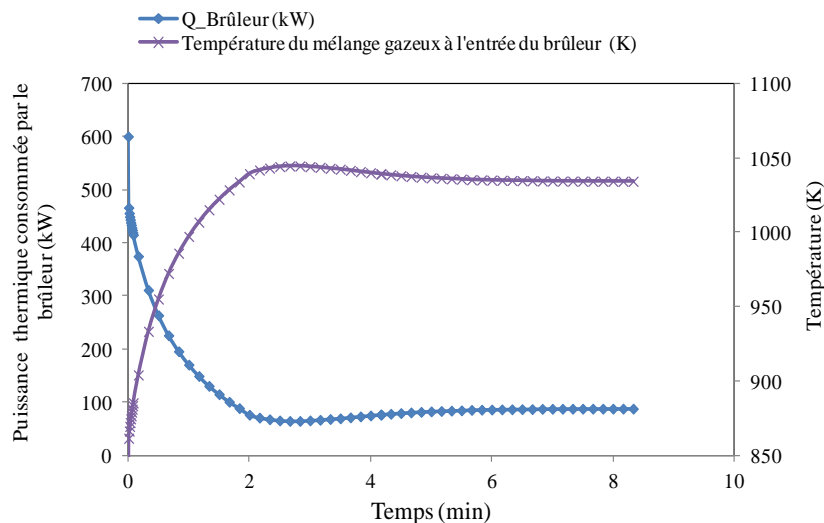


Figure 124: Puissance du brûleur et la température des réactifs à l'entrée du RSOC en fonction du temps



### 6.3. Démarrage de l'unité de méthanation

Le flux quittant le RSOC est envoyé vers trois échangeurs pour baisser la température jusqu'à 303,15 K afin de condenser l'eau. Ensuite il est comprimé jusqu'à 15,4 bar et introduit dans le premier réacteur. Au démarrage, il n'y a pas de recyclage pour diluer le courant. Comme le réacteur de méthanation a été dimensionné en tenant en compte de 75% de recyclage, il existe un risque d'emballement thermique (voir 3.2.3 dans Partie II). En effet, sans recyclage, le débit est plus faible et avec les mêmes dimensions calculées auparavant, la vitesse est également plus faible ce qui augmente l'advection thermique qui provoque un emballement thermique et une température de 825°C. Pour une température de 636 °C dans un réacteur sans recyclage définie dans la partie II, un diamètre de 0,04 m a été calculé pour la même longueur. Ainsi, on propose de mettre deux réacteurs adiabatiques de même longueur et de diamètres différents disposés en parallèle. Au démarrage, le premier réacteur (R01\_1) sera en marche alors que le deuxième (R01\_2) sera en arrêt jusqu'à ce qu'il y ait une production. Ensuite, 75% du courant sortant sera recyclé. 13% sera envoyé vers le petit réacteur et le reste vers le deuxième. Cette répartition est définie de telle sorte que la température et la composition soient identiques à la sortie des deux réacteurs afin de conserver les mêmes conditions à l'entrée des autres méthaneurs.

En mettant en œuvre cette solution, le premier jet à la sortie du premier réacteur R01\_1 sera envoyé vers les deux autres réacteurs et comme le débit est faible et compte tenu des dimensions prédéfinies, il existe un risque d'emballement thermique. Pour palier à ce problème, un stockage tampon sera installé après la sortie des deux premiers réacteurs (R01\_1 et R01\_2) pour stocker la première production, ensuite, et après le recyclage, 5% du mélange gazeux stocké alimentera le deuxième réacteur et 95% alimentera le troisième. Cette répartition a été ajustée pour éviter toute augmentation de température incontrôlable. La Figure 125 présente la stratégie de démarrage de l'unité de méthanation. Une autre solution peut être envisagée. La première production du premier étage de l'unité de méthanation peut être envoyée vers une torche et alimenter ainsi les deux autres réacteurs (R02 et R03) par le gaz produit après recyclage sans avoir recours au stockage tampon.

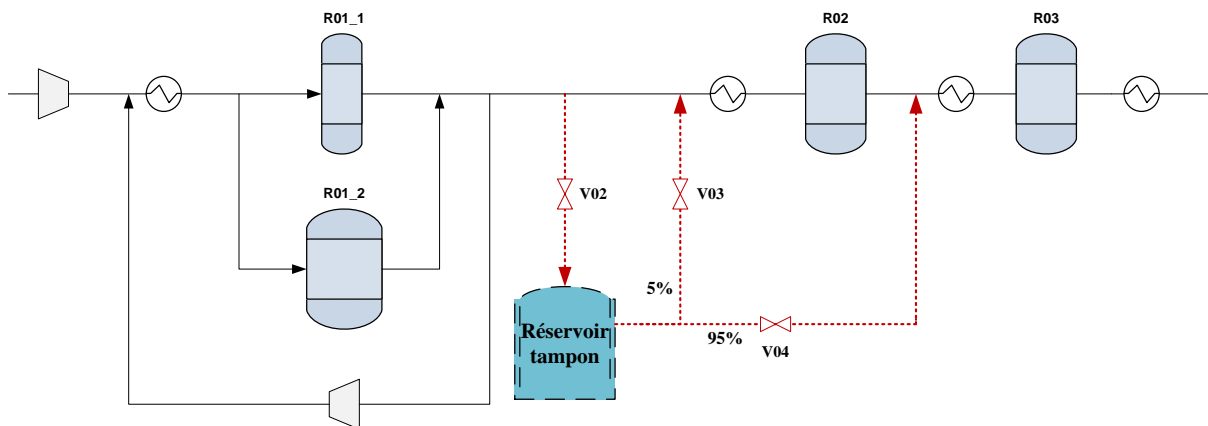


Figure 125 : Stratégie de démarrage de l'unité de méthanation

Les Figure 126 et Figure 127 représentent le profil de température et des fractions molaires à la sortie des deux premiers réacteurs en fonction du temps. R01\_1 et R01\_2 ont les mêmes profils de composition des gaz et de température. D'après la Figure 126, les températures de gaz et du catalyseur atteignent l'équilibre après 2,5 minutes. La température du catalyseur augmente jusqu'à 750 K. Les concentrations des gaz se stabilisent également au même temps. Dans les 0,5 premières secondes, la température du gaz subit des variations à cause de la réaction de WGS qui s'inversent à haute température. Elle passe par un pic à 850 K accompagné d'une production de CH<sub>4</sub> durant les 15 premières secondes ensuite elle diminue à cause de la consommation importante de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>

## 6. Démarrage des unités de co-électrolyse et de méthanation

par la réaction de RWGS produisant  $H_2O$  et  $CO$  (voir Figure 127). Ensuite la réaction de WGS a lieu à cause de la température qui a diminué et de la quantité de  $H_2$  et  $CO_2$  présente dans le milieu (loi de Le Chatelier). Après cette activité, la réaction de WGS devient prédominante favorisant ainsi une augmentation de la température à 909,15 K et une production de  $H_2$  et  $CO_2$ .

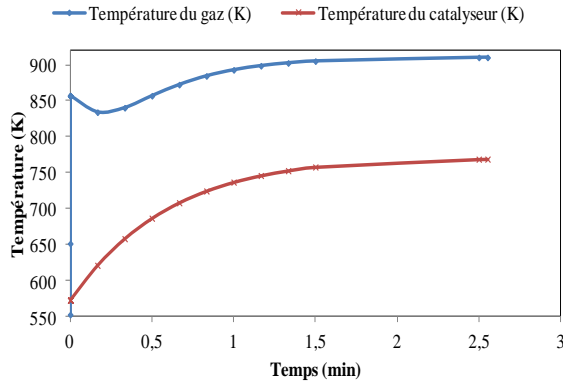


Figure 126 : Profil de la température dans le premier réacteur en fonction du temps

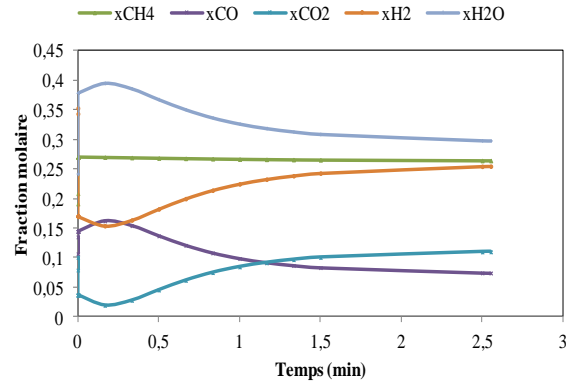


Figure 127 : Profil des fractions molaires dans le premier réacteur en fonction du temps

Les profils de températures à la sortie du deuxième et du troisième réacteur avec le stockage tampon en fonction du temps sont illustrés dans les Figure 128 et Figure 129 respectivement.

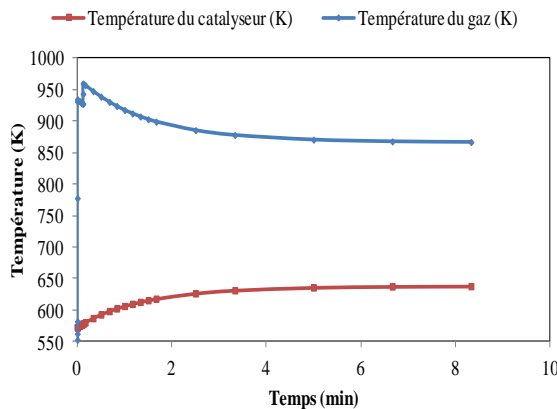


Figure 128 : Profil de la température dans le deuxième réacteur avec le stockage tampon en fonction du temps

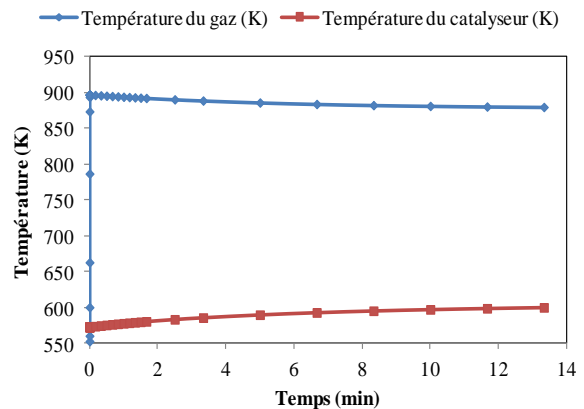


Figure 129 : Profil de la température dans le troisième réacteur avec le stockage tampon en fonction du temps

En alimentant les deux derniers réacteurs avec le stockage tampon qui contient le mélange gazeux produit dans le réacteur R01\_1 (voir Figure 125) avant le recyclage composé de 6,5% de  $CH_4$ , 53% de  $H_2$ , 3% de  $CO_2$ , 24% de  $CO$  et 14% de  $H_2O$  et qui est dilué dans 25% du flux quittant le premier étage de la cascade des réacteurs (75% du flux est recyclé). Les réactions de méthanation et de WGS prédominent et provoquent une augmentation de la température qui atteint un pic de 952 K pour le deuxième réacteur et 903 K pour le troisième en quelques secondes. Après 5 minutes, la température des gaz se stabilise à 865 K (deuxième réacteur) et 875 K (troisième réacteur) et le catalyseur atteint une température maximale de 605 K (deuxième réacteur) et 638 K (troisième réacteur). Les vannes connectées au réservoir tampon sont ensuite fermées et les deux derniers réacteurs ne sont alimentés qu'avec le courant à la sortie du premier étage de l'unité de méthanation. La température et la composition en fonction du temps dans le deuxième réacteur sont présentées respectivement dans la Figure 130 et Figure 131.

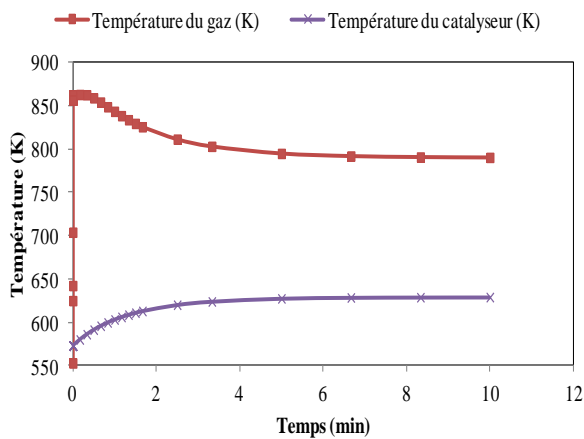


Figure 130 : Profil de la température du deuxième réacteur sans le stockage tampon

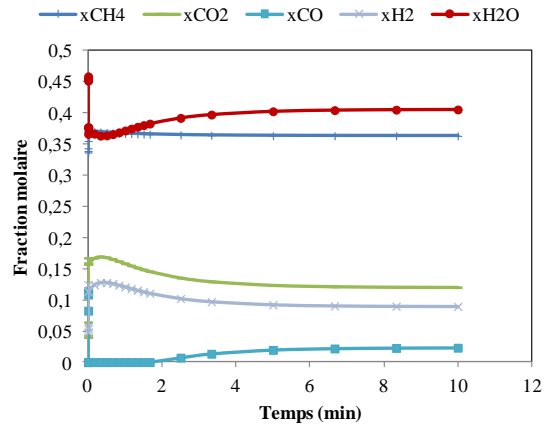


Figure 131 : Profil de la composition du gaz dans le deuxième réacteur sans le stockage tampon

Au début, la température augmente jusqu'à atteindre un pic de 853 K à cause de la réaction de méthanation et de WGS permettant la production de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Ces conditions favorisent l'inversion de la WGS d'où la production de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  avant l'établissement du régime stationnaire à 4,5 minutes. Les deux premiers réacteurs ont des comportements similaires quant au changement de la composition en fonction de l'équilibre de la réaction de WGS. La réponse dynamique du troisième réacteur est décrite par les Figure 132 et Figure 133.

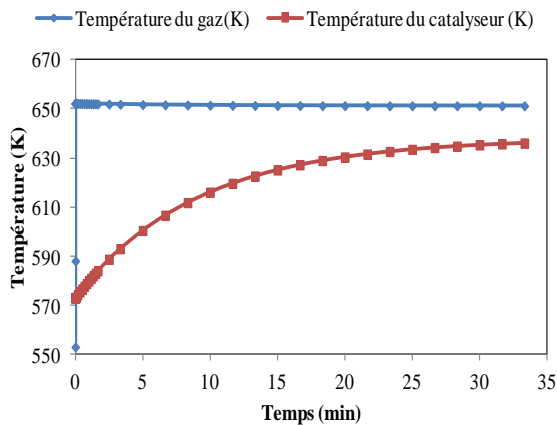


Figure 132 : Profil de la température du troisième réacteur sans le stockage tampon

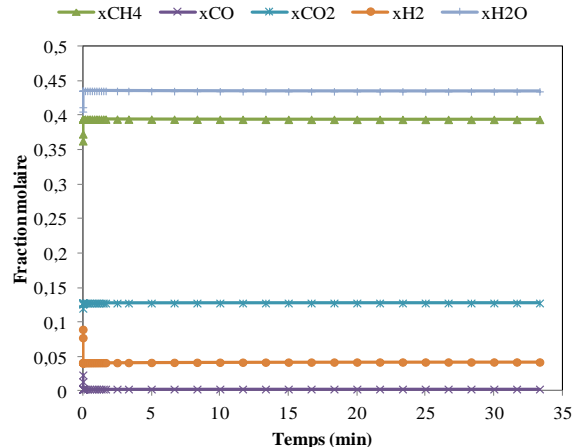


Figure 133 : Profil de la composition du gaz dans le troisième réacteur sans le stockage tampon

Le dernier réacteur est alimenté par un flux fortement dilué en produits ( $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) et une faible quantité de réactifs (11% de  $\text{H}_2$  et 8% de  $\text{CO}$ ) ce qui justifie sa grande taille. En effet, les réactions ont besoin d'un temps de séjour plus important. A l'inverse des deux autres étages, la réaction de méthanation est dominante. La température des gaz augmente instantanément (0,27 secondes) pour atteindre 654 K puis diminue légèrement jusqu'à ce qu'elle se stabilise à 650 K après 20 minutes. En outre, la température du catalyseur atteint l'état stationnaire lentement et se stabilise après 33 minutes à cause de l'inertie thermique du catalyseur. Le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire dans les réacteurs est de l'ordre de minutes ce qui est cohérents avec les résultats fournis par Etogas dans le cadre du projet Allemend IWES qui utilise également un réacteur à lit fixe avec un catalyseur à base de Nickel (Rieke, 2013).

#### 6.4. Démarrage du réseau de vapeur

Avant de connecter le réseau des échangeurs entre les unités de co-électrolyse et de méthanation, il faut que la vapeur générée dans le poste de méthanation réponde aux spécifications du poste de co-électrolyse qui sont un débit de 3778,6 kg/h et une température de 250°C. Il est, donc, judicieux de déterminer le temps nécessaire pour obtenir la qualité désirée qui dépend du temps de retard des échangeurs E103, E105, E106, E107, E108 et E109 dans le réseau de vapeur (voir Figure 118) et de la variation du débit d'eau pendant le démarrage. En outre, un modèle dynamique 1D d'un échangeur tube-calandre à une seule passe type E a été réalisé sous Dymola. Il permet de suivre l'évolution de la température des fluides chaud et froid ainsi que la paroi en fonction des perturbations que peut subir les échangeurs telles que la variation du débit d'eau (ou de la vapeur) ou celle de la température.

Ce modèle est basé sur une approche bi-tube (Varbanov, et al., 2011), (Bunce et Kandlikar, 1995), (Gvozdenac, 2012), (Boultif, et al., 2009) et prend en compte des caractérisations géométriques de l'échangeur (Longueur, nombre de tube, diamètres des tubes et de la calandre, les chicanes et le nombre de passe côté tube). Cette approche permet de décrire le plus fidèlement possible le comportement d'un échangeur en régime instationnaire. Ensuite, il a été adapté au cas d'un échangeur à plusieurs tubes de géométrie plus complexe. Des paramètres concernant la surface transversale, volume, diamètre hydraulique ont été modifiés pour tenir en compte de la présence de chicanes, la disposition des tubes, le nombre de passe côté tube et la distance entre les tubes. Les échangeurs de chaleur étudiés ont été d'abord dimensionnés en utilisant le logiciel Exchanger Design and Rating (EDR). Ce dernier permet la conception et la simulation optimales de plusieurs types d'échangeurs : tube et calandre et à plaques. Il fournit toutes les informations sur la géométrie, les matériaux et le coût pour des échangeurs à plusieurs applications : condenseurs, rebouilleurs thermosiphon, évaporateurs à film tombant.... La Figure 134 et Figure 135 décrivent respectivement l'échangeur modélisé et la disposition des tubes qui sont à pas triangulaire à 30 degrés par rapport à l'écoulement du fluide côté calandre. Le Tableau F-1 dans l'annexe F présente les dimensions des six échangeurs du réseau de vapeur.

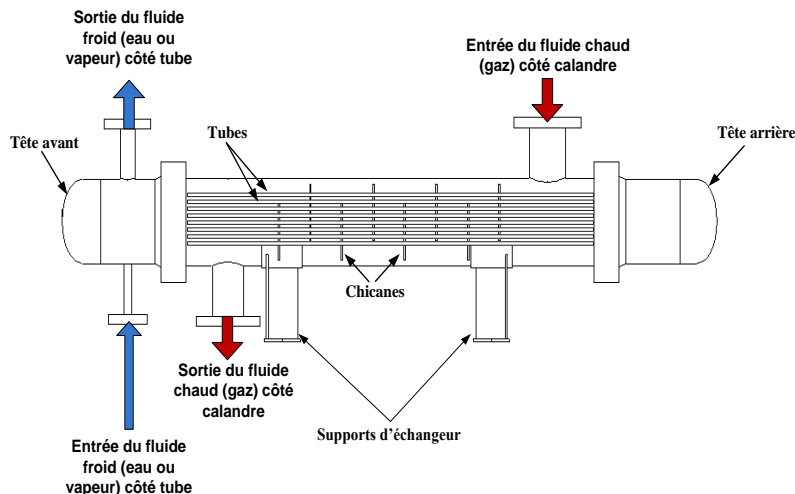


Figure 134 : Schéma descriptif de l'échangeur considéré

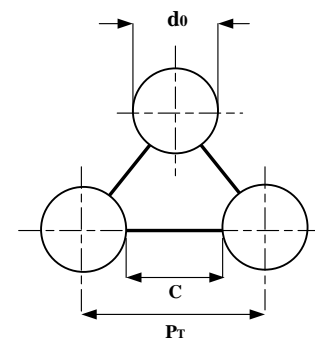


Figure 135 : Disposition des tubes

Les hypothèses relatives à notre modèle sont les suivantes :

- Le coefficient de transfert convectif est calculé localement le long de l'axe de l'échangeur et varie en fonction des propriétés thermo-physiques locales du fluide et des données d'entrée ;

- Les propriétés thermo-physiques des fluides utilisés varient en fonction de la température tout au long de l'échangeur ;
- La conduction longitudinale dans les parois n'est pas prise en compte ;
- Le fluide chaud circule côté calandre et le fluide froid circule côté tube ;
- La surface externe de l'échangeur est supposée totalement isolée et il n'y a aucun échange avec l'air ambiant ;
- La température selon la direction radiale est supposée uniforme ;

L'inertie du matériau de construction des tubes qui est l'acier carboné est pris en compte en considérant la chaleur spécifique et la masse volumique du matériau. Le modèle est constitué de trois équations aux dérivées partielles de premier ordre basées sur un bilan enthalpique pour chaque élément du système étant discrétisé en  $n$  nœuds en divisant la longueur de l'échangeur  $L$  par le pas  $\Delta x$ . Il prend en compte les deux configurations: co-courant et contre courant en changeant le sens d'écoulement des fluides. Les équations (185) et (186) permettent de calculer les températures des deux fluides chaud et froid. Elles sont composées d'un terme de transport de la chaleur tout au long de l'échangeur et d'un terme de transfert par convection qui fait intervenir les coefficients convectifs  $k_{w\_hot}$  et  $k_{w\_cold}$ , la surface d'échange ( $S_{hot}$  et  $S_{cold}$ ) et le volume de la calandre et des tubes ( $V_{hot}$  et  $V_{cold}$ ). L'équation (187) permet de calculer la température de la paroi en fonction de la convection des deux côtés et en faisant appel à l'inertie du matériau de construction de l'échangeur. Les propriétés thermo-physiques ont été importées de la base de données de Dymola.

$$C_{p\_hot}\rho_{hot} \frac{\partial T_{hot}}{\partial t} = -u_{hot}C_{p\_hot}\rho_{hot} \frac{\partial T_{hot}}{\partial x} + \frac{k_{w\_hot}S_{hot}}{V_{hot}} (T_w - T_{hot}) \quad (185)$$

$$C_{p\_cold}\rho_{cold} \frac{\partial T_{cold}}{\partial t} = -u_{cold}C_{p\_cold}\rho_{cold} \frac{\partial T_{hot}}{\partial x} + \frac{k_{w\_cold}S_{cold}}{V_{cold}} (T_w - T_{cold}) \quad (186)$$

$$C_{p\_w}\rho_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{k_{w\_hot}S_{hot}}{V_w} (T_{hot} - T_w) + \frac{k_{w\_cold}S_{cold}}{V_w} (T_{cold} - T_w) \quad (187)$$

Les vitesses des fluides côtés calandre et côté tube sont calculées en fonction du débit volumique ( $F_{v\_hot}$  et  $F_{v\_cold}$ ) et de la surface transversale ( $A_{hot}$  et  $A_{cold}$ ) selon la méthode de Kern (Kakaç et Liu, 1998).

$$u_{hot} = \frac{F_{v\_hot}}{A_{hot}} \quad (188)$$

$$A_{hot} = \frac{D_s C B}{P_T} \text{ avec } C = P_T - d_o \quad (189)$$

$$u_{cold} = \frac{F_{v\_cold}}{A_{cold}} \quad (190)$$

$$A_{cold} = \frac{\pi d_i^2 N_t}{4N_p} \quad (191)$$

La surface transversale côté calandre dépend du diamètre de la calandre ( $D_s$ ), de la distance entre les tubes ( $P_T$ ), de l'espacement entre les chicanes ( $B$ ) et du diamètre extérieur des tubes ( $d_o$ ). Comme les tubes sont disposés à pas triangulaire à 30 degrés,  $P_T$  est multiplié par un facteur de 0,77 (Kuppan, 2000). Les coefficients de transfert convectifs sont calculés en fonction du nombre adimensionnel Nusselt et du diamètre hydraulique pour chaque côté ( $D_h$ ).

$$\text{Côté calandre : } D_h = \frac{4(P_T^2 - \pi d_0^2/4)}{\pi d_0} \quad (192)$$

$$\text{Côté tube : } D_h = d_i \quad (193)$$

Compte tenu du débit du mélange gazeux côté calandre, le Reynolds dans les échangeurs modélisés est supérieur à  $10^4$  et donc le régime est turbulent. La corrélation utilisée pour le calcul de Nusselt côté calandre est celle proposé par Kern (Kakaç et Liu, 1998). Elle est fonction des nombres adimensionnels Reynolds, Prandtl et de la viscosité du fluide dans la calandre ( $\mu_b$ ) et sur la paroi ( $\mu_w$ ). La corrélation est présentée dans l'annexe G.

Pour le côté tube, le Nusselt est calculé en fonction du régime de l'écoulement. Pour le régime laminaire ( $Re < 2300$ ), la corrélation de Sieder et Tate est utilisée (Kakaç et Liu, 1998). Dans le cas où le régime est transitoire ( $2300 < Re < 10^4$ ) ou turbulent ( $Re > 10^4$ ), le Nu est calculé en fonction de Reynold et Prandtl en utilisant la corrélation de Gnielinski (Rohsenow, et al., 1998) qui est applicable pour un intervalle de Re et Pr plus large que celui de la corrélation de Dittus-Boelter utilisée dans les modèles de RSOC et du réacteur de méthanation. Les corrélations de Nusselt utilisés sont présentées dans l'annexe G.

Le modèle dynamique de l'échangeur a été validé en comparant les résultats de la simulation avec ceux expérimentaux réalisés par (Bagui, et al., 2004) sur un échangeur eau-eau dont les paramètres géométriques et physiques sont présentés dans Tableau 28. La Figure 136 présente la température du fluide chaud prédite par le modèle et celle mesurée par Bagui et al. au milieu de l'échangeur. Le fluide froid entre à une température de  $10^\circ\text{C}$  et un débit constant de  $0,25\text{ kg/s}$ . Le fluide chaud a également une température constante à l'entrée de  $65^\circ\text{C}$  mais le débit varie en fonction du temps. De 0 à 100 s le débit massique du fluide chaud est  $0,065\text{ kg/s}$ , de 110 à 260 s il diminue à  $0,045$  et de 260 à 400 s il augmente à  $0,06\text{ kg/s}$ . D'après la Figure 136, on remarque que le modèle dynamique de l'échangeur prédit la température du fluide chaud en fonction du temps et de la variation du débit avec une erreur qui ne dépasse pas  $1^\circ\text{C}$ . Après avoir évalué la validité de notre modèle, les températures à la sortie de chaque échangeur considéré dans cette étude à l'état stationnaire ont été vérifiées en les comparant avec celles calculées précédemment dans la partie II.

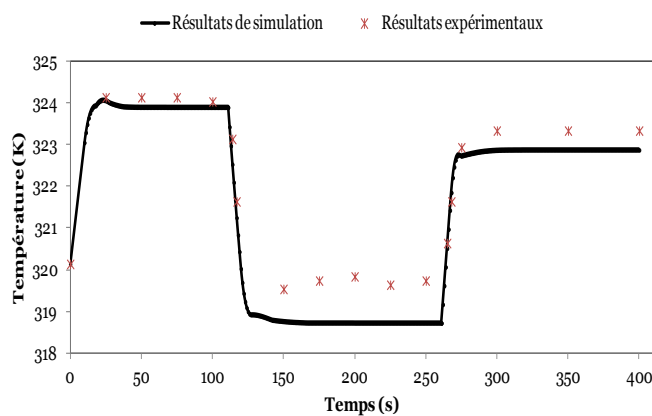


Figure 136 : Température du fluide chaud prédite par notre modèle comparée à celle mesurée par (Bagui, et al., 2004)

Paramètres		Valeurs
Paramètres physiques de la paroi	$\lambda$ (W/K m)	384
	Cp(J/kg K)	394
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	8900
Diamètre du tube intérieur (m)		0,02
Diamètre du tube extérieur (m)		0,04
Epaisseur du tube intérieur (m)		0,001
Longueur de l'échangeur (m)		4,5

Tableau 28 : Paramètres géométriques et physiques de l'échangeur

Au démarrage, l'échangeur E109 n'est pas en marche car il n'y a pas encore de production et donc l'eau qui est à 20°C alimentera directement l'échangeur E103 qui est à l'entrée du poste de méthanation et qui est alimenté normalement par 3778,5 kg/h d'eau à 158°C et 20 bar. Par conséquent, la température de l'eau à la sortie de cet échangeur ne permet pas d'obtenir la température opératoire des réacteurs qui est de 280°C. Ainsi le débit d'eau a été réduit de telle manière à obtenir la bonne température à l'entrée des réacteurs. Un échelon est donc envoyé à l'échangeur E103 afin de respecter cette contrainte (voir Figure 137). Le temps nécessaire pour rétablir le bon débit d'eau est équivalent au temps de passage des gaz dans les réacteurs et les échangeurs de l'unité de méthanation. Il est calculé en fonction de la vitesse dans chaque équipement et de leurs longueurs. Il est de 1 minute et 50 secondes. Par contre, le temps de passage dans les conduites n'est pas pris en compte car ceci nécessite un dimensionnement qui ne fait pas l'objet de cette étude.

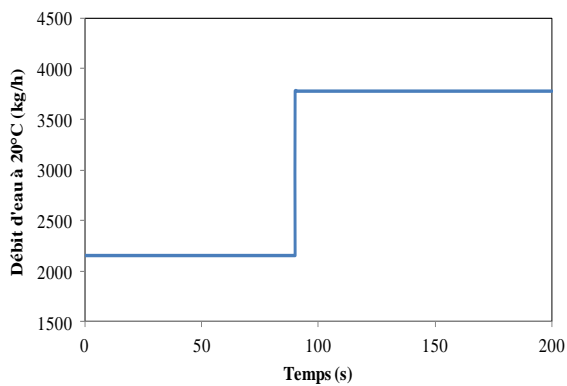


Figure 137 : variation du débit d'eau au démarrage

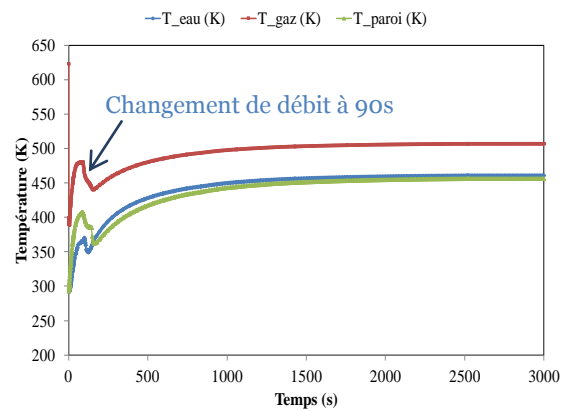


Figure 138 : Température de sortie des fluides chaud et froid de l'échangeur E103

Les échangeurs modélisés sont connectés sous Dymola et l'échelon du débit d'eau est imposé comme une donnée d'entrée de ce réseau afin de prédire la réponse transitoire de chaque échangeur subissant des perturbations liées aux changements de la charge et de la température. La variation de la température de 600°C à 800°C à la sortie du RSOC pendant les deux premières minutes (Figure 107) n'a pas été considéré comme une source de perturbation car l'inertie des échangeurs est très importante et une variation rapide a une influence négligeable sur leurs réponses dynamiques. La Figure 138 illustre la variation de la température des fluides chauds et froids ainsi que la paroi dans l'échangeur E103. La température de sortie de l'eau représente l'entrée des échangeurs E105, E106, E107 et E108.

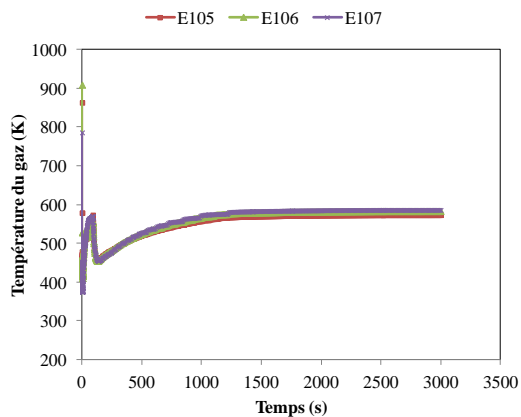


Figure 139 : Température du mélange gazeux à l'entrée des réacteurs de méthanation

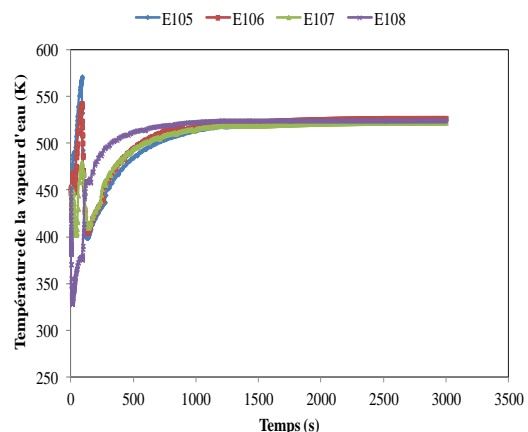


Figure 140 : Température de la vapeur d'eau à la sortie des échangeurs E105, E106, E107 et E108

Dans les 90 premières secondes, l'eau atteint 100°C à la sortie de l'échangeur E103 permettant de refroidir les gaz à l'entrée des réacteurs à 280°C (Voir Figure 139). Ensuite, quand il y a une production à la sortie du réacteur 3, E108 et E109 sont mis en marche ce qui modifie le débit et la température à l'entrée des autres échangeurs. La température opératoire des autres fluides est atteinte après 34 minutes. La Figure 140 présente la température de la vapeur générée dans l'unité de méthanation en fonction du temps. On remarque qu'à partir de 25 minutes, la vapeur avec les bonnes spécifications est produite. Elle peut donc alimenter l'unité de co-électrolyse et le générateur de vapeur peut être arrêté. Ce dernier consomme une puissance de 1,9 MW pendant 30 minutes (5 minutes (le temps de la production du gaz de synthèse qui alimente l'unité de méthanation) et 25 minutes (le temps pour produire la bonne qualité de la vapeur)) ce qui est équivalent à 0,95 MWh.

L'évolution temporelle des températures des fluides chaud et froid dans les échangeurs E108 et E109 est décrite dans les Figure 141 et Figure 142 respectivement. L'échangeur E109 est le plus grand et a une inertie plus importante. Par conséquent, la variation de la température dans l'échangeur E108 n'a pas influencé la température de ses fluides. A partir de 42 minutes, le régime stationnaire est établi.

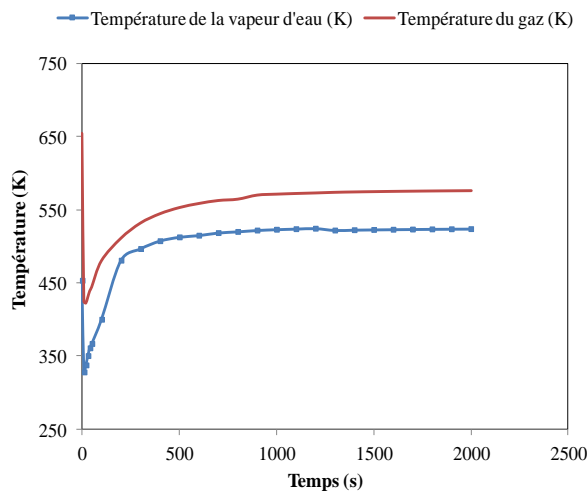


Figure 141 : Températures de la vapeur d'eau et du mélange gazeux à la sortie de l'échangeur E108

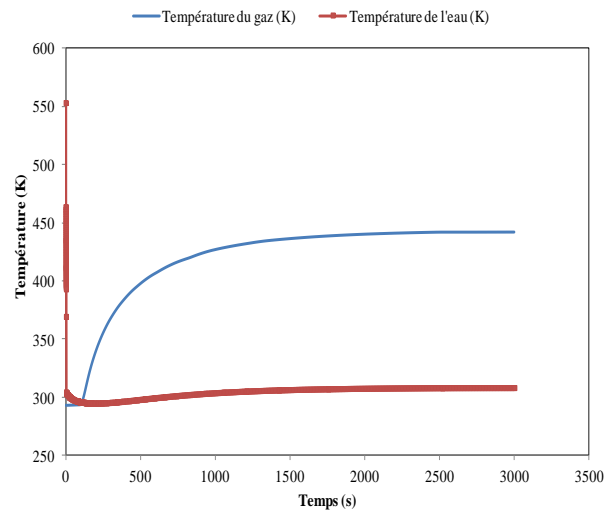


Figure 142 : Températures de la vapeur d'eau et du mélange gazeux à la sortie de l'échangeur E109

### 6.5. Consommation énergétique et temps de démarrage

Le démarrage des deux unités est effectué en deux étapes ; le chauffage du RSOC et des méthaneurs et ensuite la mise en marche de tous les équipements y compris les échangeurs. Lors de cette opération, la consommation énergétique comprenant celle due au brûleur ( $Q_{\text{brûleur}}$ ) et au générateur de vapeur ( $Q_{\text{gen}}$ ) ainsi que l'énergie nécessaire pour le chauffage ( $Q_{\text{RSOC}} + Q_{\text{methaneur}}$ ) est calculée en utilisant l'équation (194).

$$\text{Energie consommée pour le démarrage} = Q_{\text{brûleur}} + Q_{\text{gen}} + Q_{\text{RSOC}} + Q_{\text{methaneur}} \quad (194)$$

Un temps de démarrage est nécessaire avant la mise en marche continue du procédé. Il est déterminé en fonction du temps de production du gaz de synthèse ( $t_p$ ), le temps maximal de chauffage ( $t_c$ ) et le temps de génération de la vapeur avec les bonnes spécifications ( $t_{\text{vap}}$ ).

$$\text{Temps de démarrage} = t_p + t_c + t_{\text{vap}} \quad (195)$$



Au final, le démarrage des deux unités dure 3 heures et 42 minutes et consomme 14,017 MWh.

## 7. Conclusion

Les modèles dynamiques unidimensionnels du RSOC, des réacteurs de méthanation et des échangeurs ont été développés afin d'évaluer leurs comportements en régime transitoire pendant les opérations de chauffage et de démarrage. Des stratégies de chauffage ont été proposées et étudiées afin d'optimiser la consommation énergétique. De plus des modifications ont été apportées à l'architecture du procédé pour assurer le démarrage. La stratégie retenue pour le chauffage du RSOC consiste en l'utilisation de 160 mol/s d'azote pour augmenter la température de 20 à 600°C, ensuite une tension pour un fonctionnement exotherme est appliquée permettant ainsi de démarrer la production du gaz de synthèse et de compléter le chauffage jusqu'à 800°C. Le même gaz (N<sub>2</sub>) est utilisé pour le chauffage des réacteurs avec un débit total de 583,5 mol/s. Les unités de co-électrolyse et de méthanation démarrent en 3 heures et 42 minutes en consommant 14,017 MWh. Les Figure 143 et Figure 144 illustrent la répartition de la consommation énergétique et du temps nécessaire pour le démarrage.

■ Q\_brûleur ■ Q\_RSOC ■ Q\_Methaneur1  
■ Q\_Methaneur2 ■ Q\_Methaneur3 ■ Q\_gen

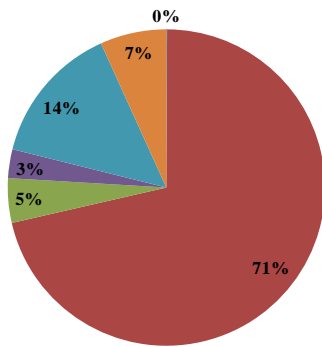


Figure 143 : Consommation énergétique pendant le démarrage

■ Temps chauffage du méthaneur1 ■ Temps chauffage du méthaneur2  
■ Temps chauffage du méthaneur3 ■ Temps chauffage du RSOC  
■ Temps de production du gaz ■ Temps de génération de la vapeur

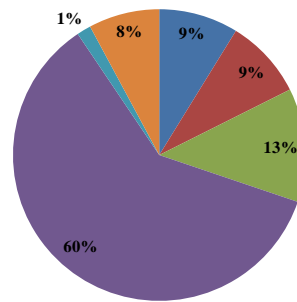


Figure 144 : Temps de démarrage

Nous constatons que le RSOC est le composant qui consomme le plus d'énergie (71% de l'énergie totale) et de temps (60% du temps total). Ceci est du principalement à la quantité de N<sub>2</sub> utilisée pour le chauffage et le temps important qu'il faut respecter afin d'assurer une augmentation en température progressive qui évite la détérioration des cellules. Compte tenu de sa taille, le troisième réacteur consomme 14% d'énergie et 13% de temps. Néanmoins, les équipements supplémentaires à savoir le brûleur et le générateur de la vapeur ont une consommation moins importante voire négligeable comparée aux autres éléments.

# Conclusion Générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était l'étude de faisabilité technique et le développement des outils permettant l'évaluation du comportement en régime transitoire d'une unité de stockage/déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur réversible. L'unité est reliée en amont à la source d'ENR via le réseau éventuellement et en aval au réseau du gaz naturel. Il s'agit de modéliser les principales unités composant le procédé afin de réaliser une simulation fluide et énergétique globale stationnaire et ensuite dynamique. L'originalité de ces travaux résidait dans la conception d'un système stockage/déstockage qui implique des composants capitalistiques et en partie au stade de développement et d'investiguer des stratégies de chauffage et de démarrage du schéma procédé proposé.

L'état de l'art nous a conduits à évaluer le niveau de maturité ainsi que la faisabilité de ce type de système. Actuellement, ce système n'est pas déployé commercialement, il n'y a qu'une seule installation pilote Etogas d'une capacité de 6,3 MW. Elle utilise un électrolyseur alcalin avec un rendement de la conversion de l'énergie électrique en méthane de 61%. Une deuxième unité DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches) est en cours de développement. Elle utilise l'électrolyseur PEM qui permet un rendement de la conversion de l'énergie électrique en méthane de 63,6%. Les procédés utilisant l'électrolyse à haute température (SOEC) sont au stade de la recherche et la première unité pilote est prévue pour 2017. Ce type de technologie offre une efficacité plus intéressante (80%) que celle de l'électrolyse alcaline ou PEM (50-70%). Dans ces procédés, l'électricité est restituée par le procédé classique (Le cycle combiné au gaz naturel). Le CO<sub>2</sub> capté en aval de CCGN est donc recyclé vers l'unité de méthanation. Dans ces procédés, l'électrolyse ne prend pas en compte les produits carbonés et le réacteur de méthanation est alimenté par l'hydrogène et le dioxyde de carbone. En outre, l'utilisation d'un co-électrolyseur réversible (RSOC) a été envisagée uniquement par (Bierschenk, et al., 2011). Ils ont présenté des résultats d'une simulation grossière d'un procédé réversible à base d'un co-électrolyseur réversible qui se limitait à deux unités: co-électrolyse et méthanation en phase de stockage et à l'utilisation de la SOFC avec un reformage interne totale en phase de déstockage. Il a été conclu que le rendement de la conversion de l'énergie électrique en méthane dans ces conditions est de 64,6% et que les pertes sont liées principalement à la compression, au pompage et à la consommation d'énergie thermique en mode électrolyse. L'évaluation du coût de production du méthane par des installations Power To Gas est de l'ordre de 180 €/MWh<sub>PCS</sub> en considérant la valorisation de l'oxygène produits et de la chaleur. Néanmoins, quand la réversibilité est introduite dans le concept PTG, le coût de production est considérablement plus important valant 537 €/MWh<sub>PCS</sub>.

Plusieurs travaux ont évoqué le Power To Gas mais moins d'intérêt a été porté sur le Gas To Power en utilisant une technologie de conversion telle que la pile à combustible à haute température vu que le CCGN permettant de produire de l'électricité est déjà mature. Le système de PTG/GTP a été envisagé certes, mais n'a pas donné lieu à une évaluation de faisabilité technique ou du comportement en régime transitoire. La conception et la simulation stationnaire de ce système pour une capacité de 10 MW a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. Nous avons veillé dans cette étude à utiliser des composants opérationnels à l'échelle commerciale pour fournir une

installation de référence réalisable à court terme sous réserve de développement de la technologie du RSOC et de sa viabilité économique comparée aux technologies qui fonctionnent à plus basse température.

Le co-électrolyseur alimenté par la vapeur d'eau, le CO<sub>2</sub> et l'électricité permet de produire un gaz de synthèse avec un rapport H<sub>2</sub>/CO=3 en fonctionnement thermoneutre à 800°C. Ce mélange gazeux est converti en méthane et vapeur d'eau dans une unité de méthanation composée de 3 étages de réacteurs adiabatiques avec recyclage au premier réacteur et refroidissement intermédiaire jusqu'à la température opératoire des méthaneurs qui est de 280°C. Le gaz produit ne peut être injecté dans le réseau dans son état, il doit être mis aux spécifications afin d'atteindre la qualité du gaz de type H. Pour ce faire, des unités de captage de CO<sub>2</sub> par absorption chimique et de séchage avec TEG ainsi qu'une membrane pour l'élimination de l'hydrogène ont été ajoutées. Des analyses de sensibilité ont accompagné cette étude afin d'optimiser les conditions de fonctionnement. Le procédé Power To Gas produit 775,6 Nm<sup>3</sup>/h de SNG pour stocker 11,8 MW (AC) avec une efficacité de 67,2% (PCS) qui est plus intéressante que celle des autres procédés à base de l'électrolyse à basse température disponibles dans la littérature. Le système a été optimisé énergétiquement. Un excès d'eau a été utilisé pour récupérer l'énergie thermique produite dans le poste de méthanation. 65% a permis de répondre aux besoins de l'unité de co-électrolyse et 16% ont satisfait l'énergie requise pour les rebouilleurs des colonnes de régénération dans les unités de captage de CO<sub>2</sub> et de séchage avec TEG. Les 19% restants ont été utilisés pour produire de l'électricité. Les pertes ont été quantifiées et évaluées à 32,8%. Les 2% sont dues à la chaleur qui est à une température inférieure à 170°C et donc inexploitée et les 30,8% sont causées par les étapes de conversion relatives principalement aux transformateurs, redresseurs, co-électrolyseur et méthaneur.

Pour restituer l'électricité, le procédé PTG est inversé. Un tri-reformeur alimenté par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'oxygène et le SNG est utilisé pour produire le gaz de synthèse. Ce dernier est converti dans le RSOC en mode SOFC en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. L'hydrogène et le monoxyde de carbone qui n'ont pas réagi ont été éliminés dans une chambre de combustion. Le CO<sub>2</sub> produit est déshydraté puis stocké dans les conditions qui correspondent au mode de stockage. Un cycle de Rankine a été utilisé pour maximiser la production d'électricité. L'efficacité de ce procédé est de 40% (PCS). Bien que le procédé soit autonome énergétiquement, il produit beaucoup de chaleur inexploitée à une température inférieure à 400°C. 29,3% des pertes sont dues aux étapes de conversion y compris celles relatives aux convertisseurs DC/AC et aux transformateurs AC/AC. L'efficacité du procédé Gas To Power peut être améliorée à 67% (PCS) en utilisant la chaleur récupérée dans une unité de cogénération, dans les circuits de chauffage urbain ou la production de l'eau chaude sanitaire. Le procédé réversible PTG/GTP a un rendement électrique de 42,5%. Ce système représente également une voie de valorisation de CO<sub>2</sub> puisqu'il consomme ce gaz à effet de serre dans les deux sens et assure un échange mutuel de ses réserves entre les deux procédés. Bien que la réversibilité peut améliorer la durée de vie de SOEC/SOFC comme a été reporté dans les travaux de (De Saint Jean, 2014), le coût engendré (537 €/MWh<sub>PCS</sub>) n'est pas encourageant.

La dernière partie de cette thèse traitait de la simulation dynamique du procédé Power To Gas. Compte tenu de la pertinence et du stade de développement de la co-électrolyse et de la méthanation, l'étude dynamique a priorisé ces deux unités. Des modèles 1D des équipements RSOC, réacteurs de méthanation et échangeurs ont été d'abord réalisés. Ces modèles prennent en compte l'isolation thermique et la nature des matériaux de construction. Des stratégies ont été ensuite proposées pour le chauffage du co-électrolyseur. La première consistait en l'utilisation du gaz N<sub>2</sub> pur pour chauffer les cellules de la température ambiante à celle opératoire 800°C en alimentant à courant équimolaire les deux canaux côté électrode à combustible et côté électrode à oxygène. Pour éviter le choc thermique et la détérioration des cellules, l'influence de la différence

de température entre le gaz chauffant et la cellule ( $\Delta T$ ) et l'influence de la vitesse du gaz chauffant ont été analysées. Un  $\Delta T$  important permet de chauffer rapidement les cellules au détriment du gradient de température le long de la cellule. L'augmentation du débit et par conséquent la vitesse permet un chauffage rapide engendrant des vitesses de montée en température plus conséquente. Par contre, l'augmentation du débit du gaz permet de réduire les gradients de température. A la lumière de cette étude paramétrique et en imposant une contrainte consistant à ne pas dépasser 10 °C/cm (gradient de température tolérable pour éviter la détérioration des cellules), le  $\Delta T$  a été défini et le débit d'azote a été calculé. Ainsi pour un  $\Delta T$  de 15°C et un débit de 300 mol/s, 22 MWh est consommé pour une durée de trois heures. Néanmoins, cette approche est déconseillée en raison du gaz nécessaire pour le chauffage, ce qui nécessite de l'espace supplémentaire et augmente le coût de l'installation.

La deuxième stratégie porte sur la réversibilité du co-électrolyseur. Le RSOC en mode pile à combustible SOFC alimenté par 97% de H<sub>2</sub> et 3% de H<sub>2</sub>O démarre d'abord afin d'utiliser la chaleur générée par les irréversibilités pour chauffer jusqu'à 800°C ensuite le RSOC est inversé en mode SOEC. Comme la SOFC ne peut pas démarrer à froid à cause des pertes ohmiques qui engendrent une augmentation de température très importante qui détériore les cellules, l'azote est utilisé pour la chauffer jusqu'à 600°C. Avec cette stratégie, nous avons besoin de 160 mol/s de N<sub>2</sub> et 3,47 heures pour le chauffage en consommant 9,6 MWh. Concernant la troisième stratégie, elle consiste en le démarrage du RSOC en mode SOEC en appliquant une tension opératoire supérieure à celle correspondant au thermoneutre pour assurer un fonctionnement exotherme. Ceci ne peut être réalisé à froid, les cellules sont d'abord chauffées avec le N<sub>2</sub> jusqu'à 600°C. Une fois la température opératoire est atteinte, la tension appliquée est réduite à 1,33 (tension correspondant au fonctionnement thermoneutre). Cette stratégie permet un chauffage en 3,20 heures en consommant 10 MWh et 160 mol/s de N<sub>2</sub>. La deuxième et la troisième stratégie ont la même consommation énergétique et utilisent le même débit d'azote. Cependant, le temps de chauffage est plus important quand la SOFC est utilisée. De plus, la troisième stratégie permet de produire un mélange gazeux qui permet de démarrer le poste de méthanation et par conséquent la production de la vapeur. La consommation énergétique peut être réduite si la technologie SOEC/SOFC permet un démarrage à plus basse température. Ceci revient au développement des matériaux et des nouvelles techniques de fabrication afin de diminuer la résistivité.

Pour le chauffage des réacteurs, une montée en température ne dépassant pas 10°C/min a été respectée afin d'éviter une dégradation des propriétés physico-chimiques des lits catalytiques. En tenant en compte de cette contrainte, la différence de température entre le gaz chauffant (N<sub>2</sub>) et le lit catalytique et le débit total de N<sub>2</sub> ont été calculés. Pour un  $\Delta T$  de 50°C, un débit d'azote de 583,5 mol/s pur préchauffé progressivement a été utilisé engendrant une consommation énergétique de 2,66 MWh pendant 40 minutes. Ces résultats ont été obtenus en considérant qu'il n'y a pas d'isolation thermique et par conséquent les pertes liées à la chaleur dissipée au niveau de la paroi à cause du matériau de construction sont très importante. L'ajout d'une isolation thermique sera donc judicieux afin de réduire la consommation énergétique et la quantité de N<sub>2</sub> utilisée.

Après le chauffage, une procédure de démarrage a été mise en place. Des équipements supplémentaires et des modifications au niveau de l'architecture du procédé Power To Gas prédéfinie ont été apportés. Un générateur de vapeur a été installé en attendant la production de la vapeur dans le poste de méthanation et un brûleur a été placé avant le co-électrolyseur pour chauffer les gaz entrants. Comme la réaction de méthanation est exothermique et compte tenue des dimensions déjà définies dans les conditions stationnaires, il existe un risque d'emballement thermique à cause de la diminution de la charge pendant le démarrage. Pour palier à ce problème, deux réacteurs disposés en parallèle ont remplacé le premier réacteur et un réservoir tampon est placé en amont des deux autres. Le temps nécessaire pour démarrer le procédé Power To Gas est 3

heures et 42 minutes en consommant 14,017 MWh. Nous avons constaté que le RSOC est le composant qui est le plus lent à démarrer et qui consomme 71% de l'énergie totale. Les équipements supplémentaires ajoutés ont une consommation moins importante voire négligeable comparée à celle des autres équipements.

En perspective, ces travaux doivent être complétés par :

- Une évaluation économique afin de rationaliser les réponses apportées par cette étude ;
- Une étude dynamique pour évaluer la variation de charge, la réversibilité et le Stand-by ;
- L'ajout des contrôleurs PID (Proportionnel, Intégral et dérivé) et l'optimisation de leurs paramètres afin de contrôler le débit en fonction de la température de sortie du RSOC pour gérer l'intermittence des EnR;
- Pour la réversibilité, un modèle dynamique du tri-reformeur est indispensable pour calculer le temps nécessaire pour passer d'un mode de fonctionnement à un autre. Le modèle du méthaneur peut servir comme base en changeant les expressions cinétiques et les paramètres du catalyseur.
- Des tests expérimentaux pour valider en vigueur le comportement en régime transitoire du RSOC et des réacteurs de méthanation.

Finalement cette étude a fourni une première vision des verrous technologiques d'une unité DEMETER et a permis de développer des outils pour réaliser des simulations en régime stationnaire et dynamique qui serviront de base pour une évaluation économique et l'établissement d'un cahier des charges pour le développement d'une unité pilote répondant aux attentes des industriels.

# Références bibliographiques

**Aboosadi Z. A., Hahanmiri A. H., Rahimpour M. R.**, Optimization of tri-reformer reactor to produce synthesis gas for methanol production using differential evolution (DE) method, Applied Energy. - 2011. - Vol. 88. - pp. 2691-2701.

**Ademe, ATEE-DGCIS, Artelys, Enea consulting, G2Elab** Etude sur le potentiel du stockage d'énergies, France, 2013.

**Ademe, EAE consultant environnement energie, Hespul, Solagro** Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation, France, 2014.

**AFH2-Th. Alleau** Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, Mémento de l'Hydrogène, 2011.

**AKSteel** Production data sheet 304/304L stainless steel [En ligne]. - 2007. - consulté le 05 07, 2015. - www.aksteel.com.

**Albrecht K. J.** Physically based dynamic modeling of planar anode-supported SOFC cogeneration systems, phd thesis on Mechanical engineering / Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines. - Colorado, USA, 2013.

**Alie C. F.** CO<sub>2</sub> Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant, thesis in chemical engineering. - Canada, 2004.

**Alihosseinzadeh A., Nematollahi B., Rezaei M., Lay E. N.**, CO methanation over Ni catalysts supported on high surface area mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO removal in H<sub>2</sub>-rich stream, International Journal of Hydrogen Energy. - 2015. - Vol. 40. - pp. 1809 - 1819.

**Amman J. M.**, Etude de procédé de captage de CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques, Thèse en Génie des Procédés, L'école des Mines de Paris. - France, 2007.

**Anyadiegwu C.I.C., Kerunwa A., Oviawele P.**, Natural gas dehydration using triethylene glycol (TEG), Petroleum & Coal. - 2014. - Vol. 56. - pp. 407-417.

**Apfel H., Rzepka M., Tu H., Stimming U.**, Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's, Journal of Power Sources. - 2006. - Vol. 154. - pp. 370 - 378.

**AVEM**, Les batteries Ni-Mh (Nickel Metal-Hydrure) [En ligne], Les batteries pour véhicules hybrides. - consulté le 07 01, 2014. - <http://avem.fr/index.php?page=batterie&cat=technos&kind=nimh>.

**Bader A., Bauersfeld S., Brunhuber C., Pardemann R., Meyer B.**, Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant, Proceedings of the 8th International Modelica Conference. - Technical Univeristy; Dresden; Germany, 2011.

**Bagui F., Abdelghani-Idrissi M. A., Chafouk H.**, Heat exchanger Kalman filtering with process dynamic acknowledgement, Computers & Chemical Engineering. - 2004. - Vol. 28. - pp. 1465 - 1473.

**Bandi A.** CO<sub>2</sub> recycling for hydrogen storage and transportation. Electrochemical CO<sub>2</sub> removal and fixation, Energy conversion and management. - 1995. - No. 6/9 : Vol. 36. - p. 899.

**Belhachemi F.** Modélisation et caractérisation des supercondensateurs, thèse en génie électrique. - Nancy, France : L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. - p. 157.

**Benjaminsson G., Benjaminsson J., Boogh R. R.,** Power-to-Gas – A technical review, Rapport technique / Svenskt Gastekniskt Center AB.. - Suède, 2013.

**Bierschenk M. D., Scott J. W., Barnett A.,** High efficiency electrical energy storage using a methane-oxygen solid oxide cell, Energy & Environmental Science. - 2011. - Vol. 4. - pp. 944-951.

**Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.,** Transport phenomena, New York, USA : John Wiley and Sons, 1960.

**Bossel U.** Rapid Startup SOFC Modules, Energy Procedia. - 2012. - Vol. 28. - pp. 48 - 56.

**Boultif N., Bougriou C., El Wakim N.,** Comportement des échangeurs de chaleur à tubes coaxiaux face aux perturbations, Revue des Energies Renouvelables. - 2009. - Vol. 12. - pp. 607-615.

**Braun R. J.** Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Small-scale Stationary Applications, phd thesis: Mechanical Engineering / University of Wisconsin–Madison. - USA, 2002.

**Bunce D.J., Kandlikar S.G.,** Transient response of heat exchangers, Heat and Mass Transfer, Proceedings of the Second ISHMT–ASME Heat and Mass Transfer Conference, Mangalore, India. - 1995. - Vol. 95. - pp. 28–31.

**Cai Q., Luna-Ortiz E., Adjiman C. S., Brandon N. P.,** The Effects of Operating Conditions on the Performance of a Solid Oxide Steam Electrolyser: A Model-Based Study, Fuel cell. - 2010. - Vol. 10. - pp. 1114–1128.

**Camara M. A.** Modélisation du stockage de l'énergie photovoltaïque par supercondensateurs", Thèse en science de l'ingénieur. - GUINEE : Institut Polytechnique de CONAKRY – Université Gamal Abdel NASSER, 2011. - pp. 1-195.

**CCS Global Carbon Capture and Storage Institute** Qualification procedures for CO<sub>2</sub> capture technology [En ligne].- consulté le 04 01, 2010. - <http://www.globalccsinstitute.com/publications/qualification-procedures-co2-capture-technology>.

**Chanshan S., Wei, P.** Tri-reforming : a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H<sub>2</sub>/CO ratios, catalysis today . - 2004. - Vol. 98 . - pp. 463-484.

**Chareonpanich M., Teabpinyok N., Kaewtaweesub S.,** Effect of Nickel Particle Size on Dry Reforming Temperature, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2008 WCECS 2008, October 22 - 24,. - San Francisco, USA, 2008.

**Cheekatamarla P., Finnerty C. M., Cai J.,** Internal reforming of hydrocarbon fuels in tubular solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy. - 2008. - Vol. 33. - pp. 1853 - 1858.

**Chen M., Jiang T. L.,** The analyses of the heat-up process of a planar, anode-supported solid oxide fuel cell using the dual-channel heating strategy, International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. - Vol. 36. - pp. 6882 - 6893.

**Chettibi S., Benguedouar Y., Keghouche N.,** The metal-support interaction in the oxide supported nickel nanoparticles synthesized by radiolysis, *Physics Procedia*. - 2009. - Vol. 2. - pp. 707 - 712.

**Christensen L. D.** Gas dehydration: Thermodynamic simulation of the Water/Glycol mixture, Rapport de master en Computational Chemical Engineering. - Denmark : Aalborg University Esbjerg, 2009.

**Compton R.G.** Chapter 3: Kinetics of electrode reactions, Oxford, UK, 1987. - University of Oxford.

**Davis C. R.** Methanation plant design for HTGR process heat, technical report. - Sunnyvale, California, USA, 1981.

**Davis J., Rochelle G.,** Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions, *Energy Procedia*. - 2009. - Vol. 1. - pp. 327 - 333.

**De Saint Jean M.** Etude énergétique et évaluation économique d'une boucle de stockage-déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur électrochimique réversible SOEC-SOFC, Phd thesis / L'école Nationale Supérieure des mines de Paris. - France, 2014.

**De Smet C., De Croon M., Berger R., Marin G., Schouten J.,** Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen for fuel cells, *Chemical Engineering Science*. - 2001. - Vol. 56. - pp. 4849-4861.

**Dillenseger G.** Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours, thèse en électronique : Composants et Systèmes. - Montpellier- France : Université Montpellier II, 2004. - pp. 1-195.

**Ditl M., Pavel N.,** Natural Gas - Extraction to End Use (Chapter 1), USA : Sreenath Borra Gupta, ISBN 978-953-51-0820-7, 2012. - DOI: 10.5772/45802 .

**Doesburgs E. B. M., Orr S., Ross R. H., Van Reijen L. L.,** Effect of Temperature of Reduction on the Activity and Selectivity of a Coprecipitated Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Catalyst for the Fischer-Tropsch and Methanation Reactions, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. - 1977. - pp. 734-735.

**Donati G., Paludetto R.,** Chapter 17, Scale up of chemical reactors, *Catalysis Today*. - 1997. - Vol. 34. - pp. 483-533.

**ENEA consulting** Le stockage d'énergie, enjeux, solutions techniques et opportunités de valorisation [En ligne]. - consulté le 02 01, 2013. - <http://www.enea-consulting.com/wp-content/uploads/ENEA-Consulting-Le-Stockage-dEnergie.pdf>.

**Energies Commission** Technologies: coûts et diffusion [En ligne]. - consulté le 02 27, 2013. - [http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/annexe\\_6.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/annexe_6.pdf).

**Enertrag** Hybrid power plant [En ligne]. - consulté le 07 01, 2014. - <https://www.enertrag.com/en/project-development/hybrid-powerplant..>



**EREC** Révolution énergétique vers un avenir énergétique propre et durable [En ligne]. - consulté le 02 25, 2013. - <http://www.greenpeace.org/france/PageFiles/266539/revolution-energetique-synthese-francais.pdf>.

**Er-rbib H., Bouallou C., Werkoff F.**, Dry reforming of methane – review of feasibility studies, *Chemical Engineering Transactions*. - 2012. - Vol. 29. - pp. 163-168.

**Er-rbib H., Bouallou C.<sup>a</sup>**, Modeling and simulation of CO methanation process for renewable electricity storage, *Energy*. -2014. – Vol. 75. –pp. 81-88.

**Er-rbib H., Bouallou C.**, Modeling and simulation of methanation catalytic reactor for renewable electricity storage, *Chemical Engineering Transactions*. -2013. – Vol. 35. –pp. 541-546.

**Er-rbib H., Bouallou C.<sup>b</sup>**, Methanation catalytic reactor, *Comptes Rendus Chimie*. -2014. – Vol. 17. –pp. 701–706.

**Etogas** Company presentation: World's largest Power-to-SNG plant with 6.3MWeI – built by ETOGAS for Audi AG [En ligne]. - 2013. - consulté le 07 03, 2015. - [http://etogas.com/fileadmin/documents/2015Q2r1\\_ETOGAS\\_company\\_presentation.pdf](http://etogas.com/fileadmin/documents/2015Q2r1_ETOGAS_company_presentation.pdf).

**Eyglunent B.** Manuel de thermique - Théorie et pratique, 2<sup>ème</sup> ed. Hermès Paris, 1997.

**Five minute guide** Electricity Storage Technologies [En ligne]. - consulté le 12 03, 2012. - [www.arup.com](http://www.arup.com).

**Gahleitner G.**, Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications, *international Journal of hydrogen energy*. - 2013. - Vol. 38. - pp. 2039-2061.

**Götz M. R., Reimert, D., Buchholz, S. B.**, Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation, *Proceeding of International Gas Union Research Conference*, 1. - Seoul, République de Corée, 2011.

**GPGP** Practical experience gained during the first twenty years of operation of the great plains gasification plant and implications for future projects, *Technical report of Dakota Gasification Company prepared for U. S. Department of Energy (DoE), Office of Fossil Energy*. - Dakota: USA, 2006.

**Graves C. R.**, Recycling CO<sub>2</sub> into Sustainable Hydrocarbon Fuels: Electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, Thèse à Columbia university. - New York, USA, 2010.

**Guo B., Ghalambor A.**, *Natural Gas Engineering Handbook*, Texas : Company, Houston, Texas, 2005. - p. 456.

**Gvozdenac D.** Analytical Solution of Dynamic Response of Heat Exchanger, *Heat Exchangers - Basics Design Applications*, 2012, ISBN: 978-953-51-0278-6, InTech.

**Halinen M., Thomann O., Kiviaho J.**, Experimental study of SOFC system heat-up without safety gases, *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2014. - Vol. 39. - pp. 552 - 561.

**Halinena M., Rautanena M., Pennanena J., Pohjorantaa A., Kiviahoa J., Pastulab M., Nuttallb B., Rankinb C., Borglumb B.**, Performance of a 10 kW SOFC Demonstration Unit, *ECS Transactions*. - 2011. - Vol. 35. - pp. 113-120.

**Harkins E., Pando M., Sobel D.**, Electrical Energy Storage using Fuel Cell technology, Senior Design Project Written Report. - Pennsylvanie : [s.n.], 2011.

**Harriott P., Ho S. V.**, The Kinetics of Methanation on Nickel Catalysts, Journal of catalyst. - 1980. - Vol. 64. - pp. 272-283.

**Hartnett J. P., Young I. C.**, Handbook of heat transfert, third Edition, McGraw-Hill Handbook, 1998.

**IEC** Electrical energy storage: White paper [E ligne].- consulté le 02 25, 2013. - [www.iec.ch/whitepaper/pdf/iecWP-energystorage-LR-en.pdf](http://www.iec.ch/whitepaper/pdf/iecWP-energystorage-LR-en.pdf).

**Info chimie magazine** Le gaz naturel liquéfié change la donne. - 2007.

**IRENA** Electricity storage and renewable for island power: a guide for decision makers [En ligne].- consulté le 12 04, 2012. - <http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/Electricity%20Storage%20and%20RE%20for%20Island%20Power.pdf>.

**Jensen J. H., Poulsen J. M., Audersen N. U.**, Natural Gas (SNG) from petcoke: model development and simulation [Nitrogen+syngas Mag]. - March-April 2011 . - Vol. 310.

**Jiajian, G., Yingli, W., Yuan, P., Dacheng, H., Guangwen, X., Fangna, G., Fabing, S. A.**, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, RSC Advances. - 2012. - Vol. 2. - pp. 2358–2368.

**Maddocks, J., McKay, W., Hansen, V.**, Acid Gas Dehydration – A DexPro™ Technology Update [En ligne]. - 2014. - consulté le 08 05, 2014. - <http://www.gasliquids.com/>.

**Jin X., Xue X.**, Mathematical modeling analysis of regenerative solid oxide fuel cells in switching mode conditions, Journal of Power Sources. - 2010. - Vol. 195 . - pp. 6652 – 6658.

**Josef A.** State of the art electricity storage systems: Deutsche bank research [En ligne]. - 2012. - consulté le 01 24, 2013. - [http://www.dbresearch.com/PROD/DBR\\_INTERNET\\_EN-PROD/PRO\\_D0000000002861\\_66/State-of-the-art+electricity+storage+systems%3A+Indispensable+elements+of+the+energy+revolution.PDF](http://www.dbresearch.com/PROD/DBR_INTERNET_EN-PROD/PRO_D0000000002861_66/State-of-the-art+electricity+storage+systems%3A+Indispensable+elements+of+the+energy+revolution.PDF).

**Jürgensen L., Ehimen E. A., Born J., Holm-Nielsen J. B.**, Dynamic biogas upgrading based on the Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation, Bioresource Technology. - 2015. - Vol. 178. - pp. 323 - 329.

**Kakaç S., Liu H.**, Heat exchangers, selection, rating and thermal design, USA : CRC Press LLC, 1998.

**Kakaç S., Pramuanjaroenkij A., Zhou X.Y.**, A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy. - 2007. - Vol. 32. - pp. 761-786.

**Karditsas, P., Baptiste, M.**, Thermal and structural properties of fusion related materials, UK: R - Report, UKAEA-FUS-294 , 1995. - <http://hdl.handle.net/10068/692915>.

**Kaviany M.** Principles of Heat Transfer in Porous Media, Mechanical Engineering Series, New York, USA : Mechanical Engineering Series, Springer-Verlag, 1991.

**Kazempoor P., Braun R.**, Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells: Electrolytic operation, International Journal of Hydrogen Energy. - 2014. - pp. 1-16.

**Kazempoor P., Braun R.,** Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells: Reversible operation, *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2014. - Vol. 39. - pp. 5955–5971.

**Kazempoor P., Dorer V., Ommi F.,** Evaluation of hydrogen and methane-fuelled solid oxide fuel cell systems for residential applications: System design alternative and parameter study, *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2009. - Vol. 34. - pp. 8630 – 8644.

**Kemp Ian C.** Pinch Analysis and Process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy, USA : IChemE: Institution of Chemical engineers, 2007. - second edition.

**Khan A. M., Maruf A. S. M.,** Optimizing Effective Absorption during Wet Natural Gas Dehydration by Tri Ethylene Glycol, *Journal of Applied Chemistry*. - 2012. - Vol. 2. - pp. 1-6.

**Khorsan K., Marvast M. A., Pooladian N., Kakavan, M.,** Modeling and simulation of methanation catalytic reactor in ammonia unit, *Petroleum & Coal* . - 2007. - Vol. 49. - pp. 46-53.

**Ki J., Kim D.,** Computational model to predict thermal dynamics of planar solid oxide fuel cell stack during start-up process, *Journal of Power Sources*. - 2010. - Vol. 195. - pp. 3186 - 3200.

**Kopyscinski J.** Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor: Understanding the hydrodynamic, mass transfer, and kinetic effects, phd Thesis, Paul scherrer institute. - Villigen, Suisse, 2010.

**Kuppan T.** Heat exchanger design handbook, USA : CRC Press, 2000.

**Labbé J.** L'hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés, Thèse de doctorat en énergétique. - Paris, France : Ecole des Mines de Paris, 2006. - pp. 1-226 .

**Laghzaoui A., Peerhossaini D.,** Etude bibliographique : stockage de chaleur : énergie solaire et autres applications [En ligne].- consulté le 03 18, 2013.- <http://cdoc.enism-douai.fr/EBs/EB-Laghzaoui-Peerhossaini.pdf>.

**Legrand** catalogue 2015 [En ligne]. - 2015. - consulté le 04 15, 2015. - <http://ecatalogue.legrand.fr/146644-alimentation-stabilisee-decoupage-mono-75.html#ancree-tab-documentation>.

**Li X., Li J., Yang B., Zhang Y.,** Dynamic analysis on methanation reactor using a double-input–multi-output linearized model, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. - 2015. - Vol. 23. - pp. 389 - 397.

**Li X., Yang B., Zhang Y.,** Dynamics and control study on low temperature methanation reactor with mass and heat recycle, *Journal of process control*. - 2013. - Vol. 23. - pp. 1360-1370.

**Lopez M.** Contribution à l'optimisation d'un système de conversion éolien pour une unité de production isolée, Thèse en physique. - Paris, France : Université Paris sud 11, 1-185, 2010.

**Luo Y., Shi Y., Li W., Cai N.,** Dynamic electro-thermal modeling of co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a tubular solid oxide electrolysis cell, *Energy* . - 2015. - Vol. In press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.150>.

**Götz M., Reimert R., Buchholz D., Bajohr S.,** Storage of volatile renewable energy in the gas grid applying 3-phase methanation, *Proceeding of International Gas Union Research Conference*, 1. - Seoul, République de Corée, 2011.

**Specht M., Zuberbühler U., Baumgart F., Feigl B., Frick V., Stürmer B., Sterner M., Waldstein G.,** Storing Renewable Energy in the Natural Gas Grid: Methane via Power-to-Gas (P2G); A Renewable Fuel for Mobility [En ligne]. - consulté le 11 13, 2012. - [http://www.solar-fuel.net/fileadmin/user\\_upload/Paper\\_111027\\_P2G\\_CNG\\_ZSW\\_IWES\\_SolarFuel\\_final.pdf](http://www.solar-fuel.net/fileadmin/user_upload/Paper_111027_P2G_CNG_ZSW_IWES_SolarFuel_final.pdf).

**Mathiesen B. V., Ridjan I., Connolly D., Nielsen M. P.,** Technology data for high temperature solid oxide electrolyser cells, alkali and PEM electrolyzers, rapport / The Faculty of Engineering and Science, Department of Energy Technology, Thermal Energy Systems. - Copenhagen, Danemark : Aalborg University Copenhagen, Sustainable Energy Planning Research Group, 2013.

**Milewski J., Lewandowski J.,** Modeling the dynamic behavior of a single solid oxide fuel cell, Recent Advances in Environmental Science. - Chypre : Proceedings of the 9th International Conference on Energy, Mars 21-23, 2013. - pp. 27-36.

**Morris D. A., Bartholomew C. H.,** Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, Catalysts. - 2015. - Vol. 5. - pp. 145-269.

**Mouriès G.** Condensateurs utilisés en électronique de puissance, Technique de l'ingénieur D3010, 2007.

**Multon B., Robin G., Ruellan M., Ben Ahmed H.,** Stockage de l'énergie électrique, Stockage de l'énergie électrique pour la production décentralisée d'électricité (connectée au réseau ou en site isolé). - cachan : cours Master 2 recherche STS IST-SPEE Paris 11 – ENS Cachan.

**Nakajo A., Wullemin Z., Van Herle J., Favrat D.,** Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks, J. Power Sources. - 2009. - Vol. 193. - pp. 203–215.

**Necati O. M.** Finite difference methods in heat transfer, USA, 1994. - CRC Press, Taylor & Francis Group.

**Netušil M., Dittl P.,** Natural Gas - Extraction to End Use (Chapter 1), USA : Sreenath Borra Gupta, ISBN 978-953-51-0820-7, 2012. - DOI: 10.5772/45802 .

**Ni M.** 2D thermal modeling of a solid oxide electrolyzer cell (SOEC) for syngas production by H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy. - 2012. - Vol. 37. - pp. 6389 – 6399.

**Ni M.** An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, Journal of Power Sources. - 2012. - Vol. 202. - pp. 209-216.

**Nikunj S. P., Bhabhor A.,** Design and analytical calculation of reactor pressure vessel, International Journal of Science and research (IJSR). - 2013. - Vol. 2. - pp. 231-235.

**Nivargi J., Gupta D., Shaikh S. J., Shah K.,** TEG Contactor for Gas Dehydration [En ligne]. - 2013. - consulté le 11 01, 2013. - [www.fenixchemtech.in/pdf/teg\\_contactor.pdf](http://www.fenixchemtech.in/pdf/teg_contactor.pdf).

**O'Brien J. E., Mc Kellar M. G., Stoots C. M., Herring J. S. and Hawkes G. L.,** Parametric study of large-scale production, International Journal of Hydrogen Energy. - 2009. - Vol. 34. - pp. 4216-4226.

**O'Brien J. E., Stoots C. M., Herring J. S., Hartvigsen J. J.,** High temperature co-electrolysis of steam and Carbon Dioxide for direct production of Syngas; Equilibrium model and single cell tests, USA : INL (Idaho National Laboratory), 2007.

**Obser'ER** La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde, Collection chiffres et statistiques [En ligne]. - consulté le 02 26, 2013. - <http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/html/inventaire/Fr/organisation.asp>.

**Obser'ER** La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde, détails par pays et par région [En ligne]. - consulté le 07 04, 2014. - [www.energies-renouvelables.org/observ-er/html/.../Fr/organisation.asp](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/html/.../Fr/organisation.asp).

**Petipas F.** Conception et conduite d'électrolyseurs à haute température alimentés par des énergies renouvelables, thèse en énergétique et procédé. - Paris, France : L'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

**Petipas F., Brisse A., Bouallou C.,** Model-based behaviour of a high temperature electrolyser system operated at various loads, *Journal of Power Sources*. - 2013. - Vol. 239. - pp. 584 – 595.

**Polák L.** Modelling absorption drying of natural gas, Trondheim : NTNU Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, 2009.

**Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P.,** *Properties of Gases and Liquids*, USA : McGraw-Hill Fifth Edition, 2000.

**Qi Y., Huang B., Luo J.,** Dynamic modeling of a finite volume of solid oxide fuel cell: the effect of transport dynamics, *Chemical Engineering Science*. - 2006. - Vol. 61. - pp. 6057-6076.

**Rahimpour M. R., Jokar S. M., Feyzi P., Asghari R.,** Investigating the performance of dehydration unit with Coldfinger technology in gas processing, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. - 2013. - Vol. 12. - pp. 1-12.

**Rahimpour M.R., Aboosadi Z. A., Jahanmiri A.H.,** Synthesis gas production in a novel hydrogen and oxygen perm-selective membranes tri-reformer for methanol production, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* . - 2012. - Vol. 9. - pp. 149-159.

**Rajendra N. B.** *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, New Delhi, Inde : Basu Suddhasatwa, 2007.

**Reichert F.** *Wind-to-Gas-to-Money? Economics and Perspectives of the Power-to-Gas Technology*, Phd thesis. - Allemagne : Aalborg University, 2012.

**Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.,** *The properties of gases and liquids*, New York: USA : 4th ed, McGraw-Hill, 1987.

**Rieke S.,** etogas GmbH, ReBio e.V. Fördervereinsitzung, Brakel [En ligne]. - consulté le 06 17, 2013. - 07 02, 2015. - [https://www.kreis-hoexter.de/media/downloads/PtG\\_brakel\\_17\\_6\\_2013\\_1.pdf](https://www.kreis-hoexter.de/media/downloads/PtG_brakel_17_6_2013_1.pdf).

**Rieke S.** SolarFuel GmbH: Power-to-Gas technology – the missing link in renewable energy systems [En ligne]. - 2012. - consulté le 11 13, 2012. - [http://ecosummit.net/uploads/eco12\\_230312\\_0930\\_stephanriek\\_solarfuel.pdf](http://ecosummit.net/uploads/eco12_230312_0930_stephanriek_solarfuel.pdf).

**Rohsenow W. M., Hartnett J. P., Cho Y. I.,** *Handbook of heat transfert*, third Edition, McGraw-Hill Handbook, 1998.

**Sahli M.** Etude de la production d'hydrogène et électrolyse et par pile à combustible, mémoire de magister. - Algérie : Université Mentouri de Constantine, 2010. - pp. 17-32.

**Schaad T., Grunig J., Schester M. R., Rothenfluh T., Orth A.,** Methanation of CO<sub>2</sub>-Storage of renewable energy in a gas distribution system, Sustainability and Society. - 2012. - pp. 4-29.

**Shin-Kun R., Sung W. L., Kyung R. H., Jong S.,** Production of synthetic natural gas by means of a catalytic nickel membrane, Fuel. - 2012. - Vol. 94. - pp. 64–69.

**SolarFuel ZSW** Builds pilot plant for Audi: Renewable methane “e-gas” on megawatt scale. - Stuttgart : Press release, 05 13, 2011.

**Soomro M., Hughes R.,** The Thermal Conductivity of Porous Catalyst Pellets, The Canadian journal of Chemical Engineering. - 1979. - Vol. 57. - pp. 24–28.

**Stempien J.P., Sun Q., Chan S.H.** Solid oxide electrolyzer cell modeling: A review, Journal of Power Technologies. - 2013. - Vol. 93. - pp. 216–246.

**Sterner M.** Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems, chemical engineering thesis. - Germany : Kassel University, 2009. - pp. 1-230.

**Stoots C. M., O'brien J. E., Herring J. S., Hartvigsen J. J.,** Syngas Production via High-Temperature Coelectrolysis of Steam and Carbon Dioxide, Journal of fuel Cell Science and Technology. - 2009. - 011014-1 à 12 : Vol. 6.

**Sudiro M., Bertucco A., Groppi G., Tronconi E.,** Simulation of a structured catalytic reactor for exothermic methanation reactions producing synthetic natural gas, 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20, 2010.

**Sudiro M., Zanella C., Bressan L., Fontana M., Bertucco A.,** Synthetic natural Gas (SNG) from petcoke: model development and simulation, In: AIDEC conference series. - 2009. - Vol. 9. - pp. 309-18.

**Sudiro M., Alberto B.,** Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Biomass: a Survey of Existing Process Technologies, Open Issues and Perspectives [En ligne]. - 2010. - consulté le 11 27, 2012. - [cdn.intechopen.com/pdfs/11472/InTech-Synthetic\\_natural\\_gas\\_sng\\_from\\_coal\\_and\\_biomass\\_a\\_survey\\_of\\_existing\\_process\\_technologies\\_open\\_issues\\_and\\_perspectives.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/11472/InTech-Synthetic_natural_gas_sng_from_coal_and_biomass_a_survey_of_existing_process_technologies_open_issues_and_perspectives.pdf).

**Sunfire** Closing the carbon cycle: Introduction [En ligne]. - consulté le 02 13, 2013. - [http://tschechien.ahk.de/fileadmin/ahk\\_tschechien/Vertretungen/Sachsen/sunfire\\_Vorstellung\\_WS\\_9.10.2012.pdf](http://tschechien.ahk.de/fileadmin/ahk_tschechien/Vertretungen/Sachsen/sunfire_Vorstellung_WS_9.10.2012.pdf).

**Sunfire** Closing the carbon cycle: Power-to-gas-to-power concepts with SOC [En ligne]. - 2012. - consulté le 01 23, 2013. - <http://www.h2fc-fair.com/hm12/images/exhibitors/sunfire-tech-forum.pdf>.

**Sunfire** Closing the carbon cycle: Product catalog [En ligne]. - consulté le 01 23, 2013. - <http://www.sunfire.de/wp-content/uploads/SFI017-Produktkatalog-RZ-04012013-Doppeelseiten.pdf>.

**Technologies Bilfinger Industrial** POWER-TO-GAS: Following nature's lead: Carbon based energy [En ligne]. - consulté le 01 04, 2013. - [http://www.sunfire.de/wp-content/uploads/BILit\\_FactSheet\\_POWER-TO-GAS\\_EMS\\_en.pdf](http://www.sunfire.de/wp-content/uploads/BILit_FactSheet_POWER-TO-GAS_EMS_en.pdf).

**Thechno-science** Accumulateur Lithium [En ligne]. - consulté le 03 05, 2013. - <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=5766>.

**Topsoe Haldor** From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP [En ligne]. - consulté le 06 2013, 30. - [www.topsoe.com](http://www.topsoe.com).

**Topsoe Haldor** From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP [En ligne]. - 2013. - consulté le 10 30, 2013. - [www.topsoe.com](http://www.topsoe.com).

**Trambouze P., Vanlandeghem H., Wauquier J. P.**, Les réacteurs chimiques [Book]. - Paris : [s.n.], 1984. - Technip, .

**Udagawa J., Aguiar P., Brandon N.**, Hydrogen production through steam electrolysis: Control strategies for a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *Journal of Power Sources*. - 2008. - Vol. 180. - pp. 354 – 364.

**Udagawa J., Aguiar P., Brandon N.**, Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *Journal of Power Sources*. - 2008. - Vol. 180. - pp. 46 – 55.

**Uqaili A. M., Harijan K., Memon M.**, Potential of Hydrogen Production from Wind Energy in Sindh, Pakistan [En ligne]. - consulté le 03 19, 2013. - <http://library.unikl.edu.my/equip-unikl/custom/ICET/Advance%20material/168.pdf>.

**Varbanov P. S., Klemes J. J., Friedler F.**, Cell-based dynamic heat exchanger models\_Direct determination of the cell number, *Computers and chemical Engineering*. - 2011. - Vol. 35. - pp. 943-948.

**Walas S. M.** *Chemical Process Equipment: Selection and Design*, USA, 1988. - Butterworth-Heinemann.

**Waidhas M., Woywode P.**, Elektrolyse- und H<sub>2</sub>-Rückverstromungstechnik von Siemens [En ligne]. - consulté le 03 18, 2013. - [http://www.dbi-gti.de/fileadmin/downloads/5\\_Veroeffentlichungen/Tagungen\\_Workshops/2011/2.\\_DVGW\\_BGT/05\\_Waidhas\\_Siemens.pdf](http://www.dbi-gti.de/fileadmin/downloads/5_Veroeffentlichungen/Tagungen_Workshops/2011/2._DVGW_BGT/05_Waidhas_Siemens.pdf).

**Wang M., Lawala A., Stephenson P., Sidders R. J. C.**, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: a state-of-the-art review, *chemical engineering research and design*. - 2011. - Vol. 89. - pp. 1609–1624.

**Wang Q., Li L., Wang C.**, Numerical study of thermoelectric characteristics of a planar solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane, *Journal of Power Sources*. - 2009. - Vol. 186. - pp. 399 - 407.

**Warudkar S. S., Cox K. R., Wong M. S., Hirasaki, G. J.**, Influence of stripper operating parameters on the performance of amine absorption systems for post-combustion carbon capture: Part I. High pressure strippers, *International Journal of Greenhouse Gas Control* ., - 2013. - Vol. 16. - pp. 342 - 350.

**Watson G. H.** *Methanation catalysts*, Technical report of International Energy Agency Coal Research. - London: England, 1980.

**Weber A., Ivers-Tiffée E.**, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, *J. Power Sources*. - 2004. - Vol. 127. - pp. 273-283.

**Wonjun C., Taekyong S., Alexander M., Thomas M., Glen H. K., John E. T., Douglas D., Taeshin P.**, Optimal design and operation of a natural gas tri-reforming reactor for DME synthesis, *catalysis Today*. - 2009. - Vol. 139. - pp. 261-267.

**Yu C. H., Huang C. H., Tan C. S.**, A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption, Aerosol and Air Quality Research. - 2012. - Vol. 12. - pp. 745–769.

**Zhan H., Kobsiriphat W., Wilson J. R., Pillai M., Kim I., Barnett S. A.**, Syngas Production By Coelectrolysis of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O: The Basis for a Renewable Energy Cycle., Energy Fuels. - 2009. - Vol. 23. - pp. 3089–3096.

**Zhi H. L., Keat T. L., Subhash B., Abdul R. M.**, Post-combustion carbon dioxide capture: Evolution towards utilization of nanomaterials, Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2012. - Vol. 16. - pp. 2599–2609.

**ZSW** Storage of Renewable Energy in the Natural Gas Grid: Power-to-Gas – Technology [En ligne]. - consulté le 02 03, 2013. - [http://www.forum-netzintegration.de/uploads/media/DUH\\_ZSW\\_Specht\\_210\\_22011.pdf](http://www.forum-netzintegration.de/uploads/media/DUH_ZSW_Specht_210_22011.pdf).





# **Annexes**

## A. Conditions opératoires pour la validation des modèles

Modèle	Configuration de la cellule	Conditions opératoires	Densité de courant appliquée	Stratégie contrôle	
(Qi, et al., 2006) <sup>1</sup>	Cellule planaire supporté électrode co-courant Epaisseur de la cellule = 1070 $\mu\text{m}$	10% préreformage $T_{in\_cathode} = 750^{\circ}\text{C}$ $T_{in\_anode} = 750^{\circ}\text{C}$	2000 - 5000 $\text{A}/\text{m}^2$	Taux d'utilisation constant 75% Rapport air = 8,5	
(Albrecht, 2013) <sup>2</sup>	Cellule planaire supporté électrode co-courant Epaisseur de la cellule = 1070 $\mu\text{m}$	10% préreformage, $T_{in\_cathode} = 750^{\circ}\text{C}$ $T_{in\_anode} = 750^{\circ}\text{C}$	2000 - 5000 $\text{A}/\text{m}^2$	Taux d'utilisation constant 75% Rapport air = 8,5	
(Luo, et al., 2015) <sup>3</sup>	Cellule tubulaire supporté électrode contre-courant Epaisseur de la cellule = 730 $\mu\text{m}$	$T_{in\_cathode} = 700^{\circ}\text{C}$ $T_{in\_anode} = 700^{\circ}\text{C}$	4700 $\text{A}/\text{m}^2$	40% $\text{H}_2\text{O}$ , 40% $\text{CO}_2$ , 10% $\text{CO}$ , 10% $\text{H}_2$ Vitesse du combustible et de l'air : 0,8 m/s	
Notre travail	Pour la SOFC	Cellule planaire supporté électrode co-courant	10% préreformage, $T_{in\_cathode} = 750^{\circ}\text{C}$ $T_{in\_anode} = 750^{\circ}\text{C}$	2000 - 5000 $\text{A}/\text{m}^2$	Taux d'utilisation constant 75% Rapport air = 8,5
	Pour la SOEC	Cellule planaire supporté électrode co-courant	$T_{in\_cathode} = 700^{\circ}\text{C}$ $T_{in\_anode} = 700^{\circ}\text{C}$	4700 $\text{A}/\text{m}^2$	$C_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ mol}/\text{m}^3$ $C_{\text{CO}_2} = 4,2 \text{ mol}/\text{m}^3$ $C_{\text{H}_2} = 3,4 \text{ mol}/\text{m}^3$ $C_{\text{CO}} = 2,3 \text{ mol}/\text{m}^3$ Vitesse du combustible et de l'air : 0,8 m/s

Tableau A-1: Conditions opératoires et configuration de cellule des modèles utilisés pour la comparaison

<sup>1</sup> Qi, Y., Huang, B., & Luo, J. (2006). Dynamic modeling of a finite volume of solid oxide fuel cell: the effect of transport dynamics. *Chemical Engineering Science*, 61, 6057-6076.

<sup>2</sup> Albrecht, K. J. (2013). Physically based dynamic modeling of planar anode-supported SOFC cogeneration systems. phd thesis on Mechanical engineering, Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines, Colorado, USA.

<sup>3</sup> Luo, Y., Shi, Y., Li, W., & Cai, N. (2015). Dynamic electro-thermal modeling of co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a tubular solid oxide electrolysis cell. *Energy*, In press: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.150>.

## B. Modèles thermodynamiques

**Le modèle thermodynamique RKSMHV2** : Redlich - Kwong - Soave avec les règles du mélange modifiées de Huron-Vidal<sup>4,5</sup>

L'équation d'état Redlich-Kwong-Soave MHV2 est une extension de Redlich-Kwong-Soave. Les règles de mélange MHV2 prédict les interactions binaires dans un mélange. Ce modèle est utilisé pour des mélanges nonpolaires ou moyennement polaires, tels que les hydrocarbures et les gaz légers (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...).

L'équation d'état Redlich - Kwong – Soave est défini par :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (\text{B-1})$$

Avec V est le volume molaire,  $\alpha$  est l'écart par rapport au point critique, a et b sont les paramètres du mélange qui s'expriment par :

$$a\alpha = \sum_i \sum_j z_i z_j (a\alpha)_{ij} \quad (\text{B-2})$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{(a\alpha)_i(a\alpha)_j} \quad (\text{B-3})$$

$$b = \sum_i z_i b_i \quad (\text{B-4})$$

Avec z est la fraction molaire du composant i et  $k_{ij}$  est un paramètre d'interaction binaire.

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{B-5})$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B-6})$$

$$\alpha = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (\text{B-7})$$

Où  $\omega$  est le facteur acentrique et T<sub>c</sub> la température critique, P<sub>c</sub> la pression critique et T<sub>r</sub> la température réduite.

$$\text{Avec } T_r = \frac{T}{T_c}$$

La règle du mélange utilisée est la modification de Huron-Vidal de deuxième ordre MHV2. Avec g<sup>E</sup> : l'énergie d'excès de Gibbs, on a l'équation suivante pour le paramètre du mélange a :

---

<sup>4</sup> Morrison, J. D., Bareley, M. H., Murphy, F. T., Parcker, I. B., Wheelhouse, R. W., The use of an MHV-2 equation of state for modeling the thermodynamic properties of refrigerant mixtures, 1995, 16, 1165-1174

<sup>5</sup> Prosim ProPhy Plus user guide, Calculation of thermodynamic properties and fluid phase equilibria, [En ligne] [consulté le: 16 07 2013.] < <http://www.docstoc.com/docs/56604058/Prosim-ProPhy-Plus-User-Guide>>

$$q(\alpha) = \sum_{i=1}^c z_i q(\alpha_{ii}) + \sum_{i=1}^c z_i \ln \left\{ \frac{b}{b_{ii}} \right\} + \frac{g^E}{RT} \quad (\text{B-8})$$

Où  $\alpha = \frac{a}{b} RT$ ,  $\alpha_{ii} = \frac{a_{ii}}{b_{ii}} RT$ , et  $z_i$  est la fraction molaire du composant  $i$ .

Pour la règle du mélange modifié Huron-Vidal de deuxième ordre (MHV2),  $q(\alpha)$  est estimés par l'équation suivante :

$$q(\alpha) = q_0 + q_1 \alpha + q_2 \alpha^2 \quad (\text{B-9})$$

Avec  $q_0$ ,  $q_1$  et  $q_2$  sont des constantes empiriques.

En combinant l'équation B-8 et B-9 du modèle MHV2 on obtient :

$$\frac{g^E}{RT} = q_1 (\alpha - \sum_{i=1}^c z_i \alpha_{ii}) + q_2 (\alpha^2 - \sum_{i=1}^c z_i \alpha_{ii}^2) - \sum_{i=1}^c z_i \ln \left\{ \frac{b}{b_{ii}} \right\} \quad (\text{B-10})$$

L'énergie d'excès de Gibbs nécessaire pour la résolution de l'équation B-10 est donnée par :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^3 z_i \ln (\gamma_i) \quad (\text{B-11})$$

Le modèle Redlich - Kwong – Soave utilise la même équation d'état pour calculer la fugacité des composant en phase vapeur et liquide :

Coefficient de fugacité pour un corps pur ou un mélange  $\phi$  (T, P)

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (\text{B-12})$$

Coefficient de fugacité pour un composant  $i$  dans un mélange  $\phi_i$  (T, P,  $z_j$ )

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left\{ \frac{2}{a\alpha} \sum_j (\alpha\alpha)_{ij} z_j - \frac{b_i}{b} \right\} \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (\text{B-13})$$

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{v-b} - \frac{ab_i}{b(v+b)RT} - \ln \left( \frac{P(v-b)}{RT} \right) - \frac{a}{bRT} \left\{ \frac{2}{a\alpha} \sum_j (\alpha\alpha)_{ij} z_j - \frac{b_i}{b} \right\} \ln \left( 1 + \frac{b}{v} \right) \quad (\text{B-14})$$

Avec

$$Z^3 + Z^2 + (A-B-B^2) Z - AB = 0 \quad (\text{B-15})$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} = 0,42748 \frac{\alpha P_r}{T_r^2} \quad (\text{B-16})$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0,08664 \frac{P_r}{T_r} \quad (\text{B-17})$$

$$\text{Où } P_r = \frac{P}{P_c}$$

### Le modèle thermodynamique: ELECNRTL (NRTL électrolyte)<sup>6,7</sup>

Le calcul thermodynamique du système d'électrolyte en utilisant le modèle NRTL dépend principalement de la force ionique entre les espèces ioniques individuelles. Cette force change en fonction de la distance entre les espèces, de leur nombre et de leur type. Électrolyte NRTL est la méthode qui s'applique pour des concentrations très basses et très hautes. Il peut gérer les systèmes de solvants aqueux et mixtes.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{1}{RT} \left[ \frac{\delta(n_r g^{\text{ex}})}{\delta n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (\text{B-18})$$

L'énergie d'excès de Gibbs est la somme des interactions locales  $g^{\text{ex,LC}}$  et des interactions longue distance  $g^{\text{ex,LR}}$ .

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{ex,LR}} + g^{\text{ex,LC}} \quad (\text{B-19})$$

$$g^{\text{ex,LR}} = -(\sum_k X_k) \left( \frac{1000}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left( 1 + \rho I_x^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{Q_\epsilon^2}{2kT} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left( \frac{\sum_i x_i z_i^2}{r_i} \right) 10^{-2} \quad (\text{B-20})$$

L'équation (B-20) tient compte du terme de Pitzer-Debye-Hückel provenant du modèle NRTL et du terme Born.

$$g^{\text{ex,LC}} = (\sum_B X_B) \left( \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c X_c \sum_{a'} \left( \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc, a' c'} \tau_{jc, a' c'}}{\sum_k X_k G_{kc, a' c'}} + \sum_a X_c \sum_{c'} \left( \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja, c' a} \tau_{ja, c' a}}{\sum_k X_k G_{ka, c' a}} \quad (\text{B-21})$$

Où l'indice B représente les molécules, les indices c, c' et c'' les cations et les indices a, a' et a'' les anions Cette équation tient compte des interactions locales entre les molécules, les anions et les cations

$$G_{cB} = \frac{\sum_a X_a G_{ca, B}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (\text{B-22})$$

$$G_{aB} = \frac{\sum_c X_c G_{ca, B}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (\text{B-23})$$

$$\alpha_{Bc} = \alpha_{cB} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{B, ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (\text{B-24})$$

$$\alpha_{Ba} = \alpha_{aB} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{B, ca}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (\text{B-25})$$

---

<sup>6</sup>Eisa, O. and Shuhaimi, M., Thermodynamic study of hot Potassium Carbontae Solution Using Aspen plus, 2010, World Academy of science, engineering and Technology, 38, 704-708.

<sup>7</sup>Amman, J. M. Etude de procédé de captage de CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques, France : L'école des Mines de Paris, 2007, Thèse en Génie des Procédés.

$$\tau_{jB} = -\frac{\ln G_{jB}}{\alpha_{jB}} \quad (\text{B-26})$$

$$\tau_{jc,ac} = -\frac{\ln G_{jc,ac}}{\alpha_{jc,ac}} \quad (\text{B-27})$$

$$\tau_{ja,ca} = -\frac{\ln G_{ja,ca}}{\alpha_{ja,ca}} \quad (\text{B-28})$$

$$\tau_{Bc,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{B-29})$$

$$\tau_{Bc,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{B-30})$$

$$\tau = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT \quad (\text{B-31})$$

$$\text{Avec } \tau = \tau_{BB'}, \tau_{ca,B}, \tau_{B,ca}, \tau_{c'a,c''a} \text{ et } \tau_{ca',ca''} \quad (\text{B-32})$$

### Le package de Glycol<sup>8</sup>

L'équation d'état TST est définie par l'équation (B-33).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+3b)(v-0,5b)} \quad (\text{B-33})$$

Avec : a,b sont des paramètres dont les valeurs sont en fonction à la température critique du composant.

La température critique est déterminée en fixant la première et deuxième dérivée de la pression par rapport au point critique:

$$a_c = 0,470507 R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad (\text{B-34})$$

$$b_c = 0,0740740 R \frac{T_c}{P_c} \quad (\text{B-35})$$

$$Z_c = 0,296296 \quad (\text{B-36})$$

Avec l'indice c indique que la variable est au point critique.

Le paramètre a est en fonction de la température. La valeur de a (T) à des températures autres que celles critiques est calculée en utilisant l'équation (B-37) :

---

<sup>8</sup>Hysys, Simulation basis, Aspen technology, Combrige, USA, 2005

$$\alpha(T) = \alpha(T) a_c \quad (B-37)$$

Avec :  $\alpha(T)$  est en fonction de la température réduite  $T_r = T/T_c$ .

Pour le calcul de  $\alpha(T)$ , la corrélation suivante est utilisée :

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} e^{L(1-T_r^{NM})} \quad (B-38)$$

Avec: L, M, N sont des paramètres qui sont spécifiques pour chaque composant.

La fonction alpha généralisée, est exprimée comme une fonction de deux variables: la température réduite ( $T_r$ ) le facteur acentrique ( $w$ ).

$$\alpha(T) = \alpha(T_r, w) \quad (B-39)$$

Pour les composants pétrochimiques, la fonction généralisée  $\alpha(T)$  devient :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + w(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (B-40)$$

Avec :

$\alpha^{(0)}$  correspond à  $w = 0$

$\alpha^{(1)}$  correspond à  $w = 1$

Chaque  $\alpha$  est en fonction de la température réduite uniquement.

$$\alpha^{(0)} = T_r^{N^{(0)}(M^{(0)}-1)} e^{L(1-T_r^{NM^{(0)}})} \quad (B-41)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{N^{(1)}(M^{(1)}-1)} e^{L(1-T_r^{NM^{(1)}})} \quad (B-42)$$

Avec: Les valeurs de L, M, N correspondent aux conditions supercritiques

Pour  $T_r < 1$  :

	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
L	0,196545	0,704001
M	0,906437	0,790407
N	1,26251	2,13086

Pour  $T_r > 1$  :

	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
L	0,358826	0,0206444
M	4,23478	1,22942
N	-0,20	-8,00



## C. La méthode de minimisation de Gibbs<sup>9</sup>

L'énergie libre (G), qui est une variable thermodynamique d'état, est exprimée en fonction de l'enthalpie (H) et l'entropie (S) sous la forme  $G = H - TS$ . Cette fonction est minimisée lorsque le système atteint l'équilibre à une pression constante. L'énergie libre de Gibbs totale d'un système est définie selon l'équation (C-1)(C-1):

$$G^t = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i \quad (C-1)$$

Où  $G^t$  est l'énergie libre de Gibbs et  $n_i$  est le nombre de moles de l'espèce  $i$ .  $\mu_i$  est le potentiel chimique de l'espèce  $i$  qui peut être présenté par :

$$\mu_i = \overline{G}_i^\circ + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (C-2)$$

Dans laquelle R et T sont la constante des gaz et la température, respectivement.  $f_i$  représente la fugacité des espèces  $i$ . L'exposant  $^\circ$  désigne une grandeur thermodynamique standard, donc  $G_i^\circ$  et  $f_i^\circ$  sont l'énergie libre de Gibbs standard et la fugacité de l'espèce  $i$  standard, respectivement. Eq. (C-3) peut également être présenté en termes de pression :

$$\mu_i = \overline{G}_i^\circ + RT \ln \left( \frac{\phi P_i}{P^\circ} \right) \quad (C-3)$$

Où  $\phi$  est le coefficient de fugacité. Normalement,  $f$  et  $P$  peuvent prendre la même valeur lorsque la pression se rapproche de zéro. A cette condition, le gaz réel se rapproche également du gaz idéal. Si tous les gaz sont supposés comme un gaz parfait à pression atmosphérique, alors l'équation (C-3) peut être réécrite comme :

$$\mu_i = \overline{G}_i^\circ + RT \ln (y_i) \quad (C-4)$$

Avec  $y_i$  est la fraction molaire de l'espèce gazeuse  $i$ . On remplace  $\mu_i$  par son expression dans l'équation (C-1).

$$G^t = \sum_{i=1}^n n_i \overline{G}_i^\circ + \sum_{i=1}^n n_i RT \ln (y_i) \quad (C-5)$$

Ainsi, il faut chercher les valeurs de  $n_i$  qui permettent de minimiser la fonction objectif  $G^t$ .

---

<sup>9</sup> S. Jarunghammachote, A. Dutta, Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers, Energy Conversion and Management, 9, 1345–1356, 2008

## D. Chaleurs spécifiques et courbe psychométrique de CO<sub>2</sub> humide

Les constantes pour le calcul des chaleurs spécifiques selon l'équation (D-1) pour chaque constituant sont présentées dans le Tableau D-1.

$$C_{Pi} = C_{PA} + C_{PB} T + C_{PC} T^2 + C_{PD} T^3 \text{ (J/mol.K)} \quad \text{(D-1)}$$

Espèces	C <sub>PA</sub>	C <sub>PB</sub>	C <sub>PC</sub>	C <sub>PD</sub>
CO	3,087×10 <sup>1</sup>	-1,285×10 <sup>-2</sup>	2,789×10 <sup>-5</sup>	-1,272×10 <sup>-8</sup>
CO <sub>2</sub>	1,980×10 <sup>1</sup>	7,344×10 <sup>-2</sup>	-5,602×10 <sup>-5</sup>	1,715×10 <sup>-8</sup>
H <sub>2</sub> O	3,224×10 <sup>1</sup>	1,924×10 <sup>-3</sup>	1,055×10 <sup>-5</sup>	-3,596×10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub>	2,714×10 <sup>1</sup>	9,274×10 <sup>-3</sup>	-1,381×10 <sup>-5</sup>	7,645×10 <sup>-9</sup>
CH <sub>4</sub>	1,925×10 <sup>1</sup>	5,213×10 <sup>-2</sup>	1,197×10 <sup>-5</sup>	-1,132×10 <sup>-8</sup>

Tableau D-1 : Constantes de la corrélation de la chaleur spécifique pour chaque constituant

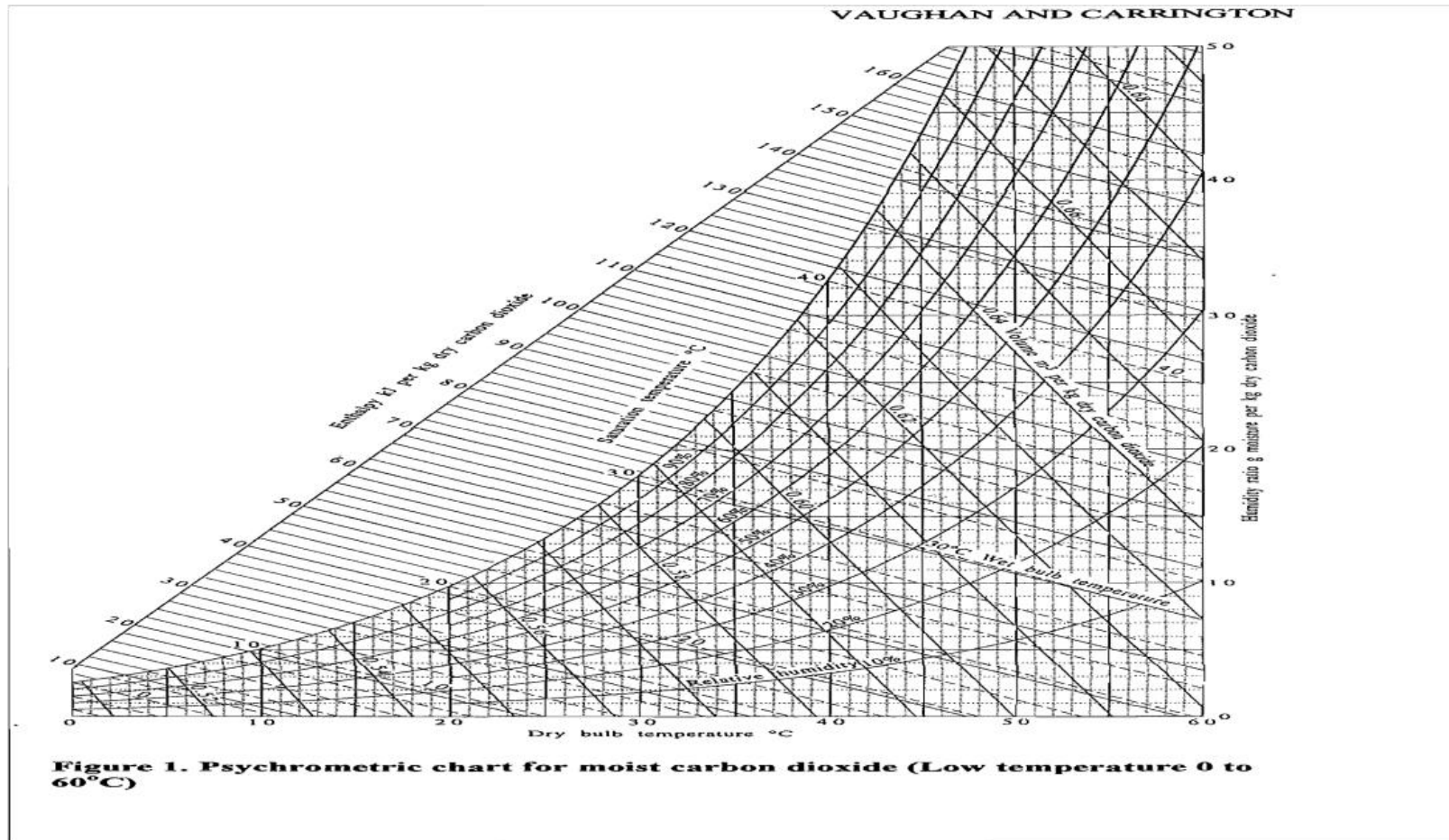


Figure D-1 : Courbe psychométrique de CO<sub>2</sub> humide<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Carrington, G. L. Vaughan and C. G. Psychrometric Properties of a moist carbon dioxide, International journal of food properties, 1, 77-87, 1998

## E. Paramètres utilisés dans les modèles dynamiques

Eléments	Tc (K)	Vc (cm <sup>3</sup> /mol)	$\omega$	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)
H <sub>2</sub>	33,2	65,1	-0,218	2,827	59,7
H <sub>2</sub> O	647,3	57,1	0,344	2,641	809,1
CO	132,9	93,2	0,066	3,69	91,7
CO <sub>2</sub>	304,1	93,9	0,239	3,941	195,2
CH <sub>4</sub>	190,4	99,2	0,011	3,758	148,6
O <sub>2</sub>	154,6	73,4	0,025	3,467	106,7
N <sub>2</sub>	126,2	89,9	0,039	3,798	71,4

Tableau E-1: Paramètres de Leonard Jones, température critique, volume critique et le facteur acentrique  $\omega$ <sup>11</sup>

Paramètres	Désignation	Valeur <sup>12,13, 14, 15</sup>
$C_{p,CELL}$	La chaleur spécifique de la cellule	0,5 kJ/kg K
$C_{p,I}$	La chaleur spécifique de l'interconnecteur	0,5 kJ/kg K
$C_{p,cat}$	Chaleur spécifique du catalyseur	880 J/kg K
$H_a$	Hauteur du canal air	$1,02 \times 10^{-3}$ m
$H_{CELL}$	Epaisseur de la cellule	$\tau_a + \tau_{el} + \tau_c$
$H_f$	Hauteur du canal fuel	$1,02 \times 10^{-3}$ m
$H_i$	Epaisseur de l'interconnecteur	$0,2 \times 10^{-3}$ m
$L_{cell}$	Longueur de la cellule	$120 \times 10^{-3}$ m
$r_p$	Rayon des pores de l'électrode	$0,5 \times 10^{-6}$
$\epsilon_{CELL}$	L'émissivité de la cellule	0,8
$\epsilon_I$	L'émissivité de l'interconnecteur	0,1

<sup>11</sup> Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2000). Properties of Gases and Liquids. USA: McGraw-Hill Fifth Edition.

<sup>12</sup> Aguiar, P., Adjiman, C., & Brandon, N. (2004). Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. Journal of Power Sources , 138, 120–136.

<sup>13</sup> Graves, C. R. (2010). Recycling CO<sub>2</sub> into Sustainable Hydrocarbon Fuels: Electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O . Thèse à Columbia university, New York, USA.

<sup>14</sup> Kazempoor, P., & Braun, R. (2014). Model validation and performance analysis of regenerative solid oxide cells: Reversible operation. International Journal of Hydrogen Energy , 39, 5955–5971.

<sup>15</sup> Li, X., Li, J., Yang, B., & Zhang, Y. (2015). Dynamic analysis on methanation reactor using a double-input–multi-output linearized model. Chinese Journal of Chemical Engineering , 23, 389 - 397

$\lambda_{CELL}$	La conductivité thermique de la cellule	$2,16 \times 10^{-3} \text{ kJ/m s K}$
$\lambda_I$	La conductivité thermique de l'interconnecteur	$27 \times 10^{-3} \text{ kJ/m s K}$
$\rho_{CELL}$	Masse volumique de la cellule	$5900 \text{ kg/m}^3$
$\rho_I$	Masse volumique de l'interconnecteur	$8000 \text{ kg/m}^3$
$\sigma$	La constante de Stephan-Boltzman	$5,67 \times 10^{-11} \text{ kW/ m}^2 \text{ K}^4$
$\sigma_a$	La conductivité électrique de l'électrode de l'air	$8,4 \times 10^3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
$\sigma_c$	La conductivité électrique de combustible	$80 \times 10^3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
$\sigma_{el}$	La conductivité électrique de l'électrolyte	$3,34 \times 10^4 \exp(-10300/T_{CELL}) \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
$\tau_a$	Epaisseur de l'électrode à air	$17,5 \times 10^{-6} \text{ m}$
$\tau_c$	Epaisseur de l'électrode à combustible	$312,5 \times 10^{-6} \text{ m}$
$\tau_{el}$	Epaisseur de l'électrolyte	$12,5 \times 10^{-6} \text{ m}$
$\varepsilon_p$	Porosité	0,37
$\xi$	Turtuosité	3

Tableau E-2: Paramètres thermiques, géométriques et électriques utilisés dans les modèles

## F. Paramètres géométriques des échangeurs de chaleur du réseau de vapeur

Désignation Paramètres	E103	E105	E106	E107	E108	E109
Longueur (m)	1,2192	2,4384	1,8288	1,2192	1,2192	6,096
Diamètre de la calandre ( $D_s$ ) (m)	0,257	0,2889	0,1889	0,19368	0,205	0,30709
Diamètre interne de tube ( $d_i$ ) (m)	0,01483	0,01483	0,01483	0,01483	0,01483	0,01483
Diamètre externe de tube ( $d_o$ ) (m)	0,01905	0,01905	0,01905	0,01905	0,01905	0,01905
Nombre de chicane	2	2	8	8	2	28
Nombre de tube ( $N_t$ )	61	80	36	26	30	117
Nombre de passe côté tube ( $N_p$ )	1	2	2	4	6	1
L'espace entre les tubes ( $P_T$ ) (m)	0,02381	0,02381	0,02381	0,02381	0,02381	0,02381
L'espace entre les chicanes (B) (m)	0,51435	0,5715	0,15875	0,889	0,4064	0,20955

Tableau F-1 : Paramètres géométriques des échangeurs du réseau de vapeur

## G. Corrélations pour le calcul du nombre adimensionnel Nusselt<sup>16,17,18</sup>

Les corrélations de Nusselt en régime laminaire et turbulent utilisées dans les modèles du RSOC et des réacteurs de méthanation sont présentées ci-après. Pour le régime turbulent, le Nu est calculé par la corrélation de Dittus-Boelter:

$$Re < 2500$$

$$\begin{aligned} \text{Canal} & \quad Nu = 8,235(1-2,0421\alpha+3,0853\alpha^2-2,4765\alpha^3+1,0578\alpha^4-0,1861\alpha^5) & (G-1) \\ \text{rectangulaire} & \quad \text{Avec } \alpha=b/a \end{aligned}$$

$$\text{Canal circulaire} \quad Nu = 4,364 \text{ (en l'absence source d'énergie)} \quad (G-2)$$

$$2500 \leq Re \leq 1,24 \times 10^5 \text{ et } 0,7 < Pr < 120$$

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} \text{ pour le chauffage} \quad (G-3)$$

$$Nu = 0,026 Re^{0,8} Pr^{0,3} \text{ pour le refroidissement} \quad (G-4)$$

La corrélation de Nusselt utilisée dans le modèle des échangeurs côté calandre est ci-dessous :

$$Nu = 0,36 Re^{0,55} Pr^{1/3} \left( \frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^{0,14} \text{ Pour } 2 \times 10^3 < Re < 10^6 \quad (G-5)$$

La corrélation de Nusselt utilisée dans le modèle des échangeurs côté tube est ci-dessous:

$$Nu = 1,86 \left( \frac{Re Pr di}{L} \right)^{1/3} \text{ Pour } 0,48 \leq Pr \leq 1670, \left( \frac{Re Pr di}{L} \right)^{1/3} > 2 \text{ et } Re < 2300 \quad (G-6)$$

$$Nu = \frac{(f/2)(Re-1000)Pr}{1+12,7(f/2)^{1/2}(Pr^{2/3}-1)} \text{ Pour } 0,5 \leq Pr \leq 2000 \text{ et } 2300 \leq Re \leq 5 \times 10^6 \quad (G-7)$$

Le facteur de friction f est calculé en fonction du Re selon la formule de Bhatti et Shah:

$$2100 < Re \leq 4000 \quad f = 0,0054 + 2,3 \times 10^{-8} Re^{2/3} \quad (G-8)$$

$$Re > 4000 \quad f = 1,28 \times 10^{-3} + 0,1143 Re^{-3,2154} \quad (G-9)$$

<sup>16</sup> Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P., Cho, Y. I. (1998). Handbook of heat transfert. third Edition, McGraw-Hill Handbook.

<sup>17</sup> Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., Lavine, A. S. (2006). Fundamentals of heat and mass transfer. sixth edition, .

<sup>18</sup> Kakaç, S., & Liu, H. (1998). Heat exchangers, selection, rating and thermal design. USA: CRC Press LLC.

# **Conception et simulation du fonctionnement d'une unité de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur à haute température réversible : Approches stationnaire et dynamique**

**RESUME :** L'objectif de cette thèse est de concevoir, d'évaluer les performances énergétiques et d'étudier le comportement en régime transitoire pendant les opérations de chauffage et de démarrage d'un procédé réversible Power To Gas qui est une solution pour l'intégration des énergies renouvelables dans le mix énergétique. L'évaluation des performances énergétiques montre que 66,7% de l'énergie électrique entrante est stockée sous forme de substitut du gaz naturel et que les pertes concernent principalement les étapes de conversion en particulier la conversion AC/DC, la co-électrolyse et la méthanation. Le déstockage de l'électricité (Gas To Power) est réalisé en inversant le RSOC en mode SOFC alimenté par le gaz de synthèse ( $H_2$  et CO) produit dans un tri-reformeur. Ce procédé est autonome énergétiquement et produit de la chaleur inexploitée qui est à l'origine de sa faible efficacité de 40%. Une étude de la réponse en régime transitoire est conduite en développant des modèles dynamiques du co-électrolyseur réversible, des réacteurs et des échangeurs par le biais de deux logiciels: Matlab et Dymola. Les résultats permettent de préciser la pénalité énergétique et de revoir l'architecture du procédé prédéfinie en régime stationnaire. Plusieurs stratégies ont été étudiées afin d'optimiser le temps de démarrage et l'énergie consommée. Il s'est avéré que le RSOC est le composant qui consomme le plus d'énergie (71% de l'énergie totale) et qui nécessite le plus de temps de démarrage (60% du temps total) à cause de la quantité de gaz utilisée pour le chauffage et du temps important qu'il faut respecter afin d'assurer une augmentation en température progressive qui évite la détérioration des cellules.

**Mots clés :** RSOC, Simulation dynamique, Power To Gas, Stockage d'électricité renouvelable

## **Design and simulation of the operation for methane storage system of renewable electricity based on reversible high temperature co-electrolysis: stationary and dynamic approaches**

**ABSTRACT :** The objective of this thesis is to design, evaluate the energetic performance and study the transient behavior during heating and startup operations of a reversible process Power To Gas process which is a solution for the integration of renewable electricity in the energy mix. Steady state models are first established in Aspen plus. Assessment of energetic performance shows that 66.7% of the electrical energy is stored as a Synthetic Natural Gas and the losses are caused mainly by the converting steps: the AC/DC, co-electrolysis and methanation conversions. Electricity production (Gas to Power) is performed by reversing the RSOC in SOFC mode fueled by synthesis gas (CO and  $H_2$ ) produced in a tri-reformer. This process is energetically autonomous and produces untapped heat which causes its 40% low efficiency. A study of the transient response during heat-up and start-up operations is conducted through the development of dynamic models of reversible co- electrolyzer, reactors and heat exchangers by using Matlab and Dymola softwares. The results allow to specify the energetic penalty and to review the architecture of predefined process in steady state. Several strategies have been studied to optimize the time and the energy consumption. It turned out that the RSOC is the slowest component (60% of total time) with the most energetic consumption (71% of total energy) because of the amount of gas used in heat-up operation and the significant time that must be respected in order to ensure an increase in temperature that prevents the cells deterioration.

**Keywords:** RSOC, Dynamic simulation, Power To Gas, Renewable electricity storage