



HAL
open science

Etude dynamique du procédé de production de méthane à partir d'hydrogène électrolytique basse température

Nouaamane Kezibri

► To cite this version:

Nouaamane Kezibri. Etude dynamique du procédé de production de méthane à partir d'hydrogène électrolytique basse température. Energie électrique. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLEM056 . tel-02167350

HAL Id: tel-02167350

<https://pastel.hal.science/tel-02167350>

Submitted on 27 Jun 2019

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.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à MINES ParisTech

Etude Dynamique du Procédé de Production de Méthane à
partir d'Hydrogène Electrolytique Basse Température

Study of Process Dynamics of Methane Production from
Low Temperature Electrolytic Hydrogen

Ecole doctorale n°432

SCIENCES DES METIERS DE L'INGENIEUR

Spécialité ENERGETIQUE ET PROCEDES

COMPOSITION DU JURY :

M. Pierre MILLET
Université Paris-Sud, Président,
Rapporteur

M. Luis M. ROMEO
Université de Saragosse, Rapporteur

M. Detlef STOLTEN
Université d'Aachen, Rapporteur

Mme. Virginie LAIR
Chimie ParisTech, Examineur

M. Fabien AUPRETRE
AREVA H2Gen, Examineur

M. Chakib BOUALLOU
MINES ParisTech, Examineur

M. Rodrigo RIVERA TINOCO
MINES ParisTech, Invité

**Soutenu par NOUAAMANE KEZIBRI
le 30 Novembre 2018**

Dirigée par **Chakib BOUALLOU**



Remerciements

La réalisation de ce travail de thèse n'aurait pu se faire sans la participation plus ou moins régulière mais non moins importante de plusieurs personnes. Je souhaite profiter de ces quelques mots pour les remercier du fond du cœur.

En tout premier lieu, je tiens à remercier Pr. Chakib Bouallou d'avoir dirigé et suivi l'avancement de ce travail de longue haleine. Pour le savoir transmis, sur le plan professionnel et personnel, pour sa confiance, ses encouragements et son soutien continu et inconditionnel.

Je remercie également tous les membres du jury pour avoir accepté ce rôle et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail. Leurs remarques et réflexions, pertinentes et judicieuses, participent à l'enrichissement et la mise en valeur de ce travail. Leurs encouragements et compliments me vont droit au cœur. D'abord, je remercie Pr. Pierre Millet d'avoir accepté le double rôle de président et de rapporteur de la thèse. Ensuite, je remercie Pr. Detlef Stolten qui en plus d'avoir accepté d'évaluer mon travail, m'a accueilli dans son institut de recherche au Forschungszentrum Jülich m'offrant une expérience riche d'échanges et de rencontres. Ce séjour scientifique m'a permis notamment de décrocher le label de Doctorat Européen. Je remercie également Pr. Luis M. Romeo d'avoir accepté de juger mon travail et de porter son regard critique sur mes résultats. Mes sincères remerciements vont également à Mme Virginie Lair d'avoir examiné mon travail en apportant des remarques précises et pertinentes.

J'aimerais aussi saisir cette occasion pour exprimer le réel plaisir que j'ai éprouvé en collaborant avec les équipes d'AREVA H2Gen tout au long de ces trois dernières années. Je remercie Fabien Auprêtre de m'avoir fait confiance dès le premier jour, de m'avoir intégré à son équipe, d'avoir mis à disposition tous les moyens nécessaires pour la réussite de ce travail, de son apport scientifique et de son regard critique quant aux résultats obtenus. J'exprime également ma reconnaissance la plus profonde à Eric Gernot pour le savoir partagé, les idées brillantes, les discussions enrichissantes, les conseils précieux et tant d'autres choses qui, pour moi, marqueront certainement cette aventure. Je remercie le reste de l'équipe R&D, Thibault Colas, Nicolas Queromes et François Laridant pour leur partage de savoir, leur patience et leur aide précieuse.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du Centre d'Efficacité Énergétique des Systèmes, pour leur accueil et leur partage de savoir et de moments conviviaux. J'accorde une pensée spéciale à Rodrigo Rivera Tinoco pour son enthousiasme, son sourire encourageant, son état d'esprit positif et son aide précieuse tout au long de la préparation de ce travail fastidieux et parfois pesant.

Papa et maman, les mots ne traduiront jamais la reconnaissance que j'ai envers vous. Je vous dis Merci pour vos sacrifices, votre amour, votre soutien inconditionnel... Merci d'avoir fait de moi la personne que je suis aujourd'hui, de toujours marcher à mes côtés. Je vous serai éternellement reconnaissant.

Table des matières

Notations.....	10
Introduction générale.....	11
Partie 1. Etat de l'art des systèmes Power-to-Gas	15
1.1 Puissance installée et stockage des énergies renouvelables.....	15
1.2 Les technologies Power-to-Gas (PtG).....	17
1.2.1 Power-to-hydrogen	18
1.2.1.1 Présentation	18
1.2.1.2 Pilotes de démonstration récents	19
1.2.2 Power-to-SNG.....	22
1.2.2.1 Présentation	22
1.2.2.2 Pilotes de démonstration récents	22
1.3 Modélisation numérique	25
1.3.1 Modélisation des électrolyseurs PEM.....	25
1.3.2 Modélisation du procédé de méthanation	28
1.3.3 Modélisation du procédé d'oxy-combustion	31
Partie 2. Unité d'Electrolyse, Méthanation, Oxy-combustion (EMO)	43
2.1 Concept de l'unité EMO.....	43
2.2 Procédé d'électrolyse basse température.....	44
2.2.1 Aspects thermodynamique, cinétique et énergétique	44
2.2.2 Flux de matière dans un stack PEM	46
2.2.3 Vue d'ensemble d'un système électrolyseur PEM	47
2.2.4 Principe de fonctionnement	48
2.2.5 Modèle statique du système électrolyseur de référence	49
2.2.6 Architecture et modèle statique de l'ilot électrolyseur de 10 MW	53
2.2.6.1 Quelle architecture pour le Power-to-Gas ?.....	54
2.2.6.2 Choix du point de fonctionnement	55
2.2.6.3 Ilot électrolyseur de 10 MW	56
2.3 Procédé de méthanation du CO ₂	60
2.3.1 Aspects thermodynamique, énergétique et cinétique de la réaction	60
2.3.2 Catalyseurs de méthanation	64
2.3.3 Principe de fonctionnement	65
2.3.4 Modèle statique du procédé de méthanation étagée.....	65
2.3.5 Etude paramétrique du modèle	68
2.3.6 Intégration thermique du procédé de méthanation	69
2.4 Procédé d'oxy-combustion.....	73
2.4.1 Architecture globale et principe de fonctionnement	73
2.4.2 Modèle statique du procédé d'oxy-combustion	74
2.4.3 Etude paramétrique du modèle	76
2.5 Résultats clés du dimensionnement en régime stationnaire	77

Partie 3. Etude expérimentale de l'électrolyse PEM	99
3.1 Description du banc d'essais électrolyseur	99
3.2 Méthodologie des plans d'expériences.....	102
3.2.1 Terminologie et formulation mathématique	102
3.2.2 Application au banc d'essai électrolyseur	103
3.3 Plan d'expériences de la tension de la cellule	105
3.4 Plan d'expériences de la perméation de l'hydrogène	107
3.5 Capacité thermique du stack électrolyseur.....	109
3.6 Comportement du système en régime quasi-stationnaire.....	111
Partie 4. Analyse dynamique de la production du méthane de synthèse	123
4.1 Etat de l'art sur la modélisation dynamique	123
4.1.1 Modélisation dynamique de l'électrolyseur PEM.....	123
4.1.2 Modélisation dynamique de la méthanation	124
4.2 Développement du modèle dynamique pour le système électrolyseur PEM	127
4.2.1 Système électrolyseur de référence	127
4.2.2 Validation du modèle dynamique	129
4.2.2.1 Température du stack	129
4.2.2.2 Niveaux des réservoirs séparateurs	130
4.2.2.3 Pressions anodique et cathodique	130
4.2.2.4 Production de l'hydrogène	131
4.2.2.5 Régulation du système	132
4.2.2.6 Résultats du modèle en régime nominal.....	132
4.2.3 Système électrolyseur de l'unité EMO.....	133
4.2.3.1 Phase de démarrage de l'îlot électrolyseur	134
4.2.3.2 Phase de stand-by de l'îlot électrolyseur.....	138
4.3 Développement du modèle dynamique pour la méthanation du CO ₂	138
4.3.1 Dimensionnement des réacteurs	139
4.3.1.1 Validation des lois cinétiques de réaction	139
4.3.1.2 Equations du modèle numérique en régime instationnaire	141
4.3.1.3 Design des réacteurs de méthanation.....	142
4.3.2 Dimensionnement des équipements auxiliaires	144
4.3.3 Modèle dynamique et stratégie de contrôle en régime variable.....	146
4.3.4 Réponse du procédé à une variation de charge croissante et décroissante.....	150
4.4 Cas d'étude : Stockage d'énergie éolienne	156
4.4.1 Production du parc éolien considéré.....	156
4.4.2 Couplage avec le procédé Power-to-Gas	158
Conclusion et perspectives	189
Annexe A. Equations du modèle de stack électrolyseur PEM.....	195
Annexe B. Modèle de régression de la courbe de polarisation.....	197

Annexe C. Rendement du redresseur AC/DC	198
Annexe D. Plan d'expériences appliqué au système électrolyseur étudié	199
Annexe E. Calcul du coefficient d'échange thermique global des réacteurs.....	200
Liste des figures.....	202
Liste des tableaux.....	206
Références bibliographiques.....	207

Table of contents

Introduction	13
Part 1. About Power-to-Gas systems	
1.1 French energy mix and renewable energy storage possibilities	35
1.2 Power-to-Gas technologies	36
1.2.1 <i>Power-to-hydrogen</i>	36
1.2.2 <i>Power-to-SNG</i>	38
1.3 Numerical modeling review	39
1.3.1 <i>PEM electrolysis models</i>	39
1.3.2 <i>Methanation process models</i>	41
1.3.3 <i>Oxy-combustion cycle models</i>	41
Part 2. Electrolysis, Methanation an Oxy-combustion Unit	
2.1 EMO unit concept	79
2.2 Low temperature electrolysis process	79
2.2.1 <i>Thermodynamic, kinetic and energy aspects</i>	80
2.2.2 <i>Material flow in a PEM stack</i>	80
2.2.3 <i>Overview of PEM electrolysis system</i>	81
2.2.4 <i>Operation of PEM electrolysis system</i>	81
2.2.5 <i>Steady state model of reference PEM electrolysis system</i>	82
2.2.6 <i>Steady state model of 10 MW electrolysis system</i>	86
2.2.6.1 <i>Megawatt PEM electrolysis scale-up</i>	86
2.2.6.2 <i>Operating current density</i>	86
2.2.6.3 <i>Performance of scaled-up electrolysis system</i>	87
2.3 Carbon dioxide methanation process	90
2.3.1 <i>Thermodynamic, kinetic and energy aspects</i>	90
2.3.2 <i>Methanation catalyst</i>	91
2.3.3 <i>Process description</i>	91
2.3.4 <i>Steady state model of carbon dioxide methanation</i>	91
2.3.5 <i>Sensitivity analysis</i>	93
2.3.6 <i>Process heat integration</i>	93
2.4 Oxy-combustion cycle	95
2.4.1 <i>Process description</i>	96
2.4.2 <i>Oxy-combustion cycle performance</i>	96
2.4.3 <i>Sensitivity analysis</i>	97
2.5 EMO unit overall performance	98
Part 3. Experimental study of PEM electrolysis system	
3.1 Experimental test rig	115
3.2 Design of experiments methodology	116
3.2.1 <i>DOE terminology</i>	116
3.2.2 <i>DOE applied to PEM electrolysis</i>	117
3.3 Design of experiments for cell potential	118
3.4 Design of experiments for hydrogen crossover	119
3.5 Stack heat capacity	119
3.6 Experimental analysis at rated power	120

Part 4. Unsteady state operation of Power-to-Gas	
4.1 Review of dynamic modeling	169
4.1.1 Review of PEM electrolysis models	169
4.1.2 Review of carbon dioxide methanation models	169
4.2 Dynamic model of PEM electrolysis system	170
4.2.1 <i>Reference PEM electrolysis system</i>	170
4.2.2 <i>EMO unit electrolysis module</i>	171
4.2.2.1 <i>Cold start-up operation</i>	172
4.2.2.2 <i>Stand-by phase operation</i>	173
4.3 Dynamic model of carbon dioxide methanation process	175
4.3.1 <i>Methanation reactor sizing</i>	175
4.3.1.1 <i>Kinetic law validation</i>	175
4.3.1.2 <i>Methanation reactor dynamic model</i>	177
4.3.1.3 <i>Methanation reactor design</i>	177
4.3.1.4 <i>Auxiliary equipment design</i>	178
4.3.2 <i>Dynamic model and control strategies</i>	179
4.3.3 <i>Process response to a ramp-up and ramp-down change</i>	180
4.4 Case study: wind energy storage	183
4.4.1 <i>wind energy production</i>	183
4.4.2 <i>Coupling with Power-to-Gas process</i>	184
Conclusion and outlook	191

Notations

<i>A</i>	Membrane active area	cm ²
<i>C</i>	Species concentration	mol.m ⁻³
<i>D</i>	Diffusion coefficient	m ² .s ⁻¹
<i>F</i>	Faraday constant	C.mol ⁻¹
<i>G</i>	Gibbs free energy	J.mol ⁻¹
<i>H</i>	Enthalpy	J.mol ⁻¹
<i>i</i>	Current density	A.cm ⁻²
<i>I</i>	Current	A
<i>k</i>	Permeability	mol.bar ⁻¹ .m ⁻¹ .s ⁻¹
\dot{n}	Molar flow rate density	mol.s ⁻¹ .m ⁻²
\dot{N}	Species molar flow rate	mol.s ⁻¹
<i>p</i>	Species partial pressure	bar
<i>P</i>	Operating pressure	bar
\dot{Q}	Heat	W
<i>r</i>	Reaction rate	kmol.kg ⁻¹ .s ⁻¹
<i>S</i>	Entropy	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
<i>T</i>	Temperature	°C
<i>U</i>	Electric potential	V
<i>W</i>	Power	W

Greek letters

α	Charge transfer coefficient	
δ	Thickness	mm
ε	Void fraction	
η	Overpotential or efficiency	V or %
λ	Degré d'humidification de la membrane	
σ	Conductivity	S.m ⁻¹

Index and exponent

<i>an</i>	Anode side
<i>ca</i>	Cathode side
<i>cell</i>	Electrolysis cell
<i>el</i>	electric
<i>eo</i>	Electro-osmosis
<i>i</i>	species
<i>prod</i>	production
<i>t</i>	thermal

Introduction générale

Dans un monde en pleine transition vers des usages décarbonés et dépollués de l'énergie, l'équilibre entre l'offre et la demande d'électricité, nécessaire au fonctionnement des réseaux électriques, devient de plus en plus fragile. D'autant plus que le recours croissant aux sources d'énergie renouvelable ne fait qu'accentuer ce déséquilibre existant et forme une source de déstabilisation supplémentaire. La gestion de la surproduction d'électricité en période de faible consommation et de sous-production en période de pointe, crée de ce fait un réel défi technico-économique. Lorsqu'il fait nuit, par temps nuageux ou lorsque le vent ne souffle pas, il faut trouver une source décarbonée, fiable et efficace pour pallier l'intermittence de ces énergies renouvelables.

Pouvant être stocké en grande quantité et à long terme, l'hydrogène est devenu un sujet à part entière de cette transition énergétique. Selon l'étude récente présentée par l'*Hydrogen Council* et menée par le cabinet de conseil américain *Mckinsey*, l'hydrogène pourrait contribuer à lui seul à une réduction de 20% des émissions de CO₂ en 2050, soit une diminution de 6 gigatonnes par an, par rapport aux niveaux d'émissions actuelles (HC, 2017). Cependant, un tel déploiement à grande échelle se confronte aujourd'hui à un manque d'incitation financière et de mobilisation des pouvoirs publics. D'après ce même rapport, plus la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique est importante, plus le besoin en stockage en grandes quantités dans la durée sera fort. La solution hydrogène constitue également un moyen de tirer parti de la volatilité du marché de l'énergie pour générer des bénéfices ou réduire les coûts induits par une forte consommation.

Néanmoins, et de façon comparable aux autres types de stockage classiques, les technologies liées à l'hydrogène présentent à ce jour plusieurs défis technologiques à relever. Le stockage électrochimique à grande échelle (batteries et technologies similaires) est onéreux et exige des quantités considérables de ressources minières, tels que le lithium, le cobalt, le phosphate, etc. Le stockage mécanique, moyennant les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP), les stations de compression d'air ou les volants d'inertie restent limitées à quelques dizaines de gigawattheures et ne seraient pas compatibles avec une optique de production massive d'électricité issue de sources fluctuantes. En revanche, malgré leur grand potentiel de stockage dans la durée, les technologies émergentes de stockage chimique sous forme gazeuse (hydrogène ou méthane), dites aussi technologies de Power-to-Gas, restent fragiles lors de leur opération intermittente. De ce fait, des recherches plus approfondies sur les conditions opératoires optimales et les temps de réponse de ces technologies sont requises afin de démontrer leur faisabilité technologique ainsi que leur rentabilité économique.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons à un système innovant visant à convertir l'électricité en méthane de synthèse (SNG) qui sera stocké dans des sites souterrains en vue de sa réutilisation sous forme électrique quand le besoin se présente. La faisabilité technicoéconomique d'une telle solution est étudiée dans le cadre du projet *FluidSTORY* initié en 2016 et cofinancé par l'Agence Nationale de la Recherche. Ce type de système rassemble non seulement les qualités requises pour résoudre la problématique d'intermittence des énergies renouvelables, mais surmonte également les difficultés rencontrées dans les concepts comparables. En particulier, il présente l'avantage d'avoir un degré plus élevé en autonomie concernant l'approvisionnement en réactifs, puisque ce système est conçu de façon à fonctionner en cycle fermé. Ce nouveau concept utilisera des technologies de pointe en termes de conversion, de stockage et de production d'énergie ; notamment la technologie de

l'électrolyse membranaire à basse température (Proton Exchange Membrane - PEM) qui représente le principal verrou technologique d'une telle application. Afin de nous aider à comprendre les enjeux de cette technologie de pointe, nous appuyons dans ce travail de thèse sur le cofinancement, le soutien et l'expertise du leader français de la fabrication des systèmes électrolyseurs PEM, AREVA H2Gen. En outre, chacun des composants du nouveau procédé, appelé « unité EMO¹ » dans cette étude, possède des caractéristiques dépendant du temps impactant directement ou indirectement sur le fonctionnement du système combiné. L'électrolyse basse température, en particulier, doit répondre à une large gamme de conditions opératoires dynamiques imposées par l'intermittence des énergies renouvelables, l'interaction des composants du système et la charge de la demande. Ce procédé étant toujours au stade de démonstration, de nombreuses incertitudes subsistent quant à son fonctionnement et à son intégration dans un système de production massive analogue à celui considéré dans cette étude.

Le présent travail est structuré en quatre parties. Nous commencerons par évaluer les technologies de Power-to-Gas dans le contexte actuel en explorant les différents démonstrateurs existant à ce jour. A travers une revue de littérature, une attention particulière sera également portée aux diverses approches numériques adoptées pour la modélisation de ces systèmes énergétiques.

Par la suite, nous présenterons le nouveau concept Power-to-Gas imaginé pour un stockage massif et réversible d'électricité renouvelable. Le fonctionnement des trois procédés de l'unité EMO sera décrit avant de présenter les résultats complets de la modélisation en régime statique de l'unité de stockage et déstockage de l'énergie renouvelable (i.e. l'unité EMO), ces résultats permettront entre autres de fixer les conditions opératoires de chaque brique du système étudié ainsi que d'analyser l'influence des paramètres du modèle sur les performances énergétiques des procédés concernés.

Parallèlement à ce travail de modélisation, nous consacrerons la troisième partie à la description technique du banc d'essai expérimental dédié à l'étude du comportement du système électrolyseur PEM. Nous présenterons par la même occasion la méthodologie expérimentale qui sera suivie pour ajuster les paramètres du modèle développé à l'issue de l'étude numérique.

Enfin dans une dernière partie, nous proposerons une analyse dynamique complète pour apporter des éléments de réponse aux questionnements sur le comportement du système lors d'un couplage avec une source intermittente. Après une phase de présentation détaillée de la démarche et des hypothèses de modélisation sous Aspen Plus Dynamics™, nous procéderons à la présentation des résultats en régime instationnaire du modèle développé. Dans un premier temps, ces résultats seront comparés aux données issues de l'étude expérimentale. Il s'agit d'une étape de validation qui concernera principalement le système électrolyseur. Par la suite, nous procéderons à l'étude de la production du méthane de synthèse à travers une source électrique fluctuante à l'échelle de l'unité EMO. Les conclusions de cette partie concerneront la capacité d'un tel système à absorber, suivre et s'adapter à un profil de charge variable dans le temps. A l'issue de cette étude les impacts sur la performance énergétique et la qualité des gaz produits seront discutés afin d'évaluer la pertinence de la stratégie de contrôle adoptée pour ce système.

¹ Unité d'Electrolyse, de Méthanation et d'Oxy-combustion

Introduction

In the midst of a world aiming continuously for a quicker transition to carbon-free energy uses, the balance between supply and demand on new electricity markets is becoming a prominent issue. Besides, the ongoing growth of renewable energy sources only emphasizes this gap and is already creating an additional source of instability. Indeed, due to their load fluctuation and geographical dispersion, renewable energies are not easily deployed at a large scale without thorough planning. Under these conditions, the management of electricity overproduction during periods of low consumption and under-production during peak supply periods creates a real technical and economical challenge. Thus, it has become necessary to find an efficient and durable solution to deal with the intermittency of these renewable sources.

Over the last few years, Hydrogen has rapidly become an attractive solution to this issue. Mainly because it is able to be stored in large quantities for long periods while opening up opportunity for numerous other applications. According to a recent report by *McKinsey & Company*, Hydrogen alone could reduce CO₂ emissions by 20% in 2050, which is equivalent to a decrease of 6 gigatonnes per year compared to current emission levels (HC, 2017). According to the same report, the greater the share of renewable energies in the energy mix, the greater the need for such long-term storage options and in large quantities. This solution is also a way to take advantage of the volatility of the energy market to generate profit or reduce the costs of an abrupt high consumption.

Nevertheless, and in similar ways to other types of conventional storage, Hydrogen-related technologies still face several technological challenges. On one hand, large scale electrochemical storage solutions (batteries and similar technologies) are expensive and require limited mineral resources such as lithium, cobalt, phosphate, etc. Mechanical storage, by means of Pumped Hydroelectric Storage, air compressor stations or flywheels remain limited to a few tens of gigawatt hours and would not be compatible with a massive production scenario. On the other hand, despite their long-term storage potential, emerging gas storage technologies (hydrogen or methane), also known as Power-to-Gas technologies, remain unpredictable during a highly intermittent operation. As a result, extensive research and analysis of the optimal conditions and response times of these technologies are required to demonstrate their technological feasibility alongside with their economic viability.

In this work, we aim to describe and analyze an innovative system which converts electricity into synthetic natural gas (SNG) which is stored afterwards in underground caverns before being reverted back to electricity during recovery stages. The developed concept brings together not only the required criteria to absorb the intermittency of renewable energies, but also overcomes some of the difficulties encountered in similar Power-to-Gas concepts. In particular, its closed cycle design allows it to operate in an autonomous way regarding the required reactants.

The studied system uses advanced technologies for energy conversion involving low temperature proton exchange membrane electrolysis (PEM electrolysis) and carbon dioxide catalytic methanation for electricity storage, and oxy-combustion power plants for recovery stages. Each of the components of the new process, referred to by the “EMO¹ unit”, has time-dependent characteristics directly or indirectly affecting the operation of the combined

¹ Electrolysis, Methanation and Oxy-combustion unit

system. PEM electrolysis, in particular, has to respond to a wide range of dynamic operating conditions created by the intermittent nature of renewable energies and/or the load change. As this process is still in the demonstration stage, many uncertainties remain as to its behavior when coupled with renewable sources especially when it is scaled-up to semi or fully industrial sizes.

This thesis report is structured in four parts. We will start with a global evaluation of the Power-to-Gas technologies in their current state by exploring the different demonstrators existing as of the date of this work. Through the literature review, particular attention will also be given to the various numerical approaches adopted for modeling of these energy systems.

Afterward, we will introduce the new concept designed for massive and reversible storage of renewable electricity. The operation of the three components of the EMO unit will be described before presenting the complete results of the steady state mode modeling of the storage and recovery unit for renewable energy (i.e. the EMO unit). These results will mainly allow the setting of rated operating conditions for each process as well as analyzing the influence of the parameters of the model on energy performance and produced gas quality.

Next, in order to evaluate this numerical modeling work, we will dedicate the third part to the technical description of the experimental test bench used in this study to assess the behavior of the PEM electrolyzer system. On the same occasion, we will introduce the systematic methodology followed to describe and determine the relationship between operating conditions and some of system responses.

Finally, we will proceed by conducting a complete dynamic analysis to provide more insight on the behavior of Power-to-Gas while coupled with an intermittent source. After a detailed presentation of modeling approach and assumptions made under Aspen Plus Dynamics™ environment, we will proceed to the presentation of the unsteady model results. As a first step, these results will be compared with produced experimental data. This is a validation step that will primarily focus on electrolyzer system. Subsequently, we will study the production of synthetic methane through a fluctuating source at the scale of the EMO unit. The conclusions of this part will give feedback regarding the capacity of such a system to absorb, follow and adapt to a variable load profile over time. At the end of this study, the impact on energy performance and the quality of the gases produced will be discussed in order to evaluate the relevance of the control strategy implemented for this system.

Partie 1. Etat de l'art des systèmes Power-to-Gas

1.1 Puissance installée et stockage des énergies renouvelables

La puissance installée en France se distingue principalement par une part de l'électricité non renouvelable trois fois plus élevée que la moyenne européenne, du fait de l'importance de la part du nucléaire. Cependant, la France envisage d'exploiter davantage les sources d'énergie renouvelable est d'atteindre une cible supérieure aux enjeux européens à l'horizon 2020. Cette perspective ambitieuse, implique un réel travail de préparation en amont, tant au niveau économique qu'au niveau technologique. En effet, les énergies renouvelables sont souvent la source d'une électricité qui hérite de leurs fluctuations, dont le transport requiert un réseau, et qui constitue un vecteur peu aisé à stocker.

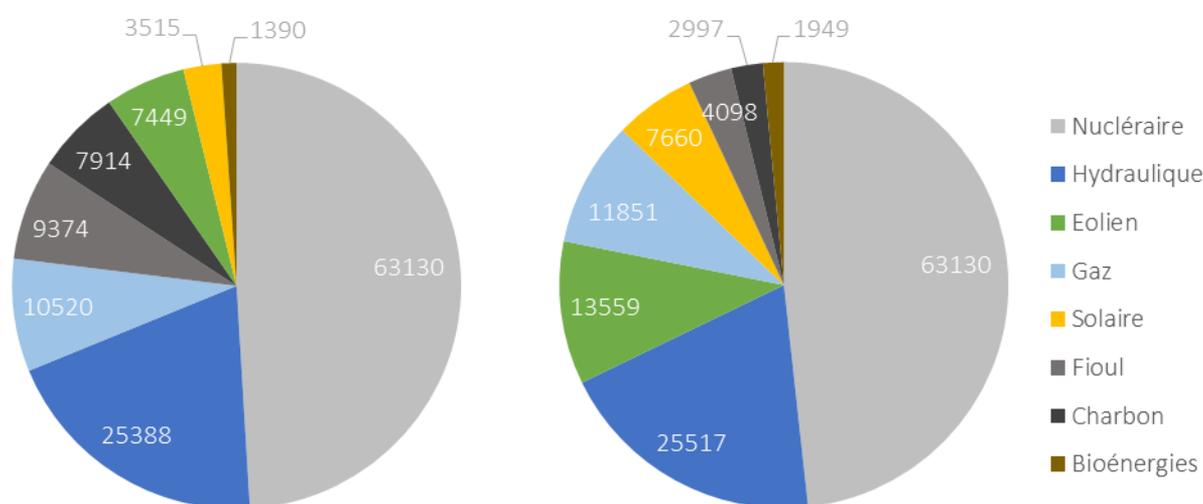


Figure 1.1– Evolution du parc des installations de production d'électricité en France entre l'année 2012 à gauche et 2017 à droite (à partir des bilans électriques de RTE)

Les préoccupations actuelles, suscitées par un mix énergétique principalement constitué de ressources épuisables et généralement nuisibles à l'environnement, poussent vers leur substitution progressive avec des sources d'énergies renouvelables. Ceci est bien le cas quand nous observons l'état actuel du mix énergétique français (cf. Figure 1.1). En effet, entre les années 2012 et 2017, la mise hors service de plusieurs centrales thermiques a permis d'une part de réduire la contribution des puissances thermiques à combustible fossile au parc énergétique national et d'autre part de les substituer par des sources renouvelables (principalement des énergies éolienne, photovoltaïque et hydraulique). Ainsi, la capacité de production éolienne et solaire a connue une nette progression de 10 255 MW durant cette période, augmentant la part de ces énergies renouvelables à 17,7% de la puissance totale installée en 2017. Néanmoins, ces sources de substitution se caractérisent par un rendement relativement faible, un coût important et une nature intermittente. De ce fait, pour permettre une transition énergétique efficace, un recours aux techniques avancées de stockage massif de cette énergie fluctuante doit être envisagé.

La Figure 1.2 montre les différentes technologies qui peuvent être utilisées pour stocker l'excédent d'énergie électrique renouvelable. La plupart de ces technologies disposent encore de marges importantes de progrès en termes techniques et économiques. Parmi les moyens de stockage présentés, le Power-to-Gas, qui intègre l'hydrogène et le méthane de synthèse, a la particularité d'absorber une grande quantité d'énergie dans la durée, ce qui le rend adéquat pour les scénarios où un stockage massif d'énergie est envisagé.

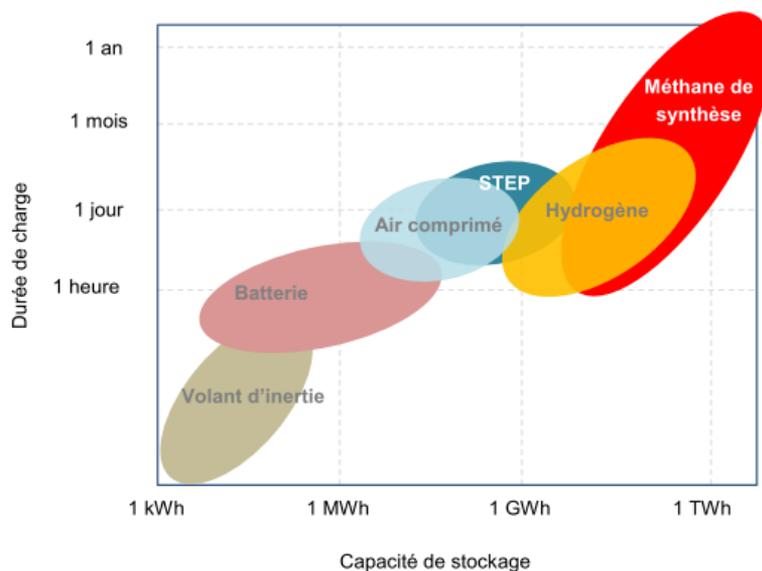


Figure 1.2– Capacités et durées de stockage de l'électricité par différents moyens (ADEME, 2014)

Ce stockage d'énergie à long terme est requis pour l'intégration à grande échelle de l'énergie renouvelable (typiquement au-delà de 80%) pour deux raisons principales : d'abord, la plupart des énergies renouvelables ont des coûts d'opération très bas ; ce qui implique qu'elles doivent être exploitées au maximum pour augmenter leur rentabilité, indépendamment de la demande d'électricité réelle. Ensuite, les niveaux de production d'énergies renouvelables varient considérablement avec la saisonnalité et les conditions météorologiques. Par exemple, la production d'énergie solaire en Europe est inférieure d'environ 60% en hiver qui coïncide avec une demande d'électricité plus élevée (environ 40%) à mesure que les jours deviennent plus froids et plus courts.

Il existe différents besoins pour le stockage de l'énergie: avec des cycles courts ou longs, à petite ou grande échelle. Chaque technologie de stockage existante est adaptée à un type spécifique de demande de stockage d'énergie. Il ne s'agit donc pas de complètement substituer une technologie par une autre, mais d'élaborer une stratégie qui associe chaque solution conformément à son usage. A ce propos, l'étude du *Hydrogen Council* propose un usage combiné des technologies de stockage à court terme et à long terme pour assurer l'équilibre du réseau électrique et effacer l'intermittence de la source renouvelable (HC, 2017). Dans ce scénario représenté dans la Figure 1.3, les batteries seront utilisées pour les besoins d'équilibrage fréquents à l'échelle horaire ou du jour. Au-delà de limite de la capacité du stockage à court terme, le Power-to-Gas pourra assurer plusieurs fonctionnalités : répondre dans un premier lieu au besoin de stockage à long terme en absorbant l'excédent électrique. De plus, cette solution permet également un transport efficace et aisé sous forme gazeuse de cet excédent vers des régions en manque. Dès lors, ce gaz de synthèse pourra être utilisé

directement pour des besoins de chauffage par exemple ; ou dirigé vers des unités de déstockage (Gas-to-Power) qui permettront de restituer l'électricité dans le réseau.

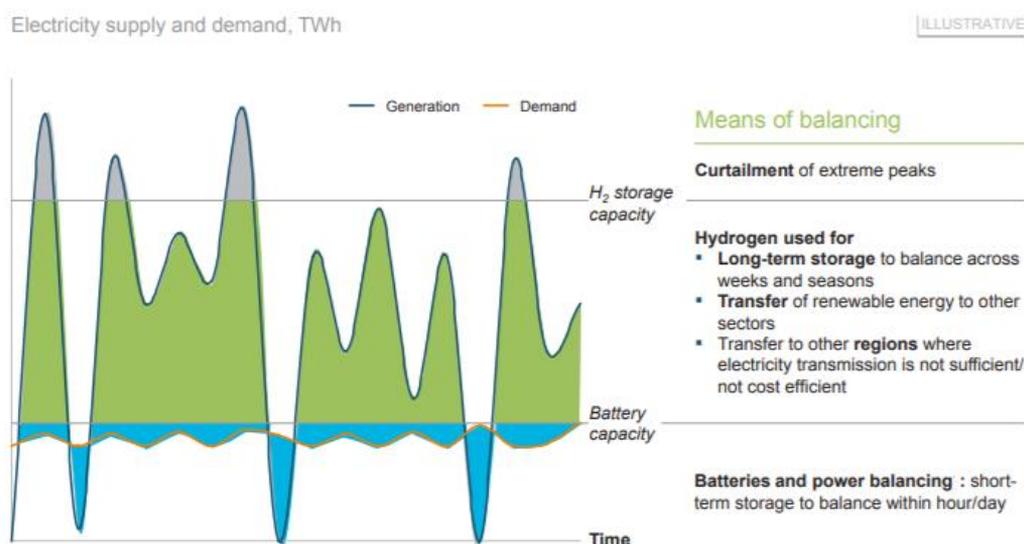


Figure 1.3– Illustration de la stratégie de stockage court et long terme pour établir l'équilibre entre la production et la demande d'électricité (HC, 2017)

Toutefois, dans le mix électrique français actuel à faible production renouvelable, le besoin en stockage d'énergie est fourni par des technologies à faible coût telles que les STEP. Dans un futur mix d'électricité avec une forte pénétration des énergies renouvelables (généralement plus de 80%), la demande de stockage d'énergie massive et à long terme se renforcera. Afin d'anticiper cette demande, des études sur les possibilités de demande et de production d'électricité ont été réalisées. Le scénario négaWatt 2011-2050 décrit le Power-to-Gas comme ultime étape de valorisation des excédents d'électricité renouvelable, qui apparaît aux environ de 2030 et permet de valoriser près de 92 TWh d'électricité en 2050 (Association négaWatt, 2013).

1.2 Les technologies Power-to-Gas (PtG)

La chaîne du procédé Power-to-Gas a été d'abord imaginée au Japon dans les années 1980 - 1990 par Hashimoto et al. Le schéma global du procédé est représenté sur la Figure 1.4. Les panneaux solaires installés dans les zones désertiques produisent de l'électricité qui est utilisée pour alimenter des électrolyseurs d'eau de mer installés sur une côte voisine afin d'obtenir H₂. Une usine de synthèse de CH₄ combinée à l'usine d'électrolyse est par la suite démarrée pour produire le méthane par la réaction de Sabatier. Le CO₂ est récupéré depuis les sites de consommation d'énergie et transporté sous forme liquéfiée. Le CH₄ produit est liquéfié et ensuite transporté vers les sites d'exploitation. Par conséquent, ce recyclage de CO₂ à l'échelle de la planète est une méthode idéale non seulement pour atténuer le réchauffement climatique, mais aussi pour fournir de l'énergie solaire abondante aux sites de consommation d'énergie éloignés grâce à la conversion de l'électricité en gaz de synthèse.

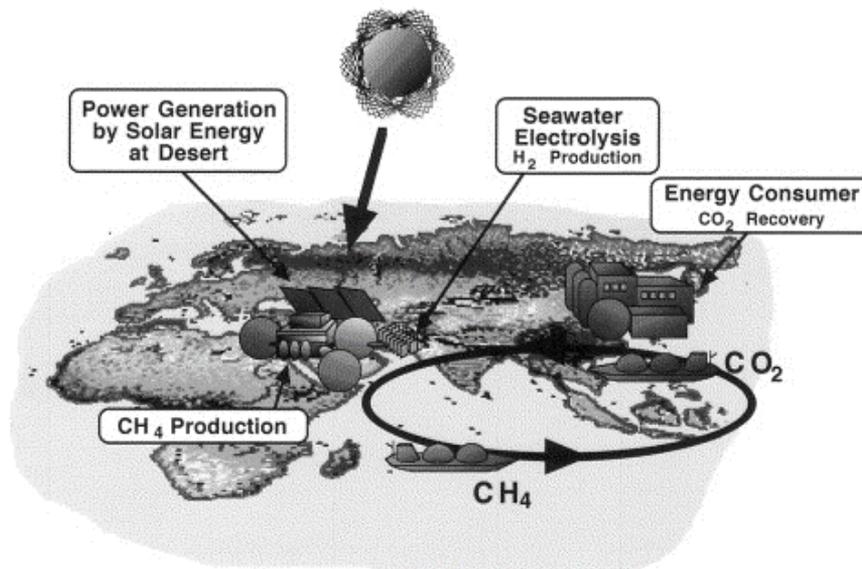


Figure 1.4– Concept du Power-to-Gas imaginé par (Hashimoto et al., 1999)

En 2003, une première usine pilote a été installée à l'Institut de Technologie de Tohoku capable de générer jusqu'à 4 Nm³.h⁻¹ d'hydrogène et 1 Nm³.h⁻¹ de méthane de synthèse (Koji Hashimoto et al., 2014).

1.2.1 Power-to-hydrogen

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau ou « Power-to-Hydrogen » est une technologie de stockage d'électricité par sa conversion en hydrogène qui peut être soit utilisé comme molécule chimique pour la valorisation du pétrole lourd, soit exploité sous forme de carburant, ou bien injecté directement dans le réseau gazier. Le réseau de gaz naturel ainsi que les sites de stockage associés constituent alors des moyens importants de stockage d'énergie. Du dioxygène est également produit lors de l'électrolyse et peut être valorisé. Dans le cadre de la présente étude on s'intéresse exclusivement à l'électrolyse à basse température (i.e. l'électrolyse de l'eau liquide).

1.2.1.1 Présentation

Les technologies d'électrolyseurs les plus développées sont les technologies alcalines et PEM « Proton Exchange Membrane » ou électrolyse de l'eau à membrane acide.

	Alcaline	PEM
Porteur de charge	HO ⁻	H ⁺
Réactifs	Eau liquide	Eau liquide
Pureté d'hydrogène	99,8%	99,999%
Electrolyte	KOH ou NaOH	PFSA + autres
Température	40-90°C	20-150°C
Rendement système	60-80%	75-85%
Consommation	4,2-5,9 kWh/Nm ³	4,3-5,5 kWh/Nm ³

Tableau 1.1 – Comparaison des caractéristiques des deux technologies d'électrolyse basse température

Les électrolyseurs alcalins utilisent une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) ou de potasse dont la concentration varie en fonction de la température de service. Les électrolyseurs PEM

fonctionnent quant à eux en milieu acide, avec un électrolyte solide à membrane polymère conductrice de protons H⁺. Cette technologie présente plusieurs avantages dont sa compacité, sa simplicité de design et de fonctionnement et performances supérieures à la technologie alcaline. En revanche, elle est moins mature et reste actuellement plus chère. Le Tableau 1.1 présente les principales différences entre les deux technologies. Pour les deux technologies d'électrolyseur, il est nécessaire que l'eau soit pure (absence de minéraux et d'ions). En règle générale la purification est effectuée par des résines échangeuses d'ions, directement incluses dans les systèmes commercialisés.

1.2.1.2 Pilotes de démonstration récents

De nombreuses entreprises et acteurs industriels commencent à investir dans des projets de démonstration d'hydrogène à grande échelle dans le secteur de l'énergie. Depuis le début de l'année 2013, plusieurs démonstrateurs Power-to-Hydrogen (PtH₂) ont été mis en service. Les objectifs scientifiques derrière la majorité de ces installations concernent, d'une part la démonstration technologique de la faisabilité d'une injection rapide et sûre de l'hydrogène produit dans le réseau gazier, et d'autre part fournir des solutions capables de recevoir et de gérer rapidement toute fluctuation et variabilité de la source de production.

Hydrogenics a démarré une installation de conversion d'excédents d'électricité renouvelable en hydrogène avec injection dans le réseau de gaz. Le site de Falkenhagen se situe à proximité de grands parcs éoliens qui saturent fréquemment le réseau. Il est équipé d'un électrolyseur alcalin de 2 MWe, et injecte dans le réseau de gaz local, qui accepte jusqu'à 5% d'hydrogène. Par la suite, un second projet à Reitbrook utilisant cette fois-ci la technologie PEM avec un électrolyseur de PEM monostack record de 1 MWe de chez Hydrogenics. L'opérateur énergétique allemand Thüga a mis en service un électrolyseur PEM de 320 kWe d'ITM Power qui a injecté pour la première fois, en 2013, de l'hydrogène électrolytique dans le réseau gazier allemand. Depuis 2013, RWE exploite également un démonstrateur à Ibbenbüren en utilisant un électrolyseur de 100 kWe de technologie PEM conçu par CERAM Hyd, qui injecte l'hydrogène produit dans le réseau de distribution. Le projet RH2-WKA produit depuis septembre 2013 de l'hydrogène valorisé en cogénération à partir de l'énergie éolienne. Une partie de l'hydrogène devrait également être injecté dans le réseau de gaz. En Italie, un projet Power-to-Gas hydrogène (INGRID) est aussi lancé dans la région des Pouilles. La valorisation de l'hydrogène y sera étudiée sous toutes ses formes, y compris l'injection réseau.

En France, le projet GRHYD récemment lancé à Dunkerque vise en particulier la production d'hydrogène à partir d'électrolyse PEM et surtout à tester l'injection hydrogène en réseau de distribution. La technologie d'électrolyse est fournie par le fabricant français AREVA H2Gen. Une valorisation en carburant sous forme d'Hytane¹ est ainsi prévue pour alimenter un quartier résidentiel de plus de 100 logements.

Le projet Energiepark Mainz en Allemagne, lancé en 2015, connecte un parc éolien de 8 MWe à un système électrolyseur PEM de 3x2 MWe pour injecter plus de 1000 kg d'hydrogène dans le réseau local ; une partie de la production est également destinée au secteur de la mobilité. Il s'agit de la plus grande installation Power-to-Hydrogen actuellement en service. La Figure 1.5 présente le schéma fonctionnel de l'installation. L'hydrogène produit par les trois

¹ Mélange composé de 20% d'hydrogène et de 80% de gaz naturel

électrolyseurs (SILYZER 200 conçu par Siemens) est d'abord purifié en éliminant les traces d'oxygène s'y trouvant.

Projets- pays ¹	Année	MWe	Technologie	Coordinateur
EON- Falkenhagen, DE	2013	2,0	Alcalin	Hydrogenics
RH2- WKA, DE	2013	1,0	Alcalin	Hydrogenics
INGRID- Pulgia, IT	2013	1,2	PEM	Hydrogenics
RWE2- Ibbenbüren, DE	2013	0,1	PEM	CERAM Hyd
Thüga AG- Frankfurt, DE	2013	0,3	PEM	ITM Power
Hambour- Reitbrook, DE	2014	1,0	PEM	Hydrogenics
WindGas- Hamburg, DE	2015	1,5	PEM	Hydrogenics
Energiepark Mainz, DE	2015	6,0	PEM	Siemens
GRHYD- Dunkerque, FR	2015	-	PEM	ENGIE SA

Tableau 1.2 – Pilotes de démonstration Pth₂, tableau adapté de (ADEME, 2014)

La deuxième étape consiste à refroidir le gaz à 5 °C afin de condenser jusqu'à 95% d'humidité éliminée ensuite via des pièges à condensat. Après cette étape, l'hydrogène entre dans le premier étage du compresseur ionique. Ce concept consiste en un compresseur à piston à commande hydraulique qui utilise un fluide ionique spécial pour refroidir et lubrifier le système. Le compresseur ionique est conçu pour être utilisé dans un mode de fonctionnement variable avec des charges à changement rapide en fonction de la sortie des électrolyseurs.

A la sortie du premier étage de compression, l'hydrogène est stocké à 80 bars (capacité des réservoirs allant jusqu'à 10 000 Nm³). À partir des réservoirs sous pression, le gaz produit peut soit être injecter dans le réseau de gaz local, soit subir une deuxième phase de compression ionique jusqu'à 225 bars. Après un autre processus de refroidissement et de déshumidification, le taux d'humidité est réduit de 99%.

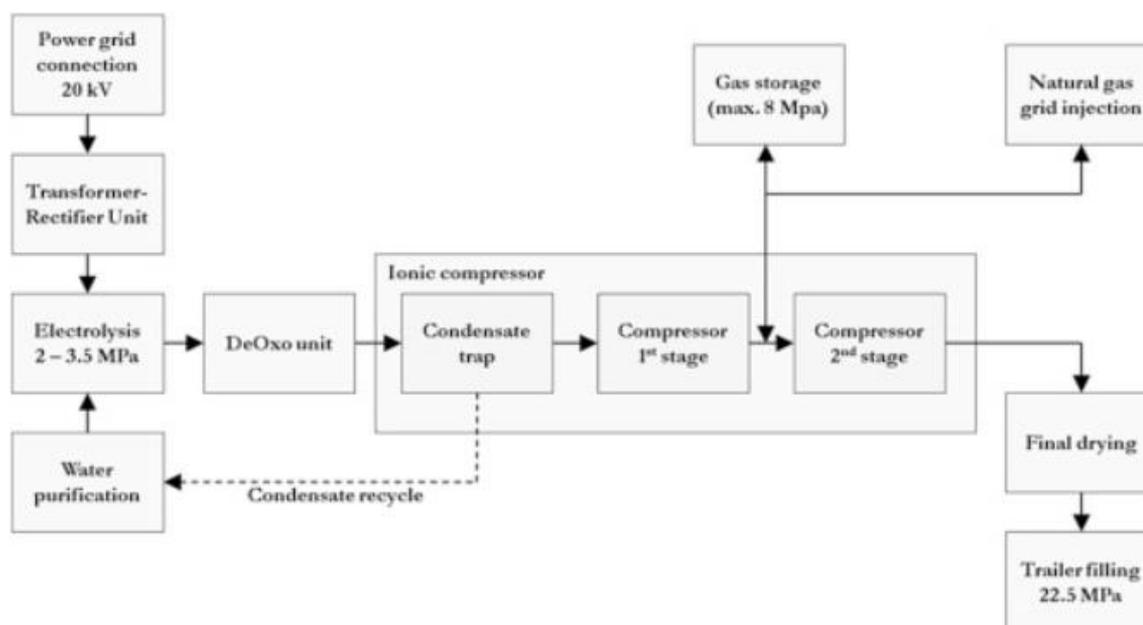


Figure 1.5– Schéma fonctionnel du pilote Energiepark Mainz (Kopp *et al.*, 2017)

De plus, un processus d'adsorption est inclus pour améliorer le niveau de qualité du gaz produit. Après séchage et analyse de pureté, l'hydrogène est introduit dans les remorques de

¹ DE: Allemagne, IT: Italie, FR: France

camions. Le remplissage d'une remorque d'environ 300 kg prend environ 3 heures. La remorque est utilisée pour alimenter les consommateurs industriels et les stations-service d'hydrogène. Le projet cible une production annuelle de l'usine d'environ 200 tonnes d'hydrogène.

Les premiers résultats de ce projet ont été publiés en Mai 2017. L'analyse technique montre une efficacité globale de 59%_{PCS} en régime maximal (6 MWe à l'entrée des électrolyseurs). En régime nominal (4 MWe d'électricité consommée), l'efficacité du système augmente de 5 points. En parallèle à ces résultats, une analyse économique a été réalisée afin de déterminer la stratégie d'approvisionnement optimale. Lors des premiers mois d'opération, le système était directement relié au réseau électrique ; l'électricité était fournie sur le marché du jour d'avant. Le profil de charge est gardé constant pour un pas de temps d'une heure. Dans cette configuration, le choix des plages de fonctionnement de l'installation se fait naturellement en fonction du prix du MWh d'électricité. Ce premier mode opératoire mène à un prix spécifique d'électricité de 5,29 €/kg d'hydrogène produit (coût d'électricité plus coûts marginaux d'opération). Entre Janvier et Avril 2016, le pilote a été relié au parc éolien afin d'absorber le surplus d'énergie produite et réduire par conséquent les coûts d'équilibrage dus aux imprécisions des prévisions météorologiques. Quand l'électricité produite par le parc ne peut ni être injecté dans le réseau ni vendu sur le marché, elle est alimenté aux électrolyseurs pour produire de l'hydrogène en valeur ajoutée. La Figure 1.6 illustre un exemple de planification des plages horaires de mise en marche de l'installation PtH₂ en fonction du surplus de production électrique du parc. Ce profil de charge dépend également du prix d'électricité à l'instant donné. Ainsi, ce type de planification permet de réduire le prix spécifique de production d'hydrogène à 4,27 €/kg soit environ 19% moins cher que la première configuration avec connexion directe au réseau électrique.



Figure 1.6– Exemple de planification des périodes de fonctionnement de l'installation, A : prévisions de la production du parc éolien, B : planification du profil de charge (Kopp *et al.*, 2017)

Ces résultats préliminaires sont encourageants pour cette technologie émergente, d'autant plus que cette analyse montre que le bon choix de la stratégie opératoire peut même générer un revenu d'exploitation considérable. Cependant, la compétitivité de cette technologie comme solution de production d'hydrogène pur dépend étroitement des efforts concernant la flexibilité du cadre réglementaire ainsi que la réduction des coûts d'investissement et des coûts fixes.

1.2.2 Power-to-SNG

1.2.2.1 Présentation

La conversion catalytique directe du CO₂ vise à produire du méthane de synthèse à partir d'électricité. De l'eau et du dioxyde de carbone sont également des intrants nécessaires pour cette technologie. Le procédé est constitué de deux étapes principales : une production d'hydrogène par électrolyse (PtH₂), suivie d'une production de méthane de synthèse par hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone (méthanation).

Le procédé nécessitant du dioxyde de carbone, il peut être intéressant de coupler cette technologie avec des sites de captage de CO₂. Du dioxygène est également produit lors de cette chaîne de conversion et peut être valorisé.

Le méthane produit est injecté dans le réseau de gaz naturel. Le réseau gazier ainsi que les sites de stockage de gaz naturel associés constituent alors un moyen de stockage important. Contrairement à l'hydrogène, le méthane de synthèse est un vecteur beaucoup moins contraignant en termes de maintien des spécifications du gaz dans le réseau (pouvoir calorifique notamment).

1.2.2.2 Pilotes de démonstration récents

Pour la filière méthane, Etogas (anciennement Solarfuel) associé au centre de recherche allemand ZSW¹ a réalisé la majorité des installations pilotes par voie catalytique destinées au Power-to-Gas. En 2009, le premier démonstrateur α -plant de 25 kWe équipée d'une capture de CO₂ sur l'air a permis de prouver le fonctionnement du procédé de méthanation du CO₂. Cette installation pouvait directement délivrer du GNV. La suivante, l' α -plus-plant de 250 kWe inaugurée en 2012 sert à tester les développements actuels de Etogas et en particulier le nouveau réacteur de méthanation à lits catalytiques fixes.

Le groupe allemand RWE exploite aussi un pilote de méthanation sur son centre de recherche de Niederaußem. L'installation a été conçue pour permettre de produire du méthane valorisé ensuite sous forme de méthanol. Le CO₂ est issu d'une centrale à charbon. Au Danemark, la société Haldor Topsøe développe également un pilote de méthanation catalytique de 40 kWe. Au-delà du fait d'utiliser la technologie de Haldor Topsøe (Jensen et al., 2011) pour le réacteur de méthanation, la grande nouveauté est le couplage avec un électrolyseur haute température de 40 kWe de technologie SOEC² pour le raffinage du biogaz. Au Danemark toujours, la méthanation par voie biologique (i.e. méthanisation) a aussi été démontrée à une petite échelle. Electrochaea, société américaine, y développe ses activités et a fait fonctionner en 2013, à Foulum, un réacteur biologique alimenté directement avec du biogaz brut. L'hydrogène était approvisionné par bouteille, et correspondait à une unité d'électrolyse de 150 kWe. Le gaz produit n'était pas injecté mais utilisé dans un cogénérateur à biogaz du site. Les divers essais (taux de conversion, comportement dynamique, culture des microorganismes...) étant concluants, un nouveau démonstrateur (P2G-BioCat) de 1 MWe a été lancé en 2014. Il fonctionnera avec un électrolyseur alcalin d'Hydrogenics, et avec du biogaz brut. L'injection du gaz produit se fera dans le réseau local de distribution à 5 bars. Le projet vise aussi la valorisation des coproduits chaleur mais aussi l'oxygène dans une station de traitement des eaux usées adjacentes.

¹ Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung

² Solid Oxide Electrolyser Cell

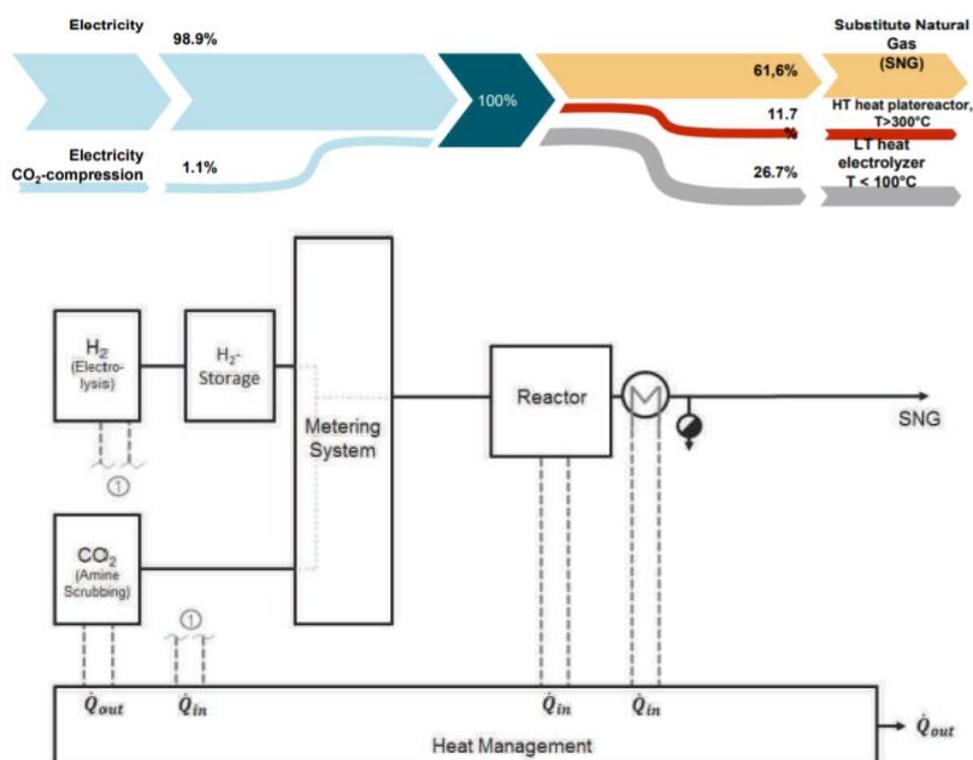


Figure 1.7– Unité Power-to-Gas de 250kW conçue par Etogas et ZSW, efficacité exprimée par rapport au PCI du gaz produit (Zuberbühler *et al.*, 2015)

Le projet Jupiter 1000 coordonné par GRTgaz est le premier démonstrateur à échelle industrielle en France. Le chantier a été lancé en décembre 2017 et l'installation sera mise en service en 2019. Le pilote est composé de deux électrolyseurs alcalin et PEM de 0,5 MWe chacun pour la production d'hydrogène qui sera recombinaé au CO₂ dans un réacteur-échangeur structuré pour produire 25 Nm³.h⁻¹ de méthane de synthèse. Le gaz produit sera injecté dans le réseau gazier après une phase finale de traitement et de compression.

Projets- pays ¹	Année	MWe	Technologie	Coordinateur
alpha plant- Stuttgart, DE	2009	0,03	Catalytique	Etogas, ZSW
alpha+ plant- Stuttgart, DE	2012	0,25	Catalytique	Etogas, ZSW
DNV Kema- Rozenburg, NL	2012	0,01	Catalytique	-
Audi e-gas - Wertle, DE	2013	6,00	Catalytique	Audi
El upgraded biogas, DK	2013	0,04	Catalytique	Haldor Topsøe
Electrochaea 1- Foulum, DK	2013	0,15	Biomasse	Electrochaea
RWE1- Niederraußem, DE	2013	0,20	-	SIEMENS
P2G-BioCat- Avedøre, DK	2014	1,00	Biomasse	Electrochaea
HELMETH- Dresden, DE	2014	0,40	Catalytique	KIT
Jupiter 1000- Fos-sur-Mer, FR	2017	1,00	Catalytique	GRTgaz
Eucolino – Schwandorf, DE	-	0,12	Biomasse	Microbenergy

Tableau 1.3 – Pilotes de démonstration PtSNG, tableau adapté de (ADEME, 2014)

En 2013, Audi a fait réaliser son installation **e-gas** de 6 MWe conçue par Etogas, équipée par 3 électrolyseurs alcalins produit par l'industriel *Enertrag* et d'un réacteur de méthanation fourni par la société *MAN Diesel*. Le méthane de synthèse produit est injecté dans le réseau local de

¹ DE: Allemagne, DK : Danemark, IT: Italie, FR: France, NL : Pays-Bas.

distribution gazier. Le fonctionnement de l'unité a été présenté lors de la 9^{ème} Conférence Internationale sur le stockage des Énergies Renouvelables : IRES en 2015 (Zuberbühler *et al.*, 2015). La Figure 1.7 donne le schéma de fonctionnement global du démonstrateur ainsi que le diagramme de Sankey équivalent.

L'efficacité globale du procédé est estimée à environ 62%_{PCI} avec cogénération de vapeur à 70 bars (54%_{PCI} sans cogénération). Les 4 stacks d'électrolyse utilisés avec une surface active de 6000 cm² permettent de produire jusqu'à 1300 Nm³.h⁻¹ d'hydrogène stocké à 15 bars. Le CO₂ en provenance d'un épurateur de biogaz avec absorption par amine, est ensuite combiné à l'hydrogène dans un réacteur-échangeur à lit fixe. Le design de ce réacteur, spécialement conçu pour la méthanation du CO₂, fait l'objet d'un brevet détenu par la société *MAN Diesel & Turbo SE* (Lehr *et al.*, 2015). L'invention concerne un réacteur multitubulaire pour la mise en œuvre des réactions catalytiques de méthanation. Ce faisceau de tubes remplis de catalyseur qui sera parcouru par les réactifs. Des fluides caloporteurs (sels fondus dans cette application) circulent dans les deux zones de refroidissement qui séparent le réacteur. En service, la zone d'entrée du réacteur est réglée à une température plus élevée pour garantir une bonne activation du catalyseur ; tandis que la zone de sortie est réglée à une température plus basse pour aboutir à une meilleure conversion du CO₂ autrement limitée par l'équilibre thermodynamique. La réaction de méthanation s'y fait à 20 bars pour produire environ 325 Nm³.h⁻¹ de méthane de synthèse contenant jusqu'à 95% de CH₄ en volume. Etogas a présenté quelques résultats préliminaires concernant les temps de réponse de l'installation par rapport à un profil de charge variable. La Figure 1.8 montre le comportement dynamique de l'installation face à des séquences de démarrage/arrêt multiples. L'unité d'électrolyse est toujours opérée à son régime nominal de 6 MWe et prend moins de 5 min pour atteindre sa puissance nominale. Un démarrage à froid du réacteur de méthanation nécessite environ 40 à 45 minutes avant de produire un gaz avec la qualité visée. Pendant les courtes périodes d'arrêt, un système de stockage tampon d'hydrogène peut assurer jusqu'à 1 heure de production du gaz de synthèse à environ 70% de sa puissance nominale. Pour des périodes d'interruption plus longues, le réacteur de méthanation est arrêté et refroidi.

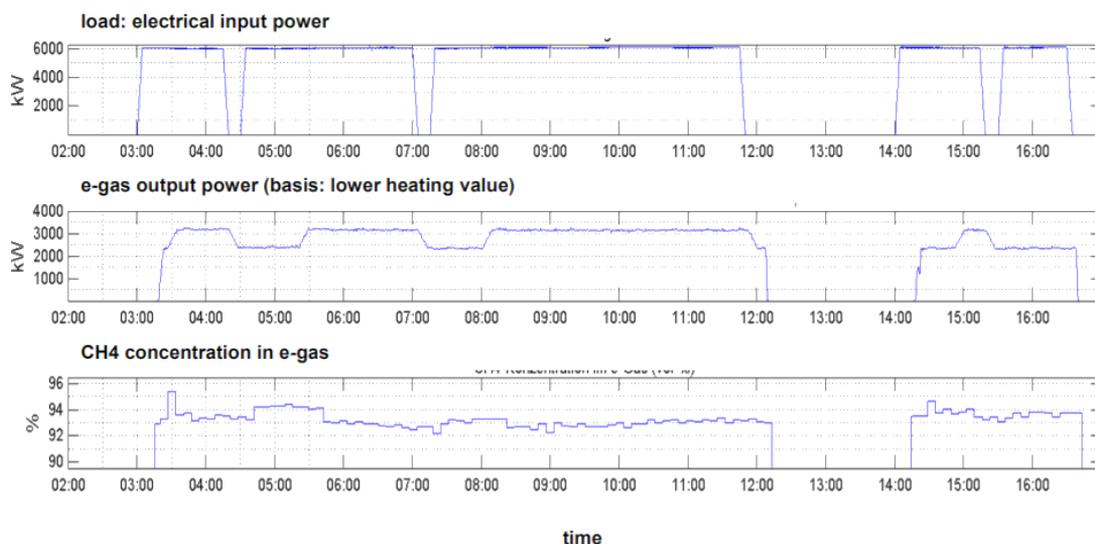


Figure 1.8– Exemple de la réponse temporelle du démonstrateur Audi en régime transitoire

1.3 Modélisation numérique

1.3.1 Modélisation des électrolyseurs PEM

Contrairement à la modélisation de la pile à combustible PEM, qui remonte au début des années 1990 (Springer et al., 1991), la modélisation de l'électrolyse PEM est plus récente dans son développement, avec les premiers modèles rapportés en 2002 (Onda *et al.*, 2002). Cependant, la modélisation de la pile à combustible reste assez proche de celle de l'électrolyseur et les nombreux articles de synthèse disponibles sur la modélisation de la pile à combustible peuvent être exploités dans la présente étude.

La revue de littérature permet la distinction entre plusieurs types d'approches suivies pour la modélisation d'un électrolyseur PEM. Dans la suite de ce paragraphe, six différentes approches sont présentées accompagnées d'un exemple de publication appliquant cette approche. Cette diversité dans les approches existantes provient du caractère multi-physique du procédé de l'électrolyse mais également des objectifs fixés derrière la modélisation.

- Approche mécanistique (théorique), basée sur la résolution des EDP¹ dans un domaine géométrique défini et maillé. Cette une approche généralement effectuée en régime statique et qui vise l'optimisation de la conception interne de la cellule d'électrolyse. Tijani et al. ont choisi la CFD pour étudier et optimiser la forme des plaques bipolaire utilisées dans les cellules d'électrolyse PEM (Figure 1.9).

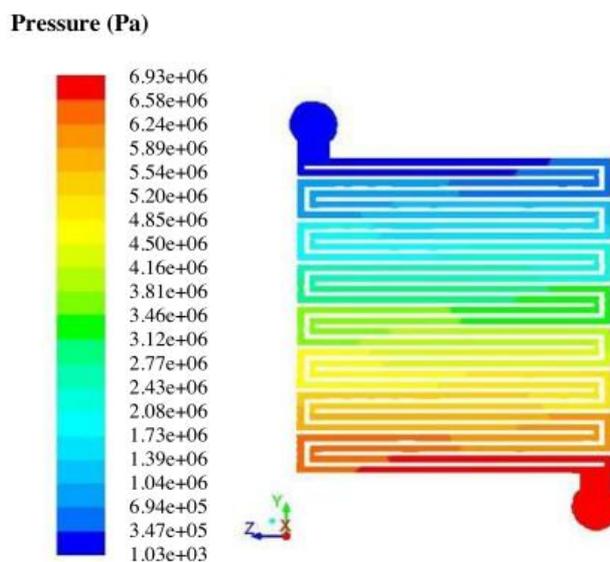


Figure 1.9– Distribution des champs de pression dans la plaque bipolaire de l'électrolyseur PEM (Tijani et al., 2015)

- Approche semi-empirique, basée sur les données expérimentales, spécifique au composant modélisé. Busquet a choisi cette approche pour modéliser son banc d'essai de système autonome de production d'hydrogène (Figure 1.10).

¹ Equations aux dérivées partielles

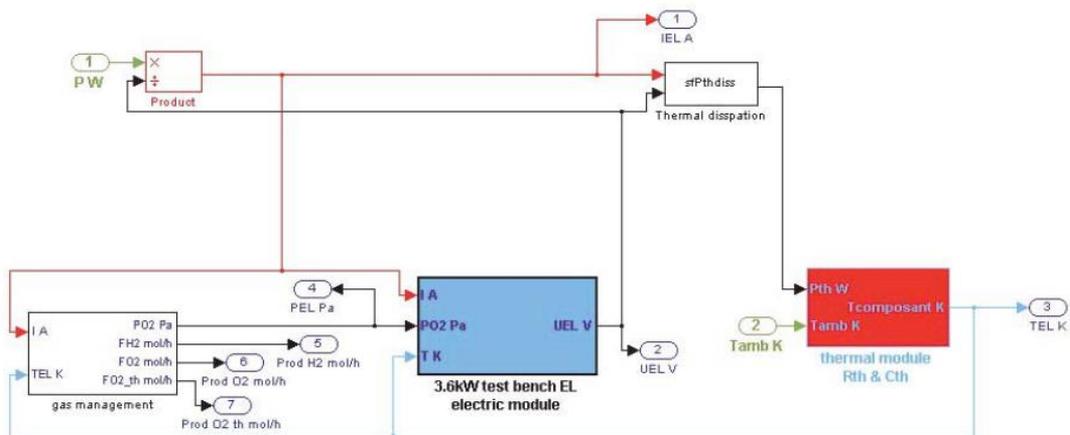


Figure 1.10– Modèle Matlab/Simulink® d'un système de production d'hydrogène (Busquet, 2005)

- Approche empirique, simple à mettre en place et rapide, cette approche produit souvent des modèles prédictifs dont l'apprentissage est issu de l'expérience. Becker & Karri ont utilisé cette approche pour prédire les performances de l'électrolyseur PEM. Leurs modèles prédictifs sont construits à partir de réseaux de neurones dont l'apprentissage est issu d'essais expérimentaux. Ces réseaux peuvent comporter une ou plusieurs couches suivant la complexité du système à modéliser.

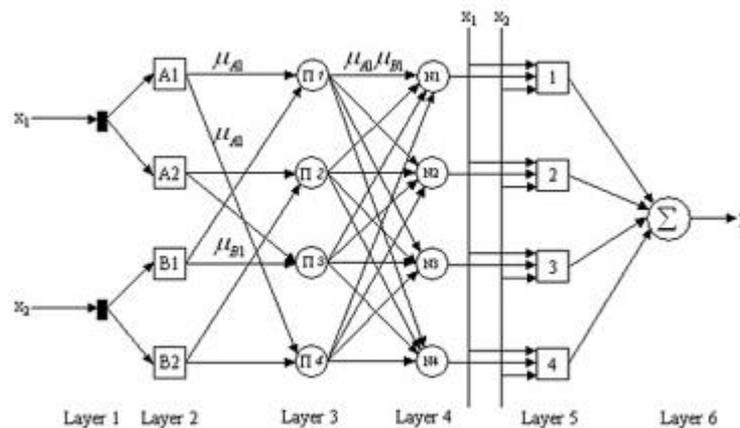


Figure 1.11– Réseau de neurone à 6 couches et deux entrées (Becker and Karri, 2010)

- Approche « circuits électriques », basée sur une analogie avec les circuits électriques. Cette approche est très répandue dans les études qui ne s'intéressent qu'à l'aspect électrochimique du stack électrolyseur. La Figure 1.12(a) représente la tension totale de l'électrolyseur composée de trois sources de tension. Le potentiel réversible est représenté par une source constante pour une température fixée alors que les pertes ohmiques et d'activation seront représentées par des sources de tension pilotées en courant. La Figure 1.12(b), représentant le modèle d'impédance, permettra d'analyser le comportement dynamique de l'électrolyseur.

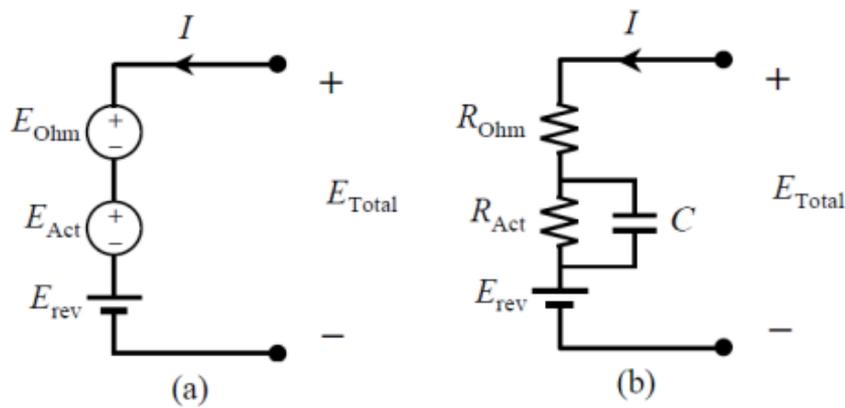


Figure 1.12– Représentations du circuit électrique équivalent d'un stack électrolyseur PEM (Lopes and Watanabe, 2009)

- Approche énergétique, basée sur une analogie multi-physique, met en évidence les interactions entre les parties électrochimiques, thermodynamiques, les phénomènes thermiques et fluidiques, qui surviennent simultanément dans un électrolyseur. Dans la littérature, les formalismes les plus utilisés dans le cadre de cette approche sont la représentation énergétique macroscopique (EMR¹) et la théorie du Bond Graph. Deux types d'approches qui s'avèrent pertinents pour étudier les systèmes complexes hétérogènes tels que l'électrolyse. Rabih a choisi le formalisme Bond Graph pour modéliser une pile à combustible PEM réversible (Figure 1.13).

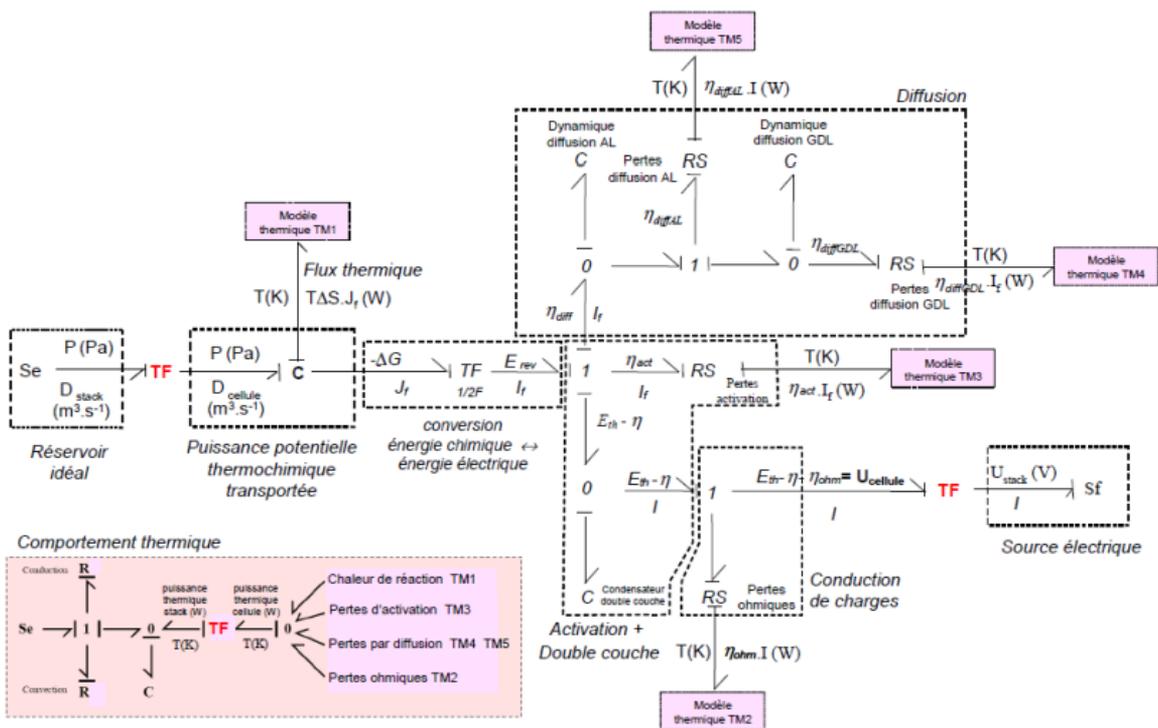


Figure 1.13– Modèle Bond Graph d'une pile à combustible réversible PEM (Rabih, 2008)

¹ Energetic Macroscopic Representation

La Figure 1.14 récapitule les outils choisis pour la modélisation de l'électrolyse/pile à combustible PEM. Au total, 22 modèles ont été recensés dont 32% sont développés à l'aide de l'outil Matlab/Simulink™. Ce choix repose principalement sur la simplicité d'utilisation et la flexibilité de cet outil, ainsi que son bon comportement en régime transitoire. Dans le cadre d'une approche statique intégrant plusieurs autres procédés industriels, nous avons opté pour le choix de l'outil ACM pour la création de notre modèle. Cet outil permet à l'utilisateur de définir son propre système d'équations en lui laissant accès à toutes les bases des propriétés thermodynamiques et chimiques des espèces mises en jeu.

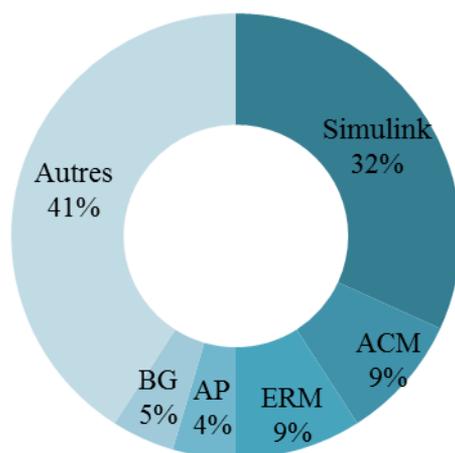


Figure 1.14– Recensement des outils de modélisation des électrolyseurs PEM présents dans la littérature. ACM : Aspen Custom Modeler, AP: Aspen Plus, BG: Bond Graph

1.3.2 Modélisation du procédé de méthanation

La modélisation de méthanation est une partie essentielle des études fondées sur la simulation d'usines de production de gaz de synthèse (biomasse, PtG, centrale à gazéification...). La comparaison des différents concepts, l'intégration thermique du procédé, le calcul de l'efficacité et la production de données pour les évaluations technico-économiques sont les objectifs principaux de ces études de modélisation numérique. Un aperçu sur les modèles sélectionnés est donné dans le Tableau 1.4.

La majorité des modèles choisissent des réacteurs de méthanation adiabatiques à lit fixe développés sous Aspen Plus. Les travaux les plus récents portent un intérêt particulier à l'étude des procédés Power-to-Gas ; tandis que les premiers modèles publiés intègrent généralement la méthanation dans des procédés de biomasse. Ces études se limitent dans la plus part des cas à un régime stationnaire et une modélisation OD (i.e. sans dimensionnement des réacteurs). Elles ont pour objectif principal de comparer différents concepts de systèmes d'hydrogénation du CO et/ou du CO₂ en se basant sur les performances énergétique du procédé. Globalement, l'efficacité du procédé (rapport de la puissance contenue dans le gaz produit et celle du carburant alimenté) est estimée entre 60 et 65% (Zwart and Boerrigter, 2005); ce qui est en accord avec l'efficacité rapportée par le démonstrateur de Audi.

Article	Procédé	Type de réacteur	Dim	Outil
(Giglio <i>et al.</i> , 2018)	Power-to-Gas	Lit fixe isotherme	1D	Matlab
(Leonzio, 2017)	Power-to-Gas	Lit fixe adiabatique	0D	ChemCad
(Balan <i>et al.</i> , 2016)	Power-to-Gas	Lit fixe adiabatique	0D	Aspen Plus
(Giglio <i>et al.</i> , 2015)	Power-to-Gas	Lit fixe adiabatique	0D	Aspen Plus
(Blumberg <i>et al.</i> , 2015)	Capture CO ₂	Lit fixe adiabatique	1D	Aspen Plus
(Koytsoumpa <i>et al.</i> , 2015)	Gazéification	-	0D	Aspen Plus
(De Saint Jean <i>et al.</i> , 2014)	Power-to-Gas	Lit fixe adiabatique	1D	ProSimPlus
(Er-rbib and Bouallou, 2014)	Power-to-Gas	Lit fixe adiabatique	1D	Aspen Plus
(Tremel <i>et al.</i> , 2013)	Biomasse	Lit fluidisé	0D	Aspen Plus
(Heyne <i>et al.</i> , 2010)	Biomasse	Lit fixe adiabatique	0D	Aspen Plus
(van der Meijden <i>et al.</i> , 2010)	Biomasse	Lit fixe adiabatique	0D	Aspen Plus
(Swedish Gas Centre, 2008)	Biomasse	Lit fixe adiabatique	0D	Aspen Plus
(Zwart and Boerrigter, 2005)	Biomasse	Lit fixe adiabatique	0D	Aspen Plus

Tableau 1.4– Revue de littérature des modèles du procédé de méthanation

De Saint Jean et al., ont réalisé une analyse paramétrique d’une installation Power-to-Gas incluant une unité d’électrolyse à haute température, une unité de méthanation du CO₂ ainsi qu’une unité de purification par lavage aux amines, séparation membranaire et condensation (cf. Figure 1.15). Le cas de référence du procédé de méthanation vise à dimensionner les réacteurs afin d’obtenir un taux élevé de conversion du CO₂ tout en minimisant les pertes de charge à la sortie de l’unité.

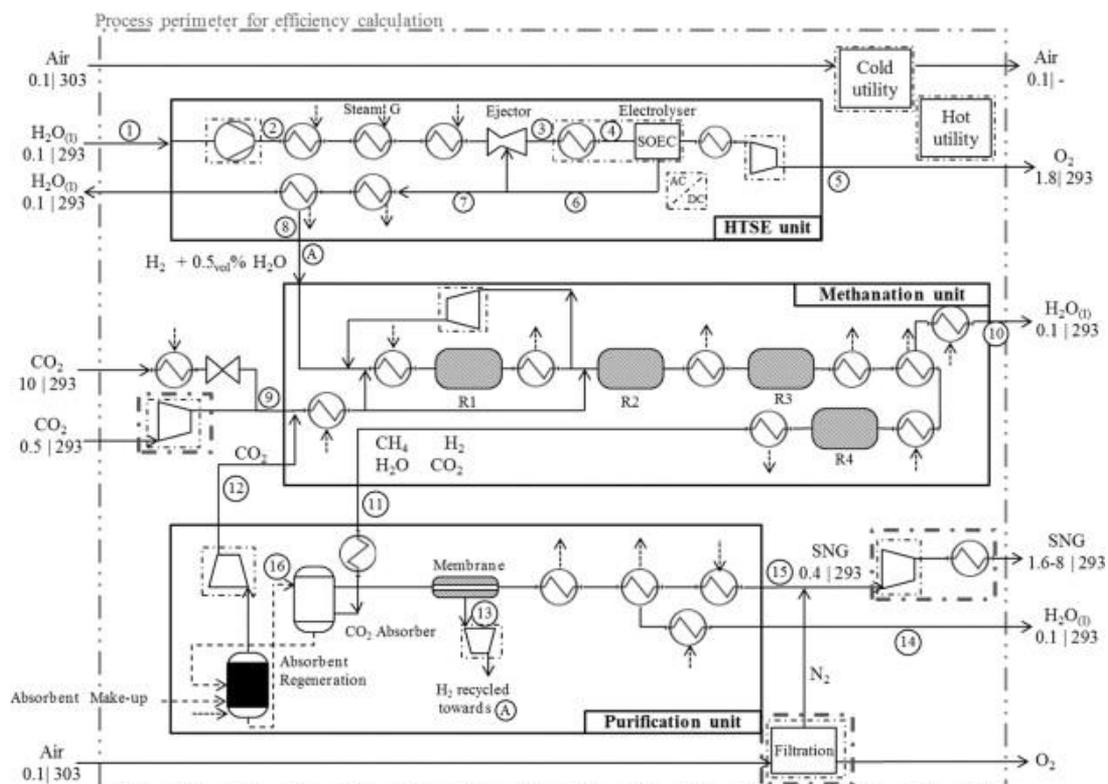


Figure 1.15– Modèle ProSimPlus™ de l’installation Power-to-Gas développé dans l’étude de (De Saint Jean et al., 2014)

Les résultats du modèle, dans le cas de référence, montrent une efficacité globale de 74,5%_{PCS} pour la production de 67,5 Nm³.h⁻¹ de gaz de synthèse contenant jusqu’à 96,8% de CH₄ avec

une consommation électrique équivalente à 974 kW. La température maximale atteinte dans le lit catalytique est d'environ 546°C ce qui reste en dessous des limites de dégradation des catalyseurs. L'analyse de sensibilité du modèle de méthanation aux paramètres d'entrée montre que la variation de la température d'entrée du premier réacteur, du rapport stœchiométrique des réactifs ou du taux de recyclage, peut impacter la qualité du gaz produit et les températures au sein des réacteurs. Si aucune mesure n'est planifiée pour gérer la variation de l'un ou plusieurs de ces paramètres, la désactivation du catalyseur serait imminente.

Blumberg et al., intègrent une unité de méthanation à leur modèle d'usine de gazéification du charbon à cycle combiné. Le gaz d'alimentation est composé de 36% de vapeur d'eau, 32% de H₂, de 20% de CO₂ et 11% de CO et parcourt 4 étages de méthanation adiabatique avec refroidissement intermédiaire. Grâce à la méthode de pincement, la chaleur fatale a pu être utilisée pour produire de la vapeur à basse, moyenne et haute pression en constituant un réseau de chaleur optimal illustré sur la Figure 1.16. Cette configuration finale du procédé permet d'augmenter l'efficacité globale de l'usine de gazéification parallèlement à la coproduction du méthane de synthèse.

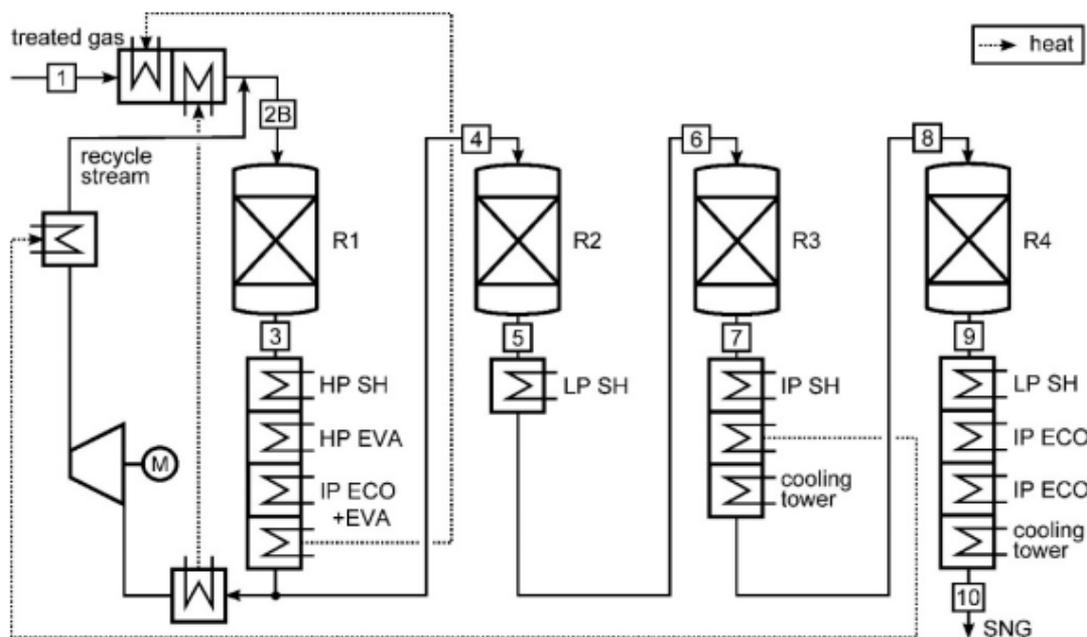


Figure 1.16– Unité de méthanation intégrée à une usine de gazéification dans l'étude de (Blumberg et al., 2015)

Giglio et al., proposent un modèle thermodynamique développé sous Aspen Plus™ pour prédire les performances du pilote de démonstration HELMETH¹. Ce projet, lancé en 2014 et clôturé en 2017, visait à démontrer la faisabilité technique d'une installation Power-to-Gas composée d'une unité d'électrolyse haute température (de technologie SOEC) couplée à une unité de méthanation de CO₂ (cf. Figure 1.17). Dans une première étude (Giglio *et al.*, 2015),

¹ Site web du projet : <http://www.helmeth.eu/>

les auteurs choisissent une série de 4 réacteurs adiabatique pour la méthanation du mélange CO/CO₂ à la sortie de l'unité d'électrolyse. L'intérêt de cette étude préliminaire est de trouver une solution d'intégration thermique entre l'électrolyse à haute température et les réacteurs de méthanation ; ce qui permettra entre autres de préchauffer les réactifs. Les résultats du modèle montrent, qu'à la sortie de l'installation, le gaz de synthèse peut contenir jusqu'à 95,6% de CH₄ avec une consommation spécifique entre 16,5 et 17,3 kWh/kg de gaz produit (selon le type d'électrolyse choisi).

Dans une étude plus récente (Giglio *et al.*, 2018), les auteurs présentent un nouveau modèle de l'unité de méthanation développé cette fois-ci sur MatlabTM. Le choix des réacteurs adiabatiques a été reconsidéré avant de les substituer par des réacteurs-échangeurs à lit fixe. Cette décision est justifiée par le fait que la température du premier réacteur pourrait atteindre des températures trop élevées ce qui risque de désactiver le catalyseur. Ainsi, la performance énergétique globale du système est évaluée à 77,4%_{PCI} (86,1%_{PCS}). En effet, grâce à l'intégration thermique des deux procédés, l'apport externe de chaleur est réduit à 2% de la puissance de l'électrolyseur à haute température (considérée à 10 MWe dans cette étude).

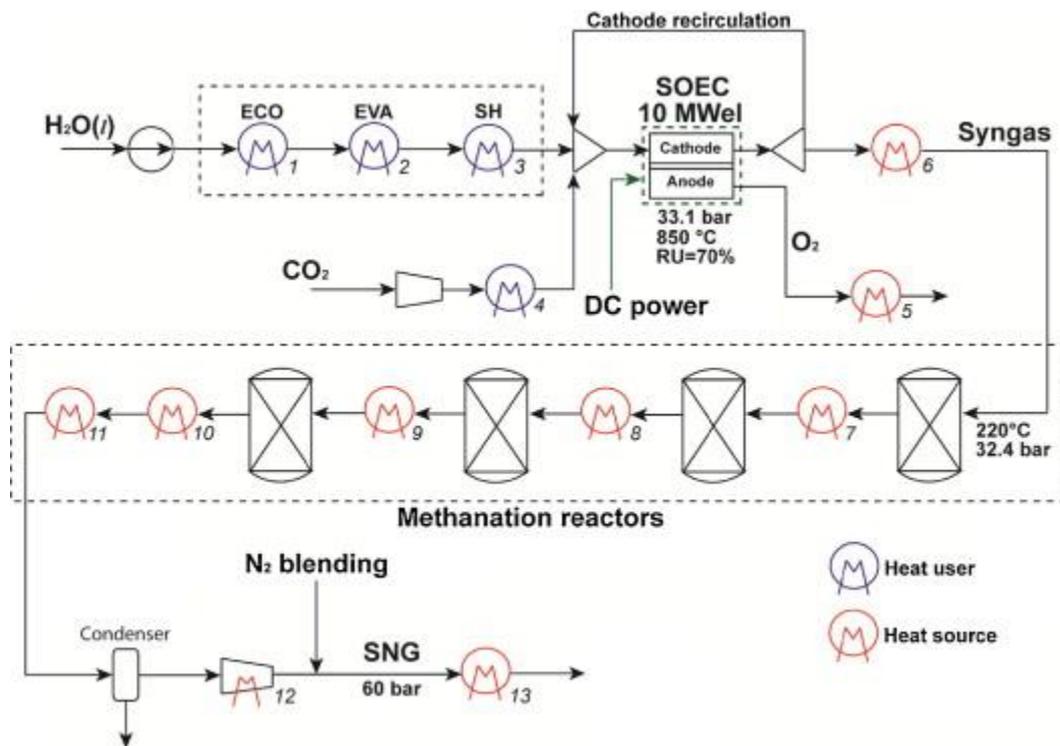


Figure 1.17– Unité de méthanation couplée à l'électrolyse haute température dans le projet HELMETH (Giglio *et al.*, 2015)

1.3.3 Modélisation du procédé d'oxy-combustion

La modélisation des cycles d'oxy-combustion, d'un point de vue génie des procédés, est étroitement liée à l'étude des cycles thermodynamiques. De ce fait, il existe divers outils qui peuvent être utilisés à cette fin.

(Martinez-Frias *et al.*, 2004) présentent un modèle thermodynamique d'une centrale à zéro émission atmosphérique (Figure 1.18). Dans cette centrale, le méthane est brûlé avec de

l'oxygène dans un générateur de gaz pour produire le fonctionnement fluide pour les turbines. La combustion produit un mélange gazeux constitué de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Ces gaz sont détendus dans trois turbines pour produire de l'électricité. À la sortie de la dernière turbine, les fumées passent dans un condenseur où l'eau est captée. Le flux riche en dioxyde de carbone est conduit vers une unité de compression multi-étage afin d'être stocké. Le modèle porte sur un agencement complet de la centrale électrique, comprenant une unité de séparation d'air, des compresseurs et des échangeurs d'oxygène et de méthane, par compression, un générateur de gaz, trois turbines à vapeur, un surchauffeur, deux préchauffeurs, d'un condenseur et d'un système de pompage pour pomper le dioxyde de carbone à la pression requise pour la séquestration. Cette configuration permet la production de 400 MWe et utilise des turbines qui sont actuellement disponibles sur le marché. La turbine haute pression fonctionne à une température de 816°C, la turbine de pression intermédiaire fonctionne à 1205°C et la turbine basse pression fonctionne à 725°C. La centrale a une efficacité thermique nette de 46,5% (PCI). Cette efficacité inclut l'énergie nécessaire à la séparation de l'air et pour la séparation de dioxyde de carbone et sa séquestration.

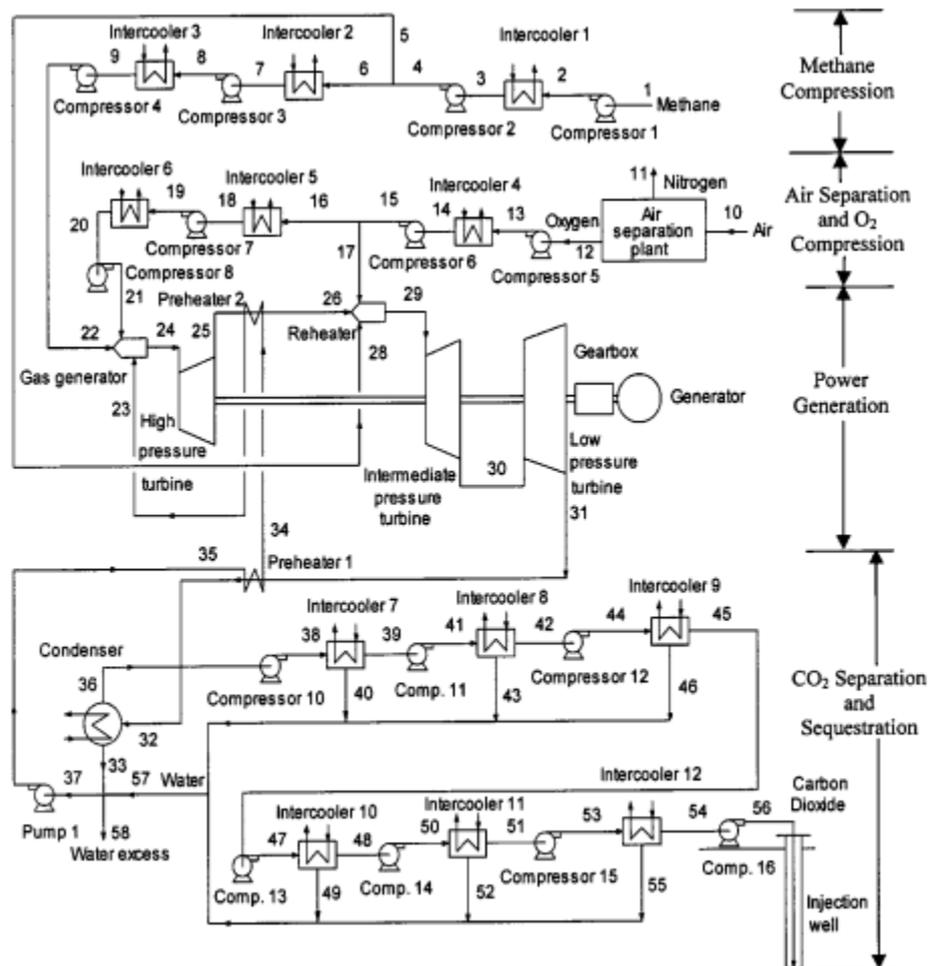


Figure 1.18– Modèle numérique de l'unité d'oxy-combustion de méthane dans l'étude de (Martinez-Frias *et al.*, 2004)

Kotowicz et Job présentent une étude technico-économique d'un cycle d'oxy-combustion avec capture de CO₂ combiné à un cycle de vapeur (Kotowicz and Job, 2013). La méthodologie suivie

consiste à créer le modèle sur la plateforme GateCycle™ (un outil de conception thermodynamique des centrales électriques) avant de procéder à une série d'optimisation par algorithme génétique pour aboutir à des variantes améliorées du cycle étudié. Ainsi, l'impact de plusieurs paramètres sur l'efficacité globale du système a été mesuré (la température de pincement des échangeurs, la température de la vapeur, le taux de recyclage des gaz, la fraction de vapeur à la sortie de la turbine...). L'efficacité énergétique du cycle a été estimée entre 57,4% et 59,9% selon la configuration étudiée. En revanche, l'ajout d'une unité de séparation d'air (pour la production d'oxygène) et de la compression multi-étage du CO₂ produit peut réduire cette efficacité de 8 à 9 points.

Jin et al., ont mis au point deux modèles statique et dynamique pour une unité d'oxy-combustion de 600 MWe de puissance sous Aspen Plus™ et Aspen Plus Dynamics™ respectivement. Cette étude vise essentiellement à évaluer la réponse du système lors du passage d'un comburant air à un comburant oxygène pur et vice versa. Le comburant utilisé dans le mode oxy-combustion est composé d'oxygène avec une pureté de 95 vol.% (obtenu par une séparation cryogénique de l'air) et de gaz de combustion (composés essentiellement de CO₂ et H₂O) recyclés avec un taux de 70%. Le modèle conceptuel proposé utilise un réacteur "RGibbs" pour représenter les caractéristiques macro-thermodynamiques de la réaction de l'oxy-combustion qui se produit au sein de la chambre à combustion.

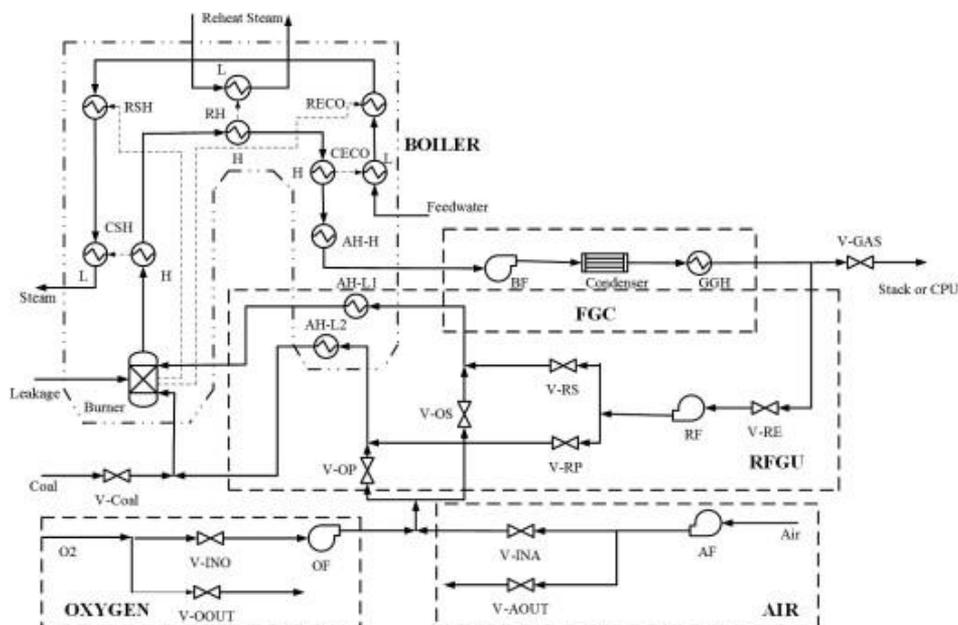


Figure 1.19– Modèle numérique de l'unité d'oxy-combustion de 600 MWe dans l'étude de (Jin et al., 2014)

L'étude récente de Ferrari *et al.* explore différentes configurations des cycles de captage de CO₂ par oxy-combustion (Ferrari *et al.*, 2017). Les auteurs réalisent leurs travaux de modélisation sur une plateforme créée par la Politecnico di Milano nommée «GS». La particularité de cet outil réside dans le fait qu'il permet de prédire la performance de la turbine à gaz à un design prédéfini. Parmi les sept configurations étudiées, le cycle de NET Power (aussi connu sous le nom de son inventeur le cycle d'Allam) présente la meilleure efficacité énergétique arrivant à

55%_{PCI} comparé aux autres cycles qui peuvent atteindre jusqu'à 49%_{PCI}. Les résultats de cette étude montrent que la technologie d'oxy-combustion possède un réel potentiel comme solution de captage du CO₂ avec des taux de pureté pouvant atteindre jusqu'à 99,8%. De plus, les futures améliorations technologiques que ce procédé peut connaître ne feront qu'améliorer son rendement et réduire le coût d'investissement ; ces progrès peuvent concerner les matériaux utilisés dans les turbines à gaz (augmentant ainsi la température admissible à l'entrée), la pureté de l'oxygène, les systèmes de refroidissement...

Part 1. About Power-to-Gas systems

1.1 French energy mix and renewable energy storage possibilities

The French energy mix is mainly distinguished by a share of non-renewable electricity three times higher than the European average, because of the importance of the nuclear portion. However, France is planning to make greater use of renewable energy sources and is aiming to reach a higher target by 2020 to meet the European target. This ambitious prospect implies a significant upstream preparation, both at the technological and economic level. Indeed, renewable energies are an electricity source often notorious for its high fluctuation, requirement of a solid transport network, and difficulty to be stored.

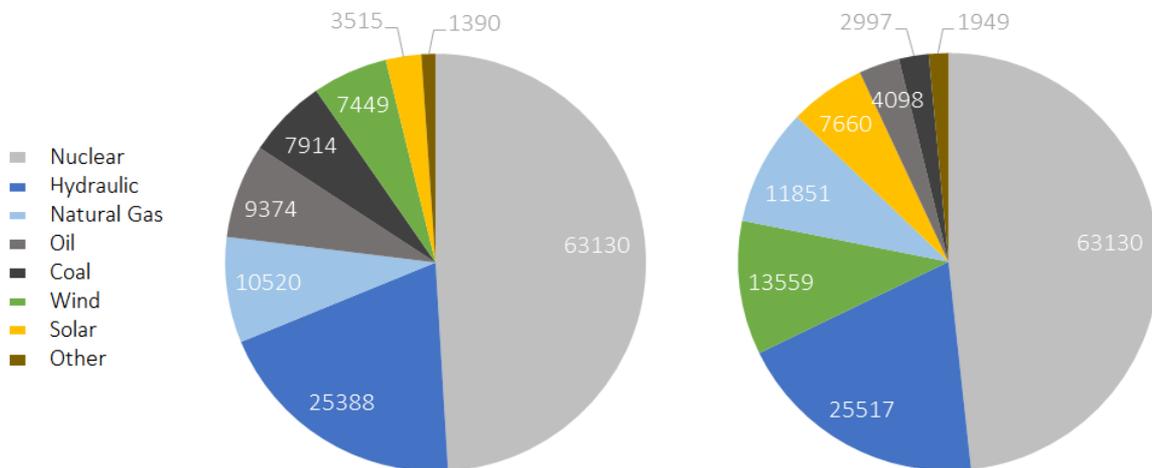


Fig. 1—Evolution of energy mix in France for year 2012 on the left and year 2017 on the right

Current concerns about an energy mix mainly consisting of limited resources that are generally damaging to the environment are pushing towards a progressive substitution with renewable energy sources. This is also the case when one observes the current state of the French energy mix (see Fig. 1). Indeed, between the years 2012 and 2017, the shutdown of several thermal power plants made it possible to considerably reduce the contribution of the fossil fuel energy to the national energy park. Furthermore, these power plants were substituted for renewable sources (mainly wind, solar and hydraulic energy). Thus, the wind and solar power generation capacity has sharply increased by 10,255 MW during this period, increasing the share of these renewable energies to 17.7% of the total installed capacity in 2017. Nevertheless, these sources of substitution are characterized by a relatively low return, a significant cost and an intermittent nature. Therefore, to allow an efficient energy transition, the use of advanced solutions for massive storage of this fluctuating energy must be considered.

Fig. 2 shows different technologies that can be used to store renewable energy. Most of these technologies are still going through technical and economic improvement. Amongst these available storage means, Power-to-Gas (through Hydrogen or Synthetic methane), offers an option that combines both high capacity of absorbed energy and long-term duration, rendering it a likely solution to substantial intermittent energy storage.

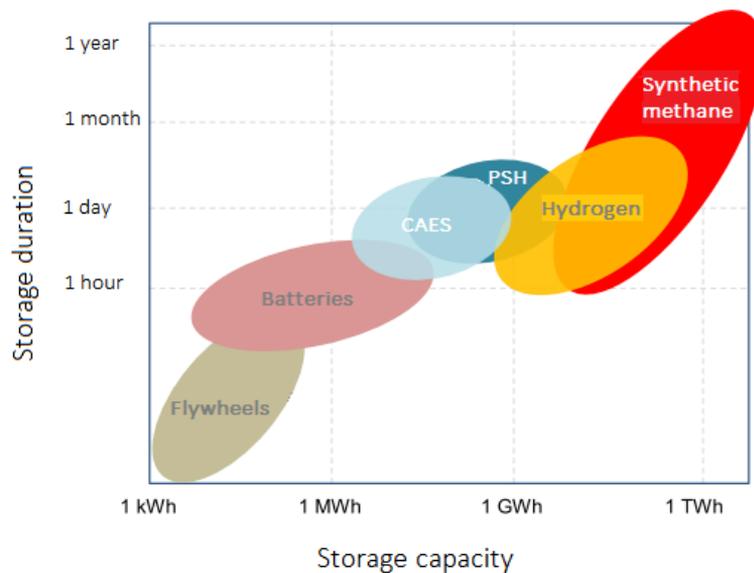


Fig. 2–Capacity and duration of electricity storage by various means. PHS: Pumped-storage hydroelectricity, CAES: Compressed air energy storage (ADEME, 2014).

This long-term energy storage is required in large-scale integration of renewable energy scenarios (typically above 80%) for two main reasons: firstly, most renewables have very low operational costs; which implies that they must be operated as much as possible to increase their profitability, regardless of the actual electricity demand. Secondly, renewable energy production levels fluctuate considerably with seasonality and weather conditions. For example, solar energy production in Europe is about 60% lower in winter, which overlaps with higher electricity demand (around 40%) as the days get colder and shorter.

1.2 Power-to-Gas technologies

The Power-to-Gas process was first established in Japan in the late 1990s by (Hashimoto et al., 1999). In this early concept, solar panels installed in desert areas provide electricity that is used to power seawater electrolyzers installed on a nearby coast to produce hydrogen. A synthetic natural gas (SNG) plant combined with the electrolysis plant is subsequently started to produce methane following the Sabatier reaction. Carbon dioxide is captured from power plants and transported in liquid phase. The product gas is liquefied and then transported to the operating sites. Hence, this global CO₂ recycling is an ideal method not only to mitigate global warming, but also to provide abundant solar energy to distant energy consumption sites through the conversion of energy from electricity to SNG. In 2003, a first pilot plant was installed at the Tohoku Institute of Technology generating up to 4 Nm³.h⁻¹ of hydrogen and 1 Nm³.h⁻¹ of synthetic methane (Koji Hashimoto et al., 2014).

1.2.1 Power-to-Hydrogen

Hydrogen produced through water electrolysis or “Power-to-Hydrogen” can be used as a chemical molecule for heavy oil valorization, directly used as a fuel, or injected into the gas network. The natural gas network and the associated storage sites are therefore important means of energy storage. Oxygen is also produced during electrolysis and can be upgraded. In the context of the present study, we exclusively focus on low temperature electrolysis (ie electrolysis of liquid water). The most developed electrolysis technologies are alkaline technologies and PEM "Proton Exchange Membrane" electrolysis.

	Alkaline	PEM
Charge carrier	HO ⁻	H ⁺
Reactant	Liquid water	Liquid water
Hydrogen purity	99.8%	99.999%
Usual electrolyte	KOH or NaOH	PFSA + other
Temperature	40-90°C	20-150°C
Efficiency	60-80%	75-85%
Consumption	4.2-5.9 kWh/Nm ³	4.3-5.5 kWh/Nm ³

Tab. 1–Comparison of the characteristics of the two main low temperature electrolysis technologies

Alkaline electrolyzers usually use a solution of potassium hydroxide (KOH) with varying concentrations depending on the operating temperature. PEM electrolyzers operate in acid medium, with a solid electrolyte consisting of a polymer membrane conducting H⁺ protons. This technology has several advantages including its compactness, simplicity of design and higher performance to alkaline technology. On the other hand, it is less developed for large scale applications and is currently more expensive.

Tab. 1 presents the main differences between the two technologies. For both electrolysis technologies, it is necessary to use purified water (absence of minerals and ions). In general, the purification is carried out by ion exchange resins directly included in the commercialized systems.

Project name, Country ¹	Year	MWe	Technology	Coordinator
EON- Falkenhagen, DE	2013	2.0	Alkaline	Hydrogenics
RH2- WKA, DE	2013	1.0	Alkaline	Hydrogenics
INGRID- Pulgia, IT	2013	1.2	PEM	Hydrogenics
RWE2- Ibbenbüren, DE	2013	0.1	PEM	CERAM Hyd
Thüga AG- Frankfurt, DE	2013	0.3	PEM	ITM Power
Hambour- Reitbrook, DE	2014	1.0	PEM	Hydrogenics
WindGas- Hamburg, DE	2015	1.5	PEM	Hydrogenics
Energiepark Mainz, DE	2015	6.0	PEM	Siemens
GRHYD- Dunkerque, FR	2015	-	PEM	ENGIE SA

Tab. 2–Main PtH₂ pilot demonstrator projects. Adapted from (ADEME, 2014).

Many industrial actors are starting to invest in larger scale hydrogen demonstration projects (see Tab. 2). Since the beginning of 2013, several Power-to-Hydrogen demonstrators (PtH₂) have been commissioned. The scientific objectives behind the majority of these installations cover, on the one hand, the technological demonstration of the feasibility of a fast and safe injection of the produced Hydrogen in the gas network, and on the other hand, the viability of this solution as a mean to manage fluctuation and variability of the production source.

The Energiepark Mainz project in Germany is the largest demonstrator to date. Launched in 2015, the project connects an 8 MW_e wind farm to a 3x2 MW_e PEM electrolyzer system to inject more than 1000 kg per hour of hydrogen into the local grid. Part of this production is also intended for mobility sector. The produced Hydrogen is deoxidized by eliminating traces of oxygen in it. The first results of this project were published in May 2017 (Kopp *et al.*, 2017). The technical analysis shows an overall efficiency of 59%_{HHV} at maximum load. Under nominal

¹ DE: Germany, IT: Italy, FR: France

operation (4 MW_e of electricity consumed), the efficiency of the system increases by 5 points. In parallel with these results, an economic analysis was conducted to determine the optimal procurement strategy. During the first months of operation, the system was directly connected to the electricity grid; electricity was supplied on the market the day before. The load profile is kept constant for a time step of one hour. In this configuration, the choice of operating ranges of the installation is naturally based on the price of the MWh of electricity. This first operating mode leads to a specific electricity price of 5.29 €.kg⁻¹ of Hydrogen (electricity cost plus marginal costs of operation). Between January and April 2016, the pilot was connected to the wind farm in order to absorb the excess energy produced and therefore reduce the balancing costs due to inaccurate weather forecasts. When the electricity produced by the park cannot be injected into the grid or sold on the market, it is fed to electrolyzers. Thus, this type of planning reduces the specific price of hydrogen production to 4.27 €.kg⁻¹, which is about 19% less expensive than the first configuration with direct connection to the electricity grid. These preliminary results are encouraging for the emerging technology, especially since this analysis shows that the right choice of operating strategy can even generate a considerable operating income. However, the competitiveness of this technology as a solution for the production of pure hydrogen is closely dependent on improving the flexibility of the regulatory framework as well as the reduction of investment and direct costs.

1.2.2 Power-to-SNG

Direct catalytic conversion of CO₂ aims to produce synthetic methane from electricity. Water and carbon dioxide are also necessary inputs for this configuration. The process consists of two main steps: hydrogen production through water electrolysis (i.e. PtH₂), followed by the production of synthetic methane by catalytic hydrogenation of carbon dioxide (methanation). Since the process requires carbon dioxide, it is interesting to couple this technology with CO₂ capture sites. Oxygen is also produced during this conversion chain and can be valued as by-product. The product SNG is usually injected into the natural gas network. Unlike hydrogen, synthetic methane is a much less restrictive energy vector in terms of respecting gas network specifications (heating value in particular).

Project name, Country ¹	Year	MW _e	Technology	Coordinator
alpha plant- Stuttgart, DE	2009	0.03	Fixed bed	Etogas, ZSW
alpha+ plant- Stuttgart, DE	2012	0.25	Fixed bed	Etogas, ZSW
DNV Kema- Rozenburg, NL	2012	0.01	Fixed bed	-
Audi e-gas - Wertle, DE	2013	6.00	Fixed bed	Audi
El upgraded biogas, DK	2013	0.04	Fixed bed	Haldor Topsøe
Electrochaea 1- Foulum, DK	2013	0.15	Biomass	Electrochaea
RWE1- Niederraußem, DE	2013	0.20	–	SIEMENS
P2G-BioCat- Avedøre, DK	2014	1.00	Biomass	Electrochaea
HELMETH- Dresden, DE	2014	0.40	Fixed bed	KIT
Jupiter 1000- Fos-sur-Mer, FR	2017	1.00	Structured bed	GRTgaz
Eucolino – Schwandorf, DE	-	0.12	Biomass	Microbenergy

Tab. 3—Main PtSNG pilot demonstrator projects. Adapted from (ADEME, 2014).

For the Power-to-SNG technology, Etogas (formerly Solarfuel) associated with the German research center ZSW, has carried out the majority of catalytic pilot installations (see Tab. 3)

¹ DE: Germany, DK: Denmark, IT: Italy, FR: France, NL: Netherlands.

). The last of which was in 2013, when Audi commissioned its 6 MWe e-gas installation designed by Etogas, equipped with 3 alkaline electrolyzers and a methanation reactor supplied by MAN Diesel. The synthetic methane produced is injected into the local gas distribution network. The operation of the unit was presented at the 9th International Conference on the Storage of Renewable Energies: IRES in 2015 (Zuberbühler *et al.*, 2015).

The overall efficiency of the process is estimated at about 62%_{LHV} with steam cogeneration at 70 bar (54%_{LHV} without cogeneration). The 4 electrolytic stacks used with an active surface of 6000 cm² can produce up to 1300 Nm³.h⁻¹ of hydrogen stored at 15 bar. Carbon dioxide is captured from a biogas scrubber with amine absorption and is then combined with hydrogen in a fixed bed reactor. The design of this reactor, specifically intended for CO₂ methanation, is the subject of a patent held by MAN Diesel & Turbo SE (Lehr *et al.*, 2015). The invention is related to a multitubular reactor design for the implementation of catalytic reactions. This bundle of tubes is filled with catalyst that will be crossed by reactants. Heat transfer fluids (molten salts in this invention) circulate in the two cooling zones that separate the reactor. Under operation, the reactor inlet zone is set at a higher temperature to ensure proper activation of the catalyst; while the exit zone is set at a lower temperature to result in a better CO₂ conversion otherwise limited by the thermodynamic equilibrium. The methanation reaction is carried out at 20 bar to produce about 325 Nm³.h⁻¹ of synthetic natural gas containing up to 95% of CH₄. Etogas presented some preliminary results concerning the response times of the installation compared to a variable load profile. The electrolysis unit is always operated at its rated power of 6 MWe and takes less than 5 min to reach steady state operation. A cold start of the methanation reactor requires about 40 to 45 minutes before producing a synthetic gas with intended quality. During short shutdown periods, a hydrogen buffer storage system can provide up to 1 hour of synthesis gas production. For longer periods of interruption, the methanation reactor is shut down and cooled.

1.3 Numerical modeling review

1.3.1 PEM electrolysis models

Unlike PEM fuel cell modeling, which dates back to the early 1990s (Springer *et al.*, 1991), PEM electrolysis modeling is more recent in its development, with the first models reported in 2002 (Onda *et al.*, 2002). However, the modeling of the fuel cell remains rather close to that of the electrolyzer and numerous available articles on fuel cell modeling can be used in the present study.

The literature review allows distinction between several types of approaches followed for PEM electrolysis modeling. In the remainder of this section, six different approaches are presented. This diversity in the existing approaches comes from the multi-physics nature of electrolysis process but also from the modeling objectives.

- Mechanistic approach (theoretical), based on the resolution of PDEs¹ in a defined and meshed geometric domain. This is an approach usually performed in steady state mode and aims at optimizing the internal design of the electrolysis cell. Tijani *et al.* have chosen CFD to study and optimize the shape of bipolar plates used in PEM electrolysis cells (Tijani *et al.*, 2015).

¹ Partial Differential Equations

- Empirical approach, simple to set up and fast, this approach often produces predictive models based on experimental work. Becker & Karri used this approach to predict the performance of the PEM electrolyzer (Becker and Karri, 2010). Their predictive models are built from neural networks produced from experimental data. These networks may include one or more layers depending on the complexity of the system to be modeled.
- Semi-empirical approach, based on experimental data and specific to the modeled component. Busquet chose this approach to model a standalone hydrogen production system test rig (Busquet, 2005).
- "Electrical circuits" approach, based on an analogy with electrical circuits. This approach is widely used in studies that focus only on the electrochemical aspect of the electrolyzer stack (Lopes and Watanabe, 2009). Cell overall potential is modeled of multiple components: the reversible potential is represented by a constant source for a fixed temperature while the ohmic and activation losses are represented by a voltage sources. An impedance model is usually used to analyze dynamic behavior of the electrolyzer.
- Energy approach, based on a multi-physics analogy, highlights the interactions between electrochemical, thermodynamic, thermal and fluidic phenomena, which occur simultaneously in an electrolyzer. In literature, the most used formalisms in this approach are the energetic macroscopic representation (EMR) and the Bond Graph theory. Two types of approaches that are relevant for studying heterogeneous complex systems such as electrolysis. Rabih chose the Bond Graph formalism to model a reversible PEM fuel cell (Rabih, 2008).

Fig. 3 summarizes the tools chosen for PEM electrolysis / fuel cell modeling. A total of 22 models were identified of which 32% are developed using the Matlab / Simulink™ tool. This choice is mainly based on the simplicity of use and flexibility offered by this tool, as well as its good transient behavior suitable for unsteady state studies. As we aim to model several other industrial processes in this study, we opted for the ACM tool. It is a software that allows the user to build customized equipment models and integrate them in Aspen Plus.

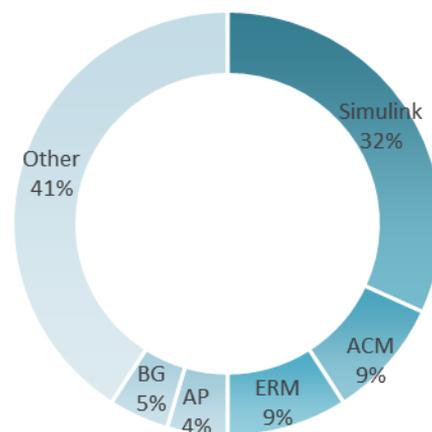


Fig. 3– Identification of PEM electrolysis modeling tools present in the literature. ACM: Aspen Custom Modeler, AP: Aspen Plus, BG: Bond Graph

1.3.2 Methanation process models

Methanation process modeling is an essential part of studies based on simulation of synthetic gas production plants (biomass, Power-to-Gas, gasification plant...). Comparison between different designs, thermal integration of the process, assessment of overall efficiency and technico-economic evaluations are the main objectives of these numerical modeling studies. An overview of the selected models is given in Tab. 4.

Reference	Process	Reactor type	Dim	Tool
(Giglio <i>et al.</i> , 2018)	Power-to-Gas	Isothermal fixed bed	1D	Matlab
(Leonzio, 2017)	Power-to-Gas	Adiabatic fixed bed	0D	ChemCad
(Balan <i>et al.</i> , 2016)	Power-to-Gas	Adiabatic fixed bed	0D	Aspen Plus
(Giglio <i>et al.</i> , 2015)	Power-to-Gas	Adiabatic fixed bed	0D	Aspen Plus
(Blumberg <i>et al.</i> , 2015)	Capture CO ₂	Adiabatic fixed bed	1D	Aspen Plus
(Koytsoumpa <i>et al.</i> , 2015)	Gasification	-	0D	Aspen Plus
(De Saint Jean <i>et al.</i> , 2014)	Power-to-Gas	Adiabatic fixed bed	1D	ProSimPlus
(Er-rbib and Bouallou, 2014)	Power-to-Gas	Adiabatic fixed bed	1D	Aspen Plus
(Tremel <i>et al.</i> , 2013)	Biomass	Fluidize bed	0D	Aspen Plus
(Heyne <i>et al.</i> , 2010)	Biomass	Adiabatic fixed bed	0D	Aspen Plus
(van der Meijden <i>et al.</i> , 2010)	Biomass	Adiabatic fixed bed	0D	Aspen Plus
(Swedish Gas Centre, 2008)	Biomass	Adiabatic fixed bed	0D	Aspen Plus
(Zwart and Boerrigter, 2005)	Biomass	Adiabatic fixed bed	0D	Aspen Plus

Tab. 4– Literature review of the models of the methanation process

The majority of models use fixed bed adiabatic methanation reactors developed under Aspen Plus. The most recent models focus on Power-to-Gas processes; while the earliest mostly incorporate methanation into biomass processes. These studies are limited in most cases to a 0D steady state models (i.e. without sizing reactors). Their main objective is to compare different concepts of CO and/or CO₂ methanation designs based on energy performance. Overall, the efficiency of methanation process is estimated between 60 and 65% (Zwart and Boerrigter, 2005); which is consistent with the efficiency reported by Audi's demonstrator.

1.3.3 Oxy-combustion cycle models

Modeling of oxy-combustion cycles, from a process engineering point of view, is closely related to the study of thermodynamic cycles. As a result, there are various tools that can be used for this purpose.

(Martinez-Frias *et al.*, 2004) developed a thermodynamic model of a zero atmospheric emission plant. In this plant, methane is burned with oxygen in a gas generator to produce flue gas injected to turbines. The model is based on a complete layout of the power plant, including an air separation unit, a burner, three steam turbines, and other Balance of Plant (BOP) components.

Kotowicz and Job conducted a techno-economic study of an oxy-combustion cycle with CO₂ capture combined with a steam cycle (Kotowicz and Job, 2013). The followed methodology was to firstly create the model on the GateCycle™ platform (a tool for thermodynamic design of power plants) before proceeding to a series of optimization using genetic algorithm to result in improved variants of the studied cycle. Thus, the impact of several parameters on the overall efficiency of the system was measured (the heat exchanger pinch temperature, the steam temperature, the gas recycling rate, the steam fraction at the outlet of the turbine, etc.).

Jin *et al.*, Have developed both steady state and dynamic models of a 600 MW_e oxy-combustion unit using Aspen PlusTM and Aspen Plus DynamicsTM respectively (Jin et al., 2014). The main objective of this study was to evaluate the cycle's response during transition from an air oxidizer to a pure oxygen oxidizer and vice versa. The proposed conceptual model uses an "RGibbs" reactor to represent the macro-thermodynamic characteristics of oxy-combustion reaction that occurs within the combustion chamber.

The recent study of Ferrari *et al.*, explores different configurations of CO₂ capture cycles by oxy-combustion (Ferrari et al., 2017). The authors carry out their modeling work on a platform created by the Politecnico di Milano named "GS". The particularity of this tool lies within the fact that it can predict the performance of gas turbine based on specified design. Of the seven studied configurations, the NET Power cycle (also known under its inventor's name: Allam cycle) showed the best energy efficiency at 55%_{LHV} compared to other cycles that can reach up to 49%_{LHV}. The results of this study show that oxy-combustion technology has real potential as a CO₂ capture solution reaching purity levels beyond 99%.

Partie 2. Unité d'Electrolyse, Méthanation, Oxy-combustion (EMO)

2.1 Concept de l'unité EMO

L'unité EMO (Electrolyse–Méthanation–Oxycombustion) est une solution technologique concrète au problème d'intermittence des énergies renouvelables et adaptée à l'évolution des besoins énergétiques en France à moyen et long terme (2020-2050). C'est un concept innovant conçu pour offrir une solution en boucle fermée à même absorber le surplus de production électrique et le restituer ultérieurement, via un stockage souterrain transitoire des vecteurs énergétiques.

La Figure 2.1 présente le principe de fonctionnement de l'unité EMO. L'énergie électrique est d'abord convertie en hydrogène dans l'électrolyseur PEM. Cet hydrogène produit entre en réaction avec le dioxyde de carbone pour former l'eau et le méthane de synthèse à la sortie du procédé de méthanation. L'oxygène coproduit par l'électrolyse ainsi que le méthane sont stockés en cavernes avant d'alimenter, quand le prix de l'électricité est à la hausse, le procédé d'oxy-combustion pour produire de l'électricité ainsi que le CO_2 qui sera réutilisé par le procédé de méthanation au cours du cycle suivant.

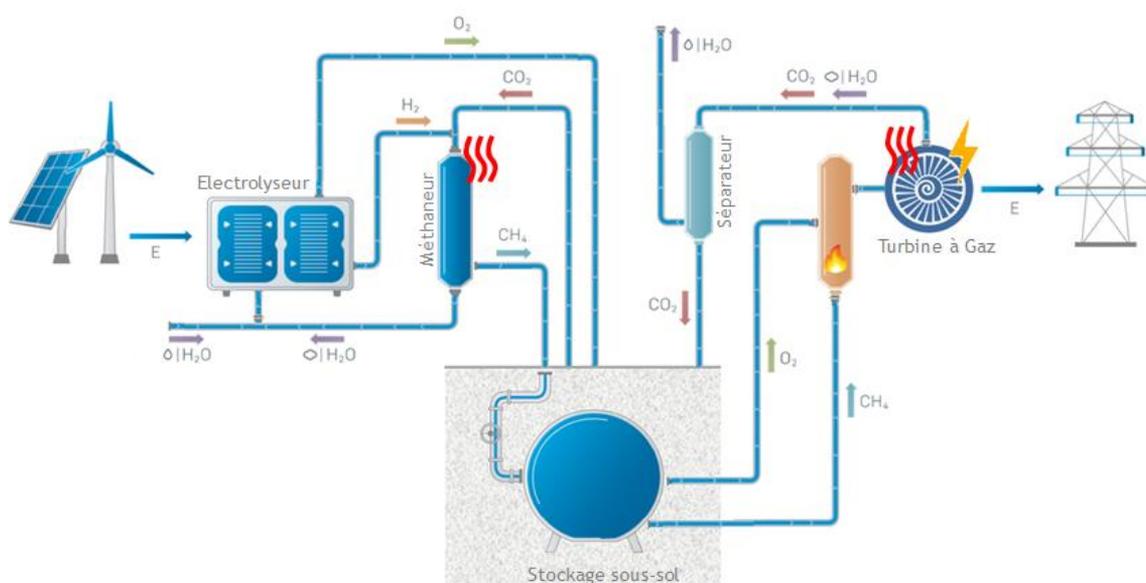


Figure 2.1– Schéma fonctionnel de l'unité EMO

Comparé aux procédés PtG classiques, ce nouveau concept présente deux avantages remarquables ; (1) il permet l'utilisation de l'oxygène coproduit par le procédé d'électrolyse et (2) il garantit un approvisionnement continu en dioxyde de carbone pour l'unité de méthanation.

Dans la suite de cette partie, une présentation détaillée de chacun des trois procédés qui forment l'unité EMO sera conduite. L'objectif derrière un tel concept est la production à grande échelle, de ce fait, les trois procédés mettront en jeu des puissances adaptées au contexte du stockage massif. Concernant l'électrolyse basse température, les limitations technico-économiques actuelles ne permettent pas de dépasser des puissances de quelques centaines de kW. De ce fait, la modélisation du système multi-mégawatt passera d'abord par la

description ainsi que la caractérisation du procédé d'électrolyse PEM à travers un cas de référence existant d'un banc d'essai pouvant atteindre une production de $20 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'hydrogène. Aussi, la caractérisation et la modélisation du stockage souterrain ne rentre pas dans le cadre de la présente étude ; nous supposerons cependant un stockage en cavernes effectué à des conditions opératoires de 20 bars et 35°C .

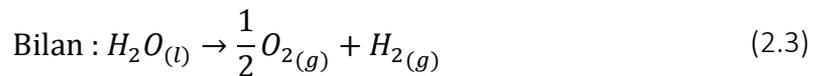
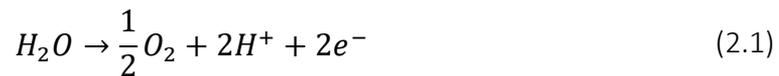
2.2 Procédé d'électrolyse basse température

Dans le concept EMO, l'excédent de production électrique en provenance de sources renouvelables est convertit dans un premier temps en hydrogène au sein d'un électrolyseur à membrane échangeuse de protons (PEM - Proton Exchange Membrane). Cette technologie est aujourd'hui destinée principalement au secteur de la mobilité puisque les machines commercialisées ne dépassent pas les quelques centaines de kW. Pour développer une solution de stockage massif d'énergie, l'architecture d'une machine réelle sera extrapolée pour subvenir aux besoins de l'unité EMO. Un premier modèle semi-empirique est donc développé pour un électrolyseur de 70 kW mis à notre disposition par le partenaire AREVA H2Gen.

Les différents aspects de l'électrolyse PEM seront abordés dans les paragraphes qui suivent avant d'expliquer son principe de fonctionnement et de présenter les équipements auxiliaires qui en font partie.

2.2.1 Aspects thermodynamique, cinétique et énergétique

Aspect thermodynamique Dans un électrolyseur basse température le courant électrique est utilisé pour dissocier l'eau liquide en ses espèces chimiques élémentaires H_2 et O_2 . En milieu acide, cette réaction se produit à travers deux demi-réactions :



Cette réaction d'électrolyse nécessite également un apport minimal d'énergie sous forme électrique et thermique qui correspond à la variation de l'énergie de Gibbs $\Delta_r G$ pour la part électrique et au terme $T\Delta_r S$, où $\Delta_r S$ est la variation d'entropie, pour la part thermique. L'apport total nécessaire correspond à la variation de l'enthalpie au cours de la réaction $\Delta_r H$:

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S \quad (2.4)$$

Ces grandeurs thermodynamiques permettent de calculer les tensions caractéristiques de l'électrolyse dont la tension à l'équilibre réversible ou la tension de Nernst ; qui correspond à la tension minimale pour dissocier la molécule d'eau et produire de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans le cas de l'électrolyse basse température, cette tension est donnée par l'équation (2.6) (Marangio, 2009) :

$$U_{Nernst} = \frac{\Delta_r G^0}{2F} + \frac{RT_{cell}}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{0,5}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (2.5)$$

$$U_{Nernst} = 1,229 - 8,46 \times 10^{-4}(T_{cell} - 298) + \frac{RT_{cell}}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0,5}}{P_{ca} P_{an}^{0,5}} \right) \quad (2.6)$$

Avec F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfait, a_i et p_i l'activité et la pression partielle de l'espèce i respectivement, $\Delta_r G^0$ l'énergie libre de Gibbs à l'état standard, P_{ca} et P_{an} la pression de la cathode de l'anode respectivement et T_{cell} la température de la cellule. Ici on suppose que l'activité de l'eau liquide est égale à l'unité.

On définit également la tension thermoneutre U_{tn} qui correspond à la tension à appliquer aux électrodes de la cellule d'électrolyse pour que le régime de fonctionnement de la cellule soit adiabatique et isotherme. Elle est définie par le rapport :

$$U_{tn} = \frac{\Delta_r H}{2F} \quad (2.7)$$

Aspect cinétique Le passage de courant dans la cellule d'électrolyse, entraîne des irréversibilités qui se traduisent par l'apparition de ce qu'on appelle les surtensions de fonctionnement. On distingue plusieurs types de surtensions au sein d'une cellule :

- Les surtensions d'activation η_{act} dues aux réactions de transfert de charges se déroulant dans les zones de triple contact des électrodes, elles apparaissent donc dès le départ sur la courbe de polarisation¹ (voir figure 2.2) ;
- Les surtensions ohmiques η_{ohm} dues à la perte de tension ohmique dans les milieux conducteurs de la cellule, principalement la membrane, et dans les résistances de contact des points de collectage du courant. Elles sont proportionnelles à la production et correspondent à la partie linéaire de la courbe de polarisation ;
- Les surtensions de diffusion ou de concentration η_{diff} observées pour les fortes densités de courant², pour lesquelles les réactifs sont quasiment épuisés et leur accès à la zone réactive est gêné par les gaz produits. Les surtensions de concentration, liées au transfert de masse, sont visibles à la fin de courbe de polarisation où la production stagne malgré l'élévation de la tension.

La tension totale ou réelle de la cellule est la somme de la tension de Nernst et des trois types de surtensions recensés.

$$U_{cell} = U_{Nernst} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{diff} \quad (2.8)$$

Aspect énergétique Le rendement ou l'efficacité de l'électrolyse est utilisée pour qualifier la performance de la cellule d'électrolyse. Cette efficacité quantifie le besoin énergétique total de la réaction représenté par la tension thermoneutre par rapport à l'énergie fournie au réacteur sous forme électrique par l'application de la tension opératoire.

$$\eta_{\Delta H} = \frac{U_{tn}}{U_{cell}} = \frac{\dot{N}_{H_2,prod} \Delta_r H}{\dot{W}_{el}} \quad (2.9)$$

¹ Courbe tension de la cellule en fonction de la densité de courant

² Correspond au courant par unité de surface active de la membrane

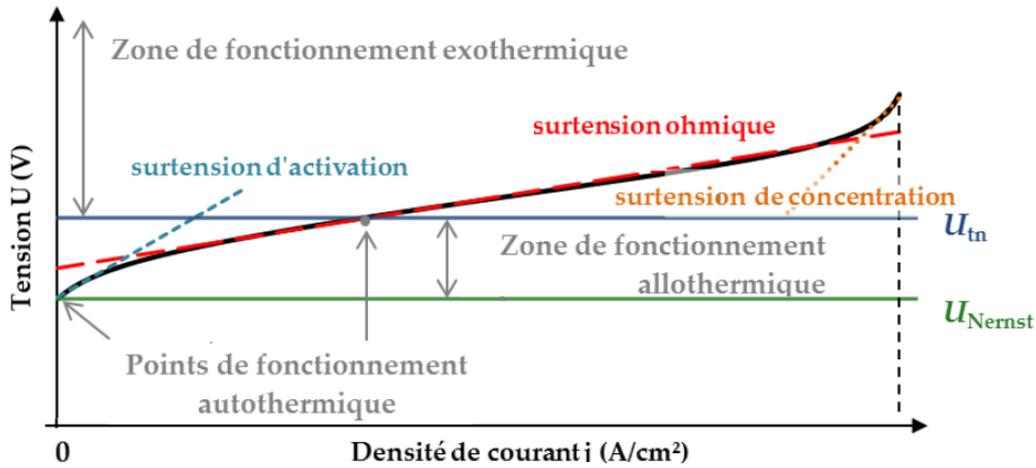


Figure 2.2 – Courbe de polarisation et les types de surtensions et zones de fonctionnement (De Saint Jean, 2014)

Si la tension appliquée est égale à la tension thermoneutre, le stack est en régime *autothermique* et l'efficacité d'électrolyse vaut 100%. L'énergie nécessaire à la réaction est totalement apportée sous forme électrique et l'endothermicité de la réaction est compensée par l'échauffement dû aux irréversibilités accompagnant la réaction. Pour une tension opératoire supérieure à U_{tn} , le régime de fonctionnement est *exothermique*. Le dégagement de chaleur dû aux irréversibilités est supérieur au besoin thermique de la réaction et globalement, le réacteur électrochimique s'échauffe, l'efficacité de l'électrolyse se dégrade. Dans le cas où la tension opératoire est inférieure à U_{tn} , alors le besoin thermique de la réaction d'électrolyse n'est que partiellement comblé par l'échauffement thermique lié aux irréversibilités et donc le stack se refroidit si un apport de chaleur extérieur n'est pas assuré. Le fonctionnement est alors qualifié d'*allothermique* et l'efficacité d'électrolyse est supérieure à 100%.

2.2.2 Flux de matière dans un stack PEM

Dans un stack électrolyseur à membrane acide, des phénomènes de perméabilité des espèces produites et consommées peuvent avoir lieu selon les conditions opératoires choisies. On distingue trois types de flux principaux d'eau liquide traversant la membrane :

- Le flux de rétrodiffusion, dû au gradient de concentration à travers la membrane ;
- Le flux d'électro-osmose, dû à l'entraînement des molécules d'eau par les protons H^+ ;
- Le flux de gradient de pression, dû à la différence de pression entre les deux électrodes.

Le transport des gaz à travers la membrane est essentiellement dû aux gradients de concentration (pressions partielles des espèces) et de pression qui existent entre les deux électrodes. Cependant, à ce phénomène peut s'ajouter une quantité de gaz (O_2 et H_2) dissous dans l'eau qui traverse la membrane par électro-osmose.

Quatre scénarios sont envisageables pour le flux d'hydrogène qui traverse la membrane, (1) il peut tout simplement diluer les gaz produits, (2) il peut entrer en réaction chimique (combustion sous présence du catalyseur) avec l'oxygène abondant, (3) il peut entrer en réaction électrochimique avec l'oxygène, c'est-à-dire que les deux demi-réactions inverses (2.1) et (2.2) se produisent simultanément dans l'anode, (4) comme il peut simplement se limiter à la demi-réaction inverse (2.1) en produisant des protons qui vont être

systématiquement renvoyés vers la cathode. Dans le cas de la pile à combustible, Vilekar et al. remarquent que le scénario (3) se produit d'un côté comme de l'autre de la pile (Vilekar et al., 2010). En d'autres termes, on n'observe qu'une quantité négligeable d'impuretés dans les gaz produits. Ceci se traduit également par une diminution observée de 200 mV de la valeur de la tension à l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, ceci n'est pas le cas pour un électrolyseur PEM. Ou du moins pour l'hydrogène dans la chambre anodique. En effet, dans la pratique, le scénario (3) se produit uniquement du côté cathode du stack où une portion de l'oxygène entre en réaction électrochimique avec l'hydrogène.

En conclusion, dans le cas de l'électrolyse PEM, l'hydrogène dilue simplement l'oxygène produit à l'anode (scénario 1). Tandis qu'une portion de l'oxygène réagit électrochimiquement avec l'hydrogène à la cathode et le reste dilue le gaz produit. Le scénario (2) de la combustion catalytique reste envisageable uniquement si on dépasse la limite du H_2 dans O_2 située entre 3,9%-95,8%. Ce qui a pour conséquence directe de limiter la pression appliquée à la cathode.

2.2.3 Vue d'ensemble d'un système électrolyseur PEM

La figure 2.4 ci-dessous montre une décomposition de l'électrolyseur PEM en six sous-systèmes principaux :

- i. Le stack PEM ou l'empilement cellulaire PEM est le réacteur chimique dans lequel l'eau est décomposée à l'aide d'une source de courant continu en hydrogène et en oxygène. Il est composé de plusieurs cellules (nombre selon la production visée) arrangées en série. Chaque cellule d'électrolyse est constituée d'une plaque séparatrice qui sert à la circulation de l'eau d'alimentation et à la collecte des gaz. Elle peut être en carbone mais un renfort métallique est nécessaire côté anodique (Millet, 2007). Cette plaque est suivie d'un distributeur de courant poreux, d'une couche catalytique et finalement de la membrane polymère acide.

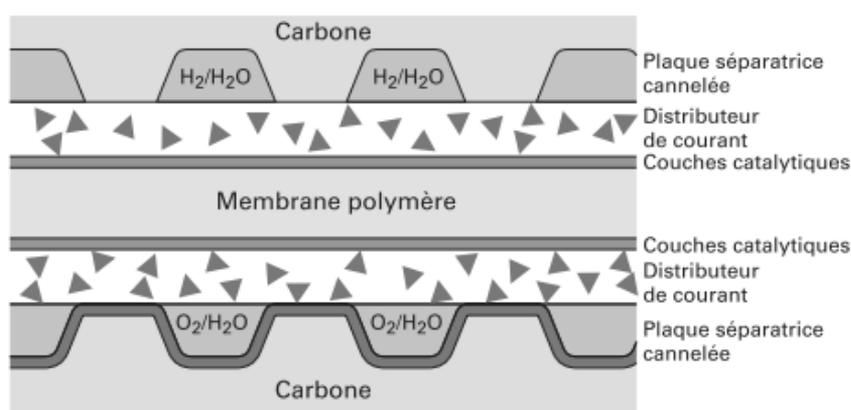


Figure 2.3 – Schéma de principe d'une cellule d'électrolyse de l'eau (Millet, 2007)

- ii. Le module PEM qui comprend tous les composants périphériques qui assurent les conditions de fonctionnement désirées du stack (i.e. température et pression), fournissent à ce dernier des réactifs et permettent de récupérer les produits.
- iii. L'ensemble convertisseur et redresseur qui convertissent le courant alternatif entrant en un courant continu régulé.

- iv. Le sous-système de purification et de stockage de l'eau pure qui alimente le module électrolyseur.
- v. La boucle de refroidissement (i.e. la boucle froide) qui assure l'échange thermique entre le module PEM et l'environnement ambiant.
- vi. Le sous-système de purification de l'hydrogène produit qui permet d'atteindre un niveau de pureté de 99,9994%.

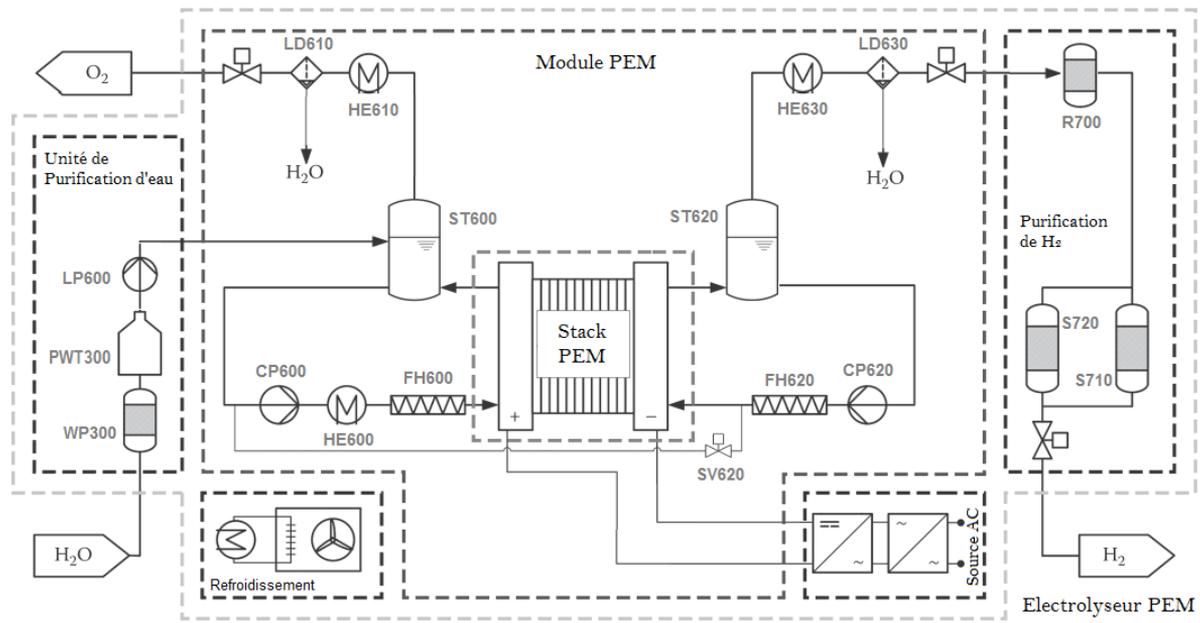


Figure 2.4 – Configuration générale du système électrolyseur PEM de référence (Smolinka, Tabu and Lickert, 2017)

2.2.4 Principe de fonctionnement

A l'entrée du système, l'eau est alimentée à la pression et température du réseau pour être déminéralisée et purifiée dans un système de purification (WP300) constitué d'un module d'osmose inverse et d'un module de dé-ionisation. L'eau pure est ensuite stockée dans le réservoir (PWT300). Au démarrage du module, la pompe de relevage (LP600) alimente deux réservoirs séparateurs en eau pure : (ST600) du côté de l'oxygène et (ST620) du côté de l'hydrogène.

Le module électrolyseur fonctionne alors en deux boucles fermées qui ne sont reliées que par les échanges de matière et d'énergie s'effectuant au niveau du stack.

La première boucle dite boucle oxygène (côté anode) est composée du réservoir séparateur O₂, d'une pompe de circulation (CP600), d'un échangeur de chaleur (HE600) et d'un échangeur d'ions (FH600) :

- Le réservoir séparateur qui est positionné au-dessus du stack, sépare l'écoulement diphasique oxygène/eau provenant de la sortie anode du stack.
- La pompe de circulation a pour rôle de compenser les pertes de charge de la boucle O₂ et d'assurer une pression d'entrée au stack égale à la pression opératoire ;

- L'échangeur de chaleur assure le refroidissement du flux entrant de telle sorte que la température de consigne de sortie du stack soit respectée ; la différence de température entre l'entrée et la sortie du stack étant due aux irréversibilités du système (i.e. les surtensions) ;
- L'échangeur d'ions est nécessaire pour piéger les cations des métaux lourds tels que le fer, le chrome ou le nickel, qui peuvent provenir du stack lui-même (corrosion des composants métalliques) ou des autres sous-ensembles auxiliaires.

La seconde boucle du côté cathode du stack, ou la boucle hydrogène, ne contient (en plus du réservoir séparateur ST620) qu'une pompe de circulation (CP620) et un échangeur d'ions (FH620) identiques à ceux de la boucle oxygène. Au fur et à mesure du fonctionnement de l'électrolyseur, une partie de l'eau circulant dans la boucle oxygène traverse la membrane et se retrouve du côté hydrogène. Quand cette quantité d'eau devient significative (i.e. baisse du niveau de ST600 et hausse du niveau de ST620), elle est reconduite vers le côté oxygène via une vanne de contrôle (SV620) pour rejoindre l'eau de l'alimentation.

Les gaz récupérés à la sortie des deux réservoirs séparateurs ST600 et ST620 subissent un pré-séchage en traversant les deux refroidisseurs (HE610) et (HE630) respectivement. Le refroidissement entre 5 et 7°C permet de condenser l'eau résiduelle qui sera piégée par la suite dans les deux pièges à condensats (LD610) et (LD630) avant d'être évacuée complètement du circuit.

Afin d'atteindre les niveaux de pureté et la qualité d'hydrogène souhaitée, on utilise une unité de purification à deux étages, composée d'un réacteur catalytique (R700) et de deux colonnes d'adsorption (S710) et (S720). Dans le premier étage, l'oxygène restant (contenu dans le mélange) est associé par réaction catalytique à l'hydrogène pour former de l'eau au sein du réacteur. Ensuite, l'hydrogène humide traverse une colonne d'adsorption sur lit de zéolite jusqu'à atteindre la pureté souhaitée. L'adsorbant utilisé est la zéolite 13X (un minéral microporeux) reconnu pour sa grande capacité à adsorber l'eau (notamment en basse pression) en comparaison avec d'autres adsorbants classiques : zéolite 3A, DAY...

La deuxième colonne montée en parallèle fonctionne en mode régénération et utilise donc une partie de l'hydrogène pur produit pour permettre la désorption.

2.2.5 Modèle statique du système électrolyseur de référence

Une approche semi-empirique est adoptée pour modéliser en régime stationnaire le comportement du système d'électrolyse PEM. Nous commencerons par l'écriture des bilans de matière et d'énergie propres au stack PEM pour détailler après les paramètres de simulation relatifs au fonctionnement du stack et des systèmes auxiliaires. Les expressions utilisées pour décrire les différents aspects du modèle sont fournis en annexe A.

La Figure 2.5 montre la distribution des flux d'eau et de gaz dans le stack PEM. La détermination de ces flux avec précision revêt d'une importance capitale pour assurer une bonne stratégie de contrôle et la sûreté pendant le fonctionnement de la machine. En effet, c'est la présence de ces flux qui est à l'origine de la détection des impuretés au niveau des gaz produits. D'une part, la loi de Faraday permet de déterminer les débits molaires consommés $\dot{N}_{H_2O,cons}$ et produits par le stack $\dot{N}_{H_2,prod}$ et $\dot{N}_{O_2,prod}$ pour une densité de courant donnée. D'autre part,

dans un stack électrolyseur à membrane acide, des phénomènes de perméabilité des espèces produites et consommées peuvent avoir lieu selon les conditions opératoires choisies. Le flux d'eau liquide $\dot{N}_{H_2O,m}$ traverse la membrane du côté anodique vers le côté cathodique sous l'influence de trois phénomènes de rétrodiffusion, d'électro-osmose et de gradient de pression.

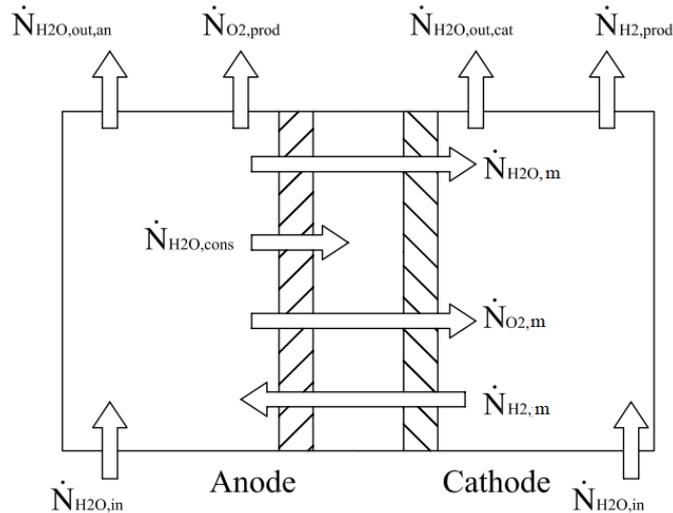


Figure 2.5– Flux entrants, sortants et traversant la membrane du stack PEM

Quant au transport des gaz $\dot{N}_{H_2,m}$ et $\dot{N}_{O_2,m}$ à travers la membrane, ce phénomène est essentiellement dû aux gradients de concentration (pressions partielles des espèces) et de pression qui existent entre les deux électrodes. Compte tenu de la complexité des phénomènes de transfert mis en jeu et de leur dépendance à la fois des conditions opératoires et des caractéristiques propres à la membrane polymère utilisée, les valeurs des flux traversant la membrane, de part et d'autre, sont estimées de manière empirique pour le cas de référence (i.e. Banc d'essai expérimental) et suivant des lois de diffusion théoriques pour le système extrapolé (voir Tableau 2.1 et annexe A).

Les expressions des débits présentées en annexe (A) permettent d'écrire les bilans de matière partiels des trois espèces côté anode et cathode. L'objet étant de retrouver les compositions des flux à la sortie de chaque électrode :

	H_2O	$\dot{N}_{H_2O,out,an} = \dot{N}_{H_2O,in,an} - \dot{N}_{H_2O,m} - \dot{N}_{H_2O,cons}$	(2.10)
Anode	H_2	$\dot{N}_{H_2,out,an} = \dot{N}_{H_2,in,an} + \dot{N}_{H_2,m}$	(2.11)
	O_2	$\dot{N}_{O_2,out,an} = \dot{N}_{O_2,in,an} + \dot{N}_{O_2,prod} - \dot{N}_{O_2,m}$	(2.12)
Cathode	H_2O	$\dot{N}_{H_2O,out,ca} = \dot{N}_{H_2O,in,ca} + \dot{N}_{H_2O,m}$	(2.13)
	H_2	$\dot{N}_{H_2,out,ca} = \dot{N}_{H_2,in,ca} + \dot{N}_{H_2,prod} - \dot{N}_{H_2,m}$	(2.14)
	O_2	$\dot{N}_{O_2,out,ca} = \dot{N}_{O_2,in,ca} + \dot{N}_{O_2,m}$	(2.15)

L'aspect électrochimique du stack PEM est également modélisé afin de prédire la tension dans chaque cellule en fonction de la densité de courant appliquée. Cette tension est la somme de la tension de Nernst et des surtensions qui apparaissent lors du passage du courant dans la

cellule d'électrolyse. Nous en distinguons les surtensions d'activation η_{act} dues aux réactions de transfert de charges et les surtensions ohmiques η_{ohm} dues à la perte de tension ohmique dans les milieux conducteurs de la cellule. Ici, les surtensions de diffusion η_{diff} observées pour les fortes densités de courant seront négligées sous réserve que le système soit opéré en dessous de cette limite. La Figure 2.6 donne le résultat de la régression numérique effectuée pour ajuster les paramètres du modèle électrochimique aux données expérimentales de la courbe de polarisation. Cette démarche, présentée en annexe (B), permet de prédire la tension du stack à différentes conditions opératoires. L'intervalle de précision du modèle de régression est estimé entre ± 15 mV.

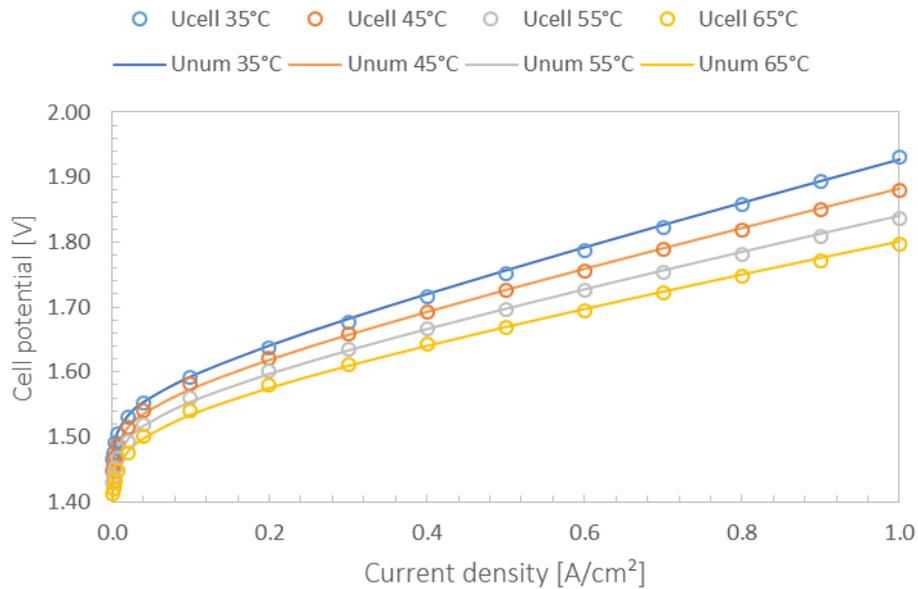


Figure 2.6– Courbe de polarisation réelle (Ucell) et numérique (Unum) du stack étudié à différentes températures opératoires

Le dernier aspect à prendre en considération pour aboutir à un modèle complet est l'aspect thermique. En fonctionnement réel, la température d'entrée du stack T_{in} est ajustée pour permettre de maintenir la température du stack fixe à sa valeur consigne T_{out} . L'écriture de ce bilan thermique prend en considération la contribution thermique de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ ainsi que de la consommation électrique du stack \dot{W}_{el} et des flux de matières sortants.

$$T_{in} = T_{out} - \frac{\dot{W}_{el} - \dot{N}_{H_2,prod} \Delta_r H}{\sum C p_i \dot{N}_{i,out,an}} \quad (2.16)$$

Les paramètres du système électrolyseur pour le cas de référence choisi sont récapitulés dans le Tableau 2.1. Ce cas correspond à un électrolyseur PEM produisant $20 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'hydrogène pur à 99,9994%.

Le stack PEM et ses auxiliaires sont modélisés sous Aspen Plus™ V8.8 en utilisant le modèle thermodynamique ELECNRTL et en prenant en compte le calcul des solubilités des gaz dans l'eau via une loi de Henry adaptée (cf. Figure 2.7). Le modèle donne essentiellement deux types de résultats intéressants (i) la consommation du stack PEM et des sous-systèmes ce qui permet de déterminer le rendement global de la machine ainsi que (ii) les compositions des gaz à la sortie de l'électrolyseur.

Tableau 2.1– Cas de référence pour l'électrolyseur 70 kW

Nombre de cellule	73	cellules
Densité de courant	1,1	A.cm ⁻²
Tension de la cellule	1,78	V
Surface active de la membrane	600	cm ²
Température sortie du stack	60	°C
Pression anodique	14	bar
Pression cathodique	15	bar
Pertes de charge	0,5	bar
Rendement du redresseur	90	%
Rendement des pompes	40	%
Débit de circulation $\dot{N}_{H_2O,in,an}$	64	l/min
Débit de circulation $\dot{N}_{H_2O,in,ca}$	33	l/min
Flux d'eau traversant la membrane	22,9	mol/h
Flux d'H ₂ traversant la membrane	0,06	mol/h
Flux d'O ₂ traversant la membrane	0,03	mol/h

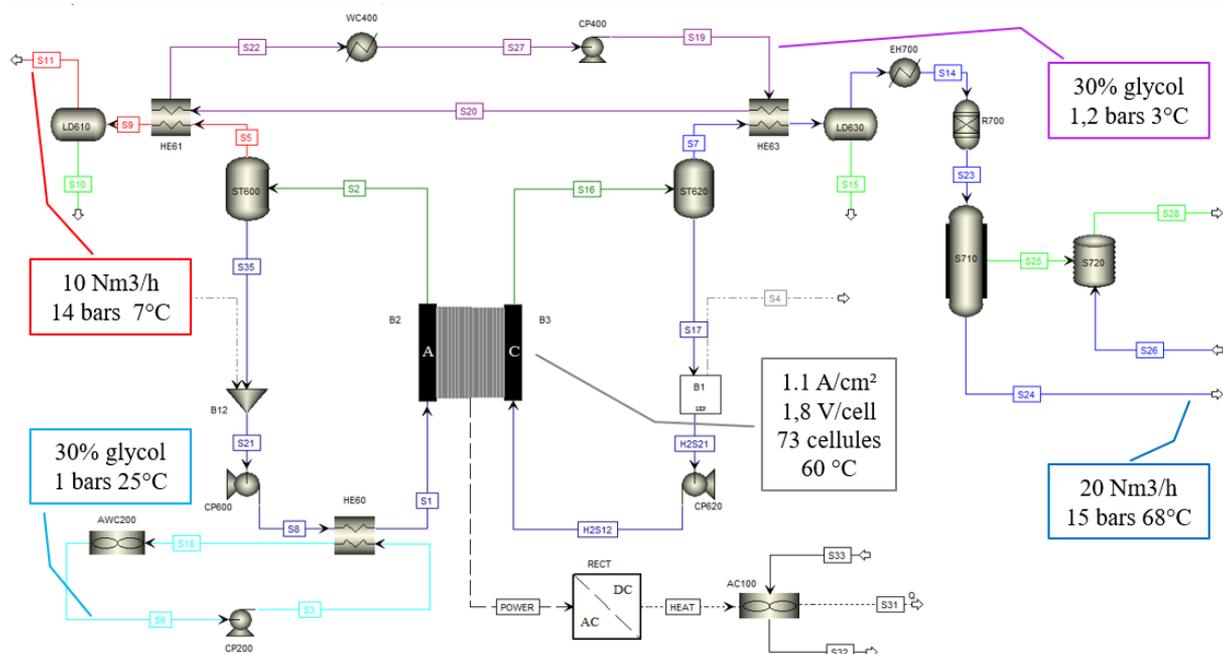


Figure 2.7– Modèle statique de référence d'un électrolyseur PEM

Le calcul du rendement énergétique passe par la détermination de la consommation électrique de chaque sous-composant de l'électrolyseur. La Figure 2.8 montre la répartition de cette consommation totale calculée à 109 kWe au sein de l'électrolyseur. Plus de 88% de cette consommation est attribuée au stack PEM ce qui revient à une efficacité globale de 65,0% et une consommation spécifique de 5,4 kWh/Nm³ d'hydrogène produit. L'efficacité du système électrolyseur est définie par le rapport de la puissance calorifique contenue dans l'hydrogène produit (i.e. produit du débit d'hydrogène et de sa puissance calorifique supérieure HHV) et la consommation totale du système qui est composée de la puissance consommée par le stack (rapport entre la consommation réelle de la réaction électrochimique et le rendement de la conversion AC/DC) et la puissance des composants auxiliaires. Cette expression est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_{PEM} = \frac{\dot{N}_{H_2,prod} HHV}{\dot{W}_{el,Stack}/\eta_{Rec} + \dot{W}_{el,BOP}} \quad (2.17)$$

Concernant la pureté des gaz produits ; grâce aux deux procédés de purification par catalyse hétérogène et adsorption sur lit de zéolite ; l'hydrogène atteint une pureté maximale de 99,9994% comme le montre la Figure 2.9(a). L'oxygène est produit avec une pureté maximale de 98,9664% après son traitement par piège à condensat (Figure 2.9 (b)).

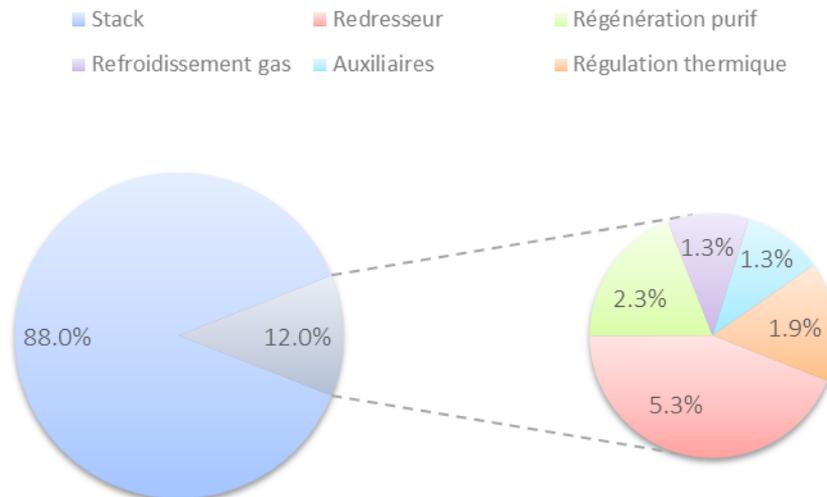


Figure 2.8– Répartition de la consommation énergétique au sein des sous-systèmes de l'électrolyseur 70 kW

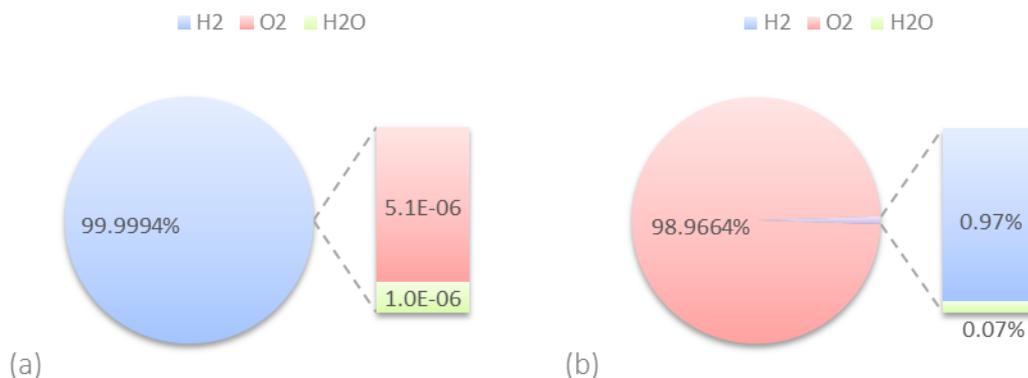


Figure 2.9– Compositions volumiques des gaz produits (a) Hydrogène (b) Oxygène

2.2.6 Architecture et modèle statique de l'ilot électrolyseur de 10 MW

A l'échelle de l'unité EMO (l'échelle de plusieurs centaines de MW), plusieurs considérations dans l'architecture des machines existantes doivent être mises en cause. Le dimensionnement préliminaire de l'unité EMO suppose une production équivalente à 200 MW_t en hydrogène à la sortie de l'électrolyseur PEM. Actuellement, une telle puissance n'est pas encore envisageable à l'échelle industrielle pour plusieurs raisons d'ordre technico-économique. Néanmoins, à l'horizon visé par cette étude (2030-2050), plusieurs projections s'accordent à dire que la technologie pourrait atteindre ces ordres de grandeurs en particulier pour les applications Power-to-Gas.

2.2.6.1 Quelle architecture pour le Power-to-Gas ?

Le rapport de février 2014 de la FCH-JU (Fuel Cells and Hydrogen- Joint Undertaking) (HFC_JU, 2011) fixe pour objectif d'atteindre une puissance nominale de 10 MW_t pour les applications au secteur du transport ; une puissance qui selon les prévisions, permettra à cette technologie d'être compétitive sur le marché.

Dès lors, plusieurs acteurs industriels proposent leur vision de l'architecture des électrolyseurs multi-mégawatt (cf. Figure 2.10). AREVA H2Gen, le fabricant français, propose une installation de 60 MW qui peut être adaptée pour les industries pétrochimique ou utilisée pour le Power-to-Gas (AREVA H2Gen, 2017). Le concept suit une architecture composée de plusieurs modules de 2 MW arrangés en parallèle. Du côté de Siemens, le nouveau système modulaire SILYZER 300 sera capable de produire jusqu'à 2000 kg/h d'hydrogène avec une efficacité de 75% et un temps de démarrage en dessous de la minute. ITM Power, le fabricant anglais, a également dévoilé son système électrolyseur de 10 MW_t complètement containérisé et composé également d'une série de module de 2 MW contrôlé individuellement. Ce système peut être dupliqué pour construire une usine de plus de 100 MW déployé sur un site de 40 x 87m.

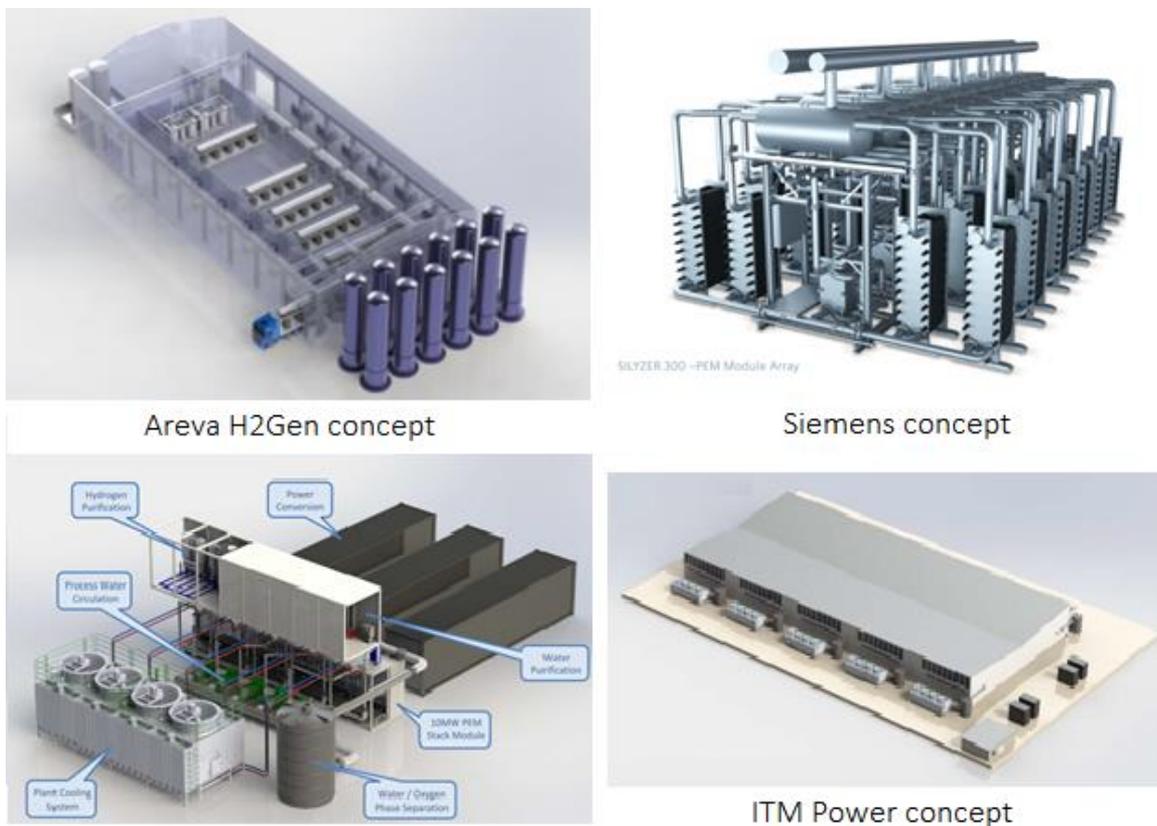


Figure 2.10– Concepts du système électrolyseur multi-mégawatt proposés par AREVA H2Gen, Siemens et ITM Power

Le point commun de ces concepts proposés reste la modularité. En effet, pour répondre à des contraintes de flexibilité, de déploiement et de coût d'investissement, concevoir un système modulaire semble être une stratégie de scale-up adéquate. C'est dans cette optique que nous avons fait le choix de retenir une configuration regroupant 20 ilots électrolyseurs de 10 MW_t permettant d'atteindre la puissance totale prévue pour l'unité EMO.

2.2.6.2 Choix du point de fonctionnement

Le point de fonctionnement nominal de l'électrolyseur PEM en régime stationnaire doit être choisi afin de maximiser la puissance produite tout en minimisant les surtensions qui participent à la dégradation de la membrane polymère et réduisent l'efficacité globale du procédé. D'une manière générale, la technologie actuelle permet d'opérer à une densité de courant maximale au voisinage de 3 A/cm². Cette limite est essentiellement imposée par des contraintes liées aux caractéristiques des matériaux utilisés dans les membranes et les catalyseurs.

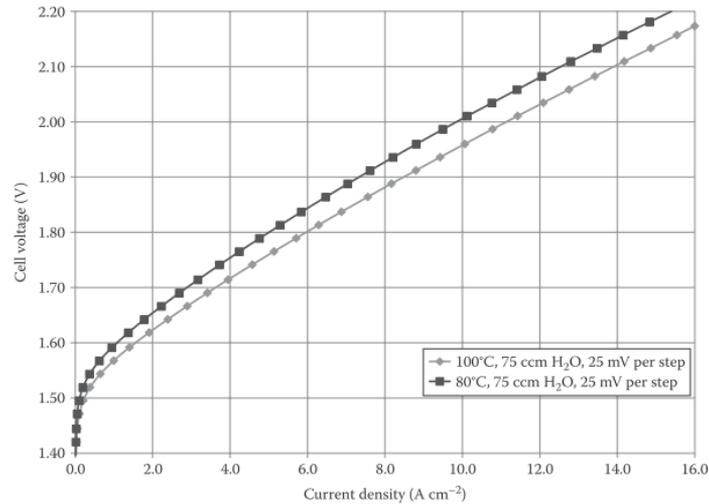


Figure 2.11– Courbe de polarisation à haute densité de courant (Bessarabov *et al.*, 2016)

Cependant, Les travaux de recherche menés sur de nouvelles générations de catalyseurs et de membranes permettent d'atteindre des performances plus élevées à l'échelle laboratoire (cf. Figure 2.11).

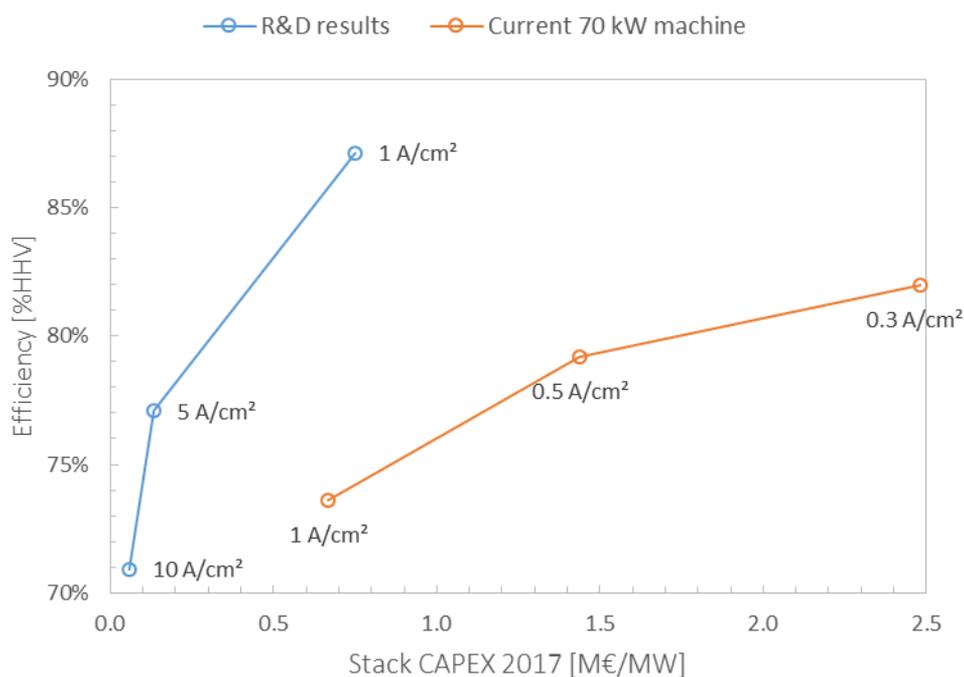


Figure 2.12– Analyse de sensibilité autour du point de fonctionnement du stack PEM

Le fabricant américain 3M Company estime que le nouveau catalyseur NSTF développé pour des fonctionnements à haute densité de courant permettra de réduire les coûts d'investissement de la technologie. De plus, ce catalyseur ne montre pas une apparition des surtensions de diffusion habituellement présentes lors d'une opération à très haute puissance (Bessarabov *et al.*, 2016). En se basant sur ces résultats, le choix d'un point de fonctionnement à 10 A/cm² a été fait pour chaque îlot électrolyseur PEM. La Figure 2.12 montre que cette valeur permet d'atteindre des performances énergétiques similaires à une machine existante (i.e. une efficacité de 71% contre 74%) en réduisant le coût d'investissement du stack par un facteur de dix (0.06 M€/MW contre 0.67 M€/MW). Ces estimations partent de l'hypothèse d'un coût d'investissement par unité de surface de membrane polymère égal pour les deux cas de figure¹. Ces résultats montrent également que pour le même coût d'investissement du stack, la nouvelle génération de la technologie PEM permettra de gagner jusqu'à 15 points de rendement dans les années à venir (cf. Figure 2.12).

2.2.6.3 Îlot électrolyseur de 10 MW

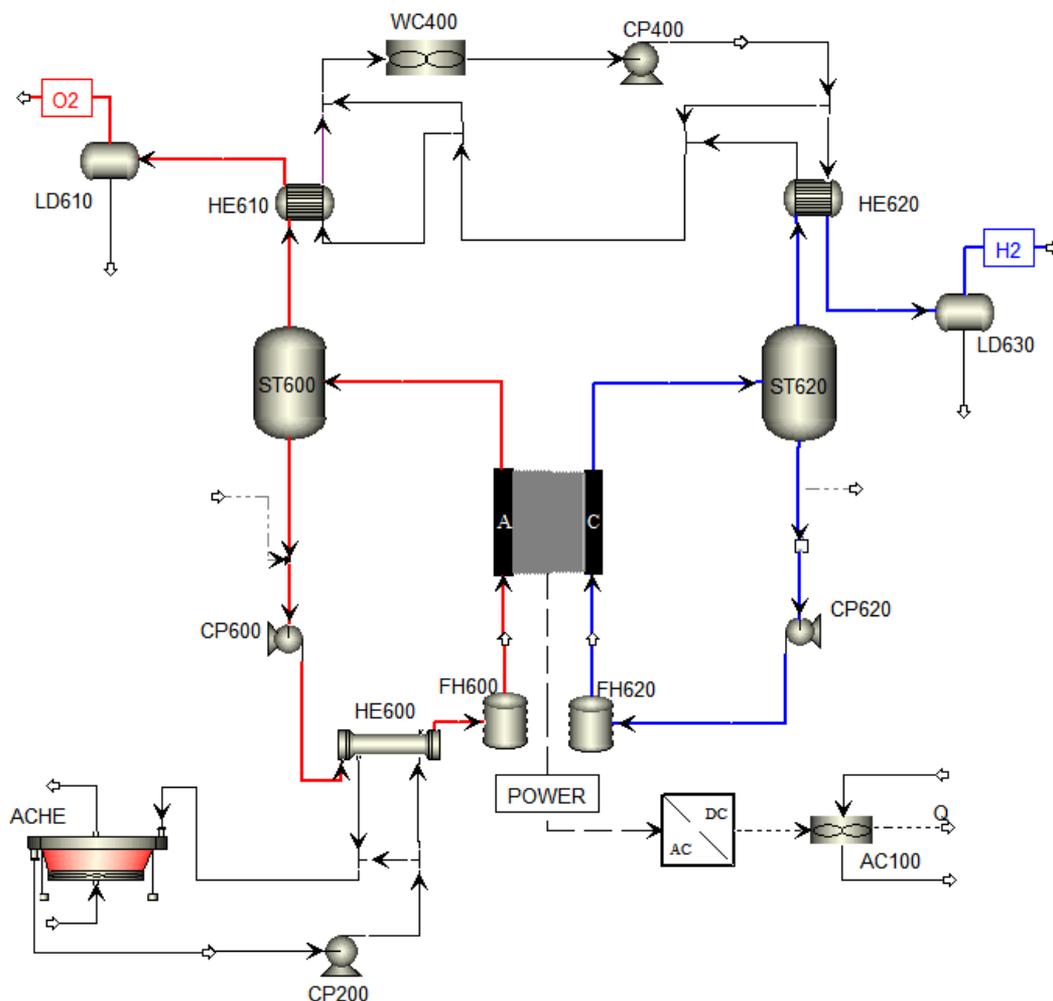


Figure 2.13– Modèle statique d'un îlot électrolyseur PEM de 10 MW_t

L'architecture modulaire de l'électrolyseur multi-mégawatt ne diffère par des machines actuellement disponibles. Néanmoins, pour répondre aux besoins de l'unité EMO, la mise à l'échelle des composants du système est à prévoir notamment en ce qui concerne le refroidissement et la purification des gaz produits.

¹ Données ArevaH2Gen 2017: coût fixé à 1,2€/cm²

La Figure 2.16 montre le flowsheet du modèle statique de l'îlot électrolyseur capable de produire de l'hydrogène et de l'oxygène aux conditions de stockage souterrain (i.e. 20 bars et 35°C). Les paramètres propres au cas de référence sont récapitulés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2– Paramètres du cas de référence de l'îlot électrolyseur 10 MW_t

Nombre de cellule	676	cellules
Densité de courant nominale	10,0	A.cm ⁻²
Tension de la cellule	2,02	V
Surface active de la membrane	1000	cm ²
Température sortie du stack	85	°C
Pression anodique	19	bar
Pression cathodique	20	bar
Rendement du redresseur	97	%
Rendement des pompes	40	%
Débit de circulation $\dot{N}_{H_2O,in,an}$	600	m ³ /h
Débit de circulation $\dot{N}_{H_2O,in,ca}$	440	m ³ /h

Les courbes de polarisation à différentes températures ont été reproduites à partir des données correspondant aux membranes de nouvelle génération (voir Figure 2.11). Le modèle de régression permet de prédire le point fonctionnement du système à différentes conditions opératoires avec une erreur maximale de ±38 mV (voir annexe B). Ainsi, la Figure 2.14 présente les courbes de polarisation d'une cellule du stack électrolyseur pour des températures entre 65°C et 100°C. L'élévation de la température de fonctionnement permet de réduire les surtensions qui apparaissent dans la cellule, notamment les surtensions ohmiques. De ce fait, nous choisissons d'opérer l'îlot électrolyseur à une température de 85°C.

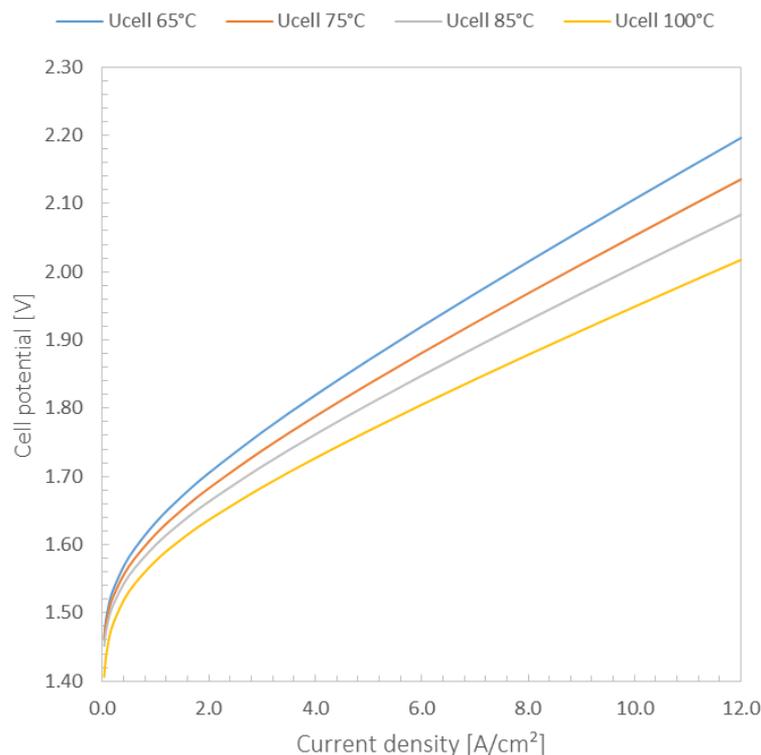


Figure 2.14– Courbes de polarisation utilisées pour l'îlot électrolyseur

La présence des surtensions au cours du fonctionnement du système impose le refroidissement de ce dernier. En fonction de la puissance opératoire, la quantité de chaleur dégagée par le stack varie ainsi que la différence de température entre son entrée et sa sortie comme exprimé par l'équation (2.16). La Figure 2.15 montre la variation de la quantité de chaleur dégagée du stack en fonction de la densité de courant pour une température d'entrée fixée à 75°C. En régime nominal, le stack dégage environ 3,7 MW_t ce qui correspond à une température opératoire de 84,6°C pour la température d'entrée choisie.

En fonction des besoins en refroidissement du système, les échangeurs de chaleur ont été dimensionnés convenablement afin de déterminer leurs caractéristiques de transfert thermique (Tableau 2.3). Pour le refroidissement du stack, un échangeur de type tubes et calandre (HE600 sur la Figure 2.13) a été choisi étant donné l'importance des flux de matière en jeu. Le refroidissement des gaz produits se fait à travers des échangeurs à plaque (HE610 et HE620). L'aéroréfrigérant (ACHE), installé pour produire l'eau de refroidissement à 25°C, est équipé de 4 ventilateurs consommant environ 140 kWh d'électricité.

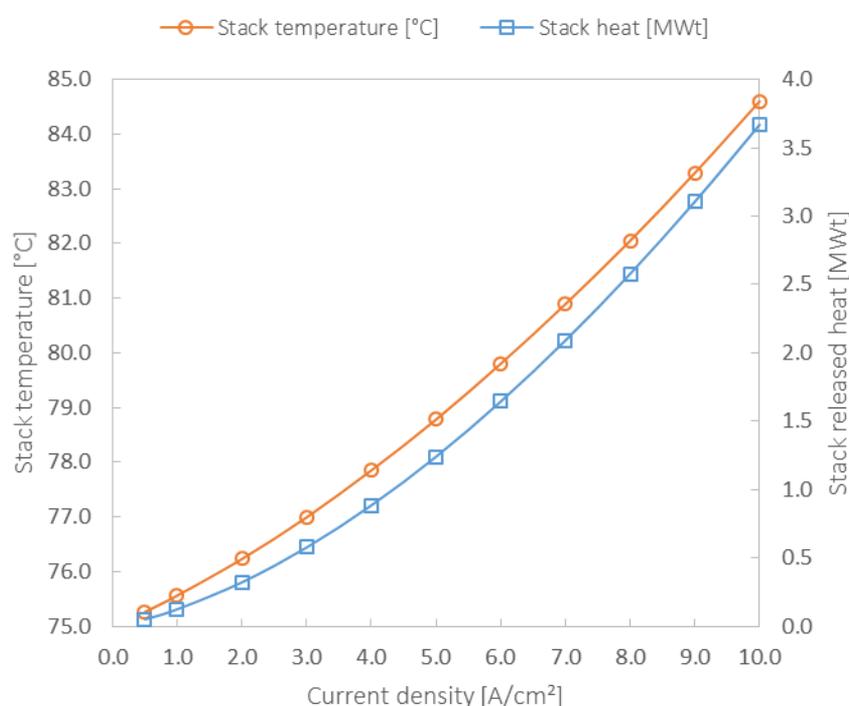


Figure 2.15– Température et puissance thermique dégagée par le stack électrolyseur en fonction de la densité de courant (température d'entrée fixée à 75°C)

Echangeur de chaleur	ACHE	HE600	HE610	HE620
Puissance thermique [MW]	6,75	6,18	0,46	0,88
Surface d'échange [m ²]	12080	63,26	2,19	3,28
Coefficient d'échange [kW/m ² .K]	0,039	4,326	0,85	0,85

Tableau 2.3– Dimensionnement thermique des échangeurs de chaleur

A l'issue de à cet ilot, plus de 2800 Nm³.h⁻¹ d'hydrogène sont produits avec une pureté de 99,5% après une phase de condensation à 35°C. L'oxygène est produit à la moitié du débit d'hydrogène et atteint une pureté de 98,9% après refroidissement et condensation. Contrairement aux machines commercialisées, les gaz produits par l'ilot électrolyseur ne nécessitent pas de passer par des étapes de purification supplémentaires tant qu'une étape

intermédiaire de stockage tampon n'est pas requise. En effet, les compositions de ces gaz restent convenables pour qu'ils soient directement consommés dans les procédés respectifs de l'unité EMO. Ceci a pour conséquence de réduire la consommation de l'îlot et de contribuer à accroître son efficacité globale atteint dans le cas de référence 69,3% (+4,3 points par rapport à la machine de 70 kW).

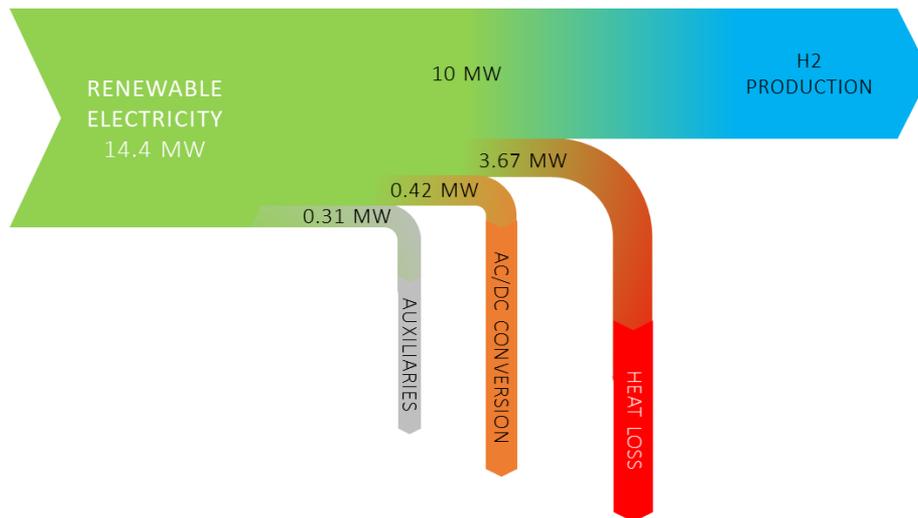


Figure 2.16– Diagramme de Sankey d'un îlot électrolyseur PEM de 10 MW_t

La Figure 2.16 montre le diagramme de la répartition des flux énergétique au sein de l'îlot qui consomme 14,4 MW_e d'électricité de source renouvelable pour produire 10 MW_t d'hydrogène. La majorité de cette puissance est consommée par le stack PEM (13,7 MW_e dont 27% dégagé sous forme de chaleur). Les pertes dues à la conversion du courant continu en courant discontinu au sein du redresseur sont fixées à 3% de la puissance consommée par le stack pour le cas de référence.

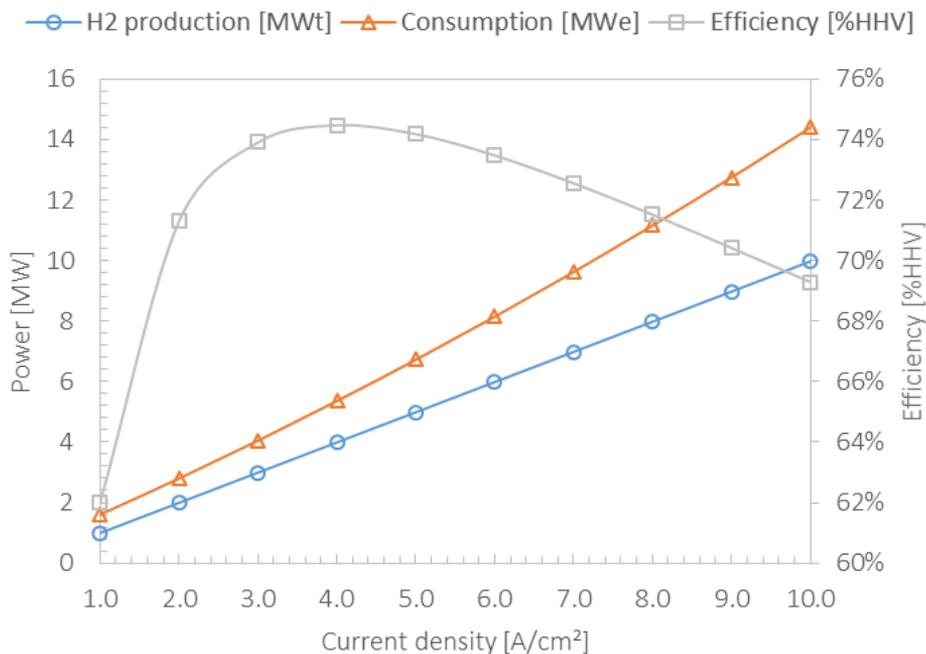


Figure 2.17– Courbes de performance de l'îlot électrolyseur en fonction de la densité de courant appliquée

En s'éloignant du cas de référence, le comportement du système varie en fonction de la quantité produite d'hydrogène. La Figure 2.17 présente l'évolution de la puissance produite, de la consommation du système et de l'efficacité globale (le rapport des deux) en fonction du point opératoire du stack. Entre 4 et 10 A/cm² (40 et 100% de la puissance nominale), l'écart entre la consommation et la production se resserre avec la diminution de la densité de courant ce qui augmente donc l'efficacité énergétique.

Ceci est expliqué d'une part, par la proportionnalité existante entre la densité de courant et les surtensions dans le stack qui accroît la quantité de chaleur dégagée par le réacteur électrochimique au détriment de la quantité d'hydrogène produit. D'autre part, la consommation électrique des composants auxiliaires est légèrement réduite quand le système dégage moins de chaleur. En deçà de 4 A/cm² (40% de la puissance nominale), l'efficacité du système continue à baisser d'une manière plus accentuée du fait que la part de consommation du redresseur devient plus importante quand la puissance de sortie s'éloigne de la puissance nominale (voir annexe C pour les détails du calcul du rendement du redresseur).

A l'échelle de l'unité EMO, 20 îlots électrolyseur de 10 MW_t chacun seront utilisés ce qui correspond à une puissance électrique totale d'environ 288 MW_e en provenance de sources renouvelables pour produire 56 500 Nm³.h⁻¹ d'hydrogène et 28 460 Nm³.h⁻¹ d'oxygène ; soit une consommation spécifique de 5,1 kWh/Nm³ (6% de consommation en moins par rapport à l'électrolyseur PEM 70 kW_t).

2.3 Procédé de méthanation du CO₂

2.3.1 Aspects thermodynamique, énergétique et cinétique de la réaction

Aspect thermodynamique La réaction d'hydrogénation du CO₂ ou la réaction de Sabatier, implique la réaction de l'hydrogène et du dioxyde de carbone en présence d'un catalyseur afin de produire du méthane et de l'eau. Toutefois, cette réaction de méthanation se produit en parallèle avec plusieurs autres réactions impliquant les oxydes de carbones, l'hydrogène et l'eau. Parmi les mécanismes réactionnels proposés pour la méthanation on trouve celui de Gao et al. (Gao et al., 2012) :



Les réactions de méthanation (2.18) et (2.19) sont fortement exothermiques, ce qui nécessite une attention particulière quant à la gestion thermique des réacteurs et au choix du catalyseur. La réaction endothermique (2.20), appelée la réaction inverse du gaz à l'eau RWGS¹, montre que l'hydrogénation du CO₂ peut également conduire à la production du monoxyde de carbone et de l'eau. Les deux dernières réactions (2.21) et (2.22) représentent le phénomène du dépôt de carbone au sein du réacteur qui peut conduire à la désactivation du catalyseur par

¹ Reversed Water Gas Shift

empoisonnement. Gao et al., arrivent à la conclusion qu'un tel dépôt est rarement observé dans le cas de la méthanation du CO₂ quand le ratio stœchiométrique de H₂ sur CO₂ ne dépasse pas la valeur de 4.

Aspect énergétique Afin de définir le rendement de la réaction et de caractériser la composition finale obtenue après méthanation, on définit trois critères (Gao *et al.*, 2012): le taux de conversion (2.23), la sélectivité en méthane (2.24) et le rendement du réacteur (2.25).

$$X_{CO_2} = \frac{\dot{N}_{CO_2,in} - \dot{N}_{CO_2,out}}{\dot{N}_{CO_2,in}} \quad (2.23)$$

$$s_{CH_4} = \frac{\dot{N}_{CH_4,out}}{\dot{N}_{CH_4,out} + \dot{N}_{CO_2,out} + \dot{N}_{CO,out}} \quad (2.24)$$

$$R_{CH_4} = \frac{\dot{N}_{CH_4,out}}{\dot{N}_{CH_4,in} + \dot{N}_{CO_2,in} + \dot{N}_{CO,in}} \quad (2.25)$$

Le premier critère sert à définir la quantité de CO₂ convertie principalement en méthane (ou en d'autres produits), le deuxième indique si la réaction visée est celle qui a réellement eu lieu et le troisième critère donne une idée sur la production du réacteur en méthane.

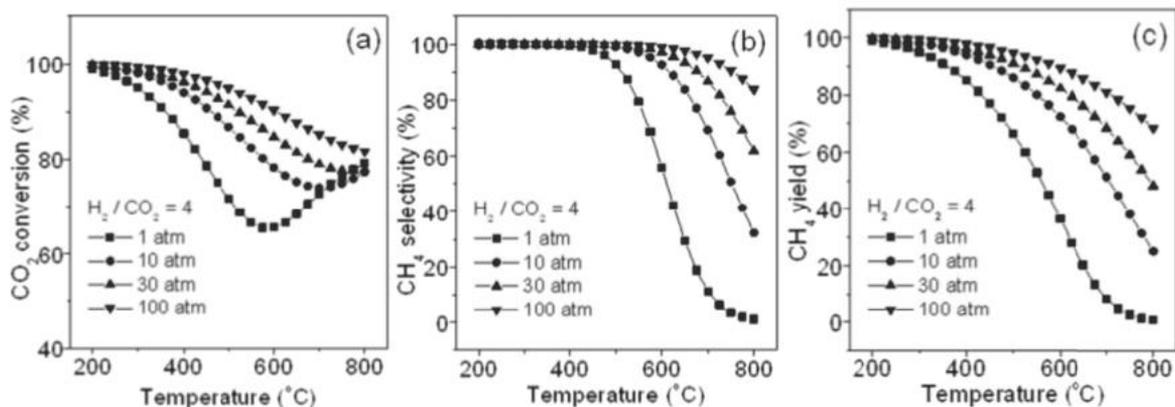


Figure 2.18– Effet de la pression et de la température sur la méthanation du CO₂ : (a) taux de conversion, (b) sélectivité en CH₄, (c) rendement en CH₄

L'étude thermodynamique de Gao et al. montre que le rendement R_{CH_4} décroît quand la pression diminue (cf. Figure 2.18.c). La sélectivité en CH₄, quant à elle, peut être totale si les conditions opératoires sont adéquatement choisies (pression élevée et $T < 600^\circ\text{C}$). Cela implique qu'il existe des gammes de conditions opératoires sous lesquelles le CO serait quasiment absent de la composition du gaz final à l'équilibre thermodynamique.

En général, la conversion du CO₂ en CH₄ est fortement influencée par la température, en particulier à basse pression. L'effet de la pression dépend de la température: à basse température, la conversion augmente légèrement avec la pression. A des températures plus élevées (au-delà de 400 °C), la conversion est fortement influencée par la pression opératoire.

Aspect cinétique Depuis la découverte de la réaction de Sabatier, plusieurs approches cinétiques ont été développées pour décrire l'influence des conditions opératoires sur les vitesses de réaction. Cette étape est primordiale notamment pour dimensionner les réacteurs.

Dans la littérature, les lois cinétiques proposées suivent généralement deux types de formulation : le mécanisme de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) ou une formulation plus simpliste dite une loi en puissance « *Power Law – PL* ».

La loi de LHHW représente la cinétique d'une réaction hétérogène sous forme d'un rapport de trois termes :

$$r_{LHHW} = \frac{\textit{Terme cinétique} \times \textit{Terme de potentiel}}{\textit{Terme d'adsorption}^n} \quad (2.26)$$

Le terme cinétique inclut l'expression de la constante cinétique de la réaction souvent donnée sous la forme d'une loi d'Arrhenius. Le deuxième terme représente le gradient de potentiel entre l'état du système à l'instant t et son état à l'équilibre thermodynamique. Le terme du dénominateur exprime le phénomène d'adsorption des espèces sur les sites catalytiques. Ce terme est élevé à la puissance n qui dépend de la nature du mécanisme étudié.

La loi en puissance ne considère pas le phénomène d'adsorption dans l'expression de la vitesse cinétique de la réaction. En plus du terme cinétique, ce mécanisme simpliste se base sur l'ordre de la réaction pour exprimer le terme potentiel qui contient les activités des espèces chimiques (souvent les pressions partielles pour les gaz et les concentrations pour les phases liquides) élevées à une puissance déterminée.

$$r_{PL} = \textit{Terme cinétique} \times \textit{Terme de potentiel} \quad (2.27)$$

Dans les deux mécanismes, les expressions de ces lois cinétiques contiennent un ensemble de jeu de paramètres cinétique à déterminer d'abord expérimentalement puis à travers une régression numérique. Ces paramètres cinétiques sont des constantes qui apparaissent dans les expressions des termes de la loi cinétique et sont nécessaires pour décrire la vitesse d'une réaction donnée. Cependant, un certain nombre de facteurs limitent la précision avec laquelle les paramètres nécessaires pour la conception des réacteurs commerciaux peuvent être déterminés. Les paramètres cinétiques peuvent être affectés par une prise en compte inexacte des phénomènes de transport de chaleur et de masse dans les essais de laboratoire. L'incertitude expérimentale, y compris les erreurs dans l'analyse, la mesure et le contrôle sont également des facteurs à considérer.

De ce fait, de nombreuses études cinétiques de la réaction de méthanation adaptent les paramètres proposés par les cas de référence au cas étudié. Parmi les études de référence les plus citées dans la littérature, le modèle cinétique de Xu et Froment est souvent utilisé pour décrire la méthanation du CO et/ou du CO₂ (Xu and Froment, 1989). Cette étude a la particularité de considérer les trois réactions principales du mécanisme réactionnel décrit plus haut : les deux réactions de méthanation du CO et du CO₂ ainsi que la réaction inverse du gaz à l'eau RWGS. Xu et Froment proposent donc trois expressions pour les vitesses cinétiques de chacune de ces réactions exprimées par rapport aux pressions partielles des espèces :

$$r_{CO} = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \frac{p_{H_2O} p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{1,eq}}}{\left(1 + K_{CO,ad} p_{CO} + K_{H_2,ad} p_{H_2} + K_{CH_4,ad} p_{CH_4} + K_{H_2O,ad} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad (2.28)$$

$$r_{CO_2} = \frac{k_2}{p_{H_2}^{3,5}} \frac{p_{H_2O}^2 p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{2,eq}}}{\left(1 + K_{CO,ad} p_{CO} + K_{H_2,ad} p_{H_2} + K_{CH_4,ad} p_{CH_4} + K_{H_2O,ad} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad (2.29)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_3}{p_{H_2}} \frac{p_{H_2O} p_{CO} - \frac{p_{H_2} P_{CO_2}}{K_{3,eq}}}{\left(1 + K_{CO,ad} p_{CO} + K_{H_2,ad} p_{H_2} + K_{CH_4,ad} p_{CH_4} + K_{H_2O,ad} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad (2.30)$$

Les $k_{1,2,3}$ représentent les constantes cinétiques des trois réactions, $K_{1,2,3,eq}$ les constantes d'équilibres respectives et K_{ad} les constantes d'adsorption des espèces chimiques. A l'origine, les travaux de Xu et Forment concernent la réaction inverse de la méthanation : le vapo-reformage du méthane sur un catalyseur à base de Nickel (15% massique) sur un support de $MgAl_2O_4$. De plus, les températures sont variées entre 300 et 400 °C avec des ratios H_2/CO_2 loin de la stœchiométrie ce qui reste en dessous des niveaux que peut atteindre le procédé de méthanation. Par conséquent, la majorité des études qui reprennent ce modèle, adaptent les valeurs des paramètres cinétiques (principalement les énergies d'activation et les constantes pré-exponentielles) aux conditions du réacteur de méthanation utilisé pour les essais expérimentaux.

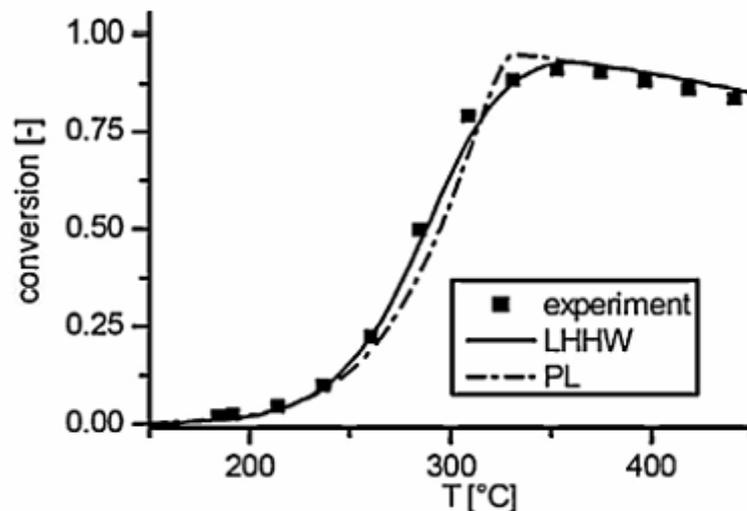


Figure 2.19– Taux de conversion du CO_2 donnés par les lois en puissance (PL) et les lois de LHHW comparés aux données expérimentales (Koschany et al., 2016)

Ainsi plusieurs études ont renouvelé les expressions cinétiques de Xu et Forment soit en réitérant uniquement la méthode de régression numérique avec les nouvelles données expérimentales propres au catalyseur testé (Oliveira et al., 2011), soit en changeant les expressions des termes de la loi cinétique pour l'adapter à une réaction particulière

(méthanation du CO pour l'étude de (Zhang *et al.*, 2013)), ou encore pour couvrir des plages de température et pression opératoires plus larges adaptés aux applications industrielles (étude de (Rönsch *et al.*, 2016)).

Les lois en puissance sont moins utilisées pour la description cinétique du procédé de méthanation. En effet, l'étude comparative de Koschany et al. montre que ce type de formalisation décrit de manière peu fiable la cinétique de la méthanation comparé à son homologue qui suit une la loi de LHHW. La Figure 2.20 compare les taux de conversion du CO₂ en fonction de la température calculés avec les deux mécanismes étudiés. L'évolution est représentée de manière adéquate sur toute la plage de température par la loi de LHHW. En particulier, le modèle capture la limitation progressive créée par l'équilibre thermodynamique contrairement au modèle simple de loi en puissance ne comprenant que des exposants pour les potentiels des espèces réactives.

2.3.2 Catalyseurs de méthanation

L'élément le plus sensible du réacteur de méthanation est le catalyseur. Le PK-7R à base de nickel, développé par Haldor Topsøe, est le catalyseur le plus utilisé dans les centrales à échelle commerciale et dans les pilotes de démonstration. Ce catalyseur est capable de fonctionner à un intervalle de température entre 190 et 450°C (Hoekman et al., 2010). Cependant, il existe sur le marché des catalyseurs à haute température, dont le MCR, disponible pour les applications jusqu'à 700°C, (Jensen et al., 2011). L'avantage d'utiliser un catalyseur à haute température est d'une part la diminution de la nécessité d'une régulation de la température dans le réacteur et d'autre part la production de vapeur d'eau à une température plus élevée.

Cependant, une température opératoire trop élevée réduit considérablement le taux de conversion du CO₂ et donc l'efficacité de la méthanation, comme le montre l'étude de Gao *et al.* précédemment présentée (Gao *et al.*, 2012). Elle augmente également le niveau d'exigence sur les matériaux utilisés pour le procédé.

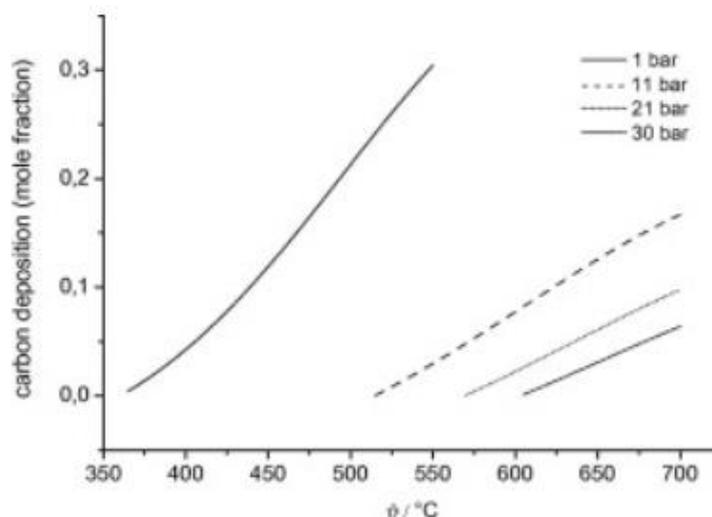


Figure 2.20– Quantité de carbone formé en fonction de la température pour différentes pressions selon l'étude de (Jürgensen *et al.*, 2015)

La formation et le dépôt de carbone doit être évitée au sein du lit catalytique car celle-ci peut entraîner la dégradation du catalyseur par encrassement et empoisonnement (Bartholomew, 2001). Ce risque de dépôt dépend essentiellement des conditions opératoires de température

et de pression. Pour le procédé de méthanation du CO₂, ce phénomène se produit rarement à des températures inférieures à 550°C pour des pressions supérieures à 20 bars comme le montre l'étude paramétrique réalisée par Jürgensen *et al.*, sur un réacteur de méthanation pour le traitement du biogaz (cf. Figure 2.20).

2.3.3 Principe de fonctionnement

À l'échelle industrielle, la méthanation adiabatique est étagée puisque la réaction est limitée par l'équilibre thermodynamique. De ce fait, pour atteindre des taux de conversions importants et une composition riche en méthane du SNG produit, l'utilisation de plusieurs réacteurs de méthanation en série s'impose. Compte tenu de la revue de littérature des procédés industriels de méthanation présentée dans la partie 1.2.2.2, le procédé TREMP™ proposé par Haldor Topsøe semble être un choix convenable pour la présente étude. D'autant plus que ce procédé est conçu de manière à optimiser la récupération de la chaleur de réaction sous la forme de vapeur surchauffée sous pression dans le but de produire de l'électricité en complément du méthane ; on parle alors de cogénération.

La Figure 2.21 donne le principe de fonctionnement du procédé de méthanation que nous adopterons pour l'unité unité EMO. À ce stade de l'étude, seul le procédé de production du SNG est présenté.

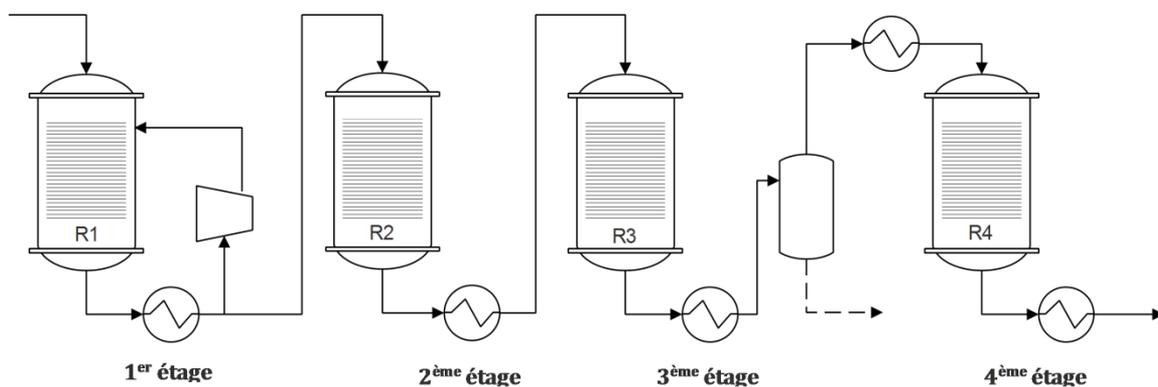


Figure 2.21– Configuration générale du procédé de méthanation étagée

Le procédé TREMP™ s'applique à des mélanges stœchiométriques de ratio H₂:CO₂ valant 4 et requiert quatre réacteurs adiabatiques à lit fixe disposés en série avec refroidissement intermédiaire via des échangeurs thermiques. Le flux gazeux issu du premier réacteur est recyclé afin de limiter l'emballement thermique au sein de ce dernier et de réduire sa température de sortie. Les gaz produits continuent leur progression et traversent le deuxième et le troisième étage avant d'arriver au ballon séparateur où une partie de l'eau produite sera retirée afin de déplacer l'équilibre thermodynamique vers une production plus importante de méthane. Le flux de gaz est par la suite réchauffé jusqu'à la température opératoire du quatrième réacteur avant d'aboutir au produit final à sa sortie.

2.3.4 Modèle statique du procédé de méthanation étagée

Le travail de modélisation pour ce procédé passe par deux étapes : (i) une modélisation du procédé tel que présenté sur la Figure 2.21 en utilisant une série de 4 réacteurs adiabatiques afin de retrouver les compositions des gaz et la quantité de chaleur disponible à la sortie des réacteurs avant d'entamer la seconde étape (ii) d'intégration thermique du procédé aboutissant à la configuration finale de l'installation.

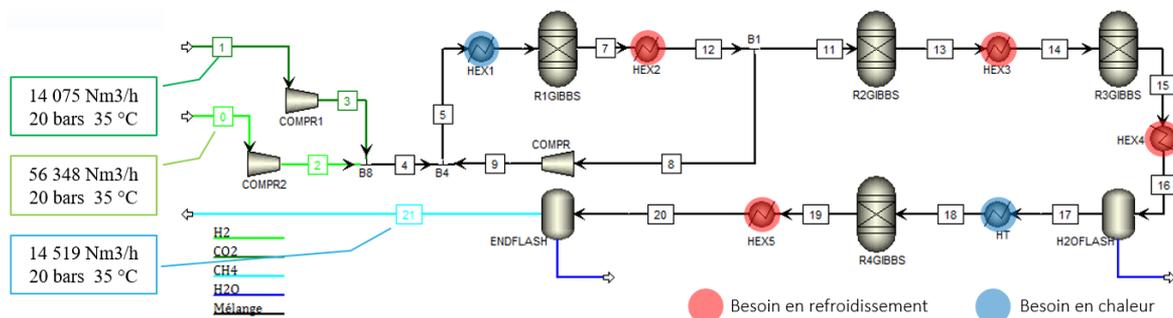


Figure 2.22– Modèle statique de la méthanation étagée

La première étape de modélisation est réalisée sur l’outil Aspen Plus™ V8.8 en considérant un régime stationnaire avec les hypothèses récapitulées dans le Tableau 2.4.

Le modèle thermodynamique choisi est le modèle de RKSMHV2 qui est basé sur l’équation d’état de Redlich-Kwong-Soave et qui est adapté aux mélanges de composants polaires et non-polaires combinés à des gaz légers avec une plage de points d’ébullition étroite ou large (Carlson, 1996).

La Figure 2.22 montre le flowsheet du modèle statique du procédé. La pression dans cette unité varie entre 23 bars en entrée du premier réacteur et environ 20 bars en sortie du dernier. La température d’entrée des réacteurs de méthanation est fixée à 300°C, cette température étant choisie comme un compromis entre une température assez haute pour activer le catalyseur (>200°C) impliquant un taux de réaction initial significatif et une température suffisamment basse (<700°C), permettant de limiter la température maximale dans le réacteur. La réaction a lieu dans chacun des quatre réacteurs adiabatiques où la température augmentera jusqu’à atteindre l’équilibre thermodynamique (points 7, 13, 15 et 19). Les gaz sortant des réacteurs sont alors refroidis jusqu’à 300°C avant d’alimenter le réacteur suivant (points 6, 11, 14 et 18). Enfin, pour accroître la conversion de CO₂ en CH₄, une fraction de l’eau produite est retirée entre les réacteurs R3 et R4 (entre 16 et 18), ce qui déplace l’équilibre thermodynamique vers le point 18 et permet d’atteindre une fraction molaire finale de 95,6% en méthane (cf. Figure 2.23). L’eau résiduelle à la sortie du dernier réacteur est retirée par condensation (ENDFLASH) pour obtenir le SNG final à 20 bars et 35°C (i.e. conditions de stockage souterrain).

Tableau 2.4– Cas de référence du procédé de méthanation

Température à l’entrée des réacteurs	300	°C
Température de condensation intermédiaire	130	°C
Pertes de charge dans les réacteurs	3	%
Pertes de charge dans les échangeurs	2	%
Taux de recyclage	75	%
Rendement isentropique des compresseurs	85	%
Rendement isentropique des turbines	90	%
Rendement du générateur	98	%
Efficacité des pompes	40	%

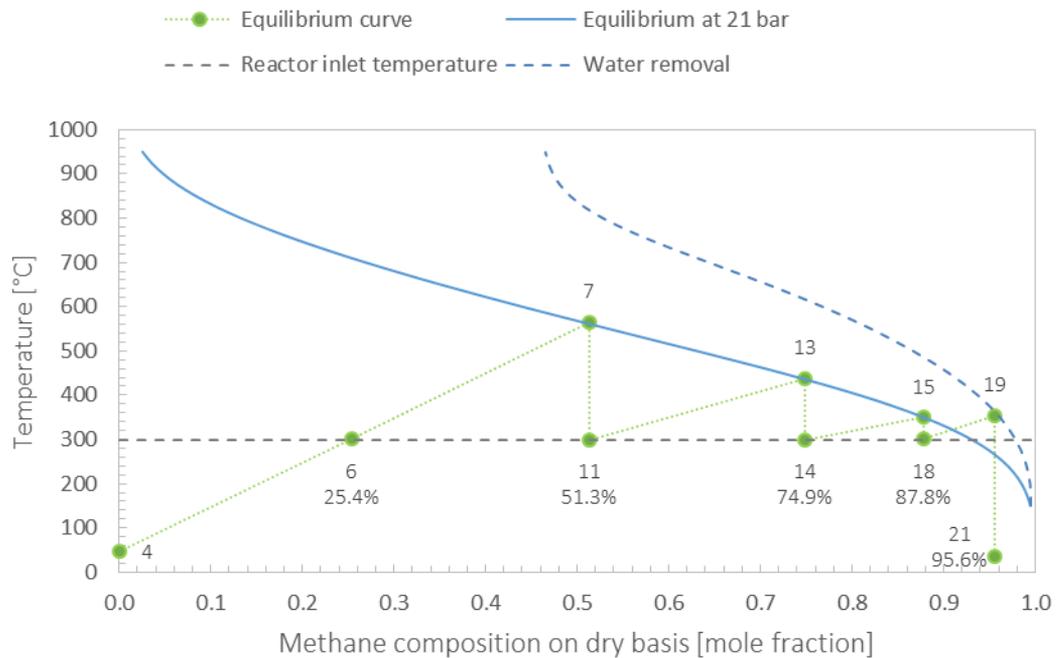


Figure 2.23– Courbe d'équilibre des réacteurs adiabatiques de méthanation, (température en fonction de la fraction molaire du méthane sur gaz sec. En bleu, les isobares à l'équilibre thermodynamique)

La composition du SNG produit ainsi que d'autres spécifications liées à sa qualité sont récapitulés dans la Figure 2.24. Le gaz produit correspond à un gaz de qualité 'H' en considérant sa composition, son pouvoir calorifique supérieur et son indice de Wobbe¹.

$$\eta_{SNG} = \frac{\text{Puissance produite} + \text{cogénération}}{\text{Puissance électrolyse} + \text{Consommation}} \quad (2.31)$$

Gaz de qualité H	PCS [kWh/Nm ³]	Indice Wobbe [kWh/Nm ³]	Composition [% _{vol}]
	10,73	14,52	CO<2, CO ₂ <3, H ₂ <6

■ CH₄ ■ CO₂ ■ H₂ ■ H₂O ■ CO

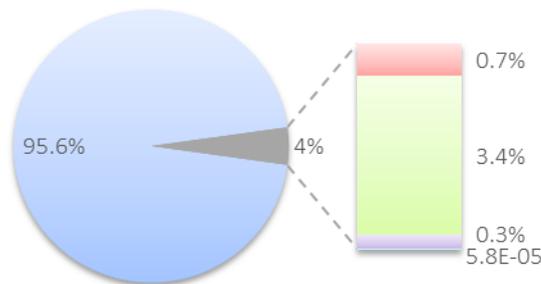


Figure 2.24– Composition volumique du gaz de synthèse produit et autres caractéristiques

L'installation consomme plus de 56 000 Nm³.h⁻¹ d'hydrogène (équivalent à une puissance de 200 MW_t) et 14 000 Nm³.h⁻¹ de CO₂ pour produire plus de 14 500 Nm³.h⁻¹ de gaz de synthèse (équivalent à une puissance de 155 MW_t) aux conditions de stockage souterrain. Cette

¹ Le rapport entre le PCS du gaz et la racine carrée de sa densité par rapport à l'air

conversion se fait avec un rendement de 77,6% si nous ne tenons pas compte de la cogénération dans l'équation (2.31).

2.3.5 Etude paramétrique du modèle

En partant du cas de référence choisi pour le procédé de méthanation (Tableau 2.4), l'influence de plusieurs paramètres clés du design sur les performances de l'installation a été étudiée. Les deux premiers paramètres concernent la pureté des gaz alimentés au procédé.

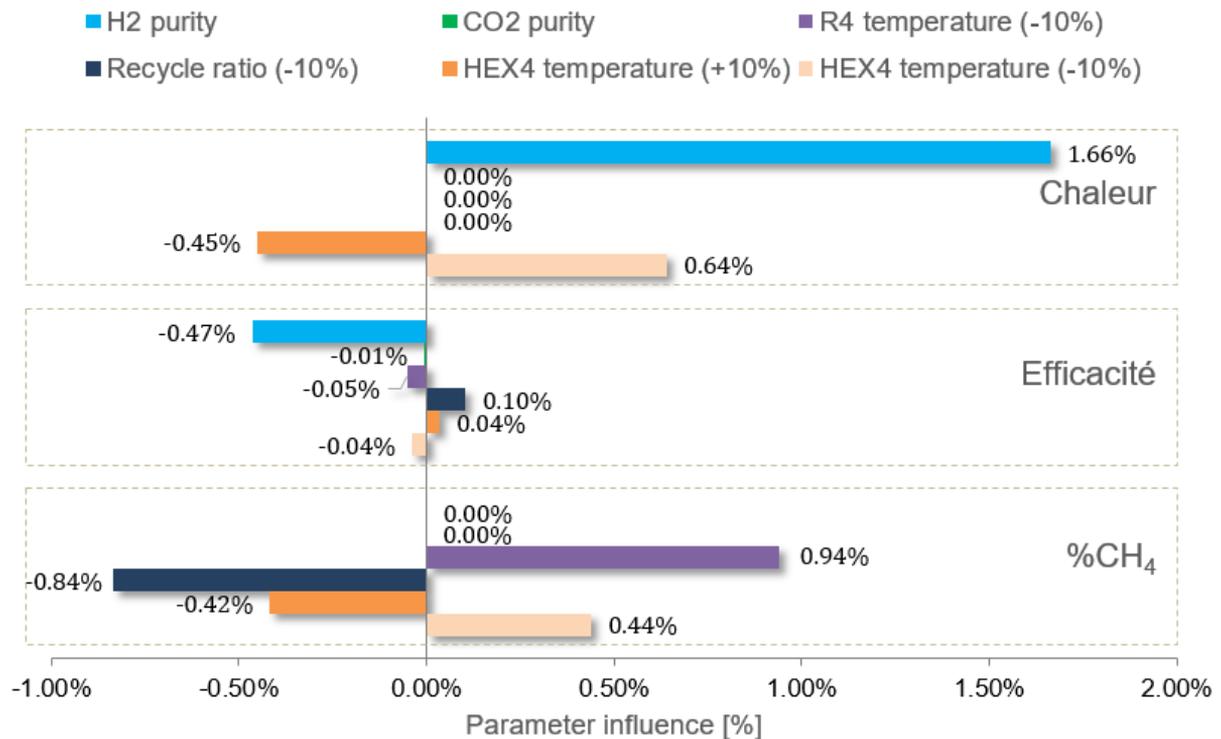


Figure 2.25– Influence des paramètres du modèle sur la performance du procédé de méthanation

En effet, dans le cas de référence, les gaz sont supposés purs contrairement à la réalité. La composition de l'hydrogène à la sortie de l'électrolyseur PEM a été déterminée grâce au modèle statique de ce dernier. Ce gaz contient 99,54% d'hydrogène, 0,20% d'oxygène et 0,26% de vapeur d'eau. Cette nouvelle composition impose d'augmenter le flux d'hydrogène consommé par le procédé pour respecter la condition de la stœchiométrie du mélange à l'entrée du procédé ; ce qui a pour effet immédiat de réduire l'efficacité du système de 0,47 point (Figure 2.25). La présence de l'oxygène a pour effet d'augmenter sensiblement la chaleur dégagée au niveau du premier réacteur ce qui contribuera à augmenter la quantité de chaleur récupérable par cogénération et par conséquent à gagner en efficacité globale selon l'équation (2.31). Quant à la pureté du CO₂ qui est déterminée par le procédé de déstockage (i.e. procédé d'oxy-combustion), un impact négligeable est remarqué sur les performances du procédé ; ceci est partiellement dû au fait que le flux de CO₂ en provenance du procédé d'oxy-combustion ramène une part de vapeur d'eau qui fait diminuer le PCS du gaz produit mais augmente proportionnellement son volume, gardant ainsi sa puissance calorifique quasi-constante.

Le troisième paramètre étudié est la température opératoire du dernier réacteur qui est fixée à 300°C dans le cas de référence. Une diminution de 10% de cette température entraîne une légère diminution de l'efficacité globale du procédé qui est due au changement dans la

composition du gaz. En revanche, le taux de conversion du CO₂ augmente avec ce changement comme nous pouvons le prédire à travers la courbe d'équilibre du procédé (Figure 2.23). En plus, le besoin en chaleur au niveau du réchauffeur (HT) (voir Figure 2.22) diminue également ce qui aura certainement un impact positif sur la cogénération et donc sur le rendement global de l'installation. Cependant, bien que cette solution paraisse idéale pour augmenter l'efficacité du procédé tout en préservant la qualité du gaz produit, il faut noter qu'une forte diminution de la température à l'entrée du réacteur peut entraîner une désactivation du catalyseur. D'autant plus que durant un fonctionnement intermittent où les quantités des réactifs sont réduites, cette température peut davantage chuter et atteindre plus rapidement les limites d'activation du catalyseur.

L'un des paramètres importants à étudier également, est le taux de recyclage des gaz à la sortie du 1^{er} réacteur. Une diminution de 10% de ce taux de recyclage a pour effet d'augmenter le taux de conversion de CO₂ à l'issue de ce dernier (dû à la baisse de température d'entrée), impactant ainsi l'efficacité de l'installation. Cependant, le gaz produit ne remplit plus les critères de la qualité 'H' (i.e. PCS < 10,7 kWh/Nm³). L'augmentation de ce taux de recyclage au-delà de la limite de 75% a pour effet d'enclencher la réaction inverse et d'augmenter le risque de dépôt de carbone dans les réacteurs si la température du réacteur n'est pas régulée adéquatement (Eq (2.18) et (2.22)).

Enfin, une augmentation de la température de condensation intermédiaire entre le 3^{ème} et 4^{ème} réacteurs entraîne une dégradation des indicateurs de performance en prenant en considération l'impact sur la cogénération. Dans le cas contraire, une diminution de cette température provoque l'effet inverse sur ces indicateurs. Il faut cependant noter qu'une condensation importante de l'eau en amont du dernier réacteur peut entraîner une formation de coke sur le catalyseur. En pratique, il est souvent recommandé de garder une fraction volumique de vapeur d'eau au-delà de 13% à l'entrée du réacteur pour limiter ces effets de dépôt indésirables (fraction déterminée à travers le diagramme ternaire - (De Saint Jean, 2014)).

2.3.6 Intégration thermique du procédé de méthanation

Cette seconde étape de modélisation consiste à concevoir un réseau de chaleur optimal qui permettra de récupérer le maximum de la chaleur dégagée par le procédé de méthanation qui est la somme algébrique des puissances échangées au sein des échangeurs du procédé (Figure 2.22). La première étape de modélisation permet d'estimer cette puissance à 42,1 MW_t.

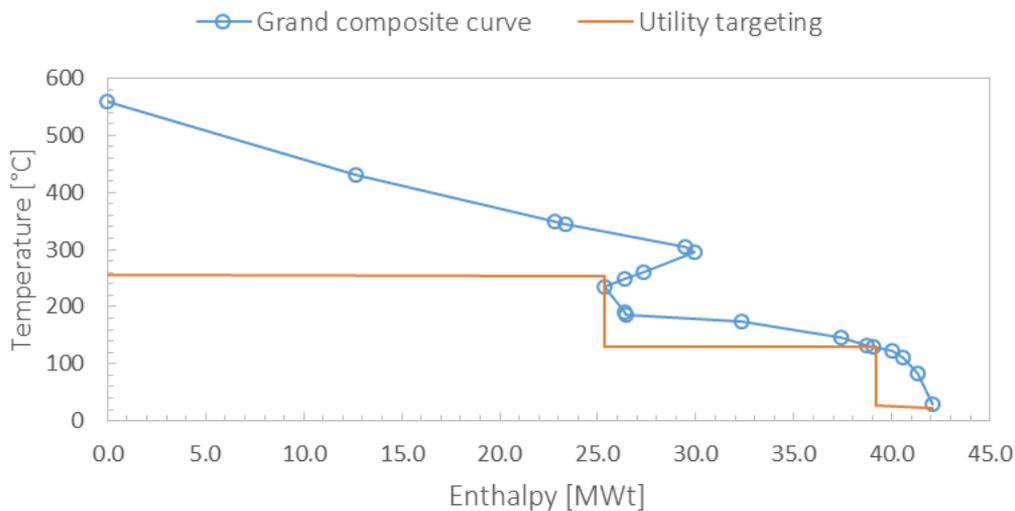


Figure 2.26– Grande courbe composite (en bleu), système d'utilités produites (en rouge)

Cependant, cette chaleur disponible n'est pas entièrement récupérable pour cause des températures variables auxquelles elle se trouve. Une approche par méthode de pincement a été suivie afin de déterminer la quantité effective de chaleur qui peut être convertie en puissance électrique à travers un cycle endoréversible.

La valorisation interne de la chaleur disponible est possible en passant par un réseau d'échangeurs de chaleur optimisé. La Figure 2.26 montre la quantité de chaleur nette disponible dans le procédé ainsi que la stratégie de valorisation adoptée. Cette puissance thermique s'élevant à plus de 42 MW_t dont 60% seront récupérés sous forme de vapeur haute pression (HP), 34% sous forme de vapeur basse pression (LP) et 6% de chaleur non valorisable à cause de sa faible capacité thermique (<125°C). Cette chaleur perdue peut être évacuée du système en utilisant une source froide externe (eau de rivière ou tour de refroidissement).

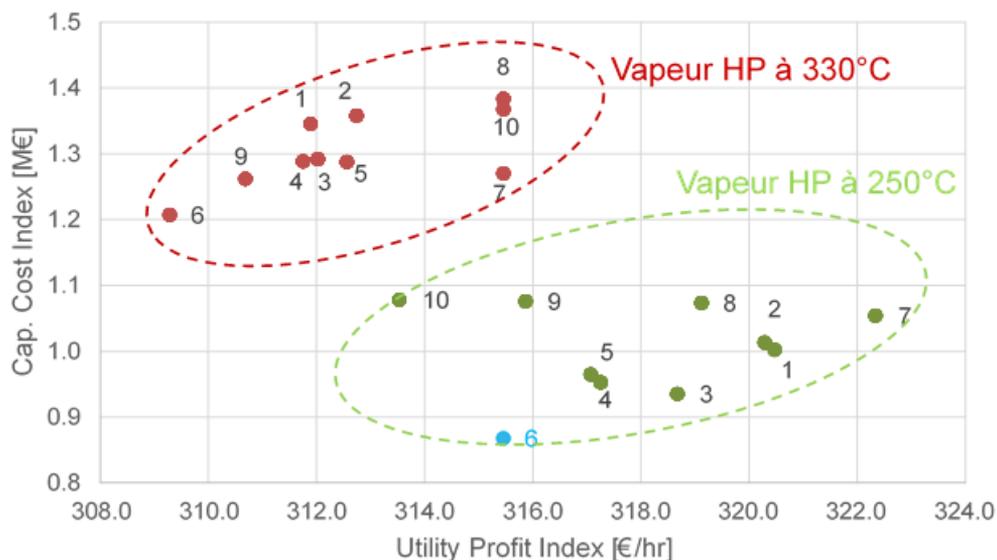


Figure 2.27– Scénarios étudiés pour déterminer le réseau d'échangeur optimal (point 6 en bleu) sous critères technico-économiques

L'étape suivante consiste à traduire cette analyse de pincement en une solution technologique à travers la construction d'un réseau d'échange thermique optimal. Cette construction est un problème d'optimisation économique sous contraintes technologiques.

La solution doit répondre intégralement aux besoins de chaud et de froid du procédé à l'aide d'un système utilités, tout en maximisant la récupération interne d'énergie entre les flux procédés avec un minimum d'échangeur de chaleur. La Figure 2.33 récapitule la performance d'une vingtaine de scénarios étudiés pour déterminer le réseau d'échange optimal et ce pour une production de vapeur à deux températures différentes.

Les critères de choix se basent sur le coût d'investissement, le prix de l'utilité produite et le nombre d'échangeurs de chaleur utilisés. A l'issue de cette étude, la température de production de la vapeur HP est fixée à 250°C car le rapport profit/ coût d'investissement y est généralement plus élevé pour les dix scénarios étudiés (ceci se traduit concrètement par le fait qu'on arrive à produire plus de vapeur à 250°C qu'à 330°C avec la même quantité de chaleur disponible).

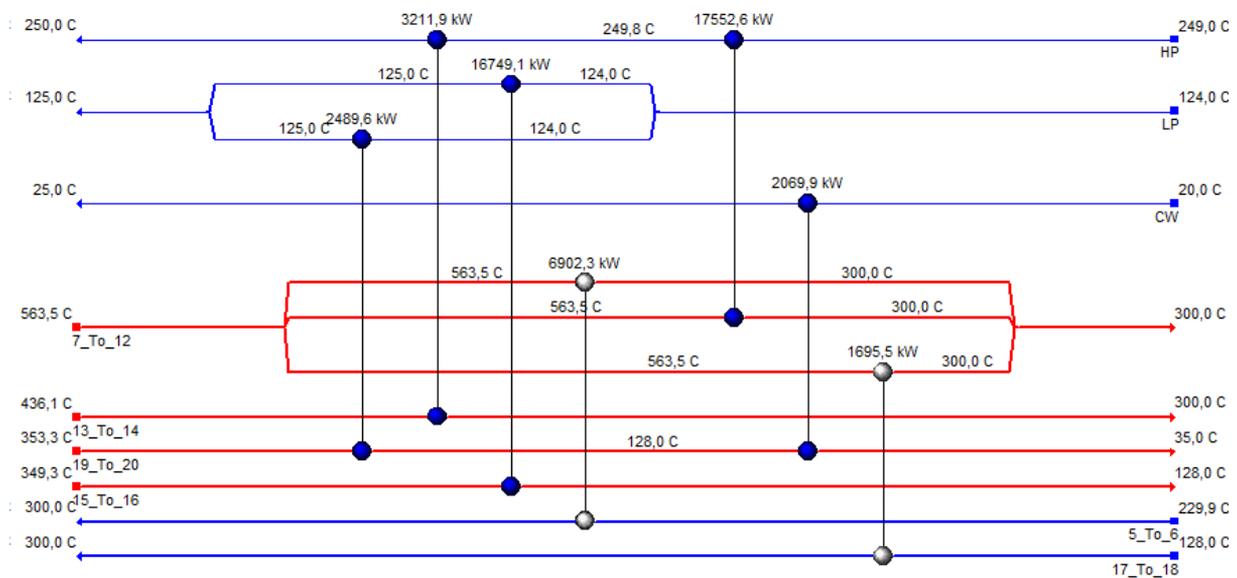


Figure 2.28– Réseau optimal d'échangeur de chaleur pour le procédé de méthanation. Les flux froids en bleu et les flux chauds en rouge.

Le design n°6 est retenu (voir Figure 2.34) car il permet d'intégrer les 94% de la chaleur disponible avec un coût d'investissement et un nombre d'échangeur de chaleur minimaux. Au total, 7 échangeurs de chaleur y sont utilisés (nombre de segments verticaux dans la Figure 2.34) avec une surface d'échange totale d'environ 377 m². Grâce à cette architecture, seule une partie de la chaleur dégagée à la sortie du 4^{ème} réacteur est perdue.

Le modèle statique de l'installation finale avec intégration du réseau de chaleur est présenté dans la Figure 2.29. Dans le cas de référence, la vapeur HP produite est détendue jusqu'à 2 bars dans une turbine HP pour produire 3,6 MW_e avant d'être mélangée à la vapeur LP et détendue dans une seconde turbine LP d'une puissance de 7,7 MW_e. Cette cogénération permet d'augmenter l'efficacité globale du procédé de méthanation à 82,2% (+4,6 point comparé au procédé sans cogénération eq (2.31)). Il est important de noter que la production de 11 MW_e d'électricité supplémentaire (avec une efficacité du générateur électrique prise à 98%) grâce à cette intégration thermique permet de couvrir jusqu'à 76% de la consommation totale d'un îlot électrolyseur PEM (cf. Figure 2.16).

Ainsi, pour une production de 200 MW_t d'hydrogène, le procédé de méthanation avec cogénération est capable de produire plus de 155 MW_t de gaz de synthèse contenant plus de 95% de méthane (Figure 2.30). La valorisation de la chaleur fatale à travers un réseau de chaleur optimal permet de coproduire 11 MW_e d'électricité qui pourra être utilisée pour couvrir les besoins du procédé en régime continu ou transitoire si un stockage tampon de l'hydrogène est disponible.

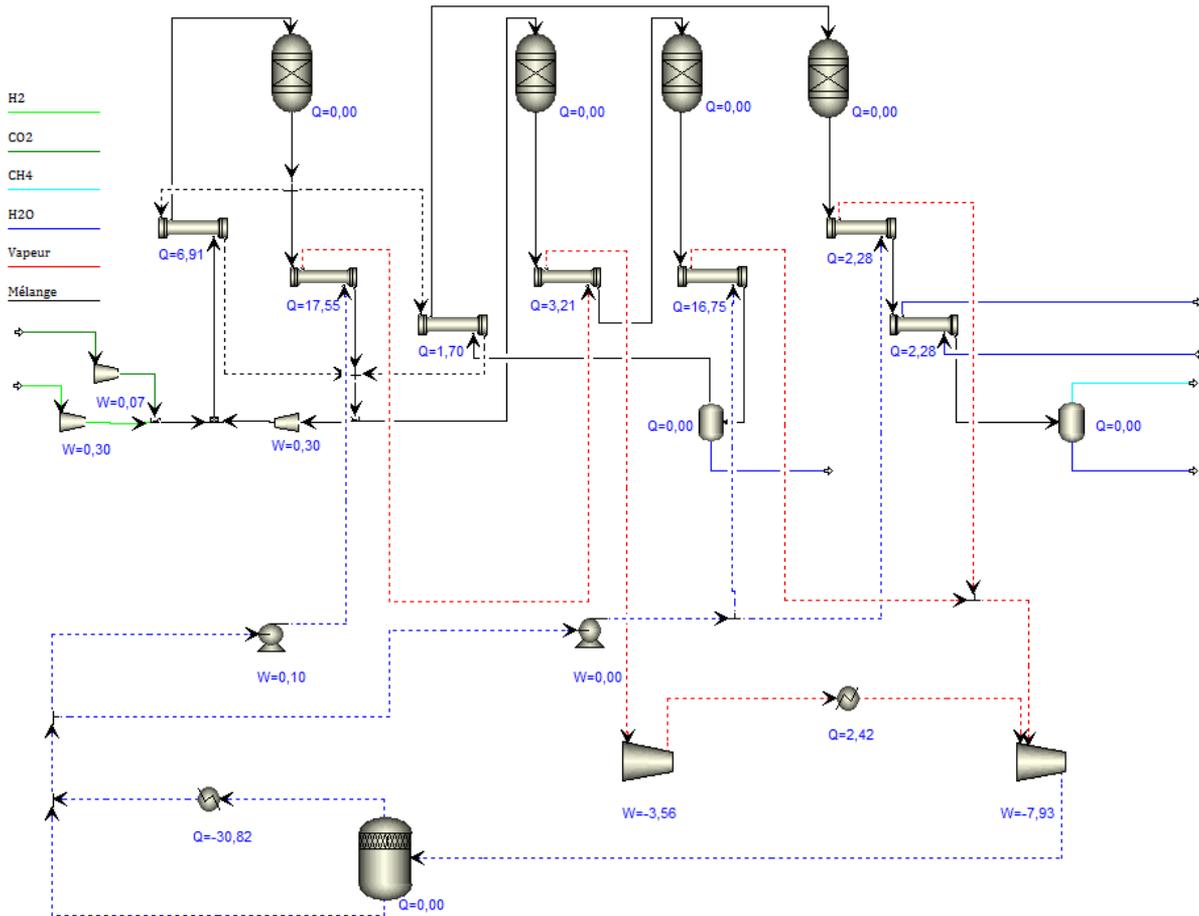


Figure 2.29– Modèle statique du procédé de méthanation avec cogénération. Q : quantité de chaleur en MWt et W : Puissance électrique en MWe

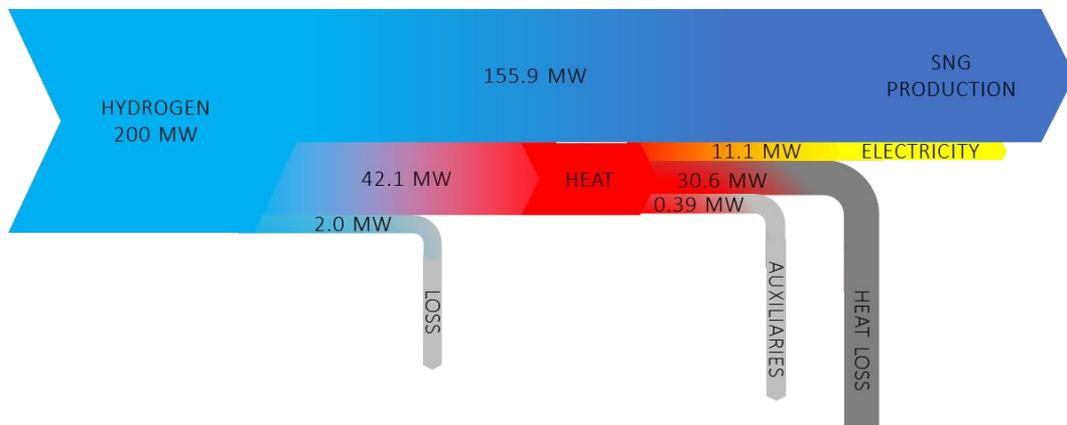


Figure 2.30– Diagramme de Sankey du procédé de méthanation avec cogénération

2.4 Procédé d'oxy-combustion

L'intérêt derrière le choix du procédé d'oxy-combustion pour le déstockage de l'énergie est double : d'une part nous pourrions exploiter l'oxygène produit par l'électrolyse qui vient remplacer le comburant habituel (l'air) dans les cycles classiques ; d'autre part, les techniques d'oxy-combustion permettent d'obtenir des fumées presque exclusivement composées de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.



2.4.1 Architecture globale et principe de fonctionnement

La configuration choisie comme référence pour le procédé d'oxy-combustion de l'unité EMO est représentée dans la Figure 2.31. Le comburant utilisé pour alimenter le premier oxy-brûleur (BO1) est principalement constitué d'un mélange oxygène pur (en provenance directe des cavernes salines) et de vapeur d'eau produite par le procédé lui-même. L'ajout de cette vapeur permet de contrôler la température des fumées à la sortie de l'oxy-brûleur où la température de flamme peut franchir la barre de 3000°C (Glassman et al. 2015). Les gaz brûlés sont ensuite détendus dans la première turbine haute pression (HP) avant d'être à nouveau mélangés au restant du carburant CH_4 et de l'oxygène à l'entrée du deuxième oxy-brûleur (BO2). Une deuxième et puis troisième détente des fumées ont lieu dans les turbines (IP) et la turbine (LP).

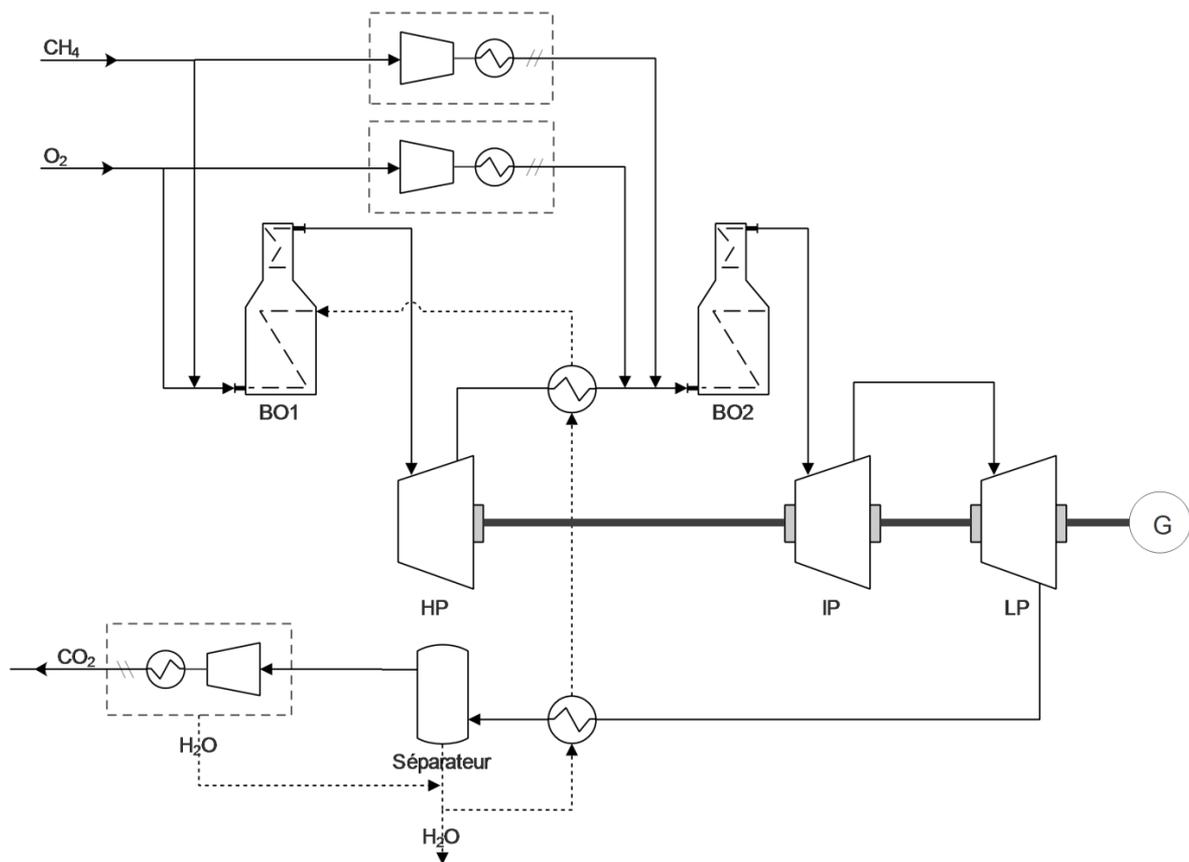


Figure 2.31– Configuration générale du procédé d'oxy-combustion

Les trois turbines sont reliées sur le même arbre couplé à un générateur électrique. Les gaz brûlés à la sortie de la troisième turbine, principalement composés de dioxyde de carbone et

de vapeur d'eau, subissent une première étape de séparation où une grande partie de H₂O sera condensée. La dernière étape de ce procédé s'effectue au sein du compresseur multi-étage ou le restant de vapeur d'eau sera éliminé du gaz produit qui sera acheminé vers les sites de stockage souterrains.

2.4.2 Modèle statique du procédé d'oxy-combustion

La Figure 2.32 et le Tableau 2.5 présentent le flowsheet et les paramètres du modèle développé sous Aspen Plus™ V8.8. Dans cette configuration, l'unité d'oxy-combustion est alimentée par les deux flux de méthane et d'oxygène purs, issus du stockage souterrain, avec un mélange (O₂, CH₄) en proportion stœchiométrique. Ces deux flux sont ensuite répartis sur les deux oxy-brûleurs dont 46% pour (BO) et 54% pour (BO2). L'injection d'environ 470 000 Nm³.h⁻¹ de vapeur d'eau (327°C et 124,1 bars) à l'entrée du premier oxy-brûleur permet de réduire la température d'entrée de la turbine (HP) à 1395°C. Les gaz brûlés continuent leur trajet, après échange calorifique avec la vapeur d'eau au sein du réchauffeur (PH2), pour rejoindre les gaz purs à l'entrée du deuxième oxy-brûleur. Les gaz produits à 1318°C et 11 bars sont détendus dans une deuxième turbine (IP), puis dans une troisième à basse pression (LP).

Tableau 2.5– Cas de référence du procédé d'oxy-combustion

Température à l'entrée de la turbine HP	1395	°C
Pression à l'entrée des turbines HP, IP et LP	111, 11 et 1	bars
Pertes de charge dans le 1 ^{er} brûleur	10	%
Pertes de charge dans le 2 nd brûleur	2	%
Taux de recyclage de l'eau	73,5	%
Rendement isentropique des compresseurs	85	%
Rendement isentropique des turbines	90-93	%
Rendement du générateur	98	%
Efficacité des pompes	40	%

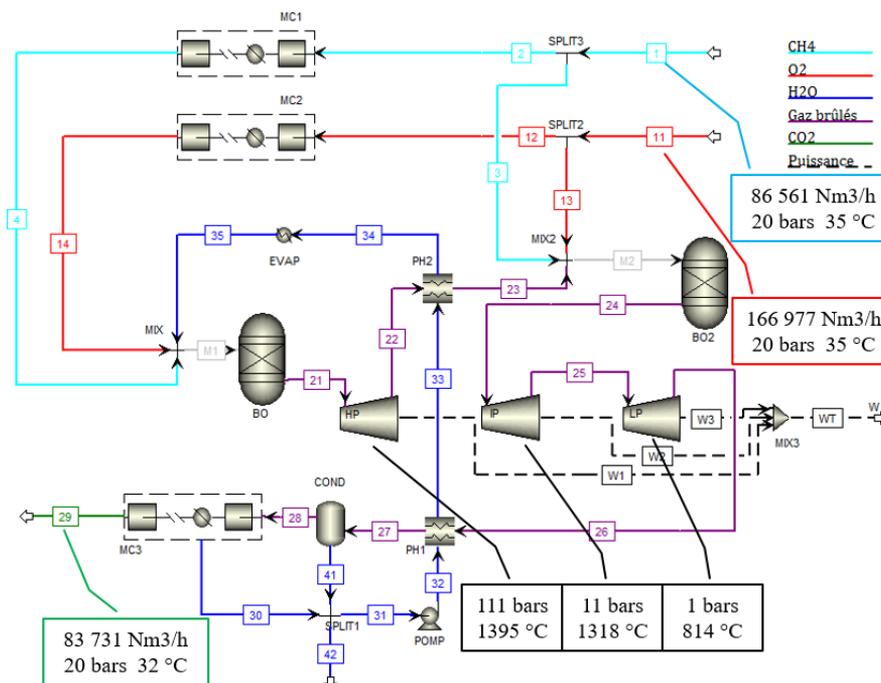


Figure 2.32– Modèle statique du procédé d'oxy-combustion

L'ensemble des machines tournantes est relié sur le même arbre (WT). Le générateur électrique associé à une efficacité de 98% comme mentionné dans les caractéristiques générales. Une puissance électrique nette de 480 MW_e est produite par cette centrale avec une efficacité globale de 51,8% (Figure 2.33 et équation (2.33)). Le flux sortant (flux n°26) va ensuite échanger une deuxième fois avec la vapeur d'eau avant la séparation de 78% d'eau contenue par condensation (COND) à 28°C. La quantité d'eau restante sera éliminée par le compresseur multi-étage (MC3) dont les caractéristiques figurent sur le Tableau 2.6. Le flux CO₂ issu de l'unité à 32,2°C et 20 bars est pur à 99,4% et peut être directement stocké en caverne.

$$\eta_{oxy} = \frac{\text{Puissance nette}}{\text{Puissance calorifique}^1} \quad (2.33)$$

Tableau 2.6– Conditions opératoires et consommation des compresseurs multi-étages

ID	Etage	Pression de sortie [bars]	Température de sortie [°C]	Puissance [MW _e]
MC1	1	49,8	33,1	1,49
	2	124	120	1,52
MC2	1	49,8	32,9	3,01
	2	124	141	3,11
MC3	1	0,18	28,8	12,5
	2	0,59	28,5	5,50
	3	1,92	28,6	4,54
	4	6,30	30,3	4,29
	5	20,0	32,1	4,17
				40,2

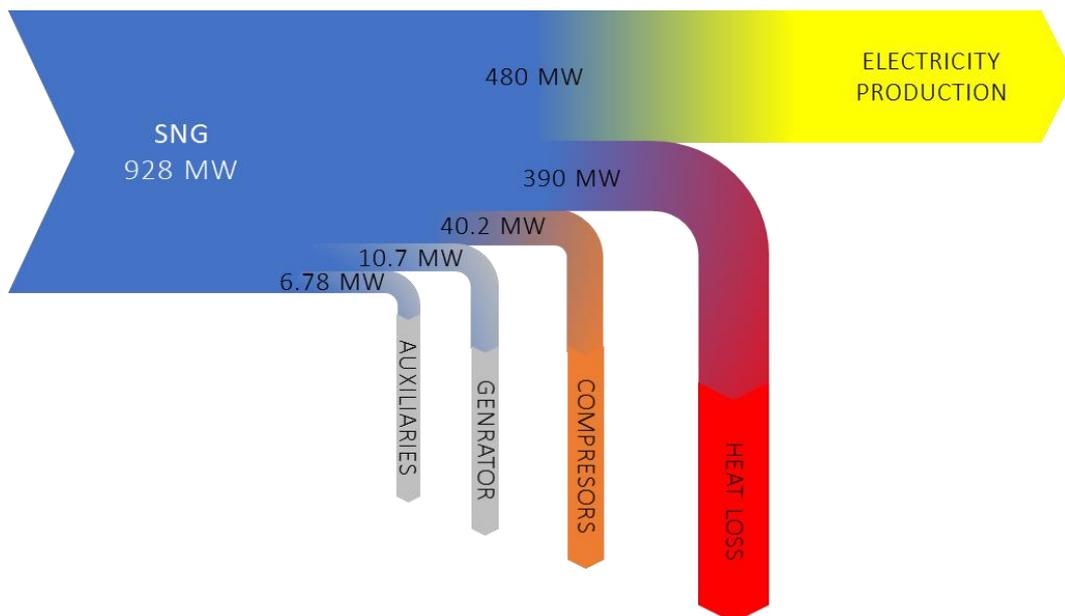


Figure 2.33– Diagramme de Sankey du procédé d'oxy-combustion

¹ Puissance contenue dans le méthane à l'entrée de l'unité (PCS)

2.4.3 Etude paramétrique du modèle

Le premier paramètre à avoir un impact concret sur les performances de la centrale électrique est le taux de recyclage de la vapeur d'eau au niveau du 1^{er} oxy-brûleur. La Figure 2.34 montre que diminuer ce taux de recyclage augmente l'efficacité globale du cycle. Cependant, ceci entraîne également une augmentation de la température à l'entrée des turbines haute et moyenne pression (turbines HP et IP). Cette température est limitée par le type de matériaux utilisés dans les turbines et ne peut excéder 1400°C pour les technologies les plus avancées.

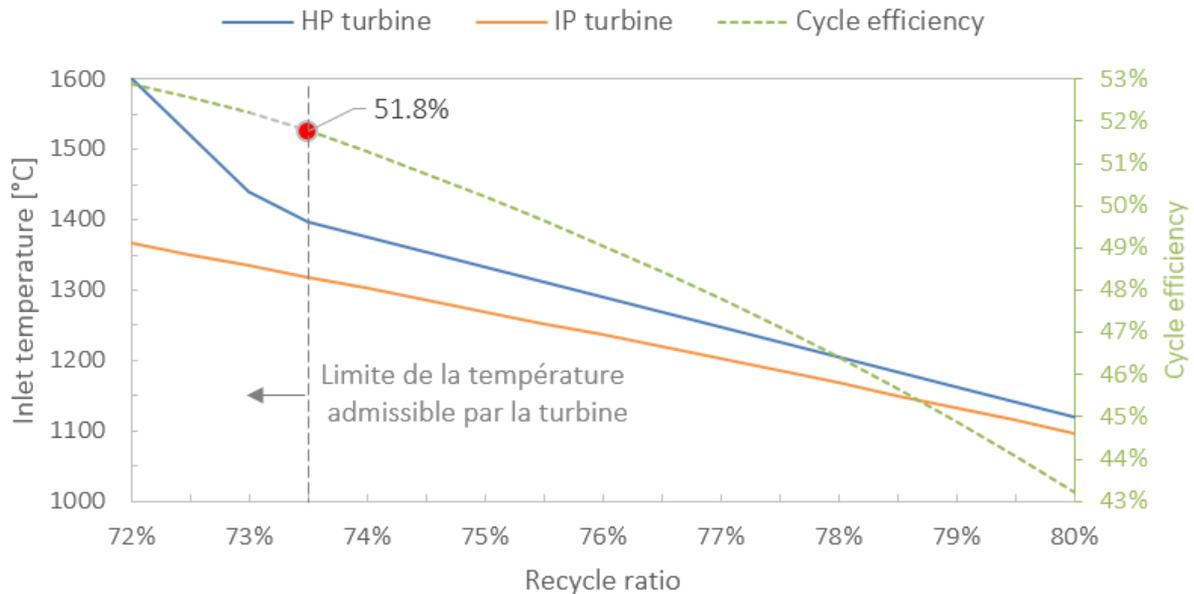


Figure 2.34– Influence du taux de recyclage de la vapeur d'eau

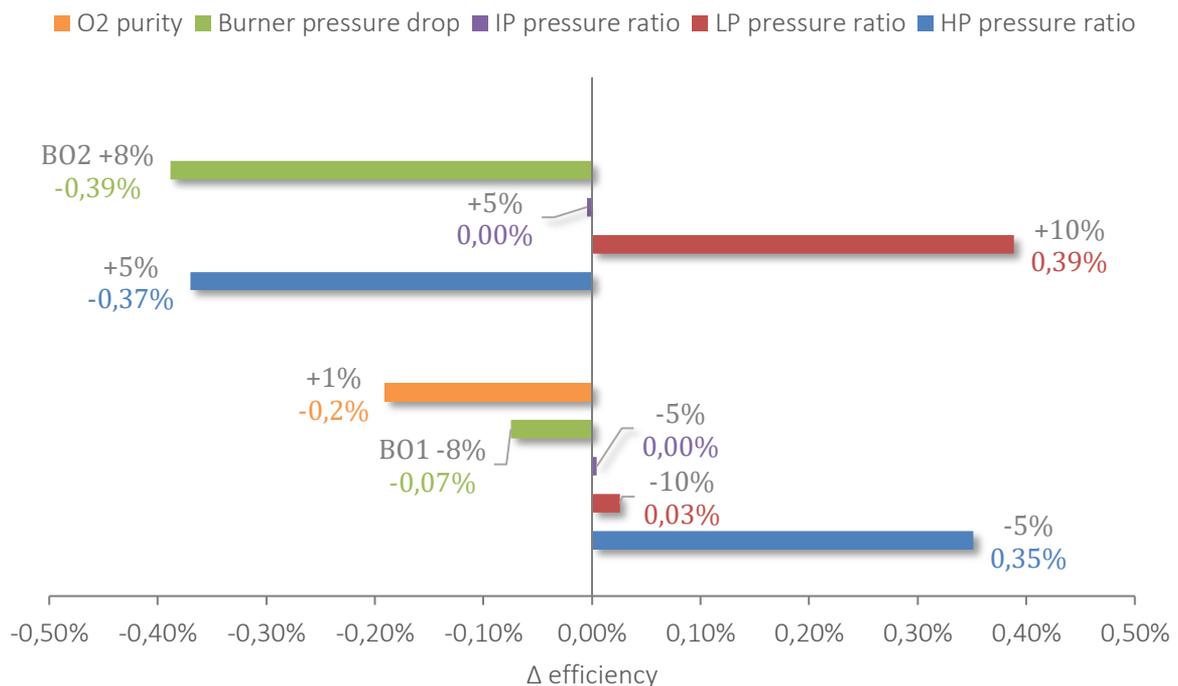


Figure 2.35– Influence des paramètres du modèle sur la performance du procédé d'oxy-combustion

La Figure 2.35 récapitule l'influence de trois paramètres supplémentaires sur l'efficacité globale du cycle d'oxy-combustion. Un changement de la composition de l'oxygène à l'entrée de l'installation engendre une diminution du rendement énergétique due à une chute de température à l'entrée de la turbine HP. Ceci peut être compensé par un ajustement du taux de recyclage de la vapeur d'eau (cf. Figure 2.34). De manière similaire, une augmentation de la chute de pression dans le 2nd oxy-brûleur ou du rapport de pression de la turbine HP entraînent une diminution de la puissance brute produite par l'installation. Tandis qu'une réduction de 5% du rapport de pression de la turbine HP produit des fumées plus chaudes à la sortie de la turbine ce qui réduit par la suite la consommation de l'évaporateur (EVAP) en amont du 1^{er} oxy-brûleur ; augmentant ainsi l'efficacité globale. Enfin, une augmentation du rapport de pression de la turbine basse pression de 10% cause une hausse de la puissance nette produite par le cycle tandis qu'une diminution de 10% du même rapport change sensiblement la valeur du rendement global car la perte dans la production de puissance brute est compensée par la réduction de la consommation du dernier compresseur étagé.

2.5 Résultats clés du dimensionnement en régime stationnaire

Deux phases opératoires sont distinguées pour l'unité EMO (Figure 2.36) : (i) une phase de stockage en souterrain d'énergie renouvelable sous forme de gaz de synthèse incluant un procédé d'électrolyse PEM, composé de 20 ilots électrolyseurs de 10 MW_t d'une efficacité globale de 69,3%, et un procédé de méthanation étagée produisant plus de 14 500 Nm³.h⁻¹ de gaz de synthèse de qualité 'H' avec un rendement énergétique dépassant 82% grâce à une valorisation de chaleur fatale. (ii) une phase de déstockage par oxy-combustion du gaz de synthèse dans une centrale électrique d'une puissance nette de 480 MW consommant plus de six fois la capacité nominale de la phase de stockage et opérant avec un rendement de 51,8%.

Les prochains travaux de modélisation en régime dynamique permettront d'établir la connexion entre les deux phases opératoires de l'unité et donneront davantage d'informations sur son comportement en régime transitoire. Il s'agit essentiellement de déterminer les temps de réponse de chaque procédé, la nécessité d'un stockage tampon en amont du procédé de méthanation, les performances pendant les phases transitoires du procédé de stockage ou de Power-to-Gas afin d'évaluer la pertinence de cette solution vis-à-vis l'intermittence de la source électriques.

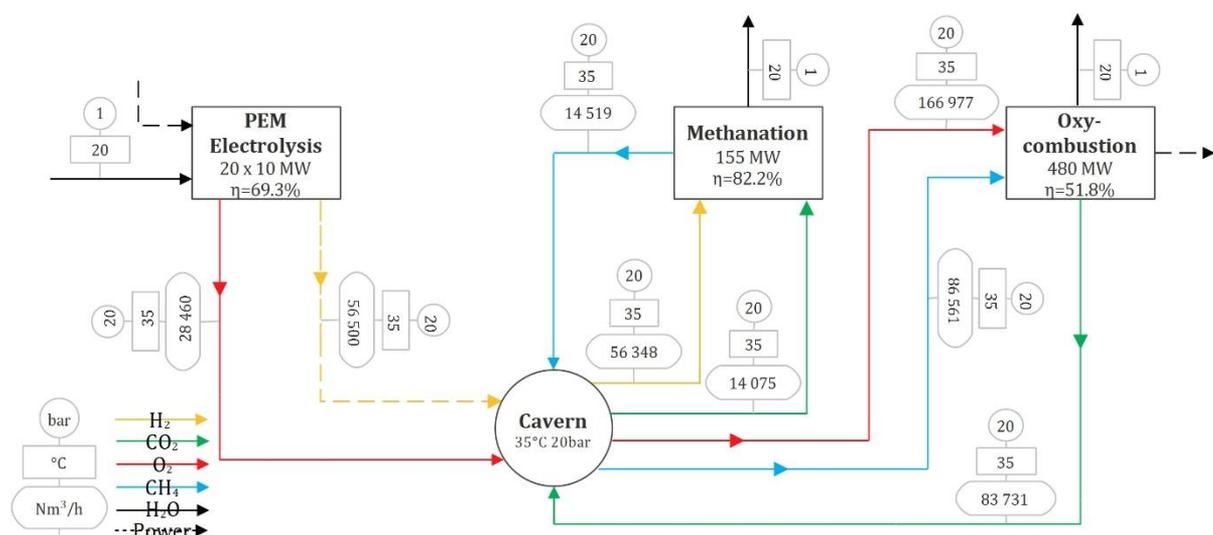


Figure 2.36– Résultats clés du dimensionnement de l'unité EMO

Part 2. Electrolysis, Methanation and Oxy-combustion Unit

2.1 EMO unit concept

The EMO unit (Electrolysis, Methanation and Oxy-combustion) is a concrete technological solution to the problem of intermittency of renewable energies and adapted to the evolution of energy needs in France in the medium and long term (2020-2050).

Fig. 4 shows the overall design of the EMO unit. Electric power is first converted to hydrogen in the PEM electrolyzer. This hydrogen is reacted with carbon dioxide to form synthetic methane at the methanation process outlet. Oxygen co-produced by electrolysis as well as methane are stored in underground caverns. This is the Power-to-Gas phase of EMO unit. To recover stored energy, an oxy-combustion process is used to produce electricity as well as CO_2 which will be stored and reused in methanation process during the next cycle.

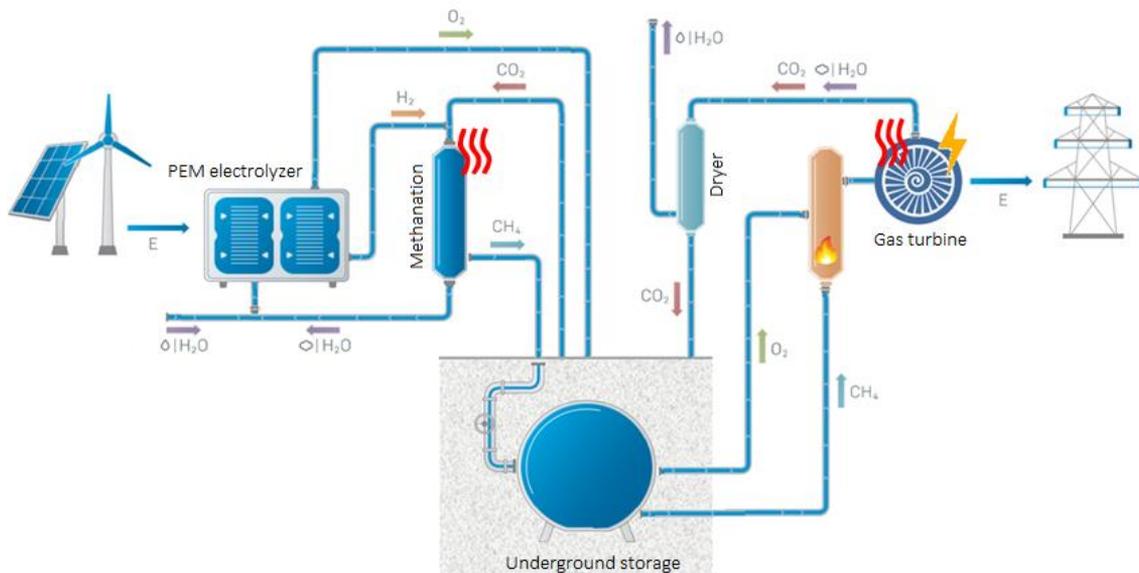


Fig. 4– Overall layout of the EMO unit

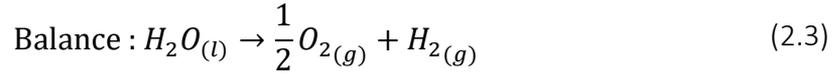
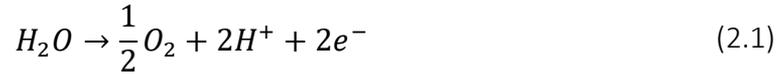
Compared to conventional PtG processes, this new concept has two remarkable advantages; (i) it allows the use of oxygen co-produced by the electrolysis process and (ii) it ensures a continuous supply of carbon dioxide for the methanation unit.

2.2 Low temperature electrolysis process

In the EMO concept, surplus electricity from renewable sources is initially converted to hydrogen in a Proton Exchange Membrane (PEM) electrolyzer. The different aspects of this technology will be addressed in the following paragraphs before explaining its operating principle and presenting the main used sub-systems.

2.2.1 Thermodynamic, kinetic and energy aspects

Thermodynamic aspect, in a low temperature electrolyzer, the electric current is used to separate the liquid water into H₂ and O₂ chemicals. In acidic medium, this reaction occurs through two half-reactions:



The required total intake corresponds to the variation of the enthalpy during reaction $\Delta_r H$. This thermodynamic quantity allows the calculation of open-circuit potential or Nernst potential; which is the minimal required potential to dissociate water molecules. In the case of low temperature electrolysis, this voltage is given by equation (2.4) (Marangio, 2009):

$$U_{Nernst} = 1.229 - 8.46 \times 10^{-4}(T_{cell} - 298) + \frac{RT_{cell}}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{P_{ca} P_{an}^{0.5}} \right) \quad (2.4)$$

With F the Faraday constant, R the ideal gas constant, p_i partial pressure of i species, P_{ca} and P_{an} the cathode and anode pressure respectively and T_{cell} cell temperature. Additionally, the thermoneutral potential U_{tn} corresponds to the voltage for which the reaction needs are entirely covered electrically. It is defined by the following ratio:

$$U_{tn} = \frac{\Delta_r H}{2F} \quad (2.5)$$

Kinetic aspect, current channeling in the electrolysis cell causes irreversibility phenomena which result in the appearance of so-called operating overpotentials. There are several types of overpotentials within a cell: activation overpotential η_{act} , ohmic overpotential η_{ohm} and diffusion overpotential. The overall or actual cell potential is the sum of the Nernst voltage and the three types of recorded overpotentials.

$$U_{cell} = U_{Nernst} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{diff} \quad (2.6)$$

Energy aspect, the electrolysis cell efficiency is used to qualify the performance of the electrolysis reaction. This efficiency quantifies the total energy requirement of the reaction represented by the thermoneutral potential with respect to the electric energy supplied to the reactor representing the cell overall potential.

$$\eta_{\Delta H} = \frac{U_{tn}}{U_{cell}} = \frac{\dot{N}_{H_2,prod} \Delta_r H}{\dot{W}_{el}} \quad (2.7)$$

2.2.2 Material flow in a PEM stack

In a PEM stack, permeation phenomena of the produced and consumed species can take place according to the chosen operating conditions. There are three main types of liquid water flow through the membrane:

- The diffusion flux, due to the concentration gradient across the membrane;
- The electro-osmosis flow, due to the entrainment of water molecules by H⁺ protons;

- The pressure gradient flow, due to the pressure difference between the two electrodes.

Gas crossover through the membrane is essentially due to the concentration gradients (partial pressures of the species) and pressure difference between the two electrodes.

2.2.3 Overview of PEM electrolysis system

Fig. 5 below shows a decomposition of the PEM electrolyzer into six main subsystems:

- The PEM stack is the chemical reactor in which water is separated to gas molecules using a source of direct current. It is usually made of several cells arranged in series.
- The PEM module which includes all additional components that provide the desired operating conditions (i.e. temperature and pressure), provide the latter with reagents and allow the products to be recovered.
- The converter and rectifier assembly that convert the incoming AC current into a regulated DC current.
- The subsystem purifying and storing pure water that supplies electrolyzer module.
- The cooling loop which ensures heat exchange between the PEM module and cooling utilities.
- The hydrogen purification subsystem that achieves required high purity levels.

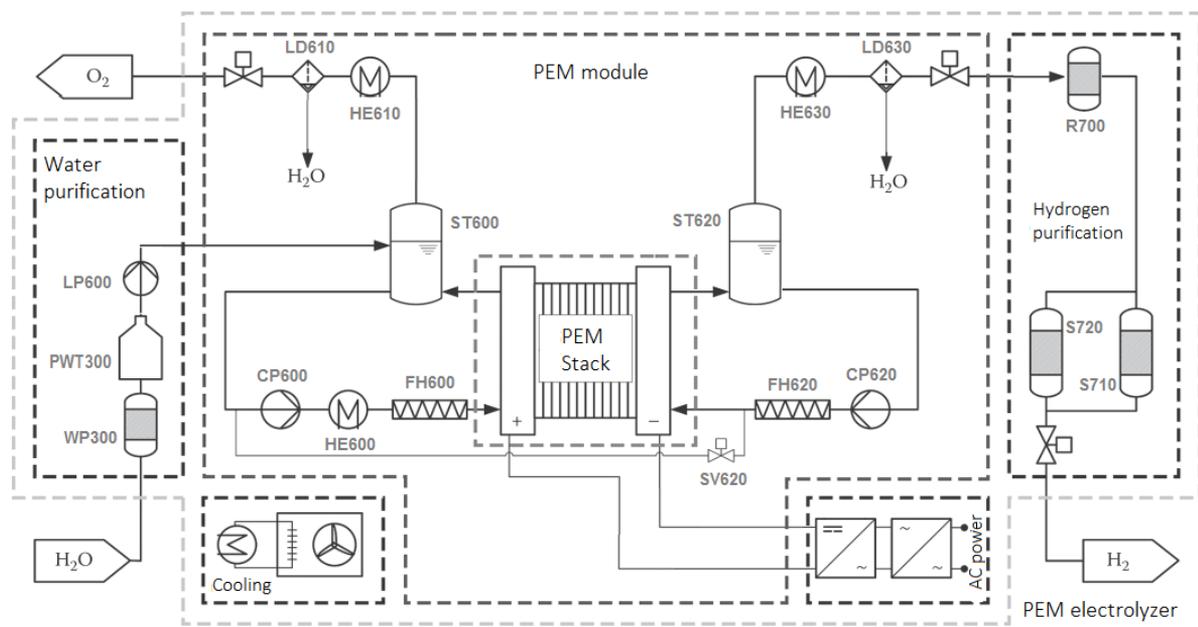


Fig. 5– General configuration of the PEM electrolyzer system (Smolinka, Tabu and Lickert, 2017)

2.2.4 Operation of PEM electrolysis system

At the system's inlet, water coming from supply network is fed to a purification system (WP300) consisting of a reverse osmosis module and a deionization module. Pure water is then stored in (PWT300) tank. At system's start-up, the lift pump (LP600) supplies the two separator tanks with pure water: (ST600) on the oxygen side and (ST620) on the hydrogen side.

The electrolyzer module then operates in two closed loops which are only connected by the exchanges of matter and energy occurring at PEM stack level. The first loop called oxygen loop

(anode side) consists of the separator tank, a circulation pump (CP600), a heat exchanger (HE600) and a resin column water purifier (FH600):

- The separator tank, which is positioned at stack anode outlet, separates the two-phase oxygen and water flow;
- The circulation pump is used to overcome pressure drop of the O₂ loop and to ensure a steady input pressure for the stack;
- The heat exchanger cools the incoming flow to maintain a constant operating temperature at stack level;
- The resin column is necessary to trap and eliminate heavy metals such as iron, chromium or nickel, which can come from the stack itself (corrosion of metal components) or other sub-assemblies.

The second loop on the cathode side of the stack, or the hydrogen loop, contains the separator tank (ST620), a circulation pump (CP620) and a resin column (FH620) similarly to the oxygen loop. During operation of the system, part of the water circulating in the oxygen loop crosses the membrane to join hydrogen side. When this amount of water becomes significant (i.e. lowering the level of ST600 and raising the level of ST620), it is returned to the oxygen side by means of the control valve (SV620). Finally, in order to achieve purity levels and the desired hydrogen quality, a two-stage purification unit consisting of a catalytic reactor (R700) and two adsorption columns (S710) and (S720) is used. The catalytic reaction eliminates oxygen traces in the produced gas and the following Temperature Swing Adsorption (TSA) process reduces its humidity by removing water vapor.

2.2.5 Steady state model of reference PEM electrolyzer system

A semi-empirical approach has been chosen to model the behavior of the PEM electrolysis system under steady state conditions. We will start by writing the material and energy balances specific to the PEM stack. Additional terms used to describe different aspects of the model are provided in appendix A. Fig. 6 shows the distribution of water and gas flows within the PEM stack. Accurate determination of these flows is of paramount importance to ensure a good control strategy and safety during operation.

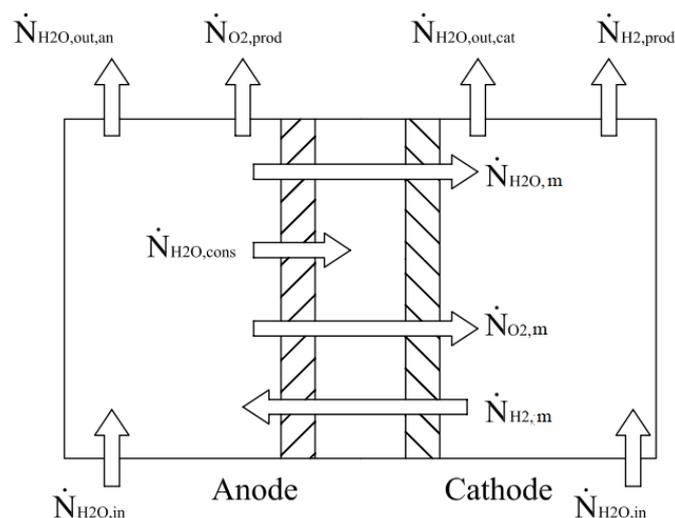


Fig. 6– Flow distribution inside a PEM electrolysis cell

On the one hand, the Faraday law defines water consumed molar flow rates $\dot{N}_{H_2O,cons}$ and produced gases $\dot{N}_{H_2,prod}$ and $\dot{N}_{O_2,prod}$ for a given current density. On the other hand, permeation phenomena are also taken into consideration. This includes, the flow of liquid water $\dot{N}_{H_2O,m}$ that crosses the membrane from anode to cathode side and gas crossover through the membrane $\dot{N}_{H_2,m}$ and $\dot{N}_{O_2,m}$.

Given the complexity of the transfer phenomena involved and their dependence on both the operating conditions and the characteristics specific to the polymer membrane used, the values of these flow rates crossing the membrane, on either side, are estimated empirically for the reference case (i.e. experimental test rig) and from theoretical diffusion laws for the scaled-up system (see Tab. 5 and appendix A).

In order to deduce flow composition at the output of each electrode, material balance is written for each species at the respective side:

	H_2O	$\dot{N}_{H_2O,out,an} = \dot{N}_{H_2O,in,an} - \dot{N}_{H_2O,m} - \dot{N}_{H_2O,cons}$	(2.8)
Anode	H_2	$\dot{N}_{H_2,out,an} = \dot{N}_{H_2,in,an} + \dot{N}_{H_2,m}$	(2.9)
	O_2	$\dot{N}_{O_2,out,an} = \dot{N}_{O_2,in,an} + \dot{N}_{O_2,prod} - \dot{N}_{O_2,m}$	(2.10)
Cathode	H_2O	$\dot{N}_{H_2O,out,ca} = \dot{N}_{H_2O,in,ca} + \dot{N}_{H_2O,m}$	(2.11)
	H_2	$\dot{N}_{H_2,out,ca} = \dot{N}_{H_2,in,ca} + \dot{N}_{H_2,prod} - \dot{N}_{H_2,m}$	(2.12)
	O_2	$\dot{N}_{O_2,out,ca} = \dot{N}_{O_2,in,ca} + \dot{N}_{O_2,m}$	(2.13)

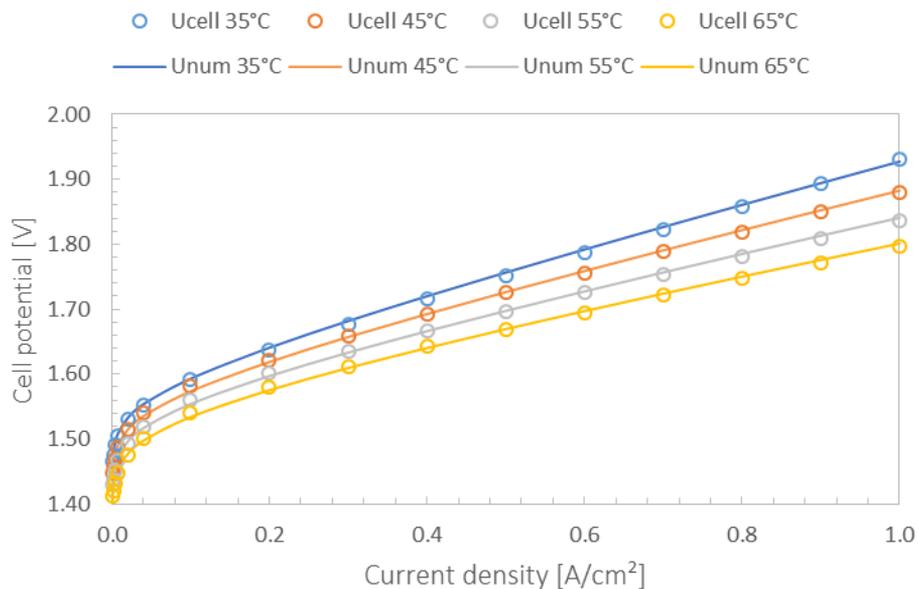


Fig. 7– Experimental (U_{cell}) and numerical (U_{num}) polarization curves of the studied stack at different operating temperatures

The electrochemical aspect of the PEM stack is also modeled to predict cell potential according to the applied current density and operating conditions. Fig. 7 gives the result of the numerical

regression performed to adjust the parameters of the electrochemical model to the experimental data of the polarization curve. This approach, presented in appendix (B), allows the prediction of stack potential at different operating conditions. The precision range of the regression model is estimated at ± 15 mV.

The last aspect to consider in the model is thermal balance. In practice, the input temperature of the stack T_{in} is adjusted to maintain the temperature of the fixed stack at its setpoint value T_{out} . This energy balance takes into consideration the thermal contribution of the reaction enthalpy $\Delta_r H$ as well as the electrical consumption of the stack \dot{W}_{el} and outlet material flows.

$$T_{in} = T_{out} - \frac{\dot{W}_{el} - \dot{N}_{H_2,prod} \Delta_r H}{\sum C p_i \dot{N}_{i,out,an}} \quad (2.14)$$

The PEM stack and its auxiliaries are modeled under Aspen PlusTM V8.8 using the Electrolyte-NRTL activity coefficient model and taking into account gas solubility in water via an adjusted Henry law. The model, shown in Fig. 8, gives essentially two types of important results (i) specific consumption of the PEM stack and subsystems which allows the assessment of overall efficiency as well as (ii) volume compositions of the gases at each outlet of the PEM electrolyzer. The electrolyzer system parameters for the chosen reference case are summarized in Tab. 5.

Tab. 5– Reference case electrolysis system parameters

Number of cells	73	
Current density	1.1	A.cm ⁻²
Cell potential	1.78	V
Membrane active area	600	cm ²
Stack temperature	60	°C
Anode pressure	14	bar
Cathode pressure	15	bar
Stack pressure drop	0.5	bar
Converter efficiency	90	%
Pumps efficiency	40	%
Water flow rate $\dot{N}_{H_2O,in,an}$	64	l.min ⁻¹
Water flow rate $\dot{N}_{H_2O,in,ca}$	33	l.min ⁻¹
Water permeation flow rate	22.9	mol.h ⁻¹
H ₂ crossover flow rate	0.06	mol.h ⁻¹
O ₂ crossover flow rate	0.03	mol.h ⁻¹

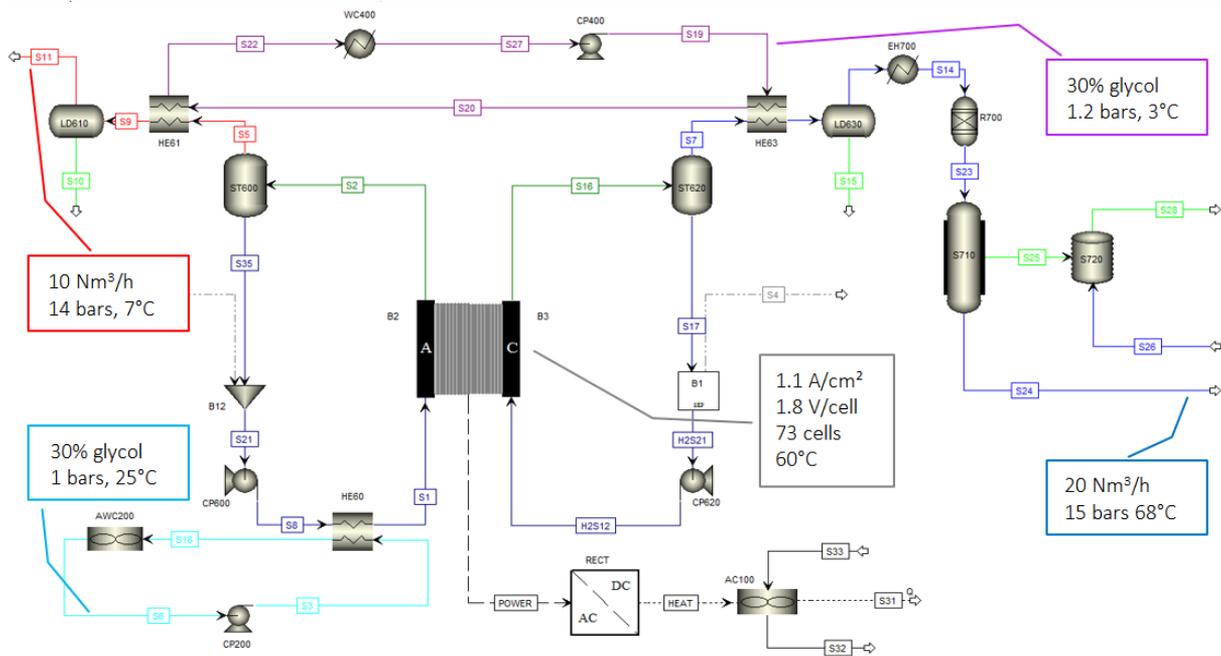


Fig. 8– Reference steady state model of a complete PEM electrolyzer

Fig. 9 shows the distribution of the total consumption of the electrolysis system evaluated at 109 kW_e. More than 88% of this consumption is credited to the PEM stack. Overall efficiency amounts to 65.0% and a specific consumption is at 5.4 kWh.Nm⁻³ of produced hydrogen. The efficiency of the electrolyzer system η_{PEM} is defined by the ratio of heating power contained in produced hydrogen and the total consumption of the system, which is composed of power consumed by the stack (ratio between the actual consumption of the electrochemical reaction $\dot{W}_{el,Stack}$ and the efficiency of AC/DC conversion η_{Rec}) and the consumption of BOP components $\dot{W}_{el,BOP}$.

$$\eta_{PEM} = \frac{\dot{N}_{H_2,prod} HHV}{\dot{W}_{el,Stack} / \eta_{Rec} + \dot{W}_{el,BOP}} \quad (2.15)$$

■ Stack ■ AC/DC rectifier ■ TSA cycle ■ Gas cooling ■ Stack cooling ■ Other

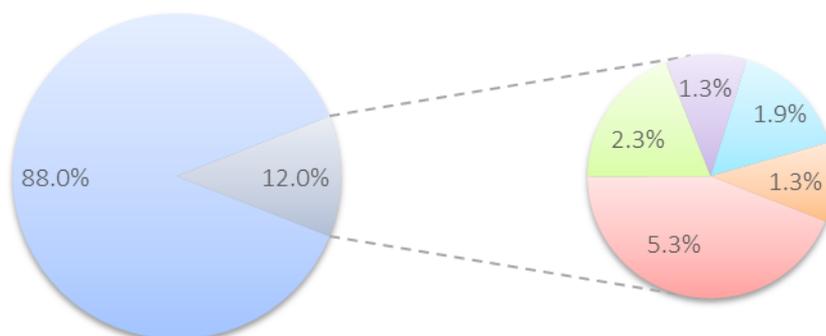


Fig. 9– Distribution of energy consumption in the 70 kW PEM electrolyzer

Regarding the purity of products; using both purification units of heterogeneous catalysis and TSA; produced hydrogen reaches a maximum purity of 99.9994%. Oxygen is produced with a maximum purity of 98.9664% after a usual condensation phase.

2.2.6 Steady state model of 10 MW electrolysis system

At the scale of the EMO unit, several considerations in the architecture of existing machines must be reconsidered. The preliminary design of the EMO unit assumes the production of 200 MWt of hydrogen at the outlet of the PEM electrolyzer. Currently, such power is not yet available on an industrial scale for several technical and economic reasons. Nevertheless, on the horizon covered by this study (2030-2050), several projections agree that the technology could reach these orders of magnitude, particularly for Power-to-Gas applications.

2.2.6.1 Megawatt PEM electrolysis scale-up

The February 2014 FCH-JU¹ report (HFC_JU, 2011) aims to achieve a nominal power of 10 MW_t regarding applications in the transport sector; a power that according to forecasts, will allow this technology to become competitive in the market. As a result, several industrial players are proposing their vision of the architecture of multi-megawatt electrolyzers. AREVA H2Gen, the French manufacturer, designed a 60 MW installation that can be adapted for the petrochemical industries or used for Power-to-Gas applications (AREVA H2Gen, 2017). The concept follows an architecture consisting of several modules of 2 MW each. On Siemens side, the new modular system SILYZER 300 is projected to produce up to 2000 kg.h⁻¹ of hydrogen with an efficiency of 75% and a startup time below one minute. ITM Power, the UK manufacturer, also unveiled its 10 MW_t electrolyzer system design, which also consists of an individually controlled 2 MW separated modules. This system can be duplicated to build a plant of more than 100 MW deployed on a site of 40 x 87m.

Modularity is by far the common factor between these proposed concepts. In fact, to meet the constraints of flexibility, deployment and investment cost, designing a modular system seems to be an appropriate scale-up strategy. It is with this in mind that we have chosen to retain a configuration of 20 electrolyzer modules of 10 MW_t each to achieve the total power required for the EMO unit operation.

2.2.6.2 Operating current density

The nominal operating current density at steady-state conditions of PEM electrolyzer should be chosen to maximize power output while minimizing overpotential losses that contribute to degradation of the cells reducing the process overall efficiency.

The US manufacturer 3M Company believes that the new nanostructured thin film (NSTF) catalyst developed for operation with high current density will reduce the investment costs of the technology. In addition, this NSTF-supported catalysts reach diffusion-limited cell potentials at higher current densities than current supported catalysts (Bessarabov *et al.*, 2016). Based on these results, the choice of an operating point at 10 A/cm² was made for each PEM electrolyzer module. Fig. 10 shows that this value allows to achieve energy performance similar to the reference machine (i.e. an efficiency of 71% against 74%) while reducing the investment cost of the stack by a factor of ten (0.06 M€.MW⁻¹ against 0.67 M€.MW⁻¹). These estimates assume an equal investment cost per unit area of polymer membrane in both

¹ Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking

scenarios¹. These results also show that for the same investment cost of the stack, the upcoming generation of PEM technology is expected to gain up to 15 points of overall efficiency (see Fig. 10).

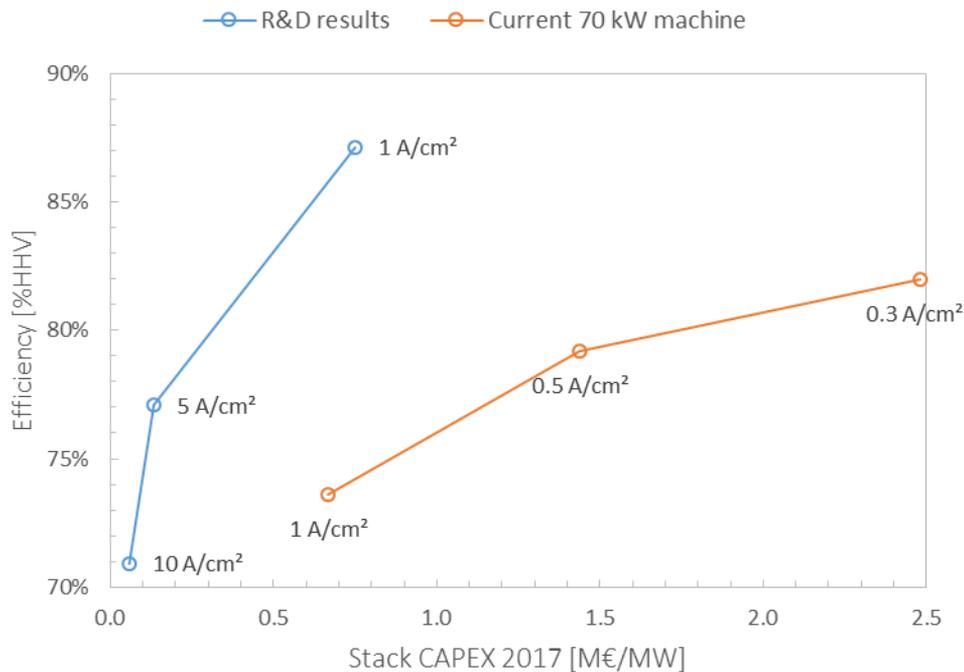


Fig. 10– Sensitivity analysis around the operating current density of PEM stack

2.2.6.3 Performance of scaled-up electrolysis system

The considered modular architecture of the multi-megawatt electrolyzer is similar to currently developed machines. Nevertheless, to meet the EMO unit requirements, scaling of other system components is to be expected. The electrolyzer module specific parameters are summarized in Tab. 6.

Tab. 6– Parameters of the scaled up 10 MW electrolyzer module

Number of cells	676	cells
Current density	10.0	A.cm ⁻²
Cell potential	2.02	V
Membrane active area	1000	cm ²
Stack temperature	85	°C
Anode pressure	19	bar
Cathode pressure	20	bar
Rectifier efficiency	97	%
Pumps efficiency	40	%
Anode side water flow rate	600	m ³ /h
Cathode side water flow rate	440	m ³ /h

The polarization curves at different temperatures were reproduced from the data corresponding to the new generation membranes (Bessarabov *et al.*, 2016). The regression model predicts the operating point of the system at different operating conditions with a

¹ Fixed cost at 1.2 €/cm² as of 2017 (data courtesy of AREVA H2Gen)

maximum error of ± 38 mV (see Appendix B). Hence, Fig. 11 shows cell polarization curves of at temperatures between 65°C and 100°C.

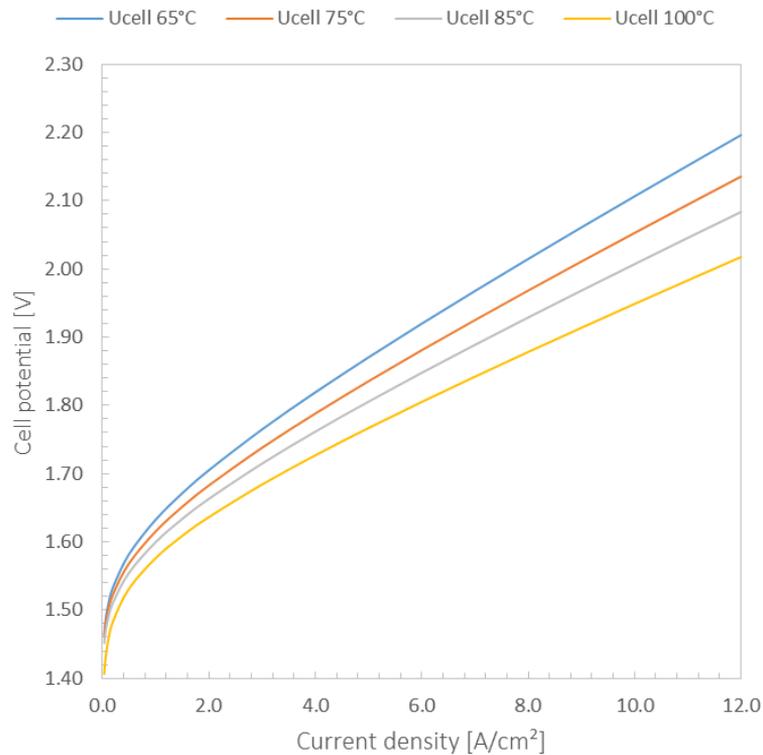


Fig. 11—Polarization curves at different temperatures used for the scaled up electrolyzer module

Depending on the cooling requirements of the system, heat exchangers were adequately sized to determine their heat transfer characteristics (Tab. 7). For stack cooling, a tube and shell type exchanger (HE600) was chosen because of the importance of the flows of material involved. The cooling of the gases produced is achieved through plate exchangers (HE610 and HE620). The air cooled heat exchanger (ACHE), used to produce cooling water at 25°C, is equipped with 4 fans consuming about 140 kWh of electricity.

Heat exchanger	ACHE	HE600	HE610	HE620
Thermal power [MW _t]	6.75	6.18	0.46	0.88
Exchange surface [m ²]	12080	63.26	2.19	3.28
Heat exchange coefficient [kW/m ² .K]	0.039	4.326	0.85	0.85

Tab. 7— Thermal dimensioning of electrolyzer module heat exchangers

At the module’s outlet, more than 2,800 Nm³/h of hydrogen are produced with a purity of 99.5% after the condensation step at 35°C. Oxygen is produced at half the hydrogen flow rate and reaches a purity of 98.9% after cooling and condensation steps. Unlike commercial machines, the gases produced by the electrolyzer module do not need to go through additional purification steps as long as no intermediate storage is required. Indeed, the compositions of these gases remain suitable for them to be directly consumed in the respective processes of the EMO unit. This contributes in increasing the overall efficiency to 69.3% (+4.3 points compared to the reference machine of 70 kW). Fig. 12 shows the respective Sankey diagram of power distribution within the module, which consumes 14.4 MW_e of renewable electricity

to produce 10 MW_t of hydrogen. The majority of this power is consumed by the PEM stack (around 13.7 MW_e of which 27% is released as heat generation).

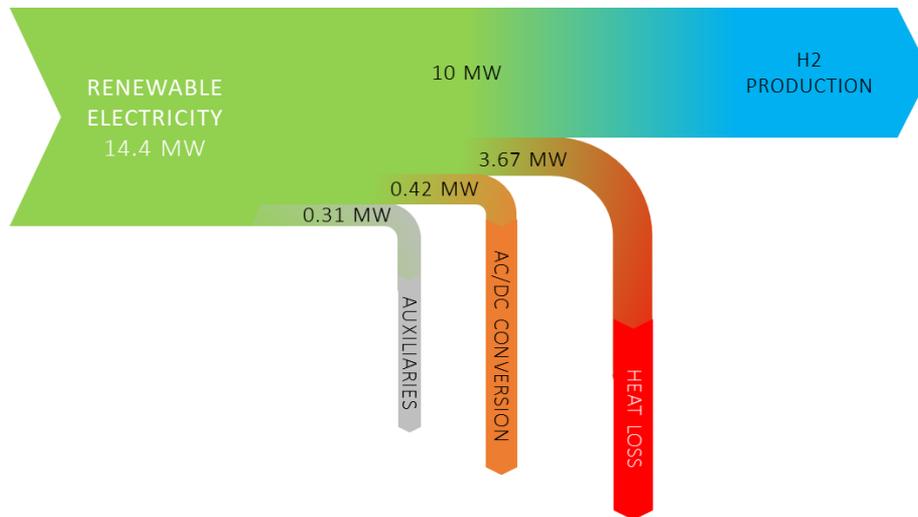


Fig. 12—Sankey diagram of the 10 MW_t PEM electrolyzer module

Moving away from the reference case, the behavior of the system varies with the amount of produced hydrogen. Fig. 13 shows the evolution of produced power, system consumption and overall efficiency as a function of the operating current density of the stack. Between 4.0 and 10 A.cm⁻² (40 and 100% of the nominal power), the gap between consumption and production narrows with the decrease in the current density which increases the module’s energy efficiency.

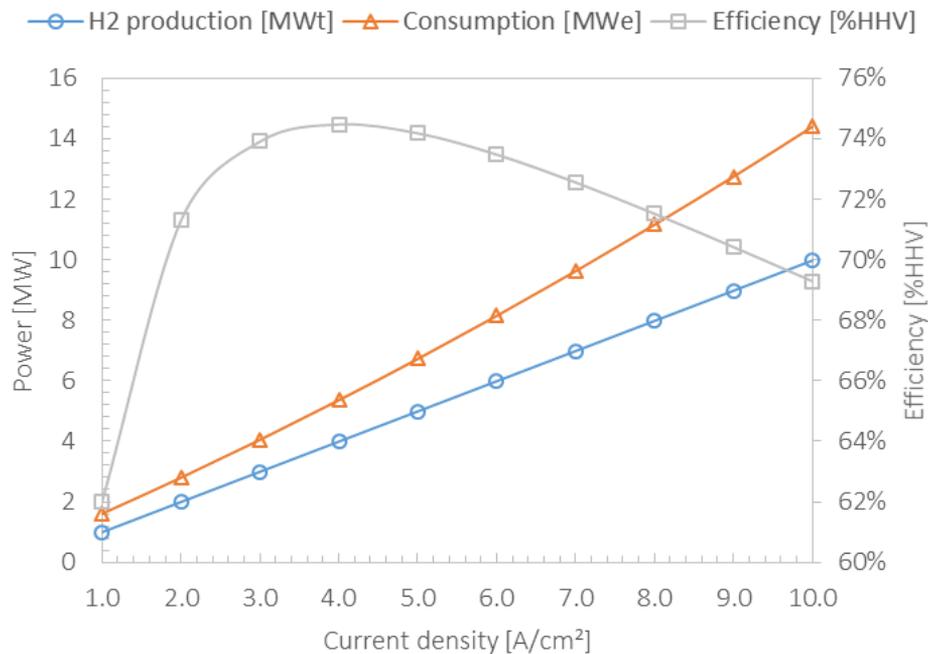


Fig. 13—Performance curves of the electrolyzer module as a function of applied current density

At the scale of the EMO unit, 20 electrolyzer modules of 10 MW_t each will be used which corresponds to a total consumption of about 288 MW_e of electricity from renewable sources

to produce 56,500 Nm³/h of hydrogen and 28,460 Nm³.h⁻¹ of oxygen; a specific consumption of 5.1 kWh.Nm⁻³ (6% less consumption compared to the 70 kW_t reference PEM electrolyzer).

2.3 Carbon dioxide methanation process

2.3.1 Thermodynamic, kinetic and energy aspects

Thermodynamic aspect: The Sabatier reaction involves the reaction of hydrogen and carbon dioxide in the presence of a catalyst to produce methane and water. However, this methanation reaction occurs in parallel with several other reactions involving carbon oxides, hydrogen and water. Amongst reaction mechanisms suggested for methanation there is that of Gao et al. (Gao et al., 2012):



The methanation reactions (2.16) and (2.17) are strongly exothermic, which requires particular attention to the thermal management of the reactors and catalyst choice. The endothermic reaction (2.18), called the Reversed Water Gas Shift (RWGS), shows that CO₂ methanation can also lead to the production of carbon monoxide and water. The last two reactions (2.19) and (2.20) describe the phenomenon of carbon deposition in the reactor which can lead to the deactivation of the catalyst by poisoning. Gao et al., Conclude that such deposition is rarely observed in the case of CO₂ methanation when the stoichiometric ratio of H₂ and CO₂ does not exceed the value of 4.

Energy aspect: The thermodynamic study of Gao et al., shows that methanation yield decreases when reaction pressure goes down. As for the selectivity for CH₄, it can be total if the operating conditions are appropriately chosen (high pressure and T < 600 ° C.). This implies that under these operating conditions ranges, carbon monoxide would be almost absent from the composition of the final gas. In general, the conversion of CO₂ to CH₄ is strongly influenced by temperature, especially at low pressure. The effect of the pressure depends on the temperature: at low temperature, the conversion increases slightly with the pressure. At higher temperatures (above 400°C), the conversion is strongly influenced by the operating pressure.

Kinetic aspect: Since the discovery of the Sabatier reaction, several kinetic approaches have been developed to describe the influence of operating conditions on reaction rates. This step is essential especially for reactor sizing and conversion rate estimation. In literature work, the proposed kinetic laws generally follow two types of formulation: the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson mechanism (LHHW) or a more simplistic formulation known as "Power Law - PL" formulation. Power laws are less used for the kinetic description of the methanation process. Indeed, the comparative study of Koschany et al. shows that this type of formulation is less accurate than its counterpart (LHHW mechanism) for describing reaction rate of carbon dioxide methanation (Koschany et al., 2016).

Several studies have renewed the famous kinetic expressions of Xu and Froment (Xu and Froment, 1989), either by reiterating only the numerical regression method with the new experimental data specific to used catalyst (Oliveira et al., 2011), or by changing the expressions of the terms of the kinetic law to adapt to a particular reaction (methanation of CO for the study of (Zhang et al., 2013)), or to cover more extensive operating temperature and pressure ranges suitable for industrial applications (Rönsch et al. al., 2016)).

2.3.2 Methanation catalysts

The sensitive element of the methanation energy is the catalyst. PK-7R was developed by Haldor Topsøe, it was used as a catalyst. This catalyst is capable of operating at a temperature range between 190 and 450 ° C (Hoekman et al., 2010). However, there are high temperature catalysts on the market, not available for applications up to 700°C (Jensen et al., 2011). The advantage of a high temperature catalyst is a factor of reducing the need for a temperature regulation in the temperature and an upper part of the steam production at a higher temperature. The formation and deposition of carbon must be avoided within the catalytic bed as this can lead to catalyst degradation through fouling and poisoning (Bartholomew, 2001). This deposit risk depends essentially on the operating conditions of temperature and pressure.

2.3.3 Process description

On an industrial scale, adiabatic methanation is staged since the reaction is limited by thermodynamic equilibrium. Therefore, to achieve significant conversion rates and a methane-rich composition of produced SNG, the use of several series methanation reactors is required. TREMP™ process¹ proposed by Haldor Topsøe appears to be a suitable choice for this study. Especially as this process and thought to optimize the recovery of the heat of reaction in the form of superheated steam under pressure in order to produce electricity in addition to methane (i.e. cogeneration).

The process applies to stoichiometric ratio mixtures of 4 and requires up to four fixed bed adiabatic reactors arranged in series with intermediate cooling via heat exchangers. The gas stream from the first reactor is recycled in order to limit the thermal runaway within the latter and to reduce its outlet temperature. The gases produced continue their progression and pass through the second and third stages before reaching the separator tank where part of the produced water will be withdrawn in order to shift the thermodynamic equilibrium towards a greater production of methane. The gas flow is then warmed to the operating temperature of the fourth reactor before arriving at the final product at its outlet.

2.3.4 Steady state model of carbon dioxide methanation

The modeling work for this process involves two steps: (i) a modeling of the process using a series of 4 adiabatic fixed bed reactors in order to find the compositions of the gases and the quantity of heat available at the exit reactors before starting the second step (ii) of thermal integration of the process resulting in the final configuration of the installation.

¹ Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Process

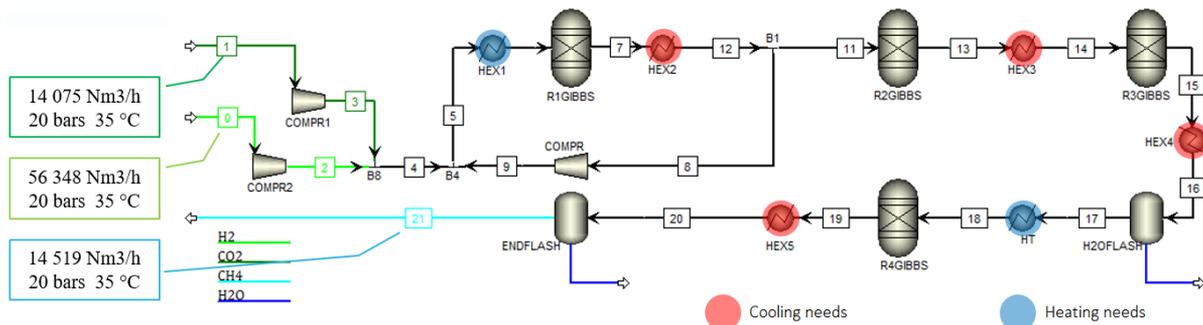


Fig. 14—Steady state model of TREMP™ CO₂ methanation

Fig. 14 shows the flowsheet of the process steady state model. The pressure in this unit varies between 23 bars at the inlet of the first reactor and about 20 bars at the outlet of the latter. The inlet temperature of the methanation reactors is set at 300°C., this temperature being chosen as a compromise between a temperature high enough to activate the catalyst (>200°C) involving a significant initial reaction rate and a sufficiently low temperature. (<700°C), to limit the maximum temperature in the reactor. The reaction takes place in each of the four adiabatic reactors where the temperature will increase until reaching thermodynamic equilibrium (points 7, 13, 15 and 19). The gases leaving the reactors are then cooled to 300°C before feeding the next reactor (points 6, 11, 14 and 18). Finally, to increase the conversion of CO₂ to CH₄, a fraction of the produced water is removed between reactors R3 and R4 (between 16 and 18), which shifts the thermodynamic equilibrium towards point 18 and makes it possible to reach a final molar fraction of 95.6% methane (see Fig. 15). Residual water at the outlet of the last reactor is removed by condensation (ENDFLASH) to obtain the final SNG at 20 bar and 35°C (i.e. set underground storage conditions).

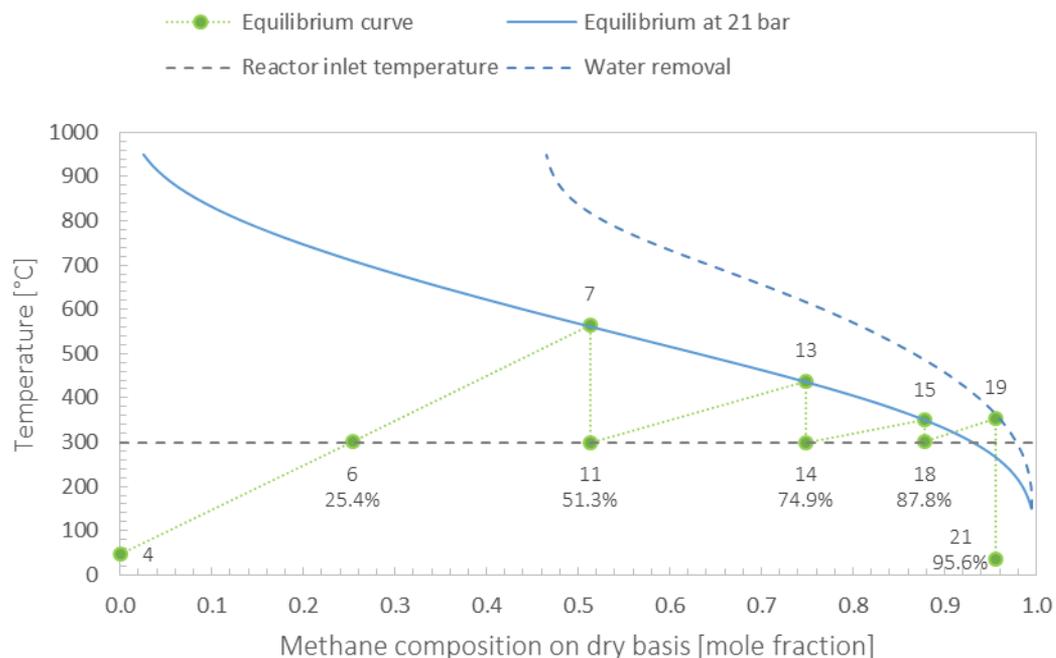


Fig. 15—Equilibrium curve of CO₂ methanation process (points match the streams in Fig. 14)

The facility consumes more than 56,000 Nm³.h⁻¹ of hydrogen (equivalent to a power of 200 MW_t) and 14,000 Nm³.h⁻¹ of CO₂ to produce more than 14,500 Nm³.h⁻¹ of synthesis gas under underground storage conditions. This conversion is done with efficiency of 77.6% if we do not take into account cogeneration contribution \dot{W}_{heat} in equation (2.21). The final SNG product

HHV is 10.73 kWh.Nm⁻³ which is equivalent to a total generated power of 155.9 MW. Alongside with a Wobbe index of 14.52 kWh.Nm⁻³, these specifications fit within the range of High quality gas specifications for French regulation (De Saint Jean et al., 2014).

$$\eta_{SNG} = \frac{\dot{N}_{SNG} \cdot HHV + \dot{W}_{heat}}{\dot{W}_{PEM} + \dot{W}_{aux}} \quad (2.21)$$

2.3.5 Sensitivity analysis

The results of conducted sensitivity analysis show that change in hydrogen feed purity could lead to an increase in generated heat and a slight decrease in the overall efficiency. According to Fung and Querini, oxygen molar composition in feed gas should be kept under 3% in which case no changes in reactors design or operating conditions are required (Fung and Querini, 1992).

A 10% reduction in the 4th reactor's temperature leads to an important change in the produced gas composition as one could predict when referring to the equilibrium curve in Fig. 15. Remarkably, this decrease in temperature doesn't seem to impact the amount of total generated heat. In fact, the required heat in (HT) heater is reduced by the same amount as the generated heat in the last heat exchanger (HEX5). This could have a bright side on heat integration, since an important amount of the available thermal heat is actually lost in the last heat exchanger due to low temperature (35°C). Hence, reducing this amount of lost heat can make up for the slight decrease in plant efficiency triggered by the decrease of the amount of produced SNG in the last reactor.

By decreasing the recycling ratio at the outlet of the 1st reactor, the amount of the produced SNG is increased leading to an increase in the plant efficiency. However, the composition of this produced gas and mainly its HHV are not suitable for the 'H gas' quality specifications (i.e. HHV < 10.7 kWh.Nm⁻³). Increasing this value, already fixed at 75% in the main case, would lead to a lower CH₄ yield and a higher risk of carbon deposition unless reaction temperature is conveniently changed to account for this increase.

Lastly, a 10% increase of intermediate condensation temperature between 3rd and 4th reactors (to condense more water) leads to an unsatisfactory SNG quality and reduced amount of generated heat. Decreasing this value though, does have the opposite outcome on the measured performance indicators. It should be mentioned however that this intermediate cooling at reasonable temperature is necessary to prevent the reversed reaction from occurring in the last reactor. In practice, it is recommended to keep at least a composition of 13% of water vapor at the last reactor's inlet to reduce this risk (De Saint Jean et al., 2014).

2.3.6 Process heat integration

This second modeling step consists in designing an optimal heat network that will recover the maximum of the heat generated by the methanation process, which is the outcome of overall heat exchanged in the process (see Fig. 14). The first modeling step allows to estimate this power at 42.1 MW_t. A pinch method approach was followed to determine the effective amount of heat that can be converted into electrical power through a steam cycle (Fig. 16). The internal recovery of available heat is possible via an optimized heat exchanger network. Around 60% of this thermal power will be recovered as high-pressure steam (HP), 34% as low-pressure steam (LP) and 6% of remaining heat is difficult to effectively recover because of its low heat capacity

(<125°C). This lost heat can be removed from the system using an external cold source (river water or cooling tower).

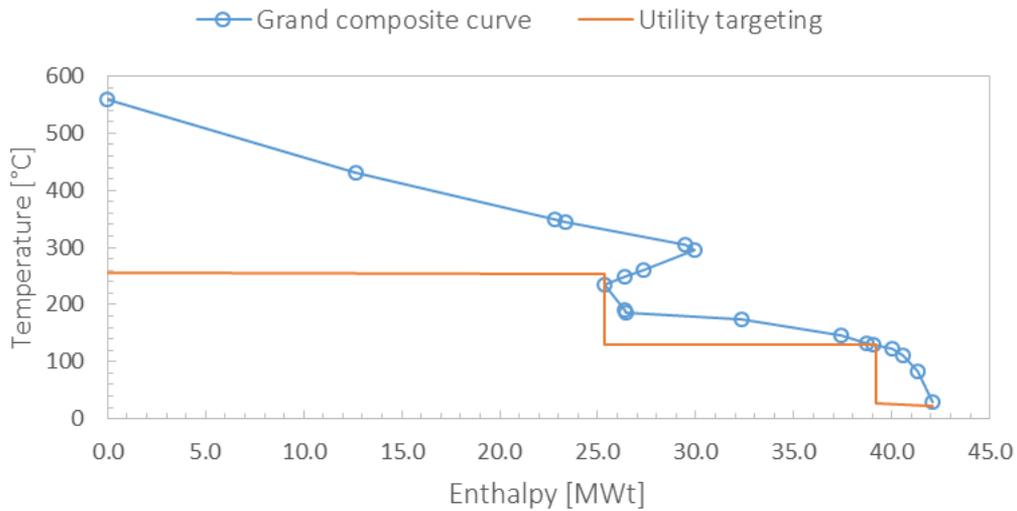


Fig. 16—Grand composite curve (in blue), produced utilities (in red)

The next step is to translate this pinch analysis into a technological solution through the construction of an optimal heat exchange network. This construction is done by means of economic optimization under technological constraints. The final heat exchangers network allows to integrate 94% of the available heat with a minimal investment cost and a minimal number of heat exchangers. In this optimal solution, a total of 7 heat exchangers are used with a total exchange area of approximately 377 m².

The steady state model of the final installation including heat integration network is presented in Fig. 17. At rated power, the produced HP steam is expanded to 2 bar in an HP turbine to produce 3.6 MW_e of electricity before going through the second LP turbine to produce a power of 7.7 MW_e. This steam cycle increases the process overall efficiency to 82.2% (+4.6 points compared to the basic process, eq 2.21).

Thus, for a production of 200 MW_t of hydrogen, the heat integrated methanation process is capable of producing 155 MW_t of synthesis gas containing more than 95% methane (Fig. 18). For instance, the production of 11 MW_e additional electricity with the preformed heat integration is equivalent to 76% of the total consumption of PEM electrolyzer module.

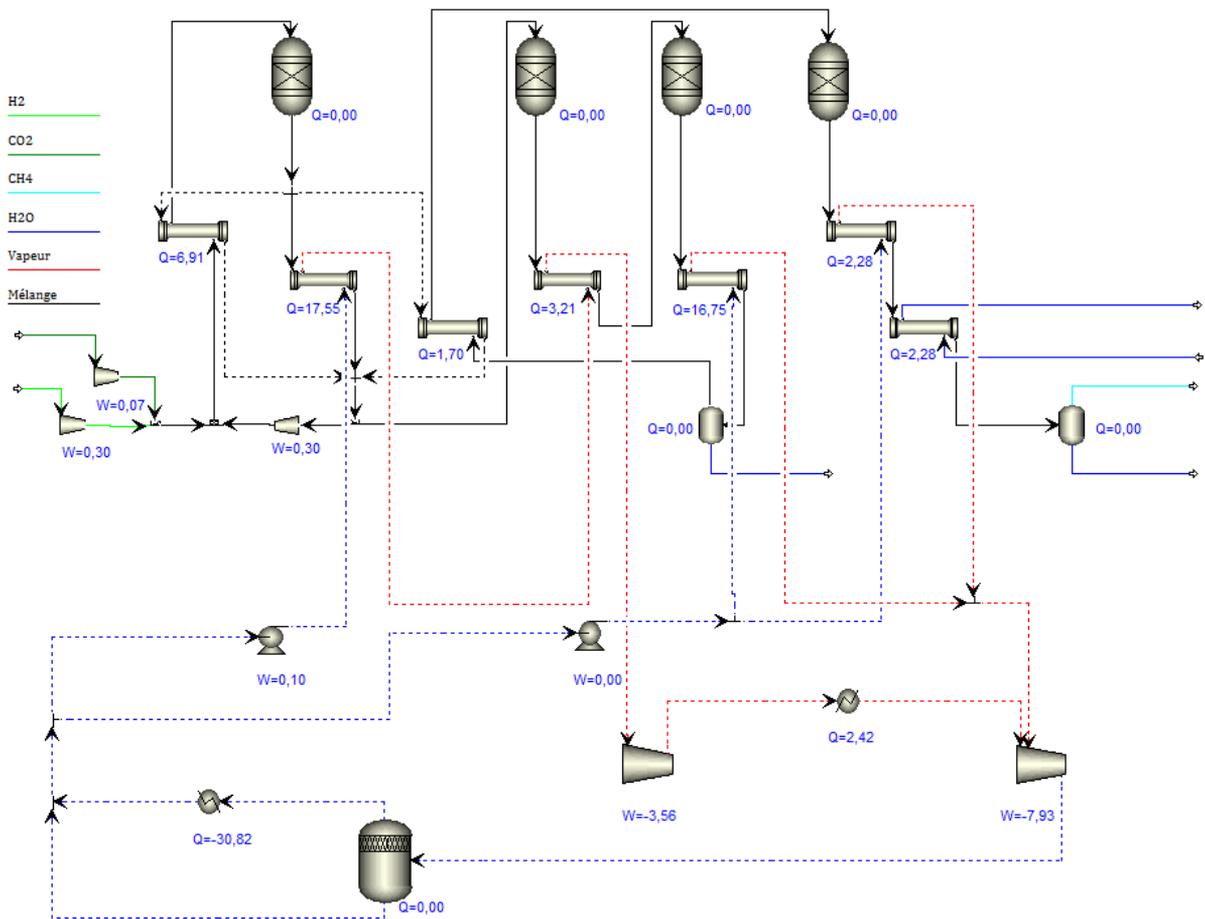


Fig. 17—Steady state model of methanation process with combined steam cycle. Q: amount of heat in MW_t and W: Electric power in MW_e

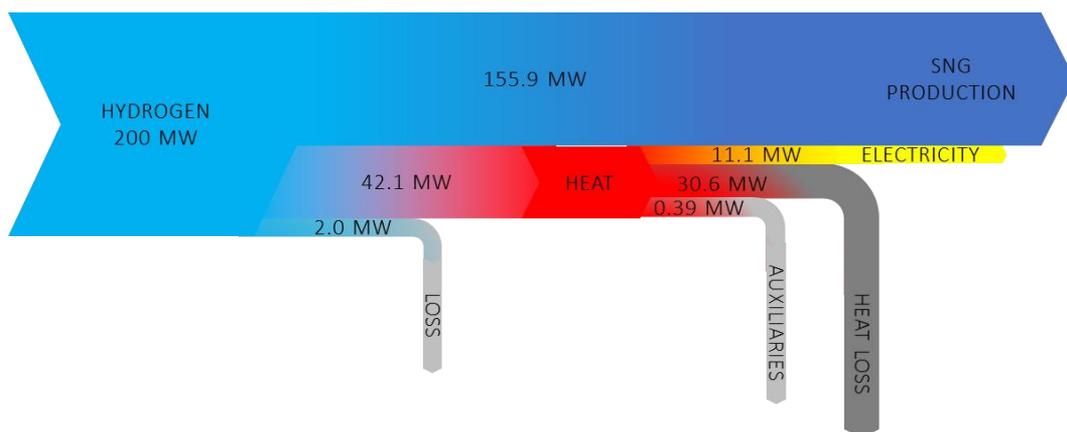


Fig. 18—Sankey Diagram of CO₂ methanation Process

2.4 Oxy-combustion cycle

The main interest behind the choice of oxy-combustion as energy recovery process is twofold: on the one hand we will be able to exploit the oxygen produced by the electrolysis which comes to replace the usual oxidizer in classical cycles (i.e. atmospheric oxygen); on the other hand, oxy-combustion cycles produce flue gas almost exclusively made up of water vapor and carbon dioxide.



2.4.1 Process description

In the chosen configuration, two combustion chambers are used upstream a high, intermediate and low turbines. The oxidant used to supply the first oxy-burner consists mainly of a pure oxygen mixture (coming from underground caverns) and water vapor produced by the process itself. The addition of this steam makes it possible to control flue gas temperature at the oxy-burner exit where the flame temperature can reach as high as 3,000°C (Glassman et al., 2015). The flue gas is then expanded in the first high pressure turbine before being mixed again with the remaining SNG and oxygen at the inlet of the second oxy-burner. A second followed by a third expansion of outlet flue gas take place in intermediate and low pressure turbines respectively.

Flue gas at the outlet of the third turbine, mainly contain carbon dioxide and water vapor. They undergo a first separation step where a large part of H₂O is condensed. The last stage of this process is carried out within the multi-stage compressor where the remaining water vapor is removed from the product gas that will be transported to the underground storage sites.

2.4.2 Oxy-combustion cycle performance

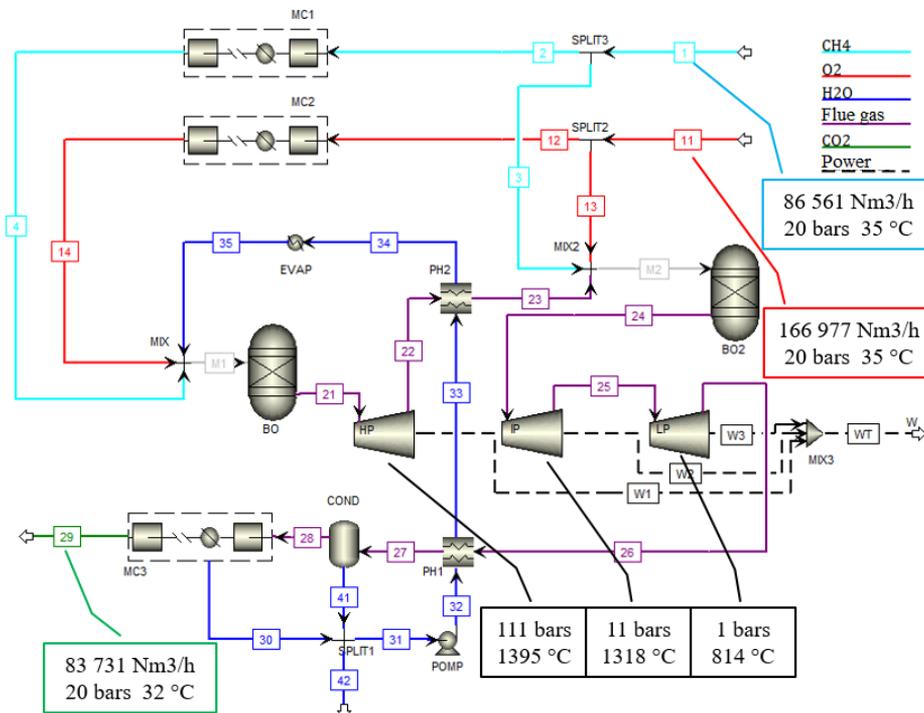


Fig. 19—Steady state model of oxy-combustion cycle

Fig. 19 shows the process flowsheet developed in Aspen Plus™ V8.8. In this configuration, the oxy-combustion unit is fed by the two streams of methane and pure oxygen, from the underground storage, with a mixture (O₂, CH₄) in stoichiometric proportion. These two streams are then split over the two oxy-burners (BO) and (BO2). The injection of steam (at 327°C and 124.1 bar) at the inlet of the first oxy-burner reduces the inlet temperature of the (HP) turbine to 1395°C. The flue gas continue their way, after heat exchange with the water vapor in preheater (PH2), to be mixed the pure gases at the entrance of the second oxy-burner. The gases produced at 1318°C and 11 bar are expanded in a second turbine (IP), then in a third to atmospheric pressure. The electric generator is associated with an efficiency η_{gen} of 98%. A net electric power of 480 MW_e is produced by the three turbines cycle with an overall efficiency

of 51.8% (Fig. 20 and equation (2.23)). The outlet flow temperature is reduced to 28°C to condense around 78% of water (COND). The remaining water will be removed by the multi-stage compressor (MC3). The CO₂ flow from the unit at 32.2°C and 20 bar is 99.4% pure and can be directly stored in underground cavern.

$$\eta_{oxy} = \frac{\dot{W}_{elec}\eta_{gen} - \dot{W}_{aux}}{\dot{N}_{SNG} \cdot HHV} \quad (2.23)$$

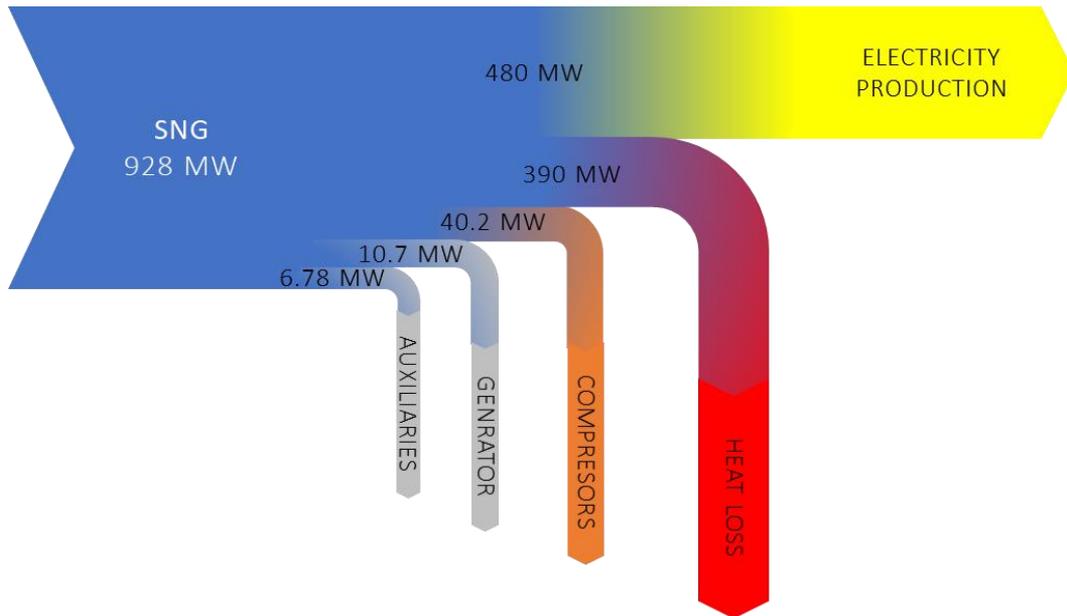


Fig. 20—Sankey diagram of the oxy-combustion process

2.4.3 Sensitivity analysis

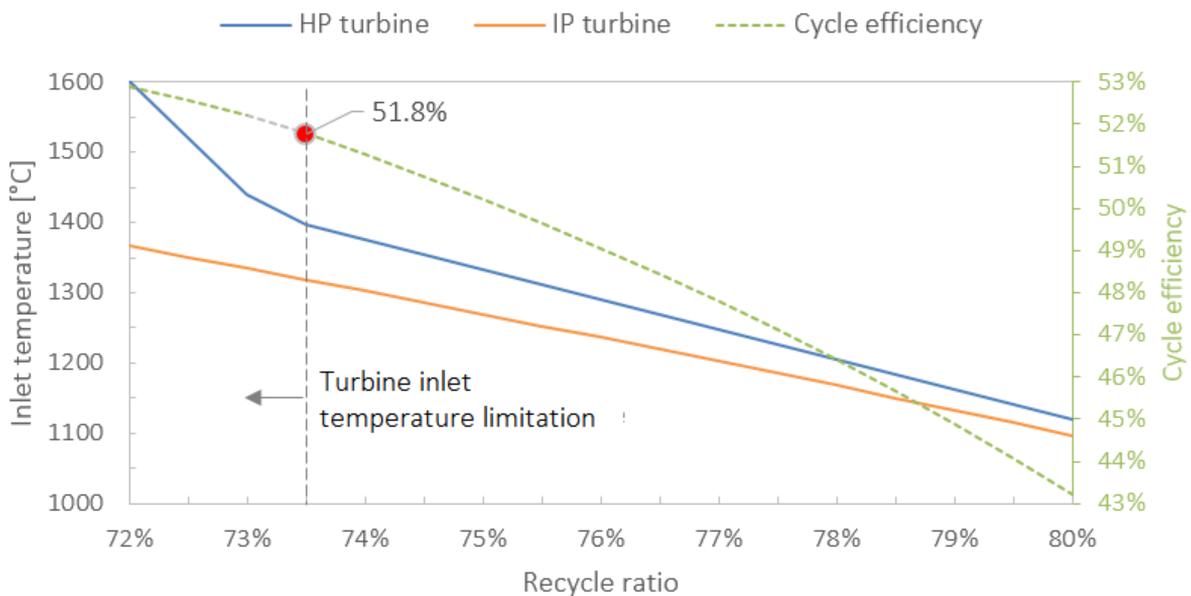


Fig. 21—Impact of water vapor recycle ratio on oxy-combustion performance

The main parameter to have significant impact on the power plant performance is the rate of recycling of water vapor at the first oxy-burner. Fig. 21 shows that decreasing this recycling rate increases the overall efficiency of the cycle. However, this also causes an increase in the temperature at the inlet of the high and medium pressure turbines (HP and IP turbines). This

temperature increase is limited by materials resistance and cannot exceed 1,400°C for the most advanced technologies.

2.5 EMO unit overall performance

Fig. 22 shows the general layout of the EMO unit with the three main steps including operating conditions for each involved process. With a 200 MW power supply from the low temperature electrolysis process, about 155 MW of ‘H quality’ SNG is generated at the four-stage methanation process corresponding to an HHV based efficiency of 82.2%, these two processes account for the Power-to-Gas phase of the EMO unit. The recovery process of the EMO unit can produce up to 480 MW electric power using a set of high, intermediate and low pressure turbines. The corresponding cycle efficiency amounts at 51.8%.

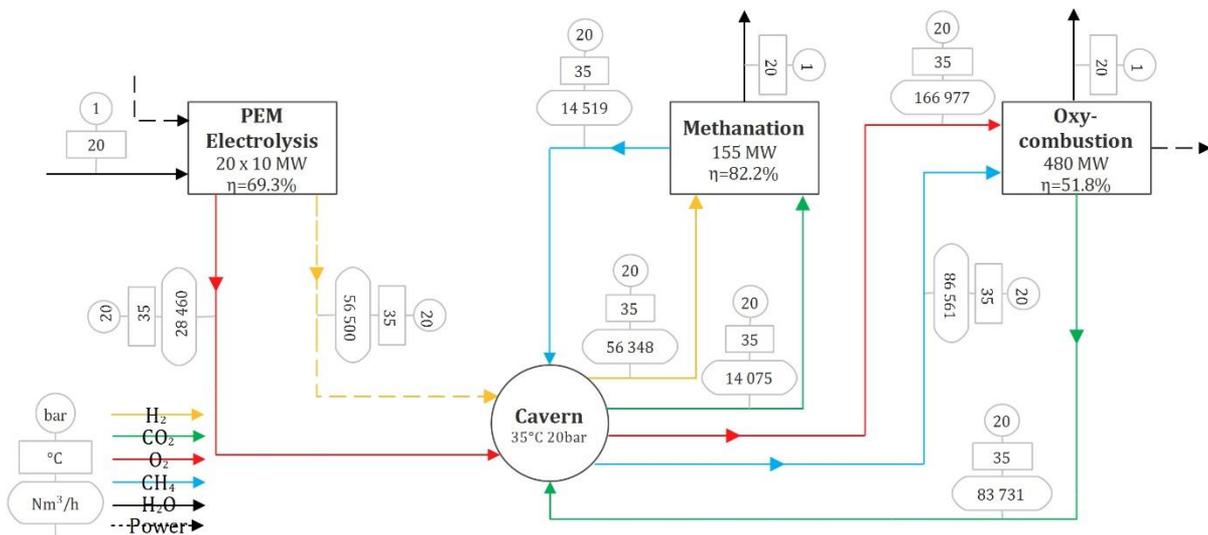


Fig. 22–Overall results of EMO unit steady state modeling

Partie 3. Etude expérimentale de l'électrolyse PEM

Dans ce volet expérimental, nous aurons l'occasion d'étudier de près un système électrolyseur PEM à l'échelle industrielle. L'intérêt majeur derrière cette étude expérimentale est de pouvoir notamment valider les résultats des travaux de modélisation propres au procédé d'électrolyse PEM. Cette confrontation entre les données expérimentales et les résultats de simulation nous donnera une idée sur la pertinence du modèle prédictif proposé pour les systèmes multi-mégawatt destinés au stockage massif d'électricité renouvelable.

3.1 Description du banc d'essais électrolyseur

L'installation mise à notre disposition à l'atelier d'AREVA H2Gen est un système d'électrolyse PEM de 12 Nm³ d'hydrogène par heure en conditions nominale ; soit 42 kW thermique au niveau du stack (Figure 3.1).



Figure 3.1– Aperçu du banc d'essai électrolyseur E12

Ce système est ainsi pris comme base de modélisation pour le cas de référence des travaux de modélisation en régime statique et dynamique (cf. Tableau 3.1). Pour autant, le modèle développé se veut générique, à même de pouvoir représenter des systèmes de plus grande puissance électrique destinés aux installations de stockage massif d'énergie renouvelable.

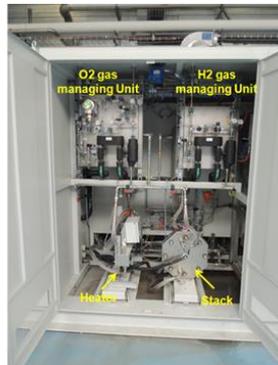
De nombreux composants sont spécifiques à chaque système électrolyseur, en particulier le circuit de refroidissement qui consiste en un circuit de circulation d'un caloporteur froid et d'un refroidisseur. Par ailleurs, les sous-systèmes communs sont les suivants : l'unité de purification de l'eau par osmose inverse, le réservoir d'eau purifiée, les circuits de circulation de l'eau côté anode et cathode, les résines de purification de l'eau de circulation et l'unité de purification de l'hydrogène (voir Figure 3.2).



a–Interface Homme-Machine, armoire électrique



b–Redresseur AC/DC



c–Boucles O₂ et H₂ (vue de face)



d–Boucles O₂ et H₂ (vue de dos)



e–Sous-système de purification de l'hydrogène



f–Sous-système de production d'eau pure

Figure 3.2– Sous-systèmes du banc d'essai électrolyseur E12

En ce qui concerne le contrôle du système, les variables régulées sont les suivantes :

- la température du stack à travers la commande d'un système de refroidissement ;
- la pression des gaz à travers la commande de vannes contrôlées ;
- les niveaux d'eau au sein des séparateurs à travers la commande de vannes contrôlées ;
- la densité de courant du stack à travers le contrôle du convertisseur du stack.

Le système de contrôle est composé d'une automate programmable qui acquiert toutes les informations fournies par les capteurs, puis contrôle les actionneurs pour imposer les valeurs souhaitées des grandeurs physiques. Le banc dispose notamment d'une interface homme-machine qui permet de piloter la production d'hydrogène sous des conditions opératoires précises. Enfin, le système d'acquisition de données enregistre toutes les valeurs des paramètres opérationnels du procédé dans un fichier pour l'étape de post-traitement et analyse ultérieure.

Pour ce système, les quantités mesurées sont des données électriques (courant, tension), données de température (eau de circulation et gaz produits), données de pression (hydrogène, oxygène et azote), les niveaux dans les réservoirs séparateurs et d'autres données telles que la conductivité de l'eau, le débit d'hydrogène produit, la pureté des gaz produit...

L'acquisition des données peut se faire avec une période d'échantillonnage minimale d'une seconde. Un pas de temps moyen de 10 secondes semble suffisant pour suivre l'évolution des grandeurs physiques d'intérêt.

Tableau 3.1– Spécifications techniques du banc d'essai électrolyseur E12

Nombre de stack PEM	2	
Puissance nominale du stack	52,8	kW _e
Débit de production nominal d'H ₂	12	Nm ³ .h ⁻¹
Tension nominale du stack	101	V
Densité de courant nominale	0,9	A.cm ⁻²
Surface active de la membrane	594	cm ²
Nombre de cellules par stack	55	–
Température min et nominale	45-65	°C
Pression anodique min et nominale	5-14	barg
Pression cathodique min et nominale	6-15	barg
Débit d'eau nominal de la boucle anodique	3,1	m ³ .h ⁻¹
Débit d'eau nominal de la boucle cathodique	3,1	m ³ .h ⁻¹

La Figure 3.3 indique l'emplacement des instruments de mesure où les données sont relevées au sein du système. Les températures des boucles sont prises à la sortie des réservoirs ST600 et ST620 ce qui implique que leurs valeurs représentent les températures des réservoirs et non celle du stack. Les pressions sont mesurées à la sortie des boucles O₂ et H₂; leurs valeurs correspondent aux pressions de production des gaz sans tenir compte des pertes de charge au niveau de l'unité de purification. Les niveaux des réservoirs séparateurs sont enregistrés via des capteurs à flotteur magnétique. La pureté des gaz produit est également mesurée à travers deux instruments de mesure placés en aval du procédé. Les signaux de déclenchement de la pompe de relevage LP600, de l'ouverture de la vanne d'équilibrage SV620 (situé entre les deux réservoirs) et du déclenchement de la boucle de refroidissement sont également enregistrés. Enfin, un débitmètre placé en aval de l'unité de purification permet d'enregistrer le débit de l'hydrogène produit.

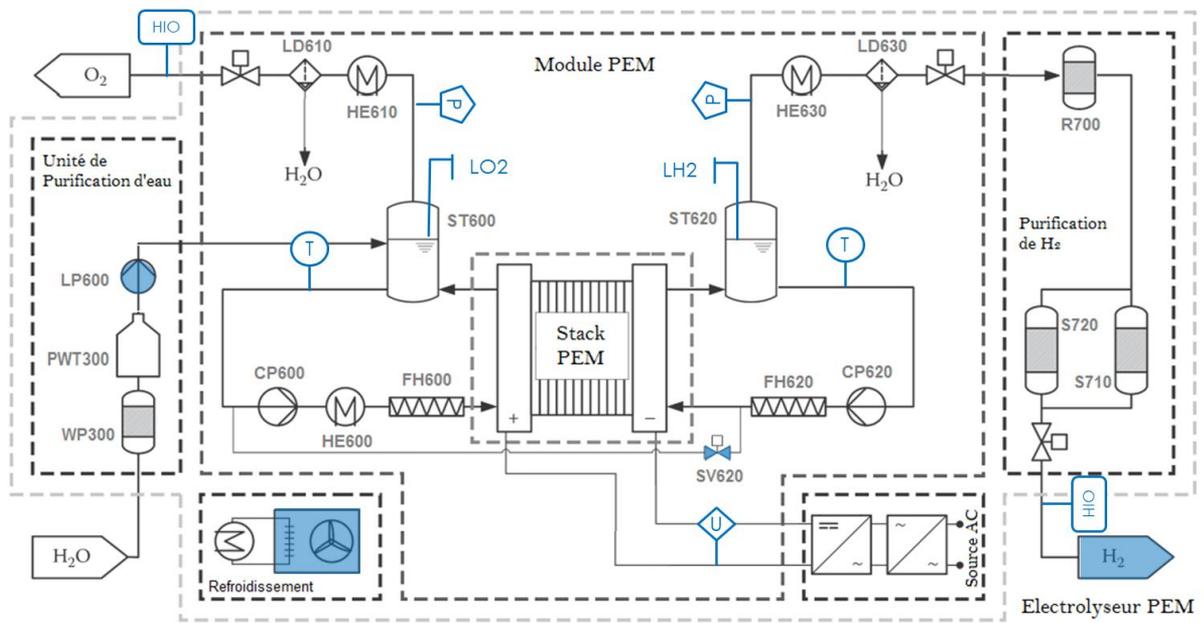


Figure 3.3– Points de mesure des données électriques (I, U), thermiques (T), de pression (P), de niveau (LO2, LH2) et de pureté des gaz (OIH, HIO). (Smolinka, Tabu and Lickert, 2017)

3.2 Méthodologie des plans d'expériences

Un plan d'expériences est une liste de tests définis dans l'espace de design. Le domaine plus théorique des plans d'expériences étant vaste et complexe, nous contenterons d'introduire qualitativement quelques notions qui ont un rapport direct avec le contexte de cette étude. Supposons qu'on veuille étudier notre dispositif prenant en compte trois paramètres d'entrée, ou facteurs, et donnant deux sorties ou réponses. Nous devons établir une série d'essais expérimentaux pour obtenir un bon aperçu du comportement du système étudié, c'est à dire établir un « plan d'expériences ». Ces plans sont applicables à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, R , et des variables, x_i , qui peuvent modifier la valeur de R . Dès lors, nous nous intéressons à la fonction : $R = f(x_i)$.

Il est également possible, dans un premier temps, de choisir un nombre de niveaux fixé (ou modalités) pour chaque facteur, puis de faire varier chaque facteur un par un suivant une séquence prédéfinie. Ce plan d'expériences est appelé plan séquentiel, ou factoriel complet. Ce plan est avantageux dans la mesure où il couvre parfaitement l'espace d'étude (i.e. les tests forment une grille homogène sur tout l'espace d'étude). Néanmoins, le nombre et la durée des essais requis deviennent plus conséquents.

3.2.1 Terminologie et formulation mathématique

Les **facteurs d'influence** sont l'ensemble des variables de décision qui interviennent dans l'étude. Ce sont les grandeurs, généralement notés x_i , qui sont au départ susceptibles de modifier la valeur ou le comportement de(s) la grandeur(s) d'intérêt.

Il existe plusieurs types de facteurs selon la nature du problème étudié. On peut parler de facteurs continus (pression, longueur, vitesse...), de facteurs discrets (couleurs, lettres, mots...), de facteurs ordonnables (grand, moyen, petit) ou encore de facteurs booléens.

Les **réponses** du système R_j sont les grandeurs d'intérêt ou les fonctions objectives à optimiser. En faisant varier les modalités des facteurs d'influence x_i , on examine la réaction des réponses à ces variations ce qui permet d'atteindre l'optimum souhaité pour chaque réponse.

Les **plans du premier ordre** : On peut, sous une forme polynomiale, écrire que chaque grandeur d'intérêt R_j que nous avons également appelée réponse, est une fonction de l'ensemble des facteurs d'influence x_i . Nous avons :

$$R_j = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j \quad (3.1)$$

Dans cette formule, les coefficients a_0 , a_i et a_{ij} sont les coefficients du modèle mathématique qui doivent être calculés après l'obtention des valeurs des réponses. Ce sont plus les coefficients a_i et a_{ij} qui nous intéressent, puisqu'ils représentent respectivement l'influence du facteur x_i et l'influence de l'interaction (x_i, x_j) sur la réponse R_j .

La relation suivante permet de déterminer l'ensemble de ces coefficients qui permettent l'interprétation des résultats de la démarche des plans d'expériences (Goupy, 2000):

$$\hat{a} = ({}^t X X^{-1}). {}^t X \hat{R} \quad (3.2)$$

Avec \hat{a} le vecteur des coefficients, X la matrice de calcul ou la matrice de régression qui dépend des points expérimentaux choisis, ${}^t X$ sa transposée et R le vecteur des réponses du système.

3.2.2 Application au banc d'essai électrolyseur

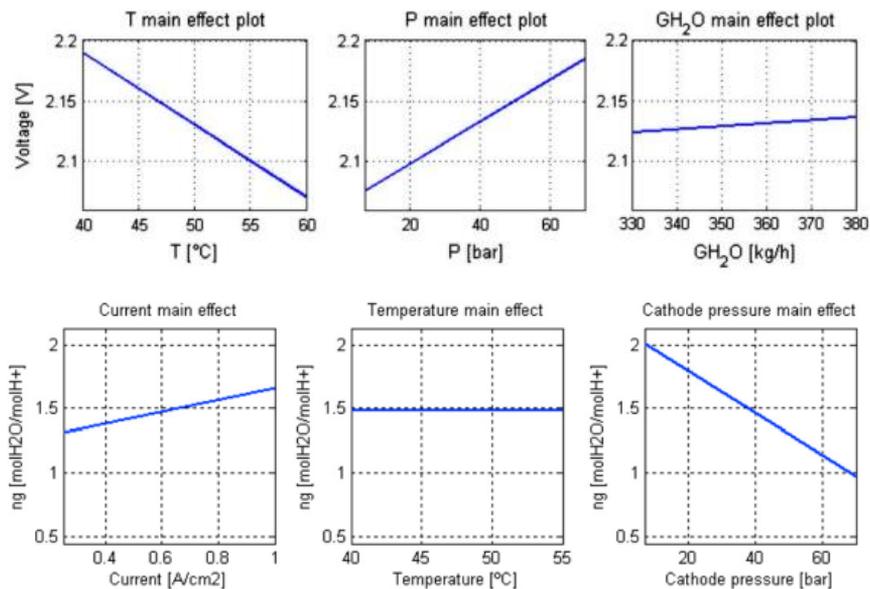


Figure 3.4– Résultats des deux plans d'expériences de Medina et Santarelli décrivant l'influence de la température, la pression et le débit de circulation GH₂O sur la tension de la cellule (Santarelli et al., 2009) et puis l'influence de la densité de courant, la température et la pression sur l'eau traversant la membrane n_g (Medina and Santarelli, 2010)

(Santarelli et al., 2009) et (Medina and Santarelli, 2010) sont les seuls auteurs à avoir utilisé la méthodologie des plans d'expériences pour aboutir à des formulations mathématiques simples

et représentatifs des surtensions du stack et du phénomène de transfert de l'eau à travers la membrane.

Les formules quadratiques que les auteurs ont pu obtenir pour les deux cas grâce à l'application de la méthodologie des plans d'expérience sont en accord avec les observations du comportement réel du stack électrolyseur. Cependant, ces formules restent uniquement valables pour le système étudié et ne peuvent pas être généralisées pour n'importe quel stack électrolyseur considéré. L'intérêt ici étant de générer d'une manière rapide et simple un jeu de données qui sera par la suite traduit en expressions décrivant le comportement d'un système donné, dans des plages de variation précises.

L'inconvénient majeur derrière l'utilisation de cette méthodologie réside dans le fait que les plans d'expériences ne constituent pas un outil destiné pour la caractérisation spécifique et détaillée des phénomènes physico-chimiques qui sont derrière une réponse donnée du système. Contrairement aux expressions empiriques couramment utilisées pour décrire les différents aspects du procédé d'électrolyse (voir partie 2.2.1 et annexe B), les formules générées par le plan des expériences ne traduisent pas nécessairement des lois physiques particulières et ne restent valables que dans des plages de variation restreintes.

Pour le système étudié, il s'agit d'effectuer des mesures en régime stationnaire de plusieurs grandeurs d'intérêt (i.e. réponses) à différentes conditions opératoires de densité de courant i [A/cm^2], de pression cathodique P [bars] et de température [$^{\circ}C$]. La méthodologie de post-traitement des données expérimentales (méthodologie des plans d'expériences) exige un minimum de $3^3 = 27$ essais pour aboutir à une formulation mathématique complète, où trois niveaux sont fixés pour chaque facteur d'influence. Ces niveaux sont représentés dans la Figure 3.5 ; le plan d'expériences complet avec les valeurs des réponses relevées est fourni en annexe D.

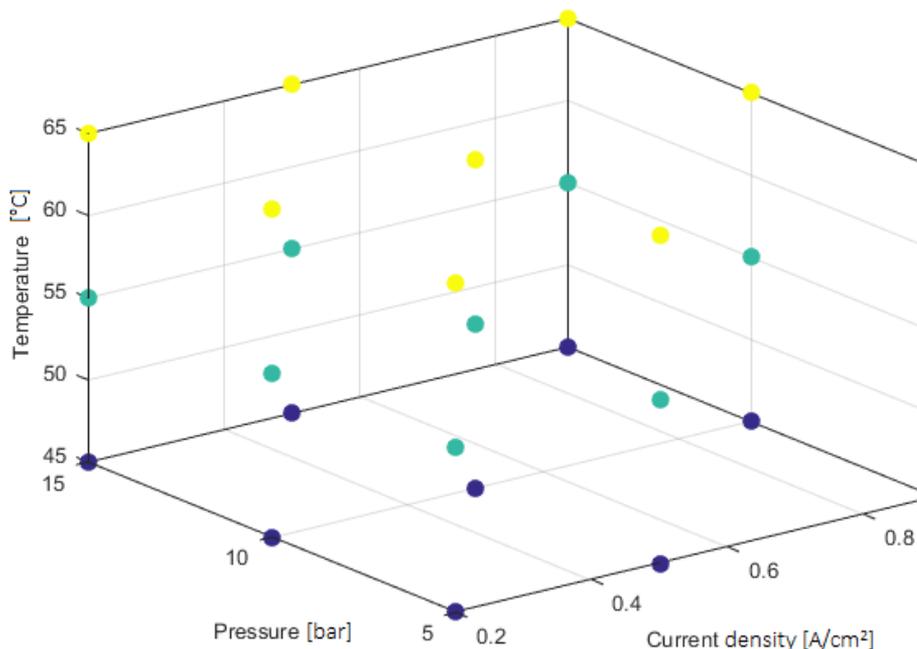


Figure 3.5– Représentation des niveaux considérés pour les facteurs d'influence : la température du stack [$^{\circ}C$], la pression côté cathode [bar] et la densité de courant [A/cm^2]

La durée moyenne pour atteindre le régime permanent à la température nominale du banc d'essai est d'environ 3 heures en supposant un démarrage à froid. Ainsi, la durée moyenne du plan d'expériences est estimée par cette réponse thermique du système en négligeant la durée transitoire qui correspond au passage d'une pression opératoire à une autre ainsi qu'au passage d'une valeur de densité de courant à la suivante (durées négligées devant la réponse thermique du système). Les limites des niveaux fixés pour chaque facteur d'influence sont choisies pour correspondre aux valeurs min et max admissibles pour le banc d'essai (cf. Tableau 3.1).

Le type de réponses visé au cours de cette campagne de mesure expérimentale concernera essentiellement la tension moyenne de la cellule électrochimique et la pureté des gaz produits. Néanmoins, d'autres réponses peuvent être étudiées en appliquant cette démarche, telles que la quantité d'eau traversant la membrane, les phénomènes de dégradation du stack ou encore les consommations spécifiques des équipements du BOP. Cependant, des bancs d'essai spécifiques doivent être mis en place en fonction du type de réponse mesurée.

3.3 Plan d'expériences de la tension de la cellule

La première réponse d'intérêt du système concerne la tension de la cellule. Cette mesure a été réalisée en considérant la moyenne sur plusieurs valeurs de tension de cellules du stack à un point donné du plan d'expérience. Les trois conditions opératoires, ici appelées facteurs d'influence, sont considérées à l'état stationnaire au moment de l'acquisition des données.

Ainsi, nous modélisons la tension de la cellule à travers ce plan d'expériences qui nous donne une évaluation rapide de son comportement en fonction des conditions opératoires appliquées. Le résultat direct de cette démarche est traduit par la génération du modèle du premier ordre appliqué à la tension de cellule (équation (3.3)).

$$U_{cell} = 1,68 + a_i i - a_T T + a_P P - a_{iT} iT - a_{iP} iP - a_{TP} TP \quad (3.3)$$

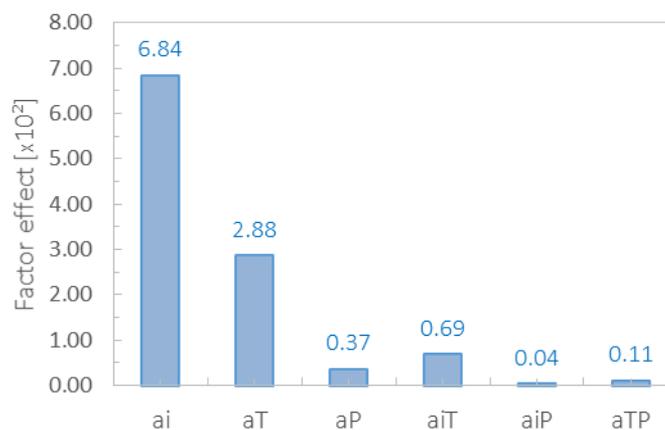


Figure 3.6– Coefficients du plan d'expériences de la tension de cellule

Afin de pouvoir établir une comparaison du degré d'influence de chaque facteur sur la réponse étudiée, les valeurs des facteurs d'influences ont été réduites en attribuant la valeur -1 au niveau bas du facteur, la valeur +1 au niveau haut et la valeur 0 au centre du domaine. Les effets individuels de chaque facteur ainsi que les effets des interactions binaires entre les facteurs sont mesurés à travers les valeurs des coefficients du modèle statistique (équation (3.2)). La Figure 3.6 affiche la contribution de chaque terme de la formule (3.3) à la variation

de la tension de cellule moyenne. Le signe devant chaque coefficient indique le sens d'évolution de la réponse par rapport à une variation du facteur associé. Si nous nous contentons d'établir une comparaison de l'effet individuel des facteurs, il paraît évident que la densité de courant contribue le plus à cette variation, suivie de la température et puis de la pression avec une contribution nettement plus petite. Il est également important de souligner l'existence d'une forte interaction entre la densité de courant et de la température opératoire qui semble jouer un rôle non-négligeable dans l'évolution de la réponse.

La Figure 3.7 place les valeurs obtenues en simulant les tests du plan d'expériences en fonction des valeurs prédites par le modèle statistique. Nous constatons que la majorité des valeurs prédites restent à l'intérieur de l'intervalle de confiance ce qui est signe d'une bonne qualité de prédiction du modèle obtenu.

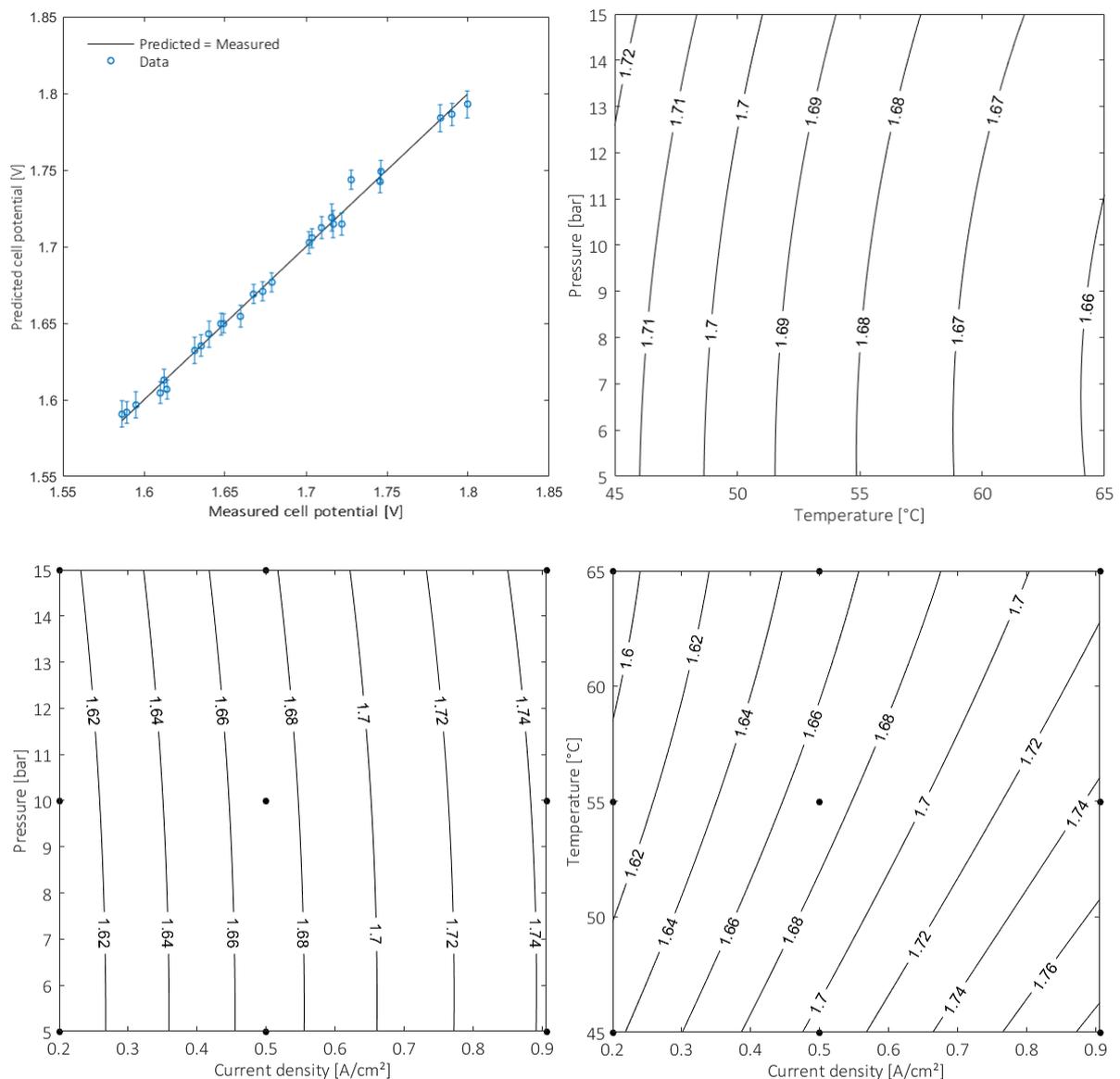


Figure 3.7– Qualité de prédiction du plan d'expériences de la tension de la cellule (haut à gauche) et les surfaces de réponse au centre du domaine

Un autre résultat intéressant présenté sur la Figure 3.7 concerne les trois surface de réponse qui traduisent l'influence des interactions binaires sur la valeur de la tension de cellule. Les deux premières surfaces des interactions (température, pression) et (densité de courant,

pression) sont constitués de lignes quasi-verticales de tension de cellule (parallèles à l'axe des pressions). Cela prouve le faible degré d'influence de ces interactions. En revanche, le dernier graphique qui concerne l'interaction (densité de courant, température) présente une surface plus évolutive. En particulier, l'allure de cette surface renforce le constat que l'effet de la densité de courant sur la tension de la cellule est étroitement lié à la valeur de la température opératoire et vice versa.

Enfin, il est important de préciser que ces constatations ne sont valables, à priori, qu'à l'intérieur du domaine étudié (Figure 3.5). En effet, lorsque de faibles valeurs de densité de courant sont appliquées, la corrélation entre la tension de la cellule et les facteurs d'influence ne suit plus une loi linéaire (partie non linéaire de la courbe de polarisation). Dès lors, le modèle proposé devra être amélioré en rajoutant des termes au second degré pour tenir compte de cette non-linéarité de la réponse. En pratique, les électrolyseurs sont opérés en dehors de ces cas singuliers pour permettre une production plus proche du régime nominal de la machine avec moins d'impact sur l'efficacité énergétique du procédé.

3.4 Plan d'expériences de la perméation de l'hydrogène

Nous appliquons la même démarche pour évaluer l'impact de la variation des conditions opératoires sur la quantité d'hydrogène qui traverse la membrane. Ce phénomène constitue la source principale des pertes en production et présente également un défi par rapport à la sécurité du procédé. La réponse du système dans ce cas est la fraction de l'hydrogène qui se trouve dans l'oxygène produit du côté anodique de l'électrolyseur (notée HIO et exprimée en % volumique). Le même plan d'expériences est suivi (cf. Figure 3.5) pour obtenir le modèle statistique décrivant la variation de cette fraction en fonction des trois facteurs d'influence :

$$HIO = 0,38 - a_i i - a_T T + a_P P - a_{iT} iT + a_{iP} iP - a_{TP} TP \quad (3.4)$$

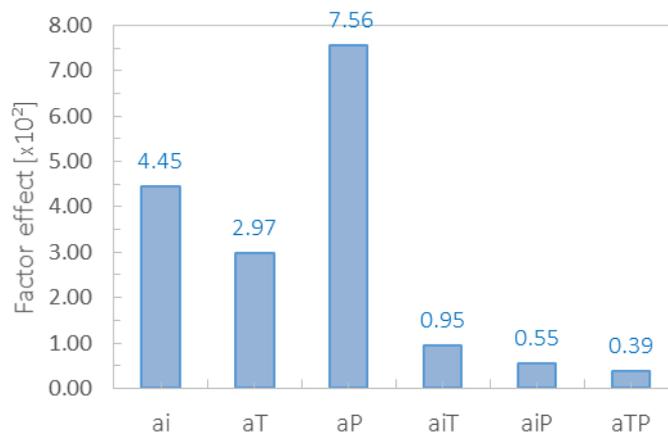


Figure 3.8— Coefficients du plan d'expériences de la fraction HIO

De la même manière, la comparaison des valeurs des coefficients du modèle permet d'identifier les facteurs ou les interactions de facteurs qui régissent le comportement du phénomène de perméation de l'hydrogène. La pression semble avoir le plus d'effet sur la fraction d'hydrogène suivi de la densité de courant et puis de la température. Une augmentation de la pression engendre une fraction d'hydrogène plus grande et donc intensifie le phénomène de la perméation à travers la membrane. Ce constat est en accord avec les observations expérimentales présentes dans la littérature notamment dans les travaux de

Grigoriev et al., présentés dans la Figure 3.9. En revanche, la densité de courant et la température ont un effet inverse sur la perméation de l'hydrogène (coefficient a_i et a_T de signe négatif).

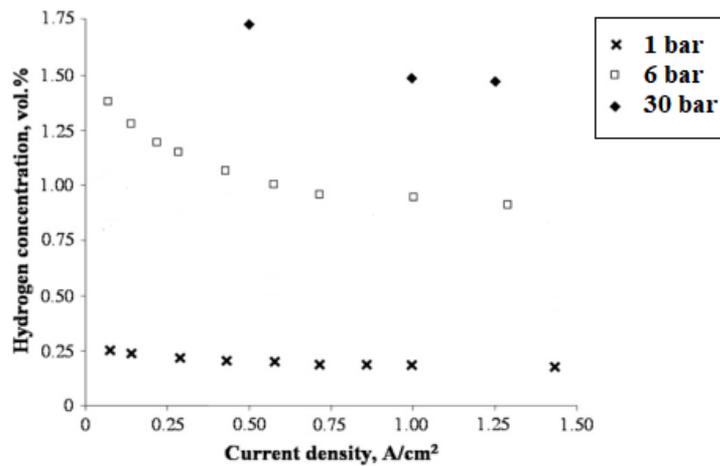


Figure 3.9– Perméation de l'hydrogène en fonction de la densité de courant pour différentes pressions (Grigoriev *et al.*, 2009)

L'impact des interactions binaires sur la variation de la réponse est plus difficile à déterminer du fait de l'écart réduit entre les valeurs des coefficients. Cependant, une évaluation des surfaces de réponse propres à ces interactions (cf. Figure 3.10) montre que les interactions (densité de courant, pression) et (densité de courant, température) sont plus fortes que l'interaction (température, pression) qui garde des lignes de réponse relativement parallèles à l'axe des températures.

La Figure 3.10 donne également des indications sur la qualité du modèle obtenu. La précision du modèle est relativement plus faible que le modèle de la tension de la cellule. L'écart entre la valeur des intervalles de confiance dans les deux cas peut être expliqué par la difficulté de mesure de la fraction d'hydrogène en régime stationnaire. En effet, la pression dans les réservoirs séparateurs varie avec leurs niveaux (en raison de la nature TOR du contrôle adopté). A haute densité de courant la variation de pression devient plus fréquente et empêche une acquisition stable des données en régime stationnaire. De ce fait, quelques points du plan d'expériences, se trouvant en dehors de l'intervalle d'incertitude, ont été écartés de l'étude du phénomène de perméation afin de réduire l'incertitude due à la méthode numérique.

Pour ce phénomène précis, il existe d'autres facteurs d'influence qui peuvent impacter cette grandeur d'intérêt notamment l'épaisseur de la membrane ou la présence d'un catalyseur pour recombinaison l'hydrogène du côté anodique. L'étude expérimentale de l'influence de ces autres paramètres nécessite la mise en place de bancs d'essai dédiés.

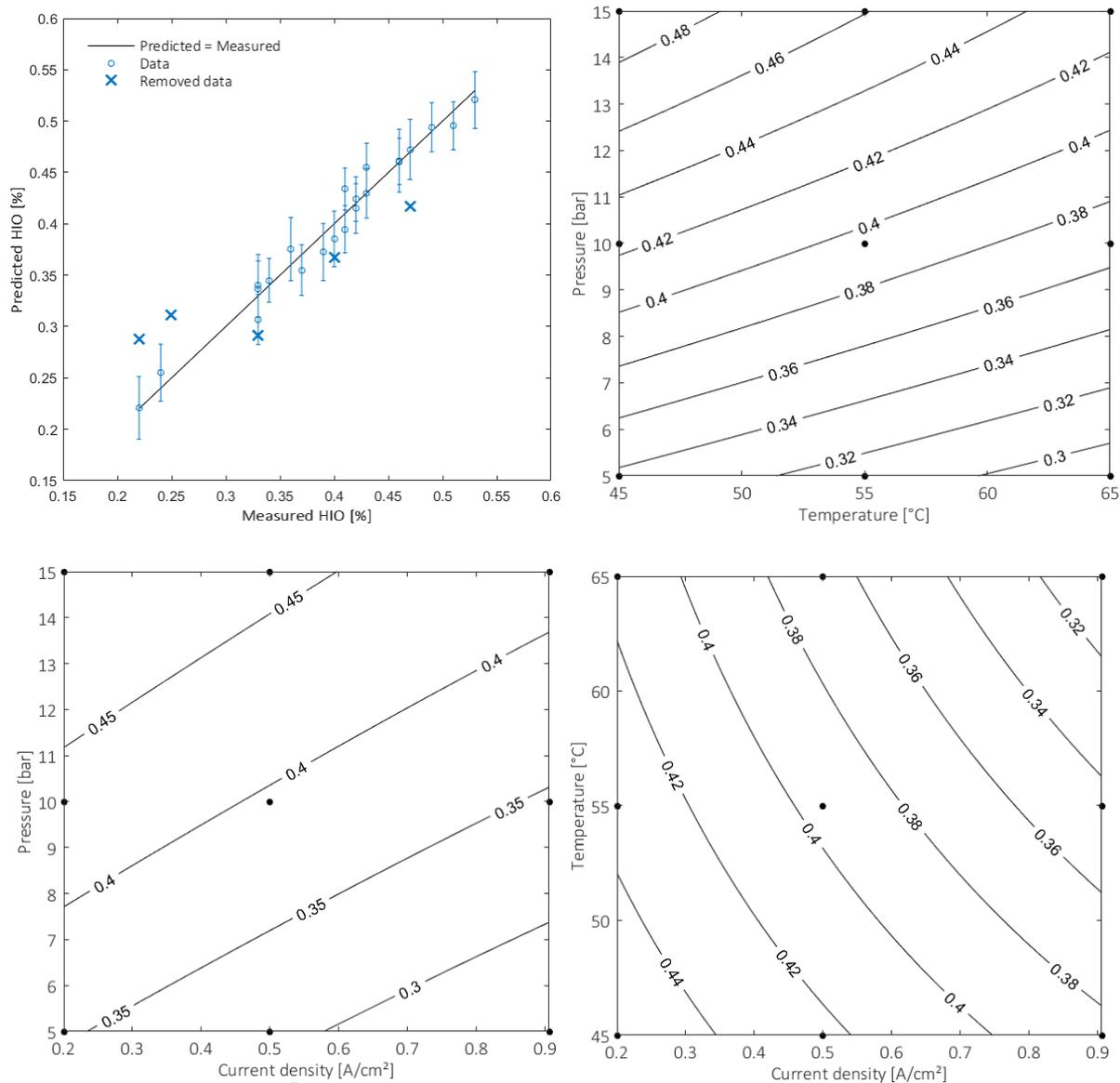


Figure 3.10– Qualité de prédiction du plan d’expériences de la fraction d’hydrogène dans l’oxygène (haut à gauche) et les surfaces de réponse au centre du domaine

3.5 Capacité thermique du stack électrolyseur

L’intérêt derrière cette étape est de déterminer la variation de la capacité thermique du stack C_{th} en fonction de la température. Notre approche macroscopique consiste à considérer le stack comme une seule masse homogène avec une température moyenne constante en régime stationnaire. La justification du choix d’une telle approche repose sur le fait que la séparation du stack en différents sous-éléments (membrane, couche catalytique, canaux, plaques bipolaires...) impose la connaissance de plusieurs caractéristiques thermiques de ces éléments qui changent d’une machine à une autre (masse, capacité thermique spécifique, matériaux utilisés...). Bien qu’elle soit moins précise, l’hypothèse d’homogénéité du comportement thermique du stack électrolyseur reste plus adaptée pour l’analyse systémique sur laquelle nous nous sommes basés pour réaliser les travaux de modélisation.

En pratique, pour déterminer la capacité thermique du système étudié nous adoptons la démarche dite de la double pente classiquement utilisée dans les techniques de calorimétrie (Riegel and Weber, 1986). Cette méthode a le mérite de permettre une mesure continue de la

température et de réduire les effets des pertes thermiques sur la précision des résultats. D'abord, la température du stack est augmentée en continu à travers le chauffage de l'eau de circulation par application d'une puissance de chauffage de $\dot{Q}_h = 500$ W jusqu'à atteindre l'équilibre thermique. Durant cette phase, aucune production d'hydrogène n'est effectuée et la densité de courant est nulle. Ensuite, le réchauffeur électrique est arrêté pour permettre le refroidissement du stack et le retour à la température ambiante. Pendant les deux phases du cycle de chauffage et le refroidissement, la température du stack est enregistrée.

L'écriture des bilans thermiques pendant les deux phases de chauffage et de refroidissement donne les équations suivantes :

$$\text{Phase de chauffage :} \quad C_{th}(T) \frac{dT_h}{dt} = \dot{Q}_h - \dot{Q}_{loss}(T) \quad (3.5)$$

$$\text{Phase de refroidissement :} \quad C_{th}(T) \frac{dT_c}{dt} = -\dot{Q}_{loss}(T) \quad (3.6)$$

Avec T_h la température du stack durant la phase de chauffage et T_c sa température durant le refroidissement. En supposant que les pertes thermiques \dot{Q}_{loss} ne dépendent que de la température opératoire, on peut remplacer leur expression (3.5) dans l'équation (3.6). La capacité thermique peut être réécrite sous la forme suivante :

$$C_{th}(T) = \dot{Q}_h \left(\frac{dT_h}{dt} - \frac{dT_c}{dt} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

En considérant une variation de température ΔT constante autour d'une température donnée pour les deux courbes de chauffage et de refroidissement, la capacité thermique du stack à cette température est déterminée via les deux pentes mesurées entre les instants Δt_h et Δt_c selon l'expression suivante :

$$C_{th}(T) = \frac{\dot{Q}_h}{\Delta T(T)} (\Delta t_h - \Delta t_c) \quad (3.8)$$

La Figure 3.11 donne les courbes de chauffage et de refroidissement expérimentales obtenues pour le stack du banc d'essai étudié. Avec la puissance du réchauffeur électrique disponible, le stack prend un peu plus de 3 heures pour atteindre une température stable d'environ 46°C. La phase de refroidissement dure un peu plus que 6 heures pour atteindre une température ambiante de 31°C.

Pour l'analyse de la capacité thermique, un pas de température de 1°C a été choisi suivant la distribution présentée sur la Figure 3.11. La régression numérique de ces points obtenus permet d'obtenir une formule quadratique reliant la capacité thermique du stack en kJ/K en fonction de la température opératoire (Figure 3.12) avec un coefficient de détermination R^2 élevé. Le résultat de cette analyse est intégré dans le modèle dynamique de l'électrolyseur PEM qui sera présenté dans la dernière partie de ce rapport. Néanmoins, il sera noté que la température opératoire du procédé reste plus élevée que la plage de variation imposée durant cet essai expérimental (limitée par la puissance du réchauffeur électrique). De ce fait, l'erreur sur l'estimation de la capacité thermique à températures élevées sera plus importante.

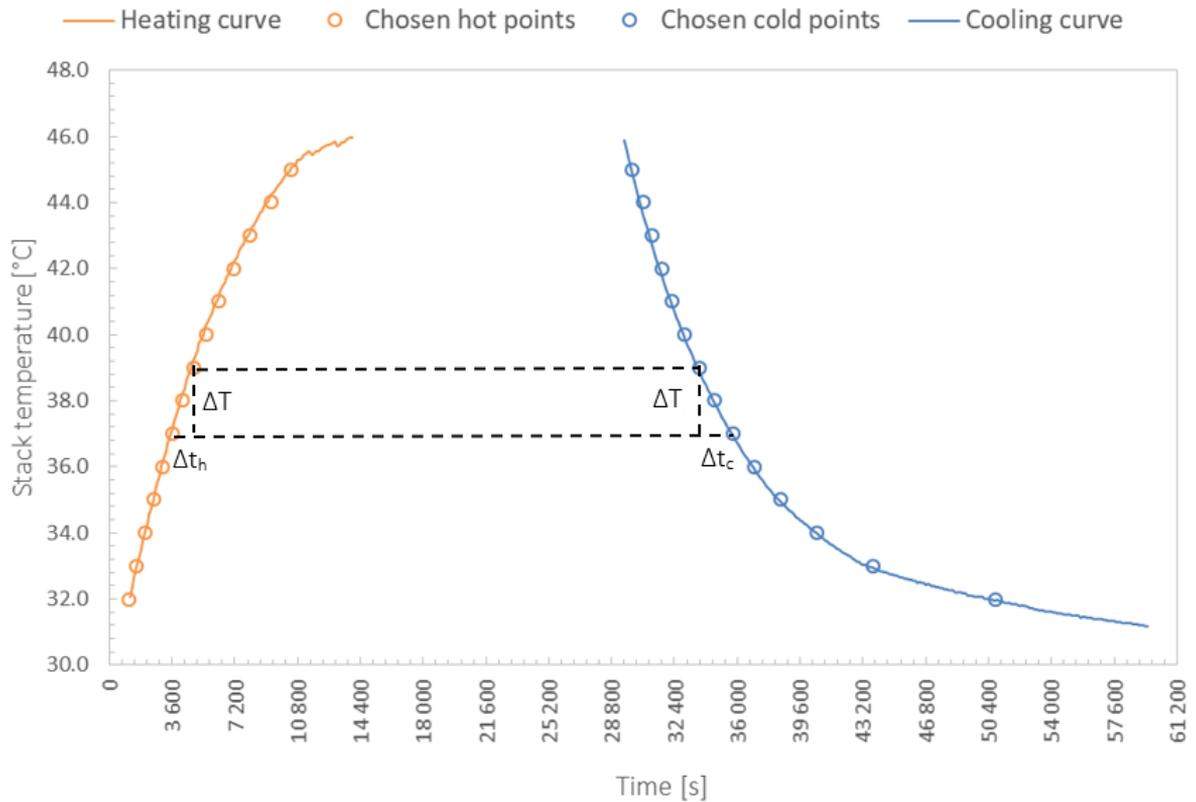


Figure 3.11– Courbes expérimentales de chauffage et de refroidissement du stack

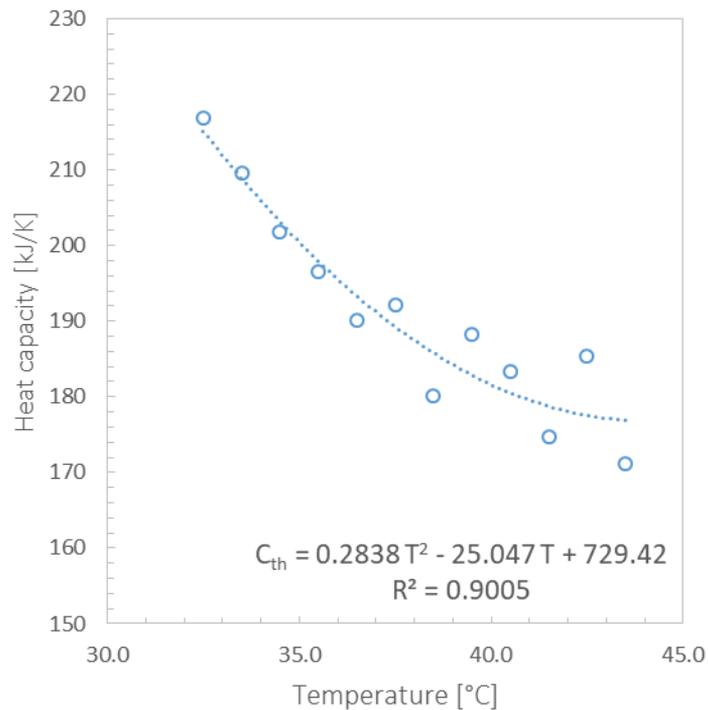


Figure 3.12– Capacité thermique du stack en fonction de la température

3.6 Comportement du système en régime quasi-stationnaire

Le profil de charge ayant servi à l'étude du comportement du système est un profil nominal de 45 heures (voir Figure 3.13). Les conditions opératoires de l'électrolyseur en régime nominal ont été rappelées dans le Tableau 3.1. Il est noté que ces essais sont réalisés sans la mise en

marche du sous-système de purification de l'hydrogène (catalyse hétérogène et cycle TSA). L'acquisition des données se fait avec une période de 10 secondes. Une période qui semble satisfaisante pour décrire le comportement quasi-stationnaire du banc d'essai.

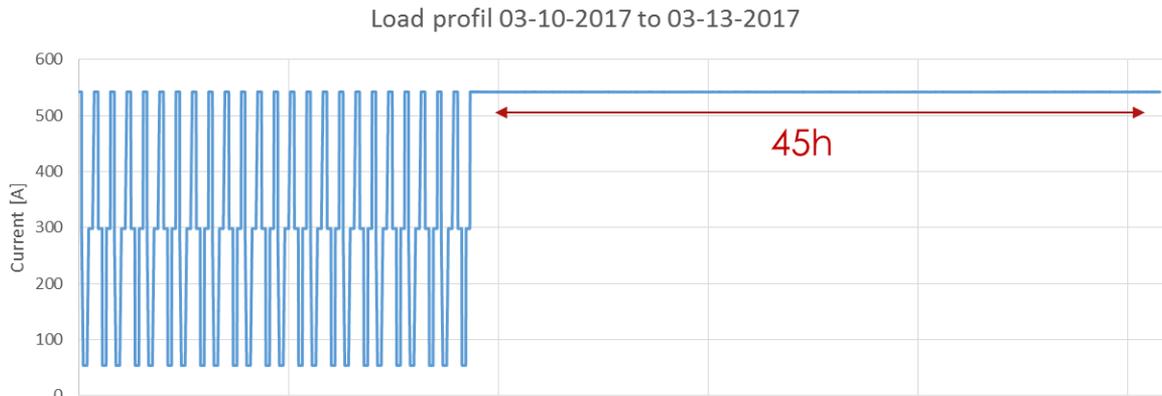


Figure 3.13– Profil de charge nominal choisi pour la validation du modèle numérique

Avant d'entamer la comparaison entre les données collectées à l'issue de la campagne de mesure et les résultats numériques du modèle, nous procédons à une analyse d'une partie de ces données afin de préciser quelques changements apportés aux paramètres du modèle pour s'approcher du comportement réel de l'électrolyseur.

La Figure 3.14 montre le profil de la température de la boucle anodique (boucle d'oxygène) ainsi que les signaux de régulation de deux composants de la boucle de refroidissement du stack : l'aéroréfrigérant (AWC200) et la pompe de circulation du fluide frigorigène (CP200). Il est rappelé que la température nominale du stack est fixée à 65°C ; le type de la régulation TOR (voir Tableau 4.2) mis en place pour le contrôle de cette température fait que sa valeur enregistrée devrait varier entre 64 et 66°C ($\pm 1^\circ\text{C}$ de la consigne).

Toutefois, comme montré dans la Figure 3.14, cette température descend jusqu'à une valeur minimale de 58°C. Cette chute de température est principalement due à l'actionnement de l'aéroréfrigérant qui semble accélérer le refroidissement du système (environ 1°C perdu par minute de fonctionnement). Le rôle de l'aéroréfrigérant dans la boucle est de refroidir le fluide frigorigène (eau glycolée) qui va refroidir à son tour l'eau de la boucle anodique par l'intermédiaire de l'échangeur de chaleur (HE600). Quand seule la pompe de circulation (CP200) est actionnée (courbe verte dans la Figure 3.14), la température de l'eau glycolée augmente (à cause de l'échange avec l'eau de la boucle) jusqu'à atteindre un seuil insuffisant pour maintenir la température du stack en dessous de la valeur consigne. Par conséquent, l'aéroréfrigérant démarre pour réguler la température du caloporteur et donc de l'eau dans la boucle anodique. Pour éviter cette chute de température il existe deux solutions : soit on régule la vitesse de rotation des hélices de l'aéroréfrigérant réduisant ainsi sa puissance, ou bien on contrôle le débit d'eau froide pour permettre une meilleure régulation de la température du stack.

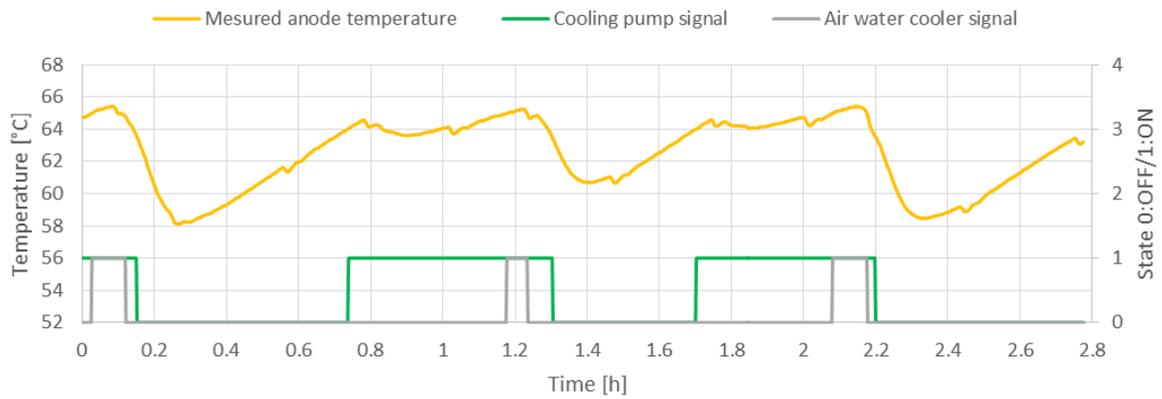


Figure 3.14– Profil de température du côté anodique

L'un des résultats de cette étude en régime nominal concerne la tension du stack électrolyseur, en particulier l'influence des conditions opératoires sur sa valeur. La Figure 3.15 montre les profils de la tension et de la température du stack. Nous y remarquons que l'évolution de la tension est inversement proportionnelle à celle de la température.

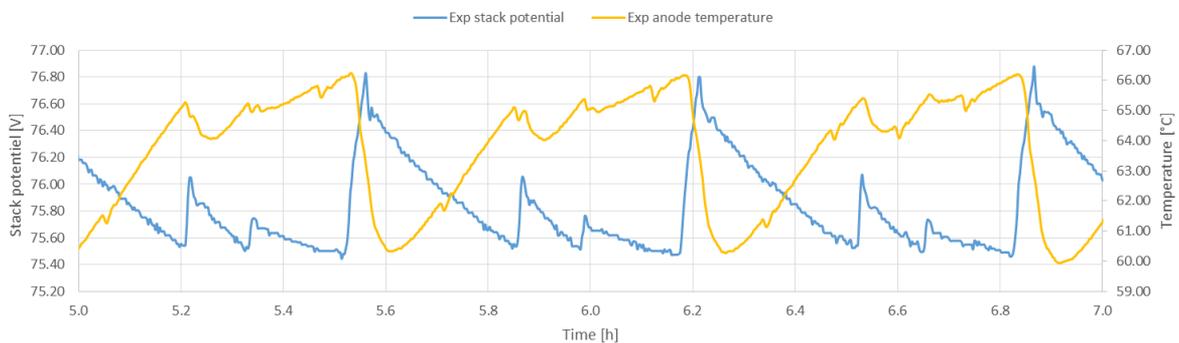


Figure 3.15– Influence de la température sur la tension du stack

Ce résultat important va permettre l'analyse du modèle électrochimique adopté pour la cellule. Nous rappelons qu'un outil de régression numérique a été développé afin d'identifier les paramètres électrochimiques de la cellule électrolytique (voir Figure 2.6 et l'annexe B). Cet outil a permis d'effectuer un calage de ces paramètres aux courbes de polarisation expérimentales à différentes températures. La Figure 3.16 montre les résultats de la régression numérique réalisée sur une seule courbe de polarisation à une seule température opératoire. L'erreur moyenne de ce modèle est estimée à 1,7%.

La méthodologie des plans d'expériences détaillée dans les paragraphes précédents permet également de décrire le comportement électrochimique de la cellule en fonction des conditions opératoires appliquées au système (équation (3.3)). En effet, sur la Figure 3.17, une comparaison des performances de chaque méthode est illustrée : en bleu, la méthodologie des plans d'expériences, en rouge, la régression numérique sur plusieurs courbes de polarisation (Figure 2.6) et en gris, la régression numérique sur une seule courbe de polarisation (Figure 3.17).

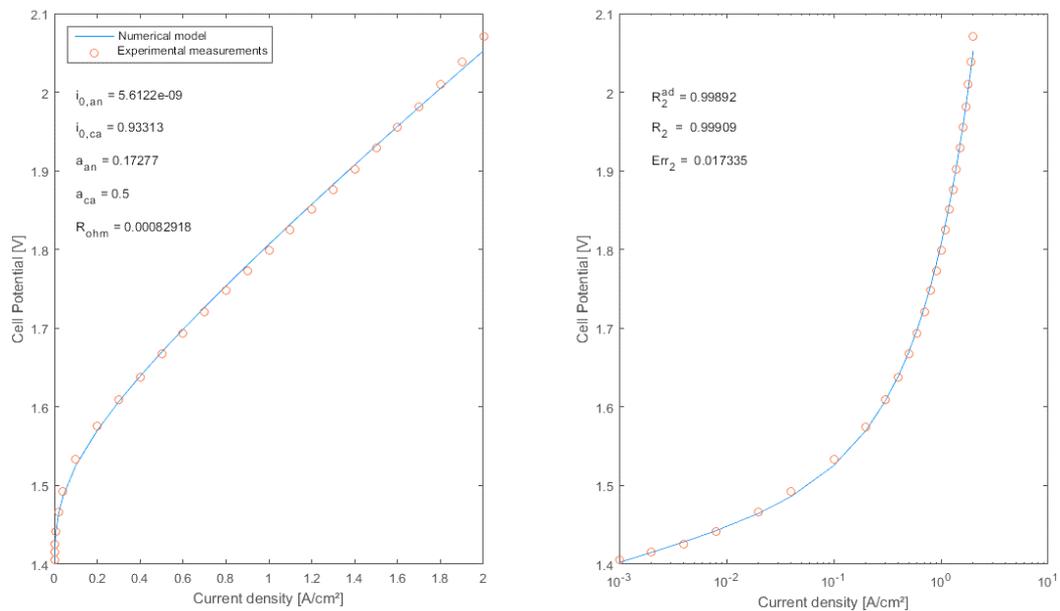


Figure 3.16– Résultats de la régression numérique à paramètres constants de la courbe de polarisation expérimentale à une seule température (à droite, échelle logarithmique)

A travers cette comparaison rapide, nous observant que la régression numérique sur plusieurs courbes de polarisation ainsi que les plans d'expériences arrivent à mieux reproduire le comportement expérimental de la tension du stack, contrairement à la régression numérique sur une seule courbe de polarisation. Cela prouve que les paramètres de régression dépendent étroitement des conditions opératoires et notamment de la température du stack. L'écart remarqué entre les plans d'expériences et la tension expérimentale vient du fait que ces plans ont été réalisés sur la base de la tension moyenne de la cellule. En outre, il est important de noter que la raison pour laquelle ces modèles numériques n'arrivent pas à reproduire les pics de tension enregistrés, provient de l'emplacement de la mesure de température qui se fait à la sortie du réservoir séparateur (cf. Figure 3.3).

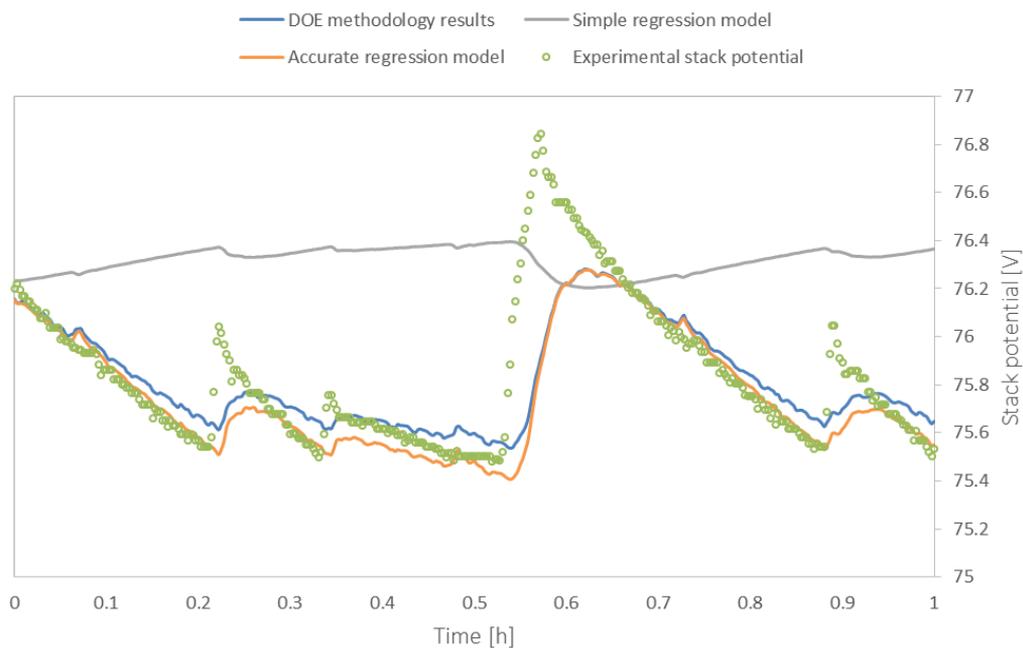


Figure 3.17– Comparaison entre la régression numérique et la méthodologie d'expériences

Part 3. Experimental study of PEM electrolysis system

3.1 Experimental test rig

For this experimental analysis, a test rig was made available to us at AREVA H2Gen workshop. The PEM electrolysis system is able to produce up to 12 Nm³ of hydrogen per hour under nominal conditions (i.e. 42 kW_t of hydrogen, see Tab. 8).

The test rig (referred to as E12) includes all sub-systems generally found in a commercial machine. This includes a reverse osmosis water purification unit, a purified water tank, the anode and cathode water circulation loops, two circulating water purification resins and a hydrogen purification unit.

Tab. 8– Technical specifications of the used test rig

Number of PEM stacks	up to 2	
Stack nominal power	52.8	kW _e
Hydrogen nominal production	12	Nm ³ .h ⁻¹
Stack nominal potential	101	V
Nominal current density	0,9	A.cm ⁻²
Membrane active area	594	cm ²
Number of cells per stack	55	–
Temperature range	45-65	°C
Anode pressure range	5-14	barg
Cathode pressure range	6-15	barg
Water circulation flow rate	3.1	m ³ .h ⁻¹

With regard to system control, the main regulated variables are as follows:

- Stack temperature through cooling system regulation;
- Produced gas pressure through control valves;
- Water levels within the separators through a control valve and a lifting pump ;
- Stack current density through converter power.

For this system (Fig. 23), the measured parameters are electrical data (current, potential, and power), temperature data (water and produced gases), pressure data (hydrogen, oxygen and nitrogen), levels in the separator tanks and other data such as water conductivity, flow rate of hydrogen, gas purity, etc. Data acquisition can be done with a minimum sampling period of one second. An average time step of 10 seconds seems sufficient to follow the evolution of physical quantities of interest.

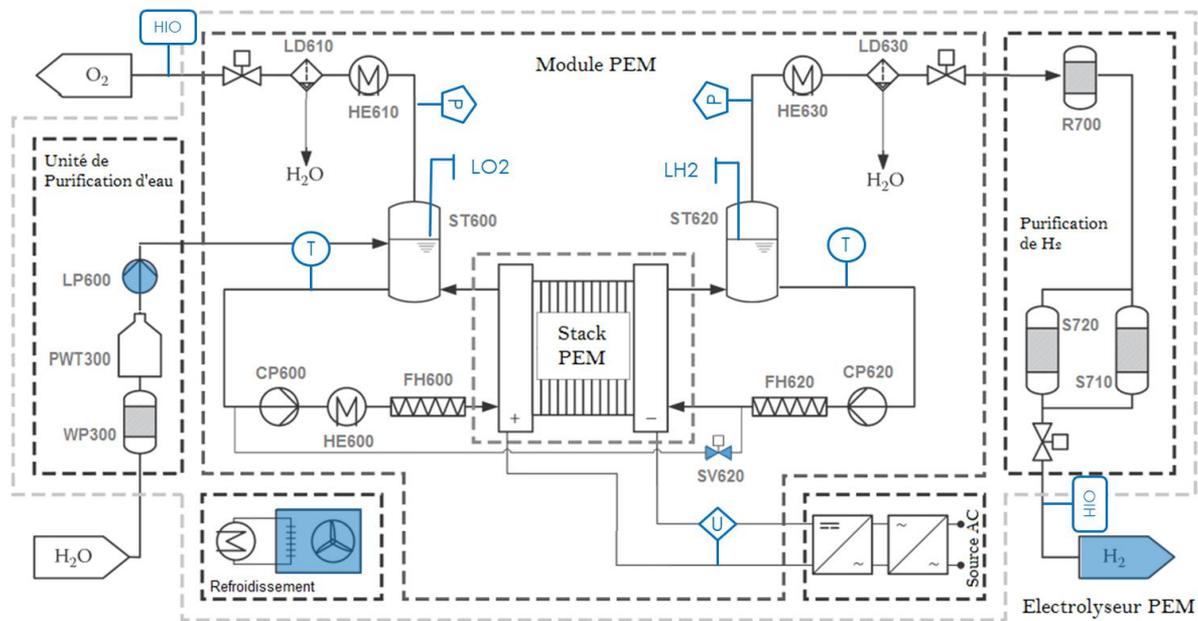


Fig. 23—Measurement points for stack current and potential (I, U), temperature (T), pressure (P), vessel levels (LO2, LH2) and gas purity (OIH, HIO). (Smolinka, Tabu and Lickert, 2017)

3.2 Design of experiments methodology

A design of experiments procedure (DOE) is a list of experimental tests defined in a specified domain. The more theoretical field of experimental design being vast and complex, we will aim to only qualitatively introduce some notions that have a direct link with the context of this study. If we aim to establish the relationship between a value of interest and system operating conditions, using the DOE approach, we can plan a series of experimental tests to obtain a good overview of the studied system behavior. Thus, it would be easier to find which variables deserve particular attention and, by the same occasion, identify variables that have a negligible effect.

3.2.1 DOE terminology

There are few terms that are often used in the DOE field which we would like to define before applying this methodology to the studied system.

The influencing **factors** are the set of decision or control variables involved in the study. They are commonly noted x_i . These factors are suspected to have an impact on system behavior. The system **responses** R_j are the parameters of interest or the objective functions to be optimized. By varying the levels of the influencing factors x_i , we examine the impact on the values of these responses and measure the change's order of magnitude.

To link factors to system responses, we can use a DOE procedure which follows a polynomial form. We write that each response R_j is a function of the set of influencing factors x_i . We have:

$$R_j = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j \quad (3.1)$$

Here the a_i coefficients measure each x_i factor's contribution to response variation while a_{ij} measure the impact of each x_i and x_j interaction. Thus, by solving the polynomial form for these coefficients, we can quantify the impact of each factor or combination of factors on system responses.

3.2.1 DOE applied to PEM electrolysis

Medina and Santarelli are the first authors to apply the DOE methodology to produce a simple and comprehensive mathematical model for stack potential and water permeation through the membrane (Santarelli et al., 2009), (Medina and Santarelli, 2010). The results from quadratic formulas that the authors obtained are in agreement with experimental behavior of PEM stack. However, these formulas remain exclusive to the studied system for which they were generated. The aim of such approach is to create, in a fast and simple way, a dataset which will be translated into expressions describing the behavior of a specific phenomenon in electrolysis system, within a limited domain.

Using the test rig, we carry out steady-state measurements of two system responses at different operating conditions of current density, cathodic pressure and temperature. The DOE post-processing methodology requires a minimum of $3^3 = 27$ tests to achieve at a full factorial plan. Each factor is varied within a set range where three levels are chosen. These levels are shown in Fig. 24. The complete experiments plan with the values of the responses is provided in Appendix D.

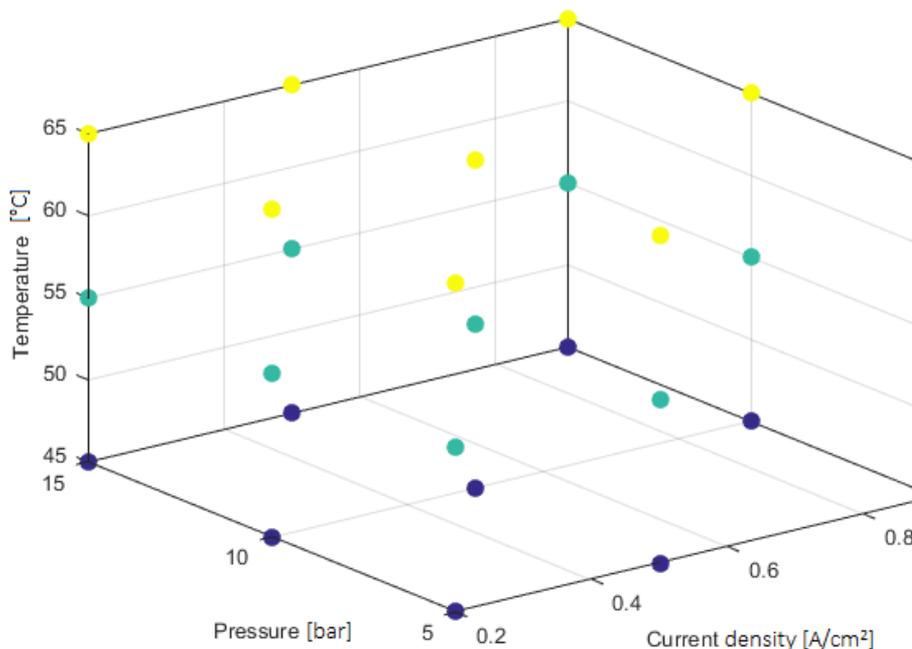


Fig. 24—Representation of the levels considered for influencing factors: stack temperature [°C], cathode side pressure [bar] and current density [A.cm⁻²]

The type of response targeted during this experimental measurement will mainly concern the average cell potential and the hydrogen permeation. Nevertheless, other kinds of responses could be considered by applying the same approach, such as the amount of water permeation, stack degradation phenomena or specific consumption of BOP equipment. However, specific test rigs need to be set up to meet the requirements of measured response.

3.3 Design of experiments for cell potential

Following the DOE plan described earlier, we model the voltage of the cell through this plane of experiments which gives us a rapid evaluation of its behavior according to the operating

conditions applied. The direct result of this approach is the generation of the first order model applied to the cell voltage (equation (3.2)).

$$U_{cell} = 1,68 + a_i i - a_T T + a_P P - a_{iT} iT - a_{iP} iP - a_{TP} TP \quad (3.2)$$

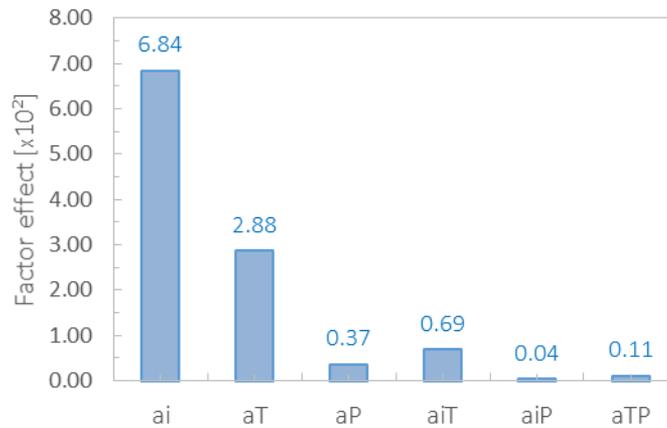


Fig. 25—Coefficients of the DOE plan for cell potential

Fig. 25 shows the contribution of each term in formula (3.2) to the variation of the average cell potential. The sign in front of each coefficient indicates the direction of evolution of the response with respect to a variation of associated factor. If we merely compare the individual effect of the factors, it seems natural that current density contributes the most to this variation, followed by temperature and then pressure with a much smaller contribution. It is also important to emphasize the existence of a strong interaction between current density and operating temperature, which seems to play a significant role in cell potential value.

Lastly, it is important to mention that these findings are only valid inside the considered domain (i.e. Fig. 24). Indeed, when low values of current density are applied, the correlation between cell potential and influencing factors no longer follows a linear behavior (i.e. nonlinear part of the polarization curve). In practice, PEM electrolyzers are operated outside these singular cases to allow a production closer to nominal power with less impact on energy efficiency of the process.

3.4 Design of experiments for hydrogen crossover

We apply the same approach to evaluate the impact of operating conditions variations on hydrogen permeation through the membrane. This phenomenon is the main reason behind production losses and also presents a challenge to the safety of the process. The system response in this case is the molar fraction of hydrogen in produced oxygen at anode side (denoted HIO). The same DOE plan is applied to obtain the following statistical model:

$$HIO = 0,38 - a_i i - a_T T + a_P P - a_{iT} iT + a_{iP} iP - a_{TP} TP \quad (3.3)$$

Likewise, the evaluation of model coefficients allows identification of each individual factor impact on hydrogen fraction in produced oxygen as well as factors interaction impact. Pressure seems to have the highest effect on hydrogen fraction followed by current density and then temperature. An increase in pressure causes a larger fraction of hydrogen to cross the membrane and thus increases its fraction in anode side.

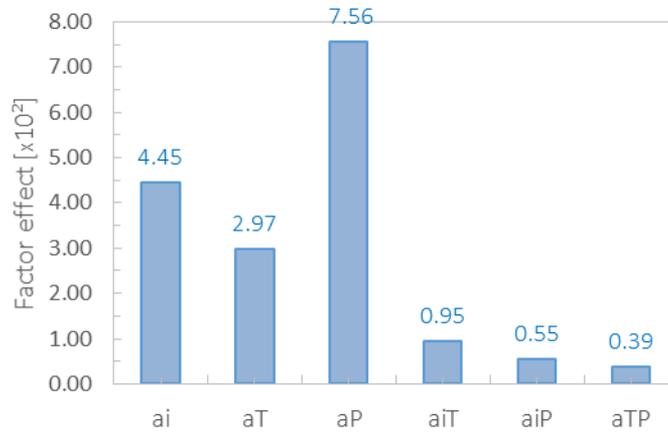


Fig. 26—Coefficients of the DOE plan for hydrogen crossover

This outcome is in agreement with experimental observations (Grigoriev *et al.*, 2009). On the other hand, current density and temperature have a reverse effect on hydrogen crossover (negative sign for coefficients a_i and a_T). The impact of binary interactions on this response is more difficult to determine because of the small difference between respective coefficients. For this specific phenomenon, there are other influencing factors that can impact its behavior, in particular the thickness of membrane or addition of catalyst on anode side to react permeated hydrogen. Experimental investigation of the influence of these other parameters requires dedicated test rigs and additional set up.

3.5 Stack heat capacity

The aim behind this step is to determine the variation of stack heat capacity C_{th} as function of temperature. Under steady state conditions, the adopted macroscopic approach consists in considering the stack as a single homogeneous mass with a constant mean temperature. In practice, to determine the thermal capacity we apply the so-called “double slope” approach commonly used in calorimetry techniques (Riegel and Weber, 1986). First, the stack temperature is gradually increased through heating of circulating water by applying a heating power of $\dot{Q}_h = 500$ W until steady state is reached. During this phase, no hydrogen production is performed and current density is set to naught. Then, electric heating is interrupted to allow cooling of the stack and return to room temperature. During both heating and cooling phases, stack temperature is recorded.

Considering a constant temperature variation ΔT around a given stack temperature at both heating and cooling phases, stack thermal capacity at this temperature is determined through time intervals Δt_h and Δt_c for each phase slope according to the following expression :

$$C_{th}(T) = \frac{\dot{Q}_h}{\Delta T(T)} (\Delta t_h - \Delta t_c) \quad (3.4)$$

Fig. 27 gives the experimental heating and cooling curves obtained for the test rig. While electric heating is enabled, the stack takes a little over 3 hours to reach a stable temperature of about 46°C. The cooling phase lasts a little more than 6 hours to reach a room temperature of 31°C. The numerical regression of the chosen hot and cold points makes it possible to link stack heat capacity with operating temperature (see Fig. 28).

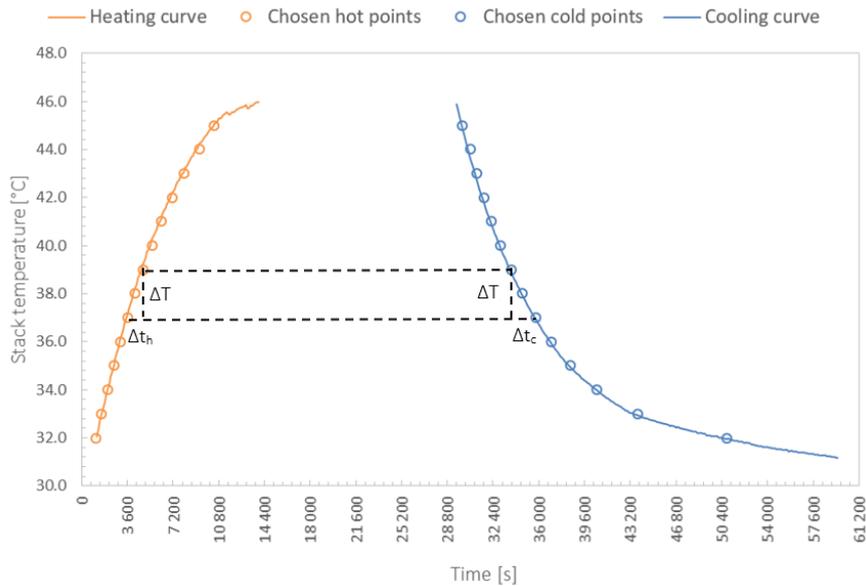


Fig. 27—Experimental curves for stack heating and cooling phases

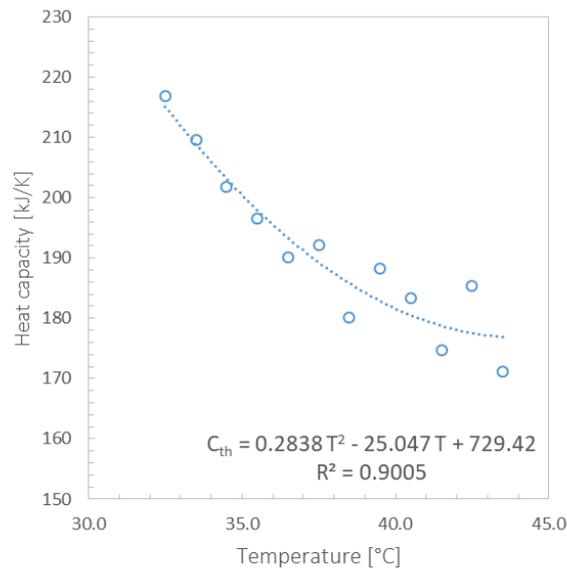


Fig. 28—Stack overall heat capacity as function of temperature

3.6 Experimental analysis at rated power

In order to assess the steady state electrolyzer behavior, the test rig was run for a period of 45 hours under nominal operating conditions (see Tab. 8). The experimental data acquisition is performed every 10 seconds. A satisfactory delay to thoroughly describe the quasi-stationary behavior of system's responses.

In particular, we focus on stack temperature impact on its potential. Fig. 29 shows the profiles of both these values. As expected, we note that the evolution of the voltage is inversely proportional to that of temperature. This important input will allow the comparison of the different approaches used for cell potential prediction. The simplest way to numerically assess cell potential at different current densities is to use a regression model at constant temperature and pressure. However, when the system undergoes a change in operating conditions, this approach can quickly become limiting. This is directly linked to the fact that the considered regression parameters (exchange current densities, ohmic resistance and charge transfer coefficients) also depend on operating conditions, particularly on temperature.

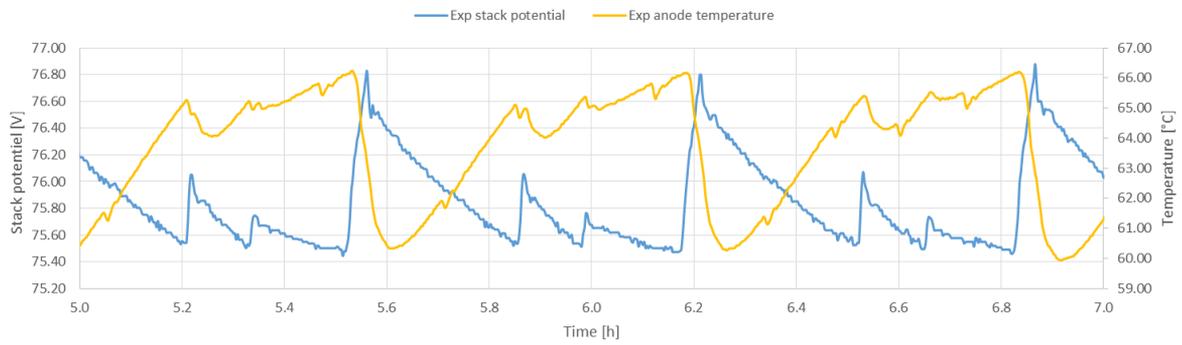


Fig. 29—Experimental stack potential and temperature at rated power

Fig. 30 shows a comparison between three approaches: the above described simple regression model, the multi-regression model (used in steady state model, see appendix B) and the DOE model. As seen in this figure, a simple regression model (i.e. established only from a single polarization curve) fails to correctly predict temperature impact on potential variation. On the other hand, both multi-regression and DOE model show this change and can reproduce the measured behavior of stack potential. The observed difference between the DOE model and experimental measurement is due to the fact that the model was based on average cell potential which is then multiplied by number of cells to estimate stack potential. In addition, experimental temperature is measured at the outlet of gas separator tanks as shown in Fig. 23. Thus, both models do not reproduce the recorded potential peaks which follows the actual stack temperature. To improve this numerical prediction, a measurement of stack outlet temperature should be considered in the used test rig.

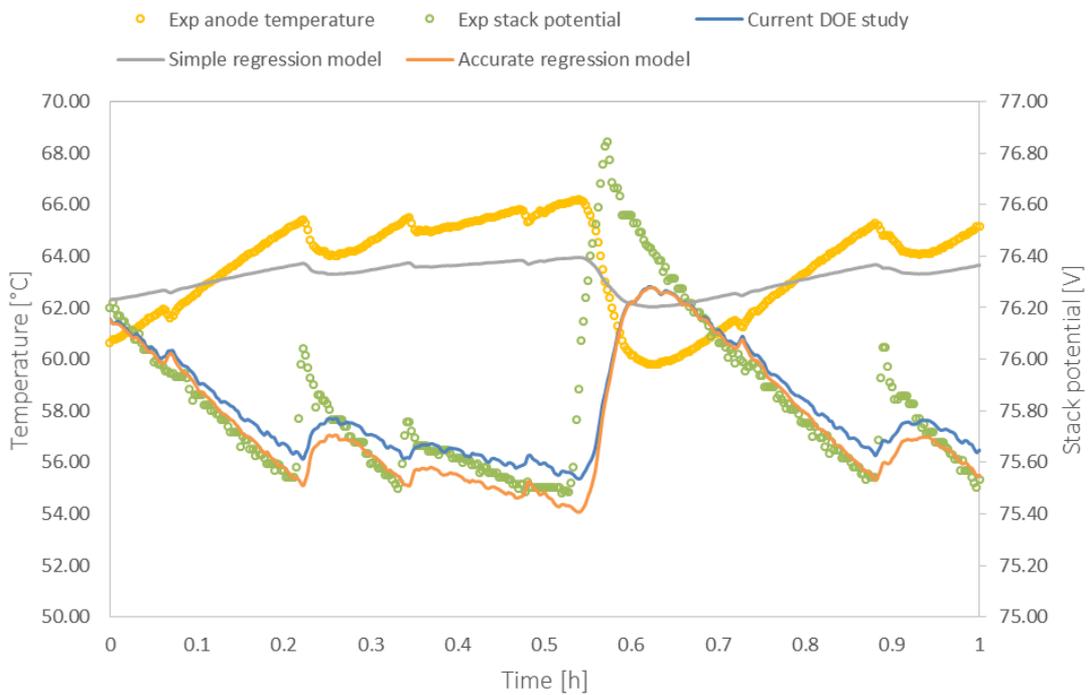


Fig. 30—Comparison between numerical regression methods and DOE methodology

Partie 4. Analyse dynamique de la production du méthane de synthèse

4.1 Etat de l'art sur la modélisation dynamique

4.1.1 Modélisation dynamique de l'électrolyseur PEM

L'étude bibliographique sur la modélisation de l'électrolyse basse température en régime statique présentée dans la partie 1.3.1 a été étendue pour inclure les modèles dynamiques disponibles dans la littérature. Par ailleurs, différents états de l'art sont disponibles en ce qui concerne la modélisation de systèmes d'électrolyse basse-température (Carmo *et al.*, 2013), (Abdol Rahim *et al.*, 2016), (Olivier *et al.*, 2017). Ces revues ont montré que la plus part des travaux publiés sont focalisés sur les phénomènes de transport au sein de la membrane PEM. Globalement, on peut distinguer deux types d'approches adoptées pour la modélisation d'un système électrolyseur:

- Les modèles empiriques basés sur des équations paramétriques obtenues par des traitements mathématiques des courbes expérimentales. Par conséquent, les paramètres de ces modèles n'ont pas de signification physique (Santarelli *et al.*, 2009) ;
- Les modèles analytiques basés sur des lois et principes physiques génériques. Tous les paramètres ont une signification physique même si certains d'entre eux sont calés expérimentalement ou calculés par l'intermédiaire de corrélations empiriques (Yigit *et al.*, 2016).

Dans ces travaux publiés, il s'agit de modéliser le système à une échelle donnée (i) soit à l'échelle de la cellule ou du stack : dans la grande majorité de ces modèles, une seule cellule est considérée en supposant qu'un stack PEM est constitué d'un empilement homogène de cellules identiques (ii) soit à l'échelle du système électrolyseur : regroupe les modèles qui intègrent le stack ainsi que le reste des sous-systèmes ou composants auxiliaires (i.e. Balance of Plant).

Que ce soit à l'échelle du stack ou du système électrolyseur, il n'existe, selon l'état de l'art réalisé, que très peu de travaux : (Görgün, 2006), (Nie *et al.*, 2009), (Grigoriev *et al.*, 2010), (AGBLI, 2012), (Marangio *et al.*, 2009), (Zhou *et al.*, 2009), (Olivier *et al.*, 2017), qui traitent des phénomènes fluidiques au sein des modèles d'électrolyseur développés. Ces travaux concernent uniquement la technologie d'électrolyse PEM : (i) calcul du débit de sortie du stack afin de résoudre les bilans de masse au niveau de chaque électrode; (ii) calcul du niveau dans les séparateurs; (iii) impact du débit de circulation de l'eau sur le comportement des bulles et leur évacuation; (iv) calculs CFD¹ en 3 dimensions au niveau des plaques bipolaires.

En particulier, nous nous intéressons à présenter l'étude d'Olivier *et al.*, (Olivier *et al.*, 2017) qui ont développé un modèle dynamique à l'échelle du système d'un électrolyseur PEM destiné aux applications du Power-to-Gas (i.e. couplage avec les sources d'énergies renouvelables). L'objectif étant d'étudier l'impact d'une sollicitation intermittente sur la réponse du système. Le modèle utilise le formalisme Bond Graph pour représenter le stack électrolyseur ainsi que

¹ Mécanique des fluides numérique

le reste des composants auxiliaires. La Figure 4.1 donne une illustration du modèle développé par ces auteurs ; il regroupe l'ensemble des sous-systèmes classiquement retrouvés dans un électrolyseur PEM à basse température. Les paramètres du modèle ont été retrouvés expérimentalement à l'aide d'une campagne d'essais réalisée sur un banc d'essai électrolyseur de 27 kW sur une durée d'un peu moins de 2 heures. Ensuite, les performances du modèle ont été testées sur un profil intermittent de plus de 7 heures. L'écart numérique varie selon le paramètre comparé, il atteint un maximum de 14% pour la production d'hydrogène. Le modèle est paramétrable et grâce au formalisme Bond Graph, une analyse structurelle ou de sensibilité sur le système et ses paramètres peut être réalisée.

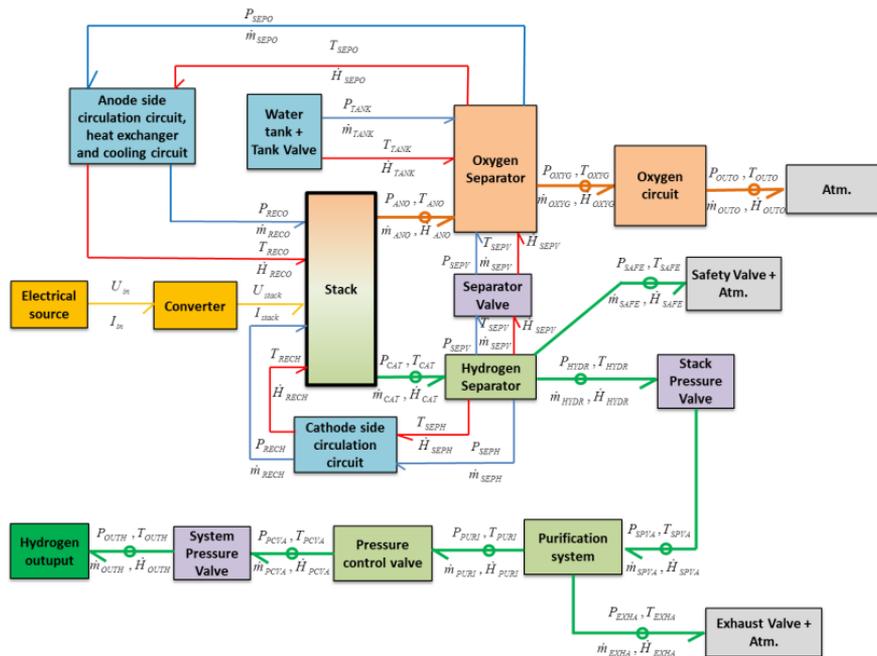


Figure 4.1– Modèle Bond Graph d'un système électrolyseur complet (Olivier et al., 2017)

4.1.2 Modélisation dynamique de la méthanation

L'intérêt de la modélisation du procédé de méthanation en régime instationnaire est de répondre aux principales préoccupations de ces réacteurs qui concernent principalement le contrôle de la température du réacteur et le taux de conversion du CO₂ (supérieur à 95%) en fonction des spécifications de l'injection dans le réseau. Dans la littérature, la majorité des modèles dynamiques sont développés pour représenter des réacteurs à lit fixe suivant une approche homogène (une seule phase considérée à l'intérieur du réacteur) ou hétérogène (modélisation du gaz et du catalyseur). Le choix du type d'approche dépend des phénomènes d'intérêt pour lesquels la modélisation est réalisée.

Try et al. ont identifié une partie de ces phénomènes qui apparaissent lors d'une opération en régime transitoire des réacteurs de méthanation (Try *et al.*, 2018). Les effets de dispersion au sein du lit catalytique peuvent donner lieu à l'apparition de plusieurs états stationnaires intermédiaires. Pour modéliser ce phénomène avec précision, il est recommandé d'utiliser un modèle hétérogène multidimensionnel tenant compte du transfert de chaleur et de masse avec le catalyseur. Occasionnellement, le régime transitoire peut générer un comportement incorrect ou imprévu (par exemple, en diminuant la température du gaz d'alimentation, une augmentation transitoire de la température du lit est observée). Ce phénomène est principalement dû à la grande inertie thermique du lit qui ralentit le transfert de chaleur à travers celui-ci. Un modèle homogène suffit pour représenter ce phénomène. Lors du

changement du profil de charge du réacteur, il peut survenir un déplacement de points chauds créés localement et qui traversent le lit par convection. Cet événement est renforcé par la vitesse, la composition et la température du gaz d'alimentation. Encore une fois, un modèle homogène est capable de montrer ce phénomène lors de son apparition.

Selon ces observations, un modèle hétérogène est recommandé pour représenter tous ces phénomènes en raison de la nature quelque peu imprévisible du comportement thermique des réacteurs à lit fixe. En outre, la différence entre les capacités thermiques des deux phases (catalyseur et gaz) peut justifier l'utilisation d'une approche de modélisation à deux phases pour au moins obtenir une bonne représentation du transfert de chaleur au sein du réacteur. Contrairement aux travaux de modélisation en régime stationnaire du procédé de méthanation (cf. partie 1.3.2), l'étude numérique d'un système complet en régime transitoire est relativement très rare dans la littérature. En effet, la majorité des modèles publiés traitent la dynamique du réacteur de méthanation uniquement. Nous nous intéressons à quelques-unes de ces études afin de mettre en évidence les démarches suivies pour la caractérisation temporelle des réacteurs de méthanation à lit fixe.

A l'échelle du procédé, le facteur limitant pour la variation de la charge reste la nature et le choix du type de contrôle du système et non pas le procédé lui-même. La détermination de la charge minimale admise par le système, pour un dimensionnement donné, dépend essentiellement du degré de contrôle du procédé pour garantir des conditions opératoires stables au niveau de réacteurs. Götz et al., recommandent d'appliquer un taux de charge minimal au-delà de 40% pour les réacteurs adiabatiques à lit fixe (Götz et al., 2014). D'autres technologies telles que les réacteurs triphasés peuvent en théorie atteindre des taux de charge plus bas (entre 10 et 20%) grâce à leur distribution homogène de la chaleur au sein du lit catalytique. Cependant, la faisabilité technique de ces solutions doit encore être évaluée dans des démonstrateurs industriels.

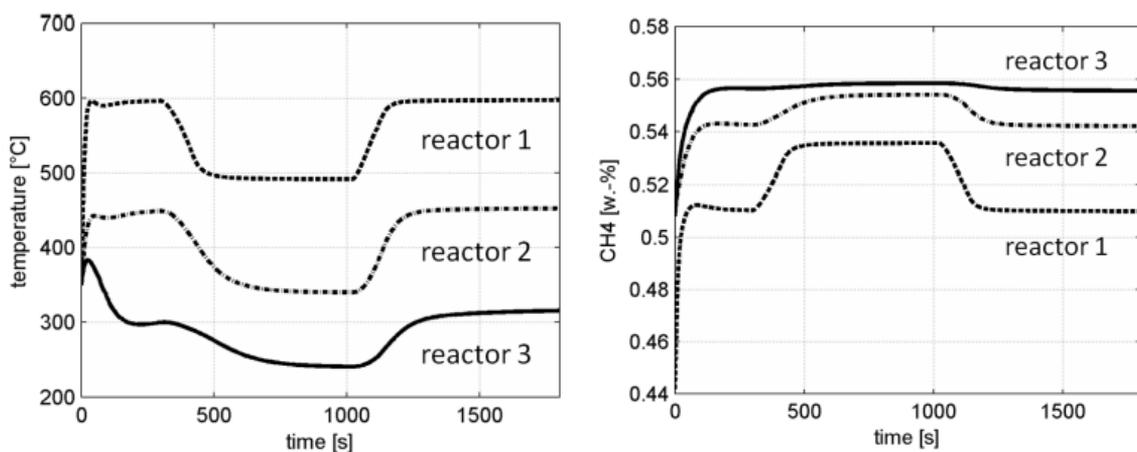


Figure 4.2– Résultats dynamiques du modèle de (Bader *et al.*, 2011) du procédé TRESPM™

Bader et al., ont créé un modèle dynamique du procédé TRESPM™ sur Modelica (Bader *et al.*, 2011). Le modèle comporte trois réacteurs adiabatiques en série avec refroidissement intermédiaire. La réaction est supposée à l'équilibre thermodynamique et les compositions des gaz à la sortie des réacteurs ont été comparées aux données expérimentales ainsi qu'aux résultats fournis par le logiciel ChemCAD™. Une analyse en régime transitoire a également été menée à travers l'étude de la réponse du système à un échelon de variation du flux d'entrée croissante puis décroissante de 50%. La variation des températures et de la fraction du méthane dans les gaz produits sont représentées dans la Figure 4.2.

Li et al., ont réalisé une simulation dynamique non linéaire avec l'outil Aspen Dynamics™ pour la caractérisation d'un réacteur de méthanation de CO avec recyclage. La réponse dynamique du système lors des changements progressifs de la température d'entrée et de la fraction molaire de CO indique bien la présence d'un déplacement de la température et de la position du point chaud au sein du lit catalytique. La variation de la température d'entrée de $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ est inversement proportionnel à la vitesse de réaction et donc à la chaleur dégagée par le réacteur. La concurrence entre la variation de la température d'entrée et la conversion des réactifs provoque un prolongement du temps de réponse thermique du réacteur et par conséquent un ralentissement de l'établissement du régime stationnaire (i.e. inertie thermique du lit catalytique). Le changement de la composition des réactifs à l'entrée (i.e. du rapport stœchiométrique) produit un impact plus rapide sur les profils températures dans le réacteur. Cet impact est plus important quand on s'approche de l'entrée du réacteur où une variation de 14% de la fraction du CO provoque une augmentation de température de $21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour assurer la stabilité du système face aux variations des paramètres d'entrée, les auteurs proposent une stratégie de contrôle basée sur l'enregistrement continue de la température du lit catalytique à différents niveaux du réacteur afin d'ajuster la température consigne du contrôle à la variation de la valeur et de la position des points chauds (cf. Figure 4.3).

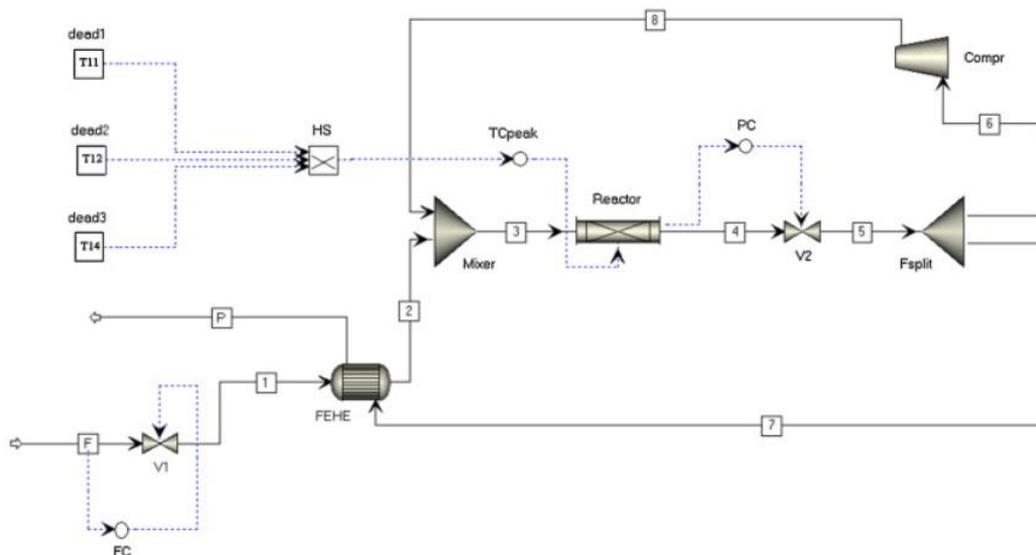


Figure 4.3– Modèle dynamique de (Li et al., 2013) sous Aspen Dynamics™ pour un réacteur isotherme avec recyclage

Rönsch et al., ont développé un modèle dynamique d'un réacteur adiabatique à lit fixe sous Matlab™. Le modèle de simulation mis au point est utilisé pour analyser le comportement des réacteurs en fonction de la variation de la charge d'entrée. Avec le modèle, les températures du gaz, du catalyseur et du réacteur peuvent être examinées. Si un chargement du flux de gaz de synthèse d'alimentation est imposé, la chaleur dégagée de la réaction surchauffe le catalyseur. Le dépassement de la température de fonctionnement admissible de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ peut entraîner la désactivation du catalyseur par frittage. Cette surchauffe du catalyseur peut être limitée par une augmentation proportionnelle du débit de recirculation. Cependant, en raison du terme de perte dans le bilan énergétique, le chauffage du catalyseur ne peut pas être complètement évité. Les auteurs ont conduit des scénarios de simulation avec différents degrés d'augmentation de la charge (25 et 100%) montrant qu'une augmentation de la température du catalyseur est observée avec l'augmentation du niveau de charge (même avec une augmentation proportionnelle du débit de recyclage). Par conséquent, le débit de recirculation doit être varié de façon inversement proportionnelle au débit d'alimentation pour

limiter les effets de dépassement de la température de fonctionnement du catalyseur. Afin de mettre en pratique cette solution, des concepts de régulation adaptés sont nécessaires dans le cas d'un fonctionnement à charge variable des réacteurs de méthanation. Dans une plage de variation limitée, le contrôle du débit de recirculation peut être utilisé pour contrôler la température de la méthanisation. Cependant, des investissements supplémentaires dans le dimensionnement des équipements pour un fonctionnement en dehors du point nominal adaptés aux débits de gaz accrus.

4.2 Développement du modèle dynamique pour le système électrolyseur PEM

4.2.1 Système électrolyseur de référence

Le modèle statique de l'électrolyseur PEM (présenté dans la partie 2.2.5) a été utilisé comme base pour le développement du modèle dynamique avec l'outil Aspen Plus Dynamics™ sous sa version V8.8. Les équations utilisées pour décrire les phénomènes électrochimiques, thermiques et cinétiques qui se produisent au sein du stack ont été modifiées pour prendre en considération le régime instationnaire.

Le bilan de matière pour les deux côtés anode et cathode réécrit en régime dynamique donne :

	H_2O	$\frac{dn_{H_2O,an}}{dt} = \dot{N}_{H_2O,in,an} - \dot{N}_{H_2O,out,an} - \dot{N}_{H_2O,m} - \dot{N}_{H_2O,cons}$	(4.1)
Anode	H_2	$\frac{dn_{H_2,an}}{dt} = \dot{N}_{H_2,in,an} - \dot{N}_{H_2,out,an} + \dot{N}_{H_2,m}$	(4.2)
	O_2	$\frac{dn_{O_2,an}}{dt} = \dot{N}_{O_2,in,an} - \dot{N}_{O_2,out,an} + \dot{N}_{O_2,prod} - \dot{N}_{O_2,m}$	(4.3)
Cathode	H_2O	$\frac{dn_{H_2O,ca}}{dt} = \dot{N}_{H_2O,in,ca} - \dot{N}_{H_2O,out,ca} + \dot{N}_{H_2O,m}$	(4.4)
	H_2	$\frac{dn_{H_2,ca}}{dt} = \dot{N}_{H_2,in,ca} - \dot{N}_{H_2,out,ca} + \dot{N}_{H_2,prod} - \dot{N}_{H_2,m}$	(4.5)
	O_2	$\frac{dn_{O_2,ca}}{dt} = \dot{N}_{O_2,in,ca} - \dot{N}_{O_2,out,ca} + \dot{N}_{O_2,m}$	(4.6)

Le bilan énergétique dans l'équation (2.16) réécrit en régime instationnaire devient :

$$C_{th} \frac{dT_{in,an}}{dt} = (T_{out,an} - T_{in,an}) \sum C p_i \dot{N}_{i,out}^{an} - \dot{W}_{el} + \dot{N}_{H_2,prod} \Delta H_r \quad (4.7)$$

Où C_{th} est la capacité thermique globale du stack déterminée expérimentalement.

La Figure 4.4 montre le modèle développé pour simuler le comportement dynamique de l'électrolyseur PEM. Plusieurs composants ont été ajoutés pour garantir le contrôle du système en régime instationnaire, notamment des régulateurs PID (B4_PC et B7_PC) qui assurent la régulation de la pression des réservoirs séparateurs et puis un régulateur TOR (B13) pour contrôler la température du stack en agissant sur le déclenchement de la pompe de la boucle de refroidissement (CP200). La régulation des niveaux des réservoirs se fait en contrôlant l'ouverture de la vanne d'équilibrage (B11) et le déclenchement la pompe de relevage (LP600) selon les niveaux hauts et bas fixés pour chaque réservoir séparateur (voir Tableau 4.1).

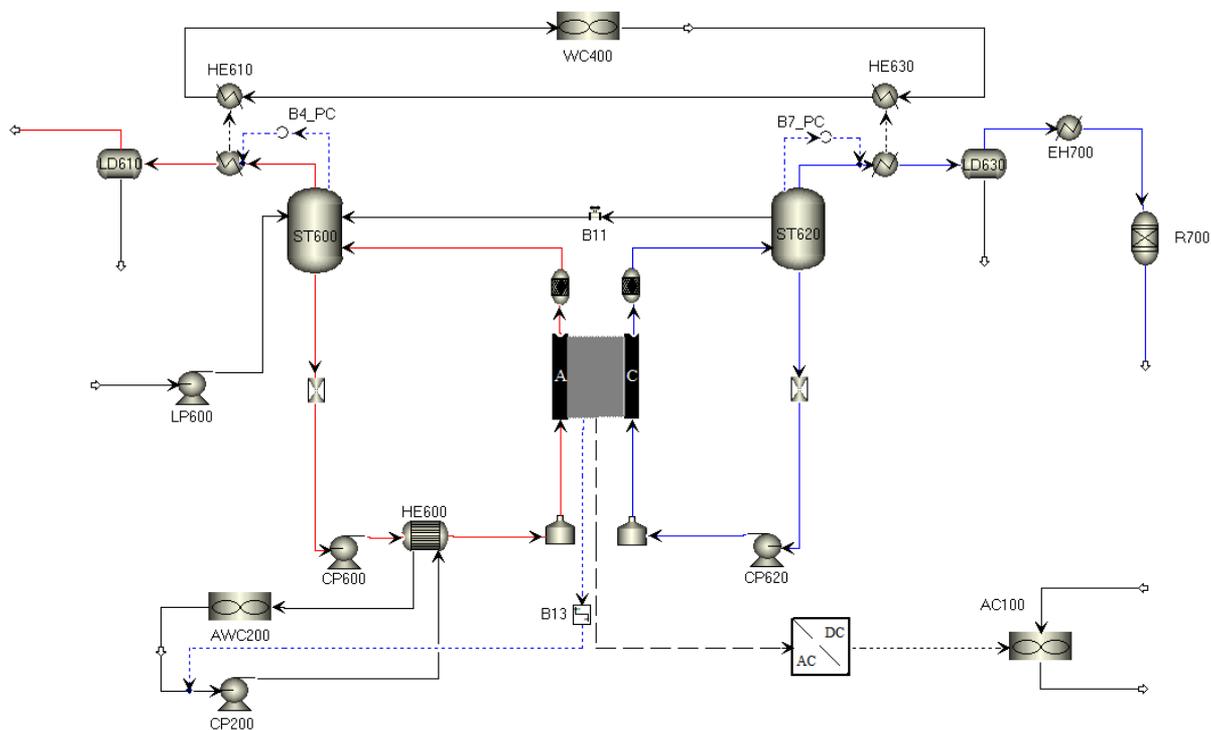


Figure 4.4– Modèle dynamique de l'électrolyseur PEM de référence sur Aspen Dynamics™
(boucle H₂ en bleu et boucle O₂ en rouge)

Tableau 4.1– Paramètres du modèle dynamique du système électrolyseur de référence

Sous-système	Paramètre	Valeur
Stack PEM	Densité de courant	0,9 A/cm ²
	Surface de la membrane	600 cm ²
	Nombre de cellule	53
	R _m ratio électro-osmotique	12
Boucle O ₂	Débit de circulation	3,1 m ³ /h
	Perte de charge résine	0,3 bar
	Efficacité pompe	40%
	Pression réservoir O ₂	14,4 barg
	Variation du niveau	50%-55%
Boucle H ₂	Débit de circulation	3,1 m ³ /h
	Perte de charge résine	0,3 bar
	Efficacité pompe	40%
	Pression réservoir H ₂	15,4 barg
	Variation du niveau	40%-45%
Régulation thermique	Débit de circulation	1,81 m ³ /h
	Température consigne	65 °C
	Température d'entrée du frigorigène	20 °C
	Température de sortie du frigorigène	50 °C
	Perte de charge boucle	1,6 bar
Efficacité pompe	40%	

Refroidissement des gaz	Débit de circulation	0,18 m ³ /h
	Température de l'eau glycolée	3 °C
	Température de refroidissement O ₂	7°C
	Température de refroidissement H ₂	5 °C
Redresseur	Efficacité du redresseur	85%
	Débit de circulation	2000 m ³ /h
	Température d'entrée de l'air	25 °C
Autre	Débit pompe de relevage	0,18 m ³ /h
	Débit d'équilibrage	0,18 m ³ /h
	Fraction O ₂ dans H ₂	5 ppm

Les différents paramètres choisis pour les sous-systèmes de l'électrolyseur sont récapitulés dans le Tableau 4.1. Ces valeurs sont choisies en adéquation avec les données du banc d'essai étudié précédemment pour permettre une simulation de son comportement en régime instationnaire.

Variable régulée	Type de régulation	Equipement contrôlé
Pression du réservoir O ₂	PID	Vanne à piston O ₂
Pression du réservoir H ₂	PID	Vanne à piston H ₂
Température du stack	TOR	Pompe du circuit de froid
Niveau du réservoir O ₂	TOR	Pompe de relevage
Niveau du réservoir H ₂	TOR	Vanne d'équilibrage

Tableau 4.2– Grandeurs régulées et équipements contrôlés de l'électrolyse PEM

4.2.2 Validation du modèle dynamique

Le modèle décrit jusqu'à présent se base sur l'architecture d'un système d'électrolyse PEM présenté au début de ce chapitre. Ses caractéristiques techniques sont résumées au sein du Tableau 3.1. C'est un système d'électrolyse PEM industriel et qui possède les spécificités de conception de systèmes de puissance supérieure.

Quelques paramètres du modèle ont été déterminés à l'aide de données de la littérature (paramètres concernant la perméation des gaz, ratio d'électro-osmose). Ces paramètres ainsi que d'autres seront déterminés avec plus de précision grâce aux mesures expérimentales, à la méthodologie des plans d'expériences, l'analogie avec les formulations empiriques habituellement utilisées par (Marangio et al., 2009) et (Schalenbach et al., 2015).

La démarche de validation du modèle est présentée au sein des paragraphes suivants. Elle a été réalisée en confrontant les résultats de simulation aux données expérimentales. Dans un premier temps, les données expérimentales issues d'une campagne de mesure réalisée sur le banc d'essai E12 seront présentées. Ensuite, les résultats du modèle numérique seront confrontés à ces données afin de valider le modèle créé.

4.2.2.1 Température du stack

La Figure 4.5 donne les profils numérique et expérimental de la température du stack. Pour les raisons expliquées dans la partie précédente, le modèle dynamique a été modifié pour obtenir

la même période thermique réelle et ce en négligeant la perturbation liée à la régulation de la boucle de refroidissement. La valeur de la capacité thermique du stack est donc ajustée pour atteindre une période thermique d'environ 45 min.

La présence des chutes de température au niveau de la boucle anodique de l'électrolyseur, remarquées aussi bien dans les données expérimentales que dans la simulation dynamique, provient du déclenchement de la pompe de relevage qui remplit le réservoir O₂ avec de l'eau pure à température ambiante. La différence remarquée au niveau de la valeur et de la fréquence de cette chute de température vient du fait que la capacité thermique du réservoir n'est pas prise en considération dans le modèle ainsi qu'une différence au niveau des paramètres de contrôle utilisés pour la simulation (débit de la pompe de relevage et de la vanne d'équilibrage).

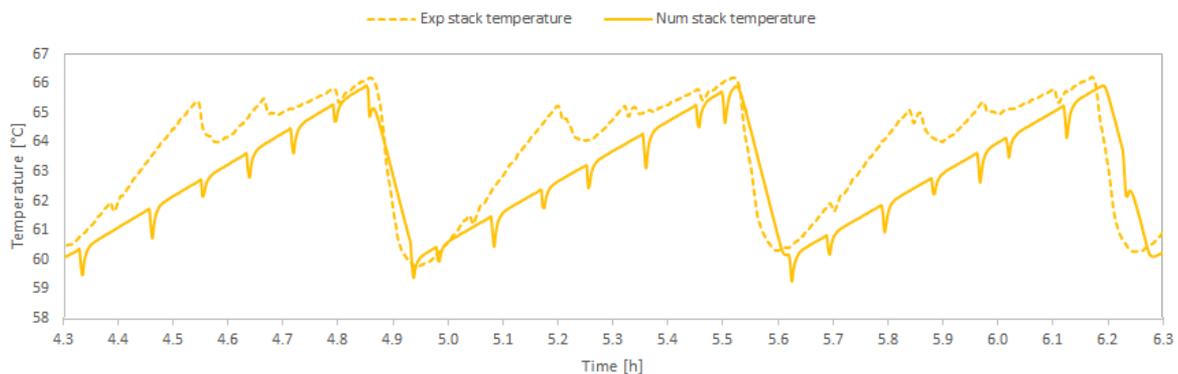


Figure 4.5– Profils numérique et expérimental de la température du stack côté anodique

4.2.2.2 Niveaux des réservoirs séparateurs

La Figure 4.6 montre l'évolution réelle et numérique des niveaux des réservoirs séparateurs. Bien que ces évolutions ne se correspondent pas à chaque instant t de la simulation, les niveaux des réservoirs sont proprement maintenus entre le niveau bas de 50% et 40% et le niveau haut de 55% et 45% respectivement pour le réservoir O₂ et le réservoir H₂.

La différence entre les profils numérique et expérimental est principalement due à la différence entre les états initiaux et les paramètres des régulateurs utilisés pour chaque cas.

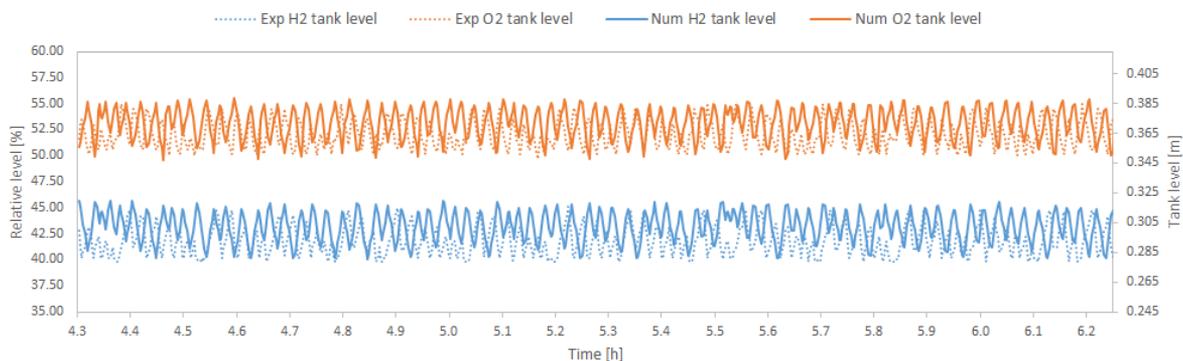


Figure 4.6– Profils numérique et expérimental des niveaux des réservoirs séparateurs

4.2.2.3 Pressions anodique et cathodique

La Figure 4.7 montre les profils des pressions de chaque côté de l'électrolyseur. En bleu, la pression cathodique obtenue par le modèle numérique suit la même allure que la pression expérimentale. Afin d'obtenir la même plage de variation que la pression mesurée (i.e. entre 15,25 et 15,50 bars), les paramètres du contrôleur PID ont été ajustés dans le modèle

dynamique développé. Ceci correspond en réalité à changer la position du piston de la vanne située à la sortie du réservoir séparateur.

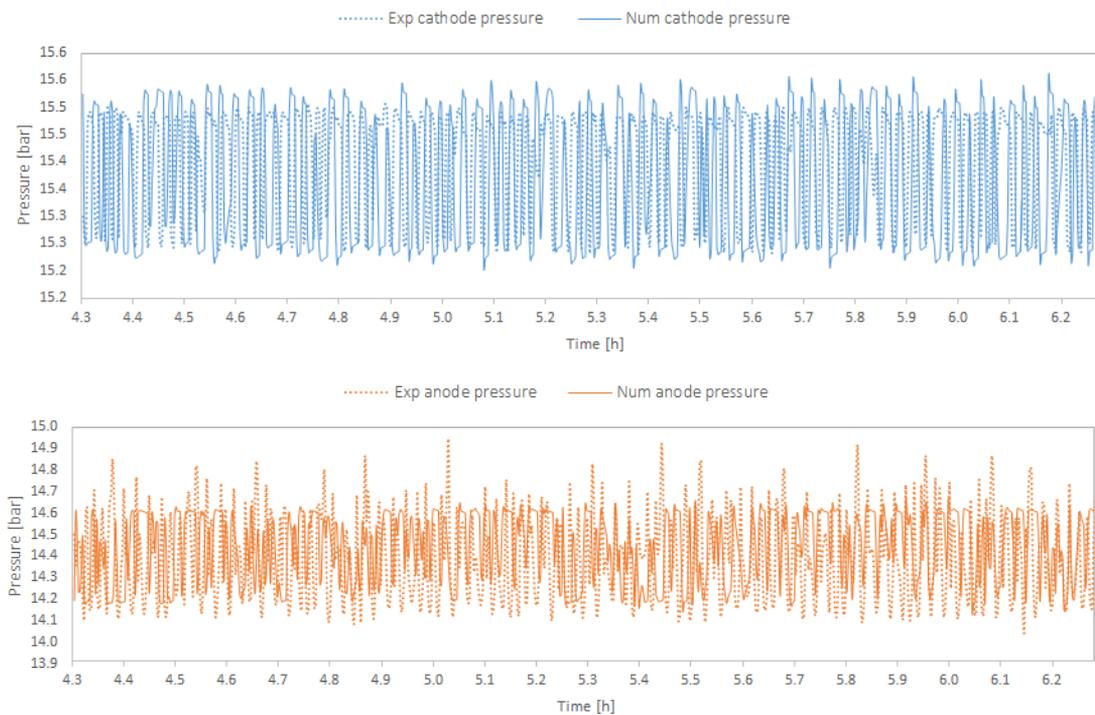


Figure 4.7– Profils numérique et expérimental des pressions anodique et cathodique

Du côté de la boucle anodique (courbes en rouge sur la figure), les valeurs de la pression relevées expérimentalement montrent la présence d’une perturbation supplémentaire liée au relevage de l’eau par la pompe. Dans le modèle numérique, le type de contrôleur utilisé masque l’effet de cette perturbation. En dehors de cet écart entre la pression mesurée et celle modélisée, le comportement global reste comparable notamment en ce qui concerne la plage de variation de cette pression du côté anodique (entre 14,20 et 14,60 bars).

4.2.2.4 Production de l’hydrogène

En régime nominal, l’électrolyseur PEM produit en moyenne $12 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d’hydrogène. La Figure 4.8 montre les profils numérique et expérimental de la production de l’hydrogène en aval de la boucle hydrogène du système électrolyseur. L’écart entre les plages de variation de débit d’hydrogène produit s’explique également par la différence au niveau de la stratégie de contrôle choisie. De plus l’ajustement forcé de la plage de variation du régulateur PID de la pression cathodique a également pour effet d’augmenter la plage de variation du débit de production.

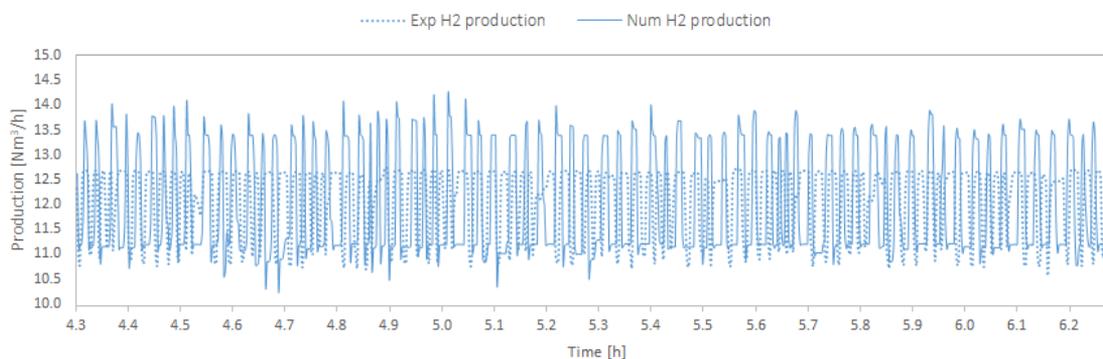


Figure 4.8– Profils numérique et expérimental de la production en hydrogène

4.2.2.5 Régulation du système

Le dernier résultat concerne les profils numérique et expérimental des équipements régulés. La Figure 4.9 montre en haut les profils expérimentaux et en bas les profils numériques. La régulation de la pompe de circulation de la boucle de refroidissement (en bleu sur la figure) présente une grande différence au niveau du temps de déclenchement. En effet, l'ajustement apporté au modèle pour résoudre le problème de la régulation thermique du stack se traduit par une différence au niveau du contrôle de la pompe de circulation.

L'enclenchement de la pompe de relevage se fait d'une manière moins fréquente et sur des périodes relativement plus courtes en comparant le profil expérimental aux résultats de la simulation dynamique. Ceci peut s'expliquer par un débit réel de la pompe plus important que le débit utilisé pour réaliser cette simulation.

La vanne de rééquilibrage située entre les deux réservoirs séparateurs s'ouvre plus fréquemment pendant les mesures expérimentales que dans les résultats de la modélisation. De plus, la durée d'ouverture de la vanne est plus importante sur les résultats numériques qu'en réalité. Ces deux écarts sont également liés au paramétrage choisi pour cette modélisation. D'une part, le débit de la vanne ou sa capacité dans le modèle est plus petite que celle de la vanne réelle, ce qui cause le prolongement de sa durée d'ouverture. D'autre part, le débit d'eau traversant la membrane (qui fait partie des paramètres du modèle du stack PEM) de l'anode vers la cathode agit sur la fréquence d'ouverture de la vanne.

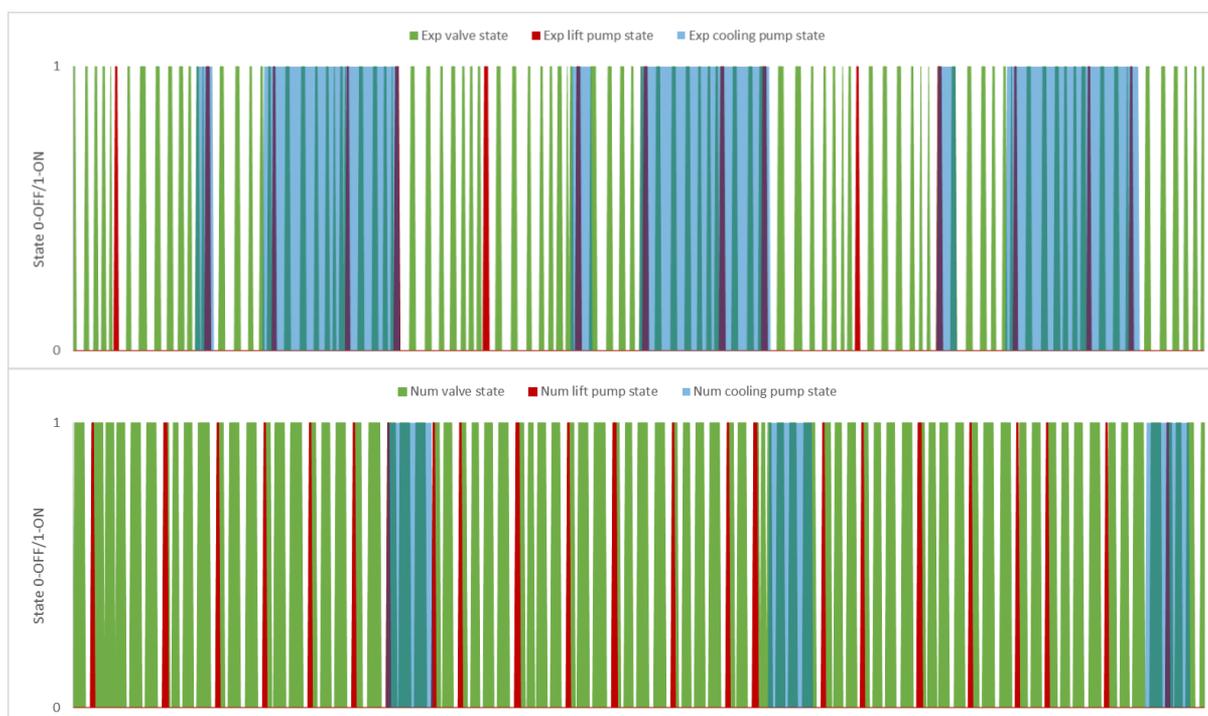


Figure 4.9– Profils numérique et expérimental des équipements régulés (rouge : la pompe de relevage, bleu : la pompe du circuit de la régulation thermique, vert : la vanne d'équilibrage)

4.2.2.6 Résultats du modèle en régime nominal

La Figure 4.10 montre les valeurs moyennes de l'ensemble des paramètres étudiés dans cette partie sur la durée de l'essai expérimental en régime nominal (45 h). A l'exception des équipements de régulation, le modèle numérique arrive à reproduire l'expérience avec une erreur relative maximale d'environ 1,6%. Les écarts présents entre la modélisation et

l'expérience concernant les équipements régulés sont dus aux imprécisions sur les paramètres du modèle vis-à-vis la machine réelle.

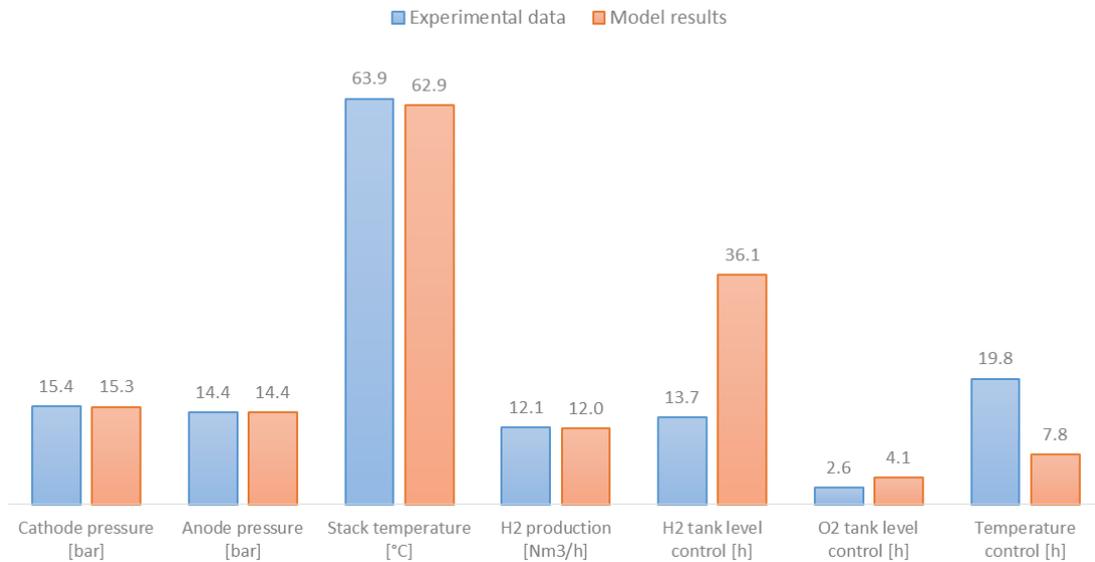


Figure 4.10– Valeurs moyennes des grandeurs comparées en régime nominal

4.2.3 Système électrolyseur de l'unité EMO

En reprenant l'architecture imaginée pour l'îlot électrolyseur de 10 MW (partie 2.2.6.3), nous développons un modèle dynamique sous Aspen Dynamics™ pour caractériser le comportement dynamique du procédé lors d'une opération intermittente. La Figure 4.11 présente le flowsheet du modèle développé. A la différence du modèle statique (cf. Figure 2.13), l'architecture du système est complétée par l'ajout du réservoir d'eau pure (WT) ainsi que des lignes de régulation des niveaux des réservoirs-séparateurs. Aussi, l'ensemble des contrôleurs requis pour la régulation du système a été implémenté. Ceci comprend la régulation thermique du stack qui se fait par l'intermédiaire du contrôle du débit d'eau de refroidissement circulé (i.e. position d'une vanne trois voies) ; la régulation des pressions anodique et cathodique qui se fait à travers la manipulation des débits d'oxygène et d'hydrogène à la sortie des réservoirs respectifs ; la régulation des niveaux des réservoirs séparateurs assurée par le contrôle de la vanne de rééquilibrage et la pompe de relevage ; la régulation de la température des gaz produits à travers le contrôle des débits d'eau de refroidissement et enfin la régulation de la température du redresseur via le contrôle du débit d'eau circulé.

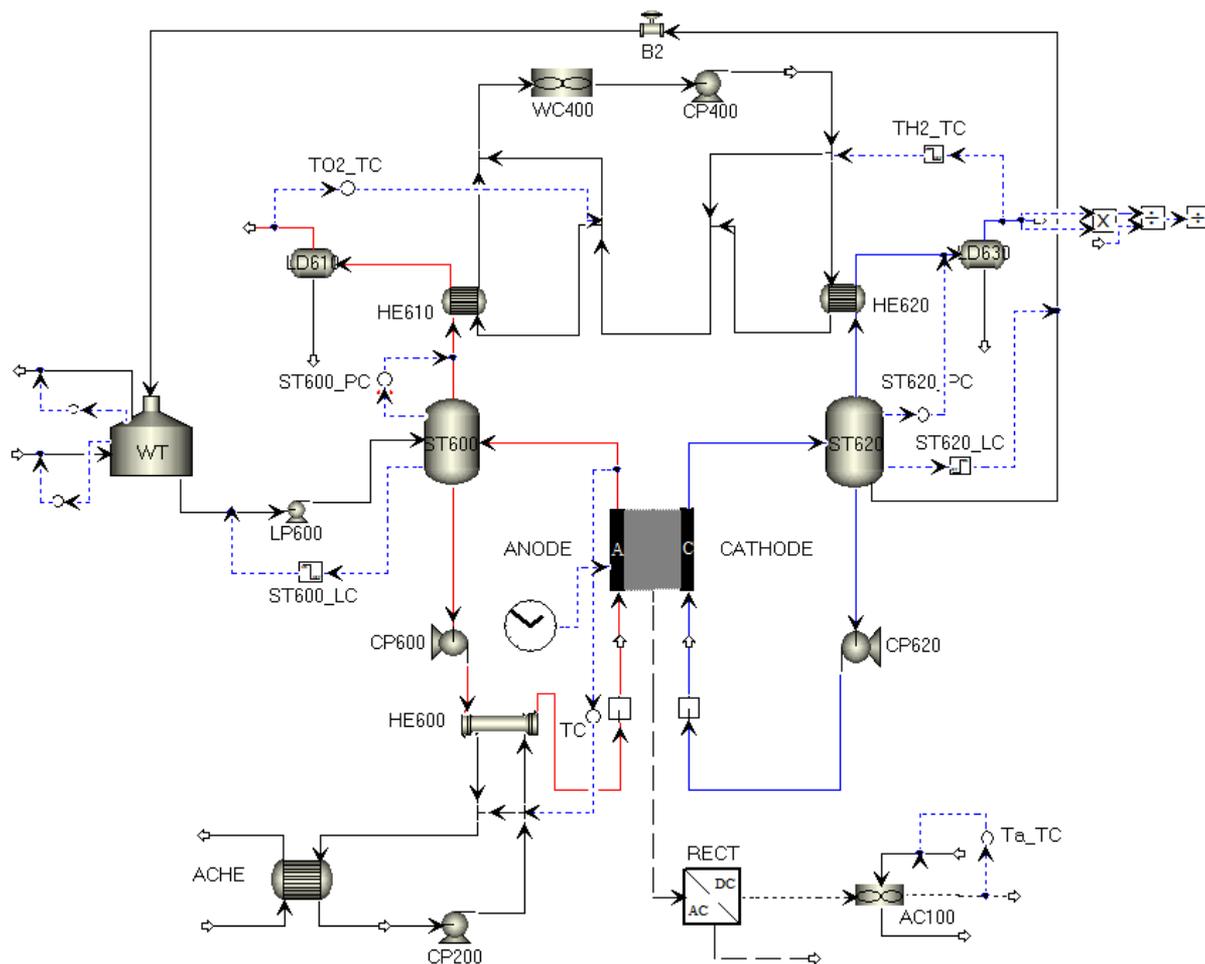


Figure 4.11– Modèle dynamique de l’îlot électrolyseur PEM de l’unité EMO (lignes de contrôle en pointillé)

Notre analyse portera essentiellement sur la flexibilité du système et sa capacité de suivi de charge à travers la représentation de ces grandeurs caractéristiques, l’impact que ce mode de fonctionnement a sur l’efficacité globale du système et sur la pureté des gaz produits qui doit respecter les contraintes de sûreté. Pour l’étude de système extrapolé, nous maintiendrons les mêmes valeurs des paramètres de modélisation qui concerne la caractérisation des flux de chaleur et de matières au sein du stack ainsi que le fonctionnement des auxiliaires (cf. partie 2.2.6.3).

4.2.3.1 Phase de démarrage de l’îlot électrolyseur

Nous étudions tout d’abord la réponse du système pendant la phase du démarrage. Initialement, le système est opéré à une température ambiante de 25°C et à pression atmosphérique au niveau des réservoirs-séparateurs (i.e. démarrage à froid de la machine). Dans un scénario où l’on souhaite démarrer l’électrolyseur avec toute sa puissance nominale (densité de courant à 10 A.cm⁻²), nous nous occupons ici d’étudier les implications sur la réponse et la performance du système. La séquence de démarrage du système commence par renseigner la consigne de production, les pressions de production des gaz et la température opératoire du stack. Les temps de démarrage des auxiliaires (pompes, vannes et échangeurs de chaleur) sont considérés négligeables. L’eau dans les boucles de refroidissement est maintenue à la température de fonctionnement. D’ailleurs, la consommation du système hors production correspond au fonctionnement des boucles de refroidissement.

L'évolution temporelle des grandeurs caractéristiques est enregistrée lors de cette opération en régime transitoire. Le changement de la consigne de production se fait à la 3^{ème} minute du temps d'opération. Lors de ce passage, la température du stack augmente de façon continue jusqu'à atteindre la température consigne de 85°C où l'unité de régulation thermique va s'enclencher pour maintenir une température opératoire constante via un contrôle du débit d'eau froide. La Figure 4.12 montre que sous ces conditions, le système prend entre 5 et 6 minutes pour atteindre le régime stationnaire. Les fluctuations présentes dans la courbe de température des gaz produits sont dues à la combinaison de la régulation thermique et des niveaux des réservoirs séparateurs.

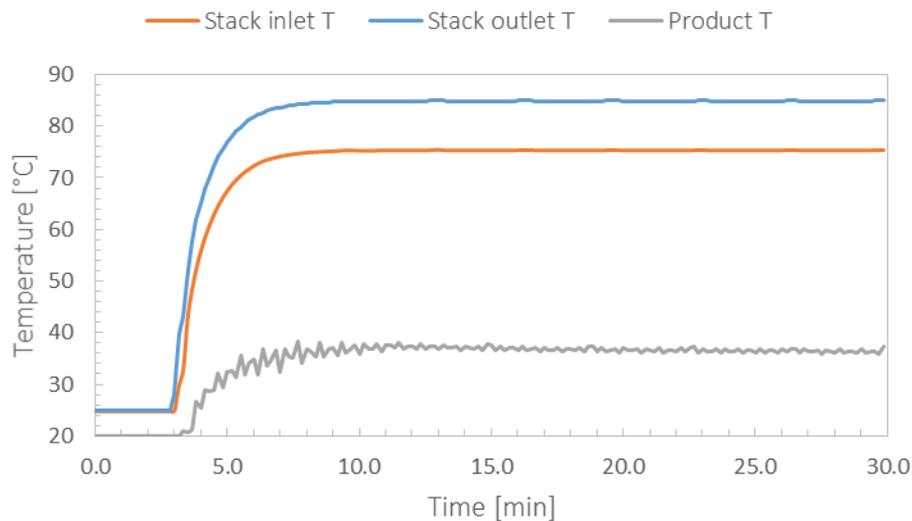


Figure 4.12– Evolution des températures entrée/sortie du stack et de la température de l'hydrogène durant la phase de démarrage

La pression dans les deux réservoirs passent par deux phases de stabilisation ; d'abord un régime rapide (durée de quelques dizaines de secondes) où les gaz remplissent rapidement les réservoirs plus ou moins à la même vitesse. L'écart entre les pentes de pression remarquée dans la Figure 4.13 est justifiée par la différence de capacité de chaque réservoir ainsi que par l'inégalité des volumes de gaz produits de chaque côté de l'électrolyseur. Le modèle ne considère pas le temps de réponse fluide des canalisations et des équipements pouvant être placés entre les sorties du stack et les séparateurs. En pratique, cette première phase devrait durer plus longtemps au fur et à mesure que la puissance appliquée s'écarte du régime nominal.

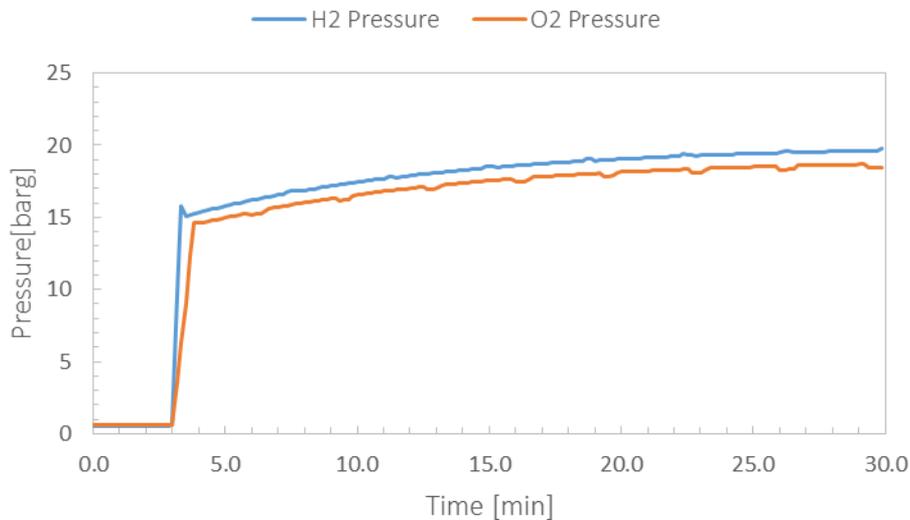


Figure 4.13– Evolution de la pression dans les réservoirs séparateurs durant la phase de démarrage

La seconde phase de stabilisation commence quand les niveaux des réservoirs atteignent leurs valeurs limites (niveau haut pour le réservoir H₂ et niveau bas pour le réservoir O₂), ceci ouvre d'un côté la vanne de rééquilibrage et démarre la pompe de relevage de l'autre, impactant ainsi la pression dans les réservoirs respectifs. En raison du flux électroosmotique traversant le stack, la pression dans les séparateurs atteint les valeurs consignes au bout de 25 minutes après le changement de la consigne de production.

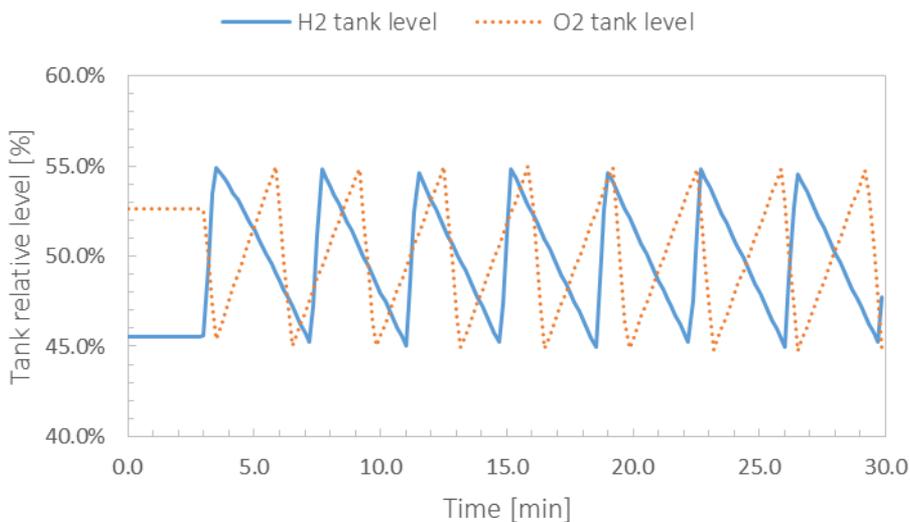


Figure 4.14– Evolution du niveau des réservoirs durant la phase de démarrage

Ce temps de réponse fluide, dépend essentiellement de la quantité d'eau traversant la membrane à une densité de courant donnée, du débit de la vidange et du remplissage des réservoirs choisis, des dimensions des réservoirs et des paramètres des contrôleurs PID fixés pour cette modélisation dynamique. La Figure 4.14 montre l'évolution du niveau des deux réservoirs en fonction du temps pendant la période de démarrage. La vanne de rééquilibrage et la pompe de relevage s'enclenchent toutes les 4 minutes environ en régime nominale. Le fonctionnement périodique de ces deux équipements introduit des perturbations au niveau des pressions enregistrées.

Le modèle permet également d'évaluer la performance énergétique du procédé d'électrolyse à travers la détermination de la production d'hydrogène et la consommation de l'îlot étudié. Les gaz produits par le stack ne sont pas immédiatement disponible en sortie de système. Ils passent tout d'abord par les réservoirs et par les équipements constituant le système de purification de l'électrolyseur. Ceci explique le léger écart entre la courbe de consommation et la courbe de production sur la Figure 4.15. Le pic de consommation observé pendant les premières minutes de fonctionnement est lié à la variation rapide de pression dans les réservoirs au moment où la régulation de niveau est enclenchée. De par la corrélation existante entre la pression du stack et sa tension, cette variation de pression génère une augmentation des surtensions dans les cellules électrochimiques. Cette variation est illustrée dans la Figure 4.16 qui montre la contribution de chaque surtension à la tension totale de la cellule. Les perturbations liées à la régulation de la pression des réservoirs sont également visibles sur la courbe de production (et par conséquent sur la courbe d'efficacité qui est le rapport entre la production et la consommation de l'îlot). L'efficacité du système en régime nominal est comparable à celle estimée pendant l'étude statique (voir partie 2.2.6.3).

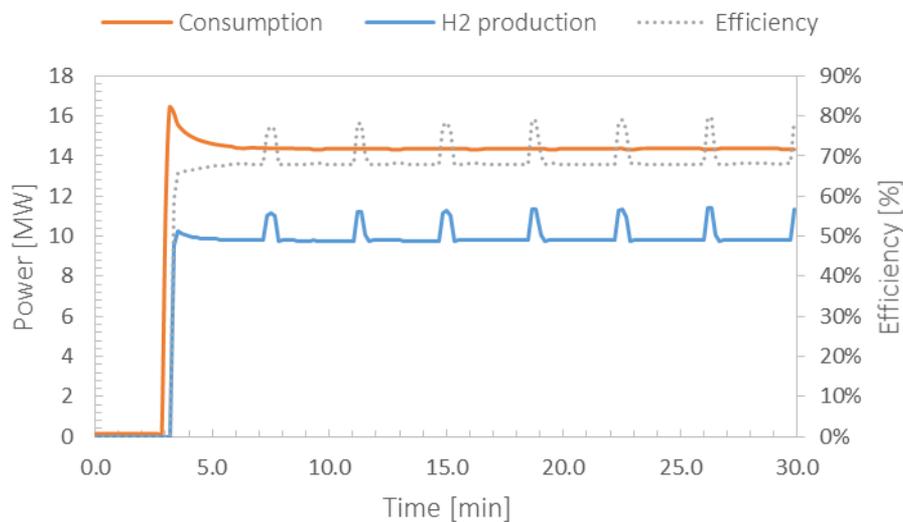


Figure 4.15– Evolution de la production, la consommation et l'efficacité du système durant la phase de démarrage

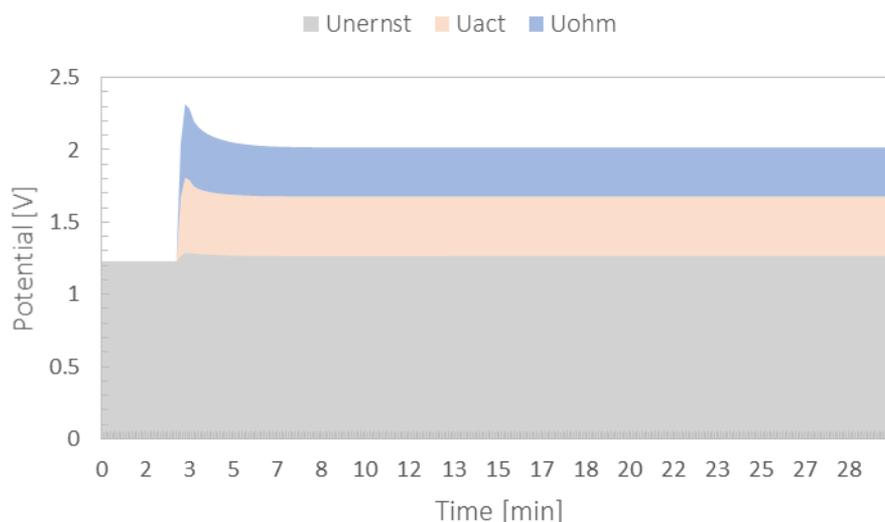


Figure 4.16– Evolution des surtensions de la cellule pendant la phase de démarrage

4.2.3.2 Phase de stand-by de l'îlot électrolyseur

Afin d'éviter la multiplication des phases d'arrêt-démarrage longues et consommatrices d'énergie, l'îlot d'électrolyse PEM intègre dans son mode de fonctionnement une phase de stand-by au cours de laquelle le système reste pressurisé, mais ne produit pas d'hydrogène. Durant cette phase, les équipements auxiliaires sont maintenus en fonctionnement pour assurer la sûreté du système. Toutefois, sans production d'hydrogène, le stack ne dégage plus de chaleur suite à l'absence de réaction. Par conséquent, la température du système baisse progressivement jusqu'à s'approcher de la température ambiante.

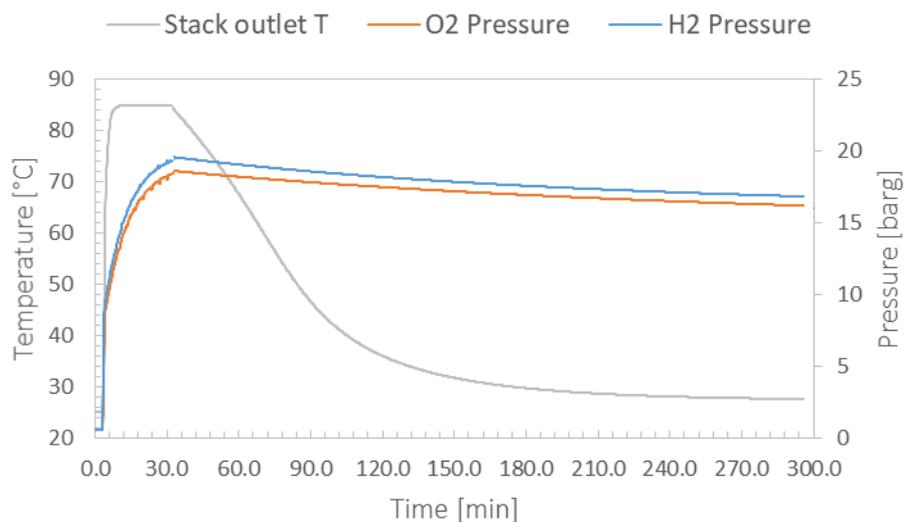


Figure 4.17– Evolution de la température et des pressions de l'îlot durant la phase de stand-by

Ce comportement est présenté dans la Figure 4.17 où l'îlot est opéré en mode stand-by après une phase de fonctionnement en régime nominal identique à celle présentée dans la partie précédente. Sur cette figure, nous noterons l'impact que la chute de température crée sur la pression du système qui va suivre la même tendance. En fonction des résultats précédents relatifs au comportement thermique du stack, la durée estimée pour un refroidissement total du système sans aucun apport extérieur de puissance est d'environ 4 heures. En pratique, le système électrolyseur n'est pas maintenu en stand-by pour de longues périodes. D'abord, pour des raisons de consommation énergétique, ensuite pour des contraintes de sûreté, puisque à température ambiante et à haute pression, le phénomène de perméation des gaz s'amplifie ce qui augmente le risque de créer une atmosphère explosive au sein des réservoirs.

4.3 Développement du modèle dynamique pour la méthanation du CO₂

Cette partie s'intéresse aux modèles permettant de simuler les phénomènes non-linéaires et dynamiques qui caractérisent le fonctionnement des réacteurs de méthanation à lit fixe. Les équations de fermeture de ces modèles et la problématique de leur détermination y seront présentées.

L'objectif de cette étude est d'identifier le comportement en régime transitoire du réacteur méthanation dans un premier temps, puis d'étendre ces résultats à la caractérisation du procédé de méthanation avec cogénération tel que conçu pour l'application Power-to-Gas. Dès

lors, nous serons en mesure d'identifier les limites du fonctionnement du système en vue de son couplage avec une source intermittente.

4.3.1 Dimensionnement des réacteurs

Les réacteurs de méthanation sont représentés par un modèle de réacteur à écoulement piston « *Plug Flow Reactor – PFR* ». Les transferts de masse et de chaleur dans la direction axiale sont supposés uniformes ce qui permet de ramener la modélisation à une seule dimension. Les expressions cinétiques des réactions mises en jeu dans le réacteur sont prises en compte à travers l'introduction de lois cinétiques validées expérimentalement.

4.3.1.1 Validation des lois cinétiques de réaction

Avant de dimensionner les réacteurs, nous commençons par définir un modèle de la cinétique intrinsèque du procédé. La problématique générale qui se pose lors de cette étape concerne l'utilisation d'une expression simple qui fournira une représentation fiable de l'évolution du système étudié sans impacter considérablement le temps de calcul nécessaire. L'inconvénient majeur derrière cette simplification est l'inaptitude du modèle à détecter l'éventuelle formation d'autres espèces (CO, carbone...) qui peut parvenir sous des conditions opératoires extrêmes. Cette hypothèse de non-formation d'espèces chimiques intermédiaires repose essentiellement sur la haute sélectivité du CH₄ observée par (Gao *et al.*, 2012) quand les conditions opératoires sont convenablement choisies (cf. partie 2.3.1).

Le modèle utilisé dans cette étude est basé sur la loi cinétique récemment développée par Koschany (Koschany *et al.*, 2016) sur un catalyseur commercial dans un réacteur à lit fixe. Les expressions cinétiques qui suivent la formulation semi-empirique de LHHW (équations (4.8) à (4.11)), sont intégrées sous Aspen Plus pour représenter la conversion du CO₂.

$$r = k \cdot p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2}^{0.5} \frac{1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} p_{H_2}^4 K_{eq}}}{\left(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} p_{H_2}^{0.5} + K_{mix} p_{CO_2}^{0.5}\right)^2} \quad kmol \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot s^{-1} \quad (4.8)$$

$$K_{eq} = 137 \cdot T^{-3.9} \exp\left(\frac{158,7 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (4.9)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = 3,46 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{77,5 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$K_{OH, H_2, mix} = K_0 \exp\left[-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \quad (4.11)$$

	K _{OH}	K _{H₂}	K _{mix}
K ₀ Pa ^{-0,5}	1,58.10 ⁻³	1,39.10 ⁻³	2,78.10 ⁻³
ΔH kJ/mol	22,4	-6,20	-10,0

Tableau 4.3– Paramètres des constantes d'adsorption à la température de référence de 282°C (Koschany *et al.*, 2016)

Nous procédons à une étape intermédiaire de validation de ce modèle cinétique choisi en se basant sur les résultats de deux campagnes d'expériences disponibles dans la littérature. Les caractéristiques de chacune des campagnes de mesures sont récapitulées dans le Tableau 4.4.

	Koschany <i>et al.</i> , 2016	Ducamp, 2015
Masse catalyseur mg	25,0	26,0
Densité catalyseur kg/m ³	2300	1278
Température °C	180 à 450	280 à 400
Pression bar	8	1 à 10
Débit H ₂ mol/h	0,06692	0,26769
Débit CO ₂ mol/h	0,01673	0,06692
Débit Ar mol/h	0,08365	–

Tableau 4.4– Paramètres d'étude des lois cinétiques dans la littérature

La première comparaison concerne l'étude expérimentale de Koschany (Koschany et al., 2016) dans laquelle les données cinétiques ont été enregistrées avec 25 mg de catalyseur à base de nickel dans la gamme de température de 180 à 450°C, une pression de 8 bar et un rapport stœchiométrique de 4 entre les réactifs. Le taux de conversion du CO₂ expérimental est comparé au modèle cinétique développé par les mêmes auteurs (cf. Figure 2.19). Le modèle développé dans cette étude arrive à prédire l'influence de la température de réaction sur le taux de conversion du CO₂ avec une précision comparable à celle obtenue par les auteurs (voir Figure 4.18).

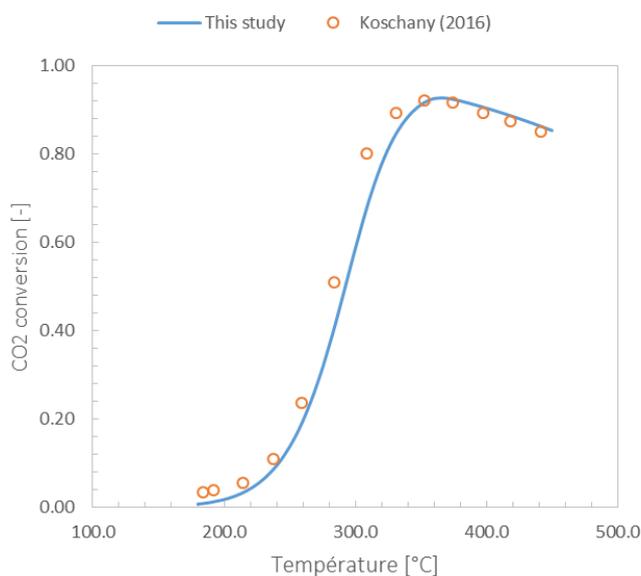


Figure 4.18– Comparaison du taux de conversion du CO₂ obtenue par l'expérience de (Koschany et al., 2016) et le modèle développé dans cette étude

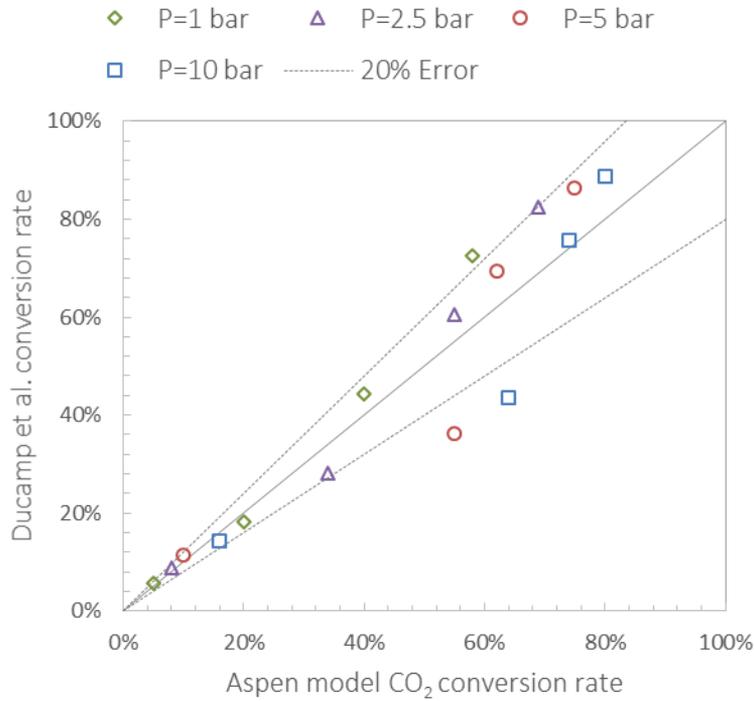


Figure 4.19– Comparaison du taux de conversion du CO₂ obtenue par (Ducamp, 2015) et le modèle développé dans cette étude (température variée entre 280 et 400°C)

Dans le cadre de la caractérisation complète d'un réacteur-échangeur à lit fixe pour la méthanation du CO₂, Ducamp (Ducamp, 2015) a réalisé une série de campagne de mesure en variant les conditions opératoires du réacteur isotherme. Le catalyseur utilisé dans l'étude expérimentale est connu sous la référence commerciale de « Octolyst 1001 ». Il s'agit d'un catalyseur à base de nickel sur un support d'alumine gamma (Ducamp et al., 2017). Le modèle créé permet de prédire le taux de conversion du CO₂ avec une erreur de ±20% pour la majorité des points mesurés par l'étude expérimentale citée (cf. Figure 4.19).

4.3.1.2 Equations du modèle numérique en régime instationnaire

Le modèle numérique que nous utilisons pour la caractérisation en régime instationnaire des réacteurs de méthanation est constitué des équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie. L'approche de modélisation consiste à considérer un milieu réactionnel homogène essentiellement gazeux. La présence du catalyseur est implicitement représentée à travers l'introduction de ces caractéristiques thermiques. On parle ainsi d'un modèle pseudo-homogène qui regroupe la simplicité et la rapidité de résolution du modèle homogène et la capacité de détection des phénomènes particuliers surgissant lors d'une opération transitoire du modèle hétérogène (voir partie 4.1.2). De plus, nous négligeons les flux de dispersion axiaux qui peuvent survenir dans le milieu poreux ce qui nous ramène à la résolution d'un problème unidimensionnel suivant la longueur du réacteur.

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{d(\rho_g u_g)}{dz} = 0 \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{dC_i}{dz} + r \rho_c (1 - \varepsilon) \quad (4.13)$$

$$\rho_g C p_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = - \frac{d(\rho_g C p_g u_g T_g)}{dz} + A_c U_c (T_c - T_g) \quad (4.14)$$

$$C p_c \frac{\partial T_c}{\partial t} = r \Delta_r H(T_c) \quad (4.15)$$

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2 \mu_g u_g}{\varepsilon^3 d_c^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c u_g^2}{\varepsilon^3 d_c} \quad (4.16)$$

L'équation de continuité (4.12), écrite en régime instationnaire pour un réacteur à lit fixe sous les hypothèses susmentionnées, met en jeu la masse volumique du mélange gazeux ρ_g et la vitesse superficielle moyenne u_g sur la surface droite du tube de réacteur. Le bilan de matière (4.13) écrit pour chaque espèce i exprime l'évolution spatiotemporelle des concentrations des gaz C_i en fonction de la cinétique de la réaction r et de la masse volumique apparente du lit catalytique qui est le produit de la densité du catalyseur ρ_c et de la fraction non vide du lit ($1 - \varepsilon$). Le bilan thermique (4.14) écrit pour la phase gazeuse prend en considération l'échange convectif avec la phase solide (catalyseur) en introduisant les caractéristiques d'échange thermique A_c , la surface spécifique du catalyseur et U_c , le coefficient d'échange global déterminé par l'intermédiaire d'un ensemble de corrélations fournies en annexe E. Le bilan thermique (4.15), écrit pour la phase solide à l'échelle du grain de catalyseur, fait intervenir la chaleur dégagée par la réaction $\Delta_r H$ et la capacité calorifique du catalyseur. Enfin, l'équation de conservation de la quantité de mouvement (4.16), appelée également l'équation d'Ergun dans le cas des réacteurs à lit fixe, met en relation la pression du réacteur en fonction des caractéristiques fluidiques du lit catalytique : la viscosité dynamique du mélange μ_g , le diamètre de la particule de catalyseur d_c et la fraction du vide ε .

Les paramètres caractéristiques du catalyseur présents dans ces équations sont fixés par rapport aux valeurs couramment utilisées dans les travaux de modélisation des réacteurs de méthanation. La capacité calorifique à pression constante du grain de catalyseur est estimée à $1063 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, d'après les travaux de Oliveira et al. (Oliveira *et al.*, 2011) réalisés sur le même type de catalyseur étudié par (Ducamp, 2015). Bremer et al., ont choisi une valeur de $1107 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le développement de leur modèle dynamique (Bremer et al., 2017). La surface spécifique du catalyseur est fixée à une valeur de $10\,600 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ (Oliveira *et al.*, 2011), (Try *et al.*, 2018). Le reste des caractéristiques physiques et géométriques sont déterminées à partir des pratiques usuelles en conception et design des réacteurs à lit fixe. Le résultat du dimensionnement des quatre réacteurs de méthanation utilisés dans l'unité EMO est récapitulé plus loin dans le Tableau 4.5.

4.3.1.3 Design des réacteurs de méthanation

Pour une application industrielle à l'échelle de l'installation étudiée, les réacteurs multitubulaires semblent fournir une solution adaptée au procédé de méthanation (Figure 4.20). Leur flexibilité, coût et facilité d'entretien (déchargement et remplacement du catalyseur) présentent des avantages considérables notamment lorsqu'un fonctionnement intermittent est prévu. La structure multitubulaire de ces réacteurs permet une répartition optimale du catalyseur sur le volume disponible. Les tubes sont soigneusement chargés avec les particules de catalyseur: une distribution uniforme du catalyseur est essentielle, notamment afin d'atténuer les effets de dispersion, de permettre une répartition plus

homogène des flux de chaleur au sein du lit catalytique et d'empêcher la formation des points chauds qui peuvent désactiver le catalyseur.

Un premier critère important à considérer lors du dimensionnement et de classification de ces réacteurs est la vitesse spatiale horaire des gaz « *Gas Hourly Spatial Velocity – GHSV* ». Cette vitesse est définie par le rapport du débit de gaz à l'entrée du réacteur et de son volume, elle est habituellement exprimée en h^{-1} . Plus ce rapport est grand, plus la quantité de gaz traité est importante (pour deux réacteurs de même volume et de même taux de conversion). A l'échelle industrielle, l'étude de Götz et al. (Götz *et al.*, 2016) fixe le GHSV maximum entre 2000 et 5000 h^{-1} pour la technologie des réacteurs de méthanation à lit fixe. A titre de comparaison, le procédé de reformage du méthane, qui est le procédé inverse de la méthanation, utilise des réacteurs multitubulaires avec un GHSV de 3000 h^{-1} (Rase, 1977).

Le diamètre du tube est généralement supérieur à 8 fois le diamètre des granulés (pour minimiser les phénomènes de dispersion) et sa longueur est limitée par les pertes de charge admissible (Perry and Green, 2008). Le transfert de chaleur requis par volume du catalyseur peut également imposer une limite supérieure au diamètre du tube.

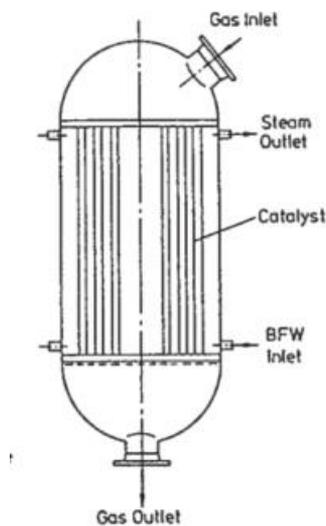


Figure 4.20– Schéma d'un réacteur échangeur à tubes (Perry and Green, 2008)

Avec ce type de design, le scale-up d'un réacteur à l'échelle d'un démonstrateur ou d'une installation industrielle dépend essentiellement du nombre de tubes requis pour le traitement de la quantité de gaz supplémentaire. Si nous revenons à l'exemple du procédé de reformage de méthane, les hauts fourneaux (i.e. réacteurs catalytiques à très haute température utilisés dans le procédé) contiennent en général de 500 à 600 tubes avec une longueur de 7 à 12 m et un diamètre de tube entre 70 et 130 mm (Moulijn *et al.*, 2013).

Dans le cas de l'unité de méthanation, nous disposons auparavant d'une première information concernant les débits des gaz à l'entrée de chaque réacteur : résultat du modèle statique. Nous imposant ensuite une fraction de vide constante de 40% pour le remplissage des tubes de réacteur. Nous fixons également la masse volumique du catalyseur utilisé qui dépend, entre autres, de la fraction massique du nickel s'y trouvant. Le diamètre des tubes d_t est imposé également ce qui détermine le diamètre des grains de catalyseur pour le calcul des pertes de charge (équation (4.16)). Ensuite, pour chaque réacteur, nous déterminons un couple de nombre de tubes N_t et de longueur de tube L_t qui ne dépasse pas d'une part le GHSV maximal de 5000 h^{-1} et qui permet d'atteindre une composition stable du mélange produit sans pour autant dépasser une perte de charge de 2% par rapport à la pression d'entrée du réacteur. La

détermination de la masse de catalyseur m_c nécessaire pour respecter ces contraintes passe par le calcul du volume total du réacteur V_R (somme des volumes des tubes) et la densité apparente du lit catalytique :

$$m_c = V_R \rho_c (1 - \varepsilon) = N_t \frac{\pi d_t^2 L_t}{4} \rho_c (1 - \varepsilon) \quad (4.17)$$

Le résultat du dimensionnement des quatre réacteurs de méthanation utilisés dans l'unité EMO est récapitulé dans le Tableau 4.5. Le premier réacteur R1, traite le plus grand débit de gaz en entrée compte tenu du flux recyclé à son entrée afin de réduire la température de réaction. De ce fait, il constitue le réacteur le plus grand en taille et en poids de catalyseur de l'installation. La réaction au niveau de ce premier réacteur a lieu dans les premiers centimètres en aval de l'entrée du réacteur.

Tableau 4.5– Paramètres de dimensionnement des réacteurs de méthanation

Réacteur	R1	R2	R3	R4
Débit d'entrée Nm ³ .h ⁻¹	210 884	46 821	43 940	17 978
Diamètre catalyseur mm	16	16	16	16
Densité apparente kg.m ⁻³	750	750	750	750
Densité catalyseur kg.m ⁻³	1 250	1 250	1 250	1 250
Fraction du vide %	40	40	40	40
Langueur tube m	7,0	5,0	4,0	3,0
Diamètre tube mm	128	128	128	128
Nombre tubes	570	160	185	100
GHSV h ⁻¹	4 107	4 548	4 614	4 657
Volume réacteur m ³	51,3	10,3	9,52	3,86
Masse catalyseur kg	38 507	7 721	7 142	2 895
Perte de charge %	1,8	0,5	0,5	0,5
Coefficient d'échange W/m ² .K	393,5	317,3	260,3	251,1

4.3.2 Dimensionnement des équipements auxiliaires

Dans le procédé étudié, le dimensionnement des équipements auxiliaires, notamment les constituants du réseau de récupération de chaleur, est aussi nécessaire que le dimensionnement des réacteurs. En effet, la performance de ces équipements doit être évaluée en régime instationnaire afin de vérifier leur capacité de suivi de charge. Ainsi, les échangeurs de chaleur sont dimensionnés à partir des données en régime nominal. L'outil Aspen Exchanger Design™ a été utilisé pour réaliser ce dimensionnement qui est basé sur une

technologie à tubes et calandres. Le Tableau 4.6 donne les caractéristiques thermiques principales des échangeurs utilisés dans l'installation ainsi que les pertes de charge évaluées pour les deux fluides en régime nominal.

En régime instationnaire, les débits entrée/sortie des échangeurs sont amenés à changer de manière régulière. Pour représenter l'effet de cette variation sur la perte de charge calculée en régime nominal nous utilisons une loi de type rho-V². Cette corrélation, utilisée pour calculer la perte de charge ΔP, exprime la corrélation entre le débit massique et la perte de pression. L'objet étant de déterminer la surface nécessaire pour convertir le débit en vitesse et de l'incorporer dans un coefficient k, qui est donc exprimé en 1/m⁴. La corrélation est la suivante :

$$\Delta P = \frac{k\dot{m}^2 \left(\frac{1}{\rho_{in}} + \frac{1}{\rho_{out}} \right)}{2} \quad (4.18)$$

Avec \dot{m} le débit massique du côté tube ou calandre, ρ_{in} et ρ_{out} les masses volumiques des fluides à l'entrée et à la sortie du côté chaud ou froid de l'échangeur.

Tableau 4.6– Paramètres du dimensionnement du réseau d'échangeurs de chaleur

Echangeur	HEX1	HEX2	HEX3	HEX4	HEX5	HEX6	HEX7
Puissance thermique, MW	7,05	17,67	1,74	3,23	16,70	2,25	2,52
Surface d'échange, m ²	73,04	67,41	18,67	26,98	114,07	22,08	54,60
Coefficient d'échange, kW/m ² .K	0,665	1,273	0,436	1,103	2,230	0,914	0,783
Perte de charge côté chaud, bar	0,146	0,223	0,167	0,186	0,207	0,304	0,142
Perte de charge côté froid, bar	0,448	0,055	0,126	0,449	0,216	0,066	0,361

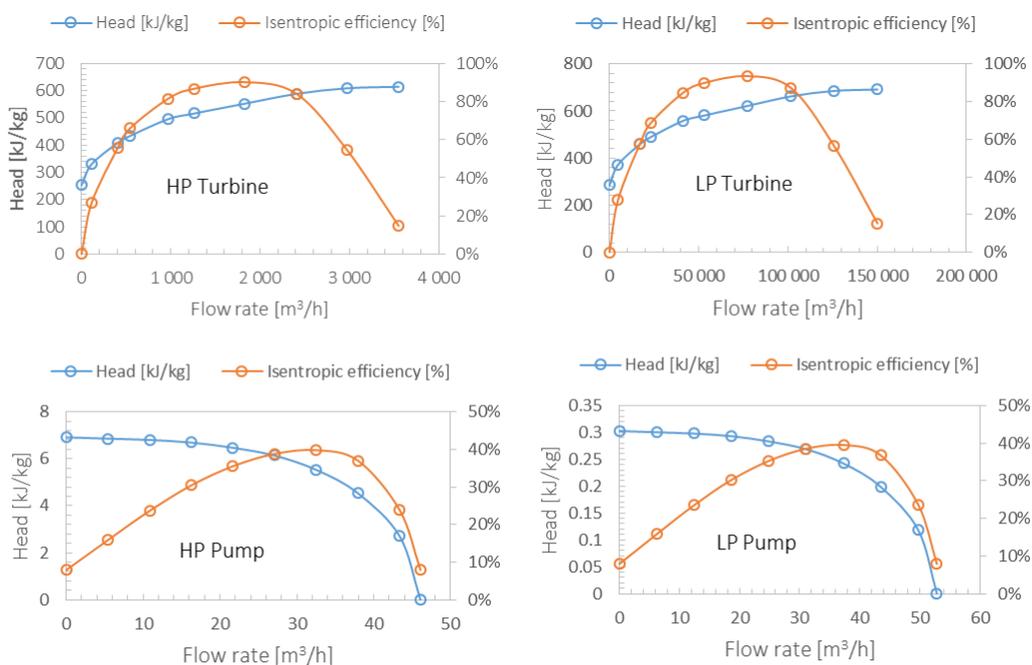


Figure 4.21– Courbes de performance des équipements du cycle de vapeur

Ensuite, afin de permettre une représentation réelle des constituants du cycle de vapeur en régime variable, nous intégrons les courbes de performance des turbines et des pompes de circulation qui permette de réévaluer leurs sorties en fonction du changement subi par le système. Ces courbes donnent l'évolution du travail spécifique et de l'efficacité isentropique en fonction du débit de fonctionnement (Figure 4.21).

4.3.3 Modèle dynamique et stratégie de contrôle en régime variable

Le contrôle du système pendant des phases d'opération variables est primordial pour le bon fonctionnement des réacteurs et la gestion de la température du milieu réactionnel. Une bonne stratégie de contrôle doit également permettre au cycle de vapeur d'opérer sous des conditions admissibles, notamment pour la qualité de la vapeur générée à l'entrée des deux turbines à haute et basse pression. La Figure 4.22 montre le flowsheet global du procédé de méthanation avec l'implantation de l'ensemble de régulateurs PID qui assurent le contrôle du système. Dans la suite de cette partie, nous présenterons les types de contrôle que nous pouvons appliquer pour permettre au procédé de gérer un changement de régime opératoire.

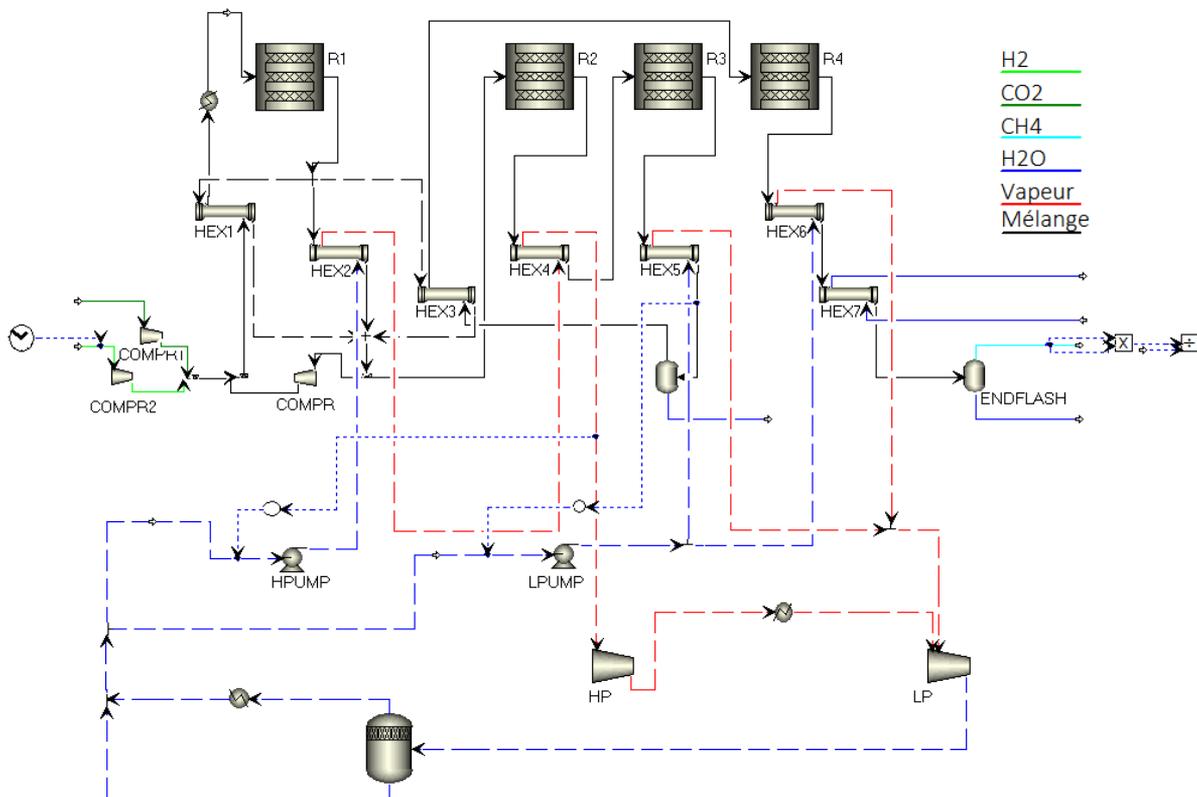


Figure 4.22– Modèle dynamique du procédé de la méthanation du CO₂

Le rendement des réacteurs à lit fixe dépend notamment de la proportion stœchiométrique des réactifs à l'entrée du système. Lorsqu'un changement de régime est appliqué, nous veillerons à ce que cette contrainte reste respectée à travers la manipulation des débits injectés de dioxyde de carbone pour suivre la variation du profil de charge du flux d'hydrogène.

La température de condensation intermédiaire, réalisée entre le troisième et le quatrième réacteur, représente également un paramètre important à surveiller durant un fonctionnement sous régime variable. Cette température a été choisie pour maintenir une fraction de vapeur minimale à l'entrée du dernier réacteur qui diminue le risque de formation de carbone dans le lit catalytique. Lorsque le procédé opère à bas régime, la quantité de

chaleur dégagée par les réacteurs diminue, notamment la quantité de chaleur échangée au niveau de HEX5. Si le débit du fluide caloporteur n'est pas adapté à la baisse du régime, la température des gaz après condensation sera plus basse et il en va de même pour la teneur en eau. Par conséquent, un contrôleur PID permet de déterminer le débit d'eau nécessaire à l'entrée de l'échangeur HEX5 pour maintenir une température de condensation stable à 130°C.

La gestion du cycle de vapeur constitue également une contrainte supplémentaire à gérer lors du changement de régime opératoire. Les turbines à vapeur doivent être employées avec de la vapeur d'eau de haute qualité qui soit au moins saturée ou idéalement surchauffée. Sans le respect de cette condition, l'eau condensée produite lors d'un excès d'humidité, peut endommager les lames de la turbine par érosion ou même les paliers de son arbre. Par conséquent, la régulation du débit d'eau de récupération de chaleur joue un rôle important pour ajuster le cycle à la variation de la quantité de chaleur dégagée par la réaction lors d'un changement de charge.

Dans les réacteurs adiabatiques, la surchauffe du catalyseur peut être limitée par une augmentation proportionnelle du débit de recirculation au niveau du premier réacteur. Lors de l'étude en régime nominale de l'installation, nous avons pu maintenir la température du premier réacteur en dessous de la température limite à laquelle peuvent surgir des phénomènes de désactivation de catalyseur ou de diminution de la sélectivité du méthane.

Afin d'éviter une désactivation du catalyseur en dépassant la plage de fonctionnement admissible, des concepts de régulation adaptés sont nécessaires dans le cas d'un fonctionnement à charge variable des réacteurs de méthanation. Rönsch et al. (Rönsch *et al.*, 2014) proposent d'agir sur le taux de recyclage, au niveau du premier réacteur, pour adapter le système à cette variation de charge. Dans une plage de charge limitée, le contrôle du compresseur de recirculation et donc le débit de recirculation peuvent être utilisés pour réguler la température du lit catalytique. A travers le développement d'un modèle dynamique du réacteur adiabatique à lit fixe, les auteurs ont pu observer l'influence du taux de recyclage sur la température de sortie du réacteur. La Figure 4.23 montre le résultat de cette étude comparative lorsque le débit des réactifs (mélange H₂ et CO à la stœchiométrie) subit une augmentation continue de 25% pendant une durée de 200 secondes. Quand aucun changement du débit de recirculation n'est appliqué, la température du lit catalytique augmente d'environ 50°C pour atteindre une température stable de 640°C à la sortie du réacteur. En revanche, l'augmentation progressive du débit de recirculation permet dans le cas étudié de maintenir une variation de température plus basse d'environ 10°C seulement.

Matthischke et al. se sont également intéressés aux problématiques liés au fonctionnement des réacteurs à lit fixe en régime instationnaire (Matthischke *et al.*, 2016). Dans leur étude expérimentale, les auteurs disposent d'un banc d'essai équipé d'un réacteur isotherme à lit fixe rempli d'un catalyseur à base de nickel. Un mélange dilué de H₂ et CO₂ en proportion stœchiométrique est alimenté au réacteur à une température de 300°C et une pression de 1,8 bar. Le recyclage des gaz produits est assuré via un compresseur placé à la sortie du réacteur. Les relevés de température du lit catalytique se font au point chaud préalablement déterminé en régime stationnaire. Les résultats de cette étude expérimentale montre que, pour un débit d'entrée constant, une augmentation du taux de recyclage a pour effet de réduire le temps de séjour dans le réacteur et assure un meilleur transfert de chaleur entre le lit catalytique et la paroi du réacteur. Par conséquent, la température du lit est considérablement réduite avec un taux de recyclage croissant de 33 à 60%. La conversion du dioxyde de carbone et la sélectivité

du méthane augmentent légèrement avec l'augmentation du taux de recyclage, car l'effet positif d'une température de lit plus basse compense l'effet d'un temps de résidence plus petit.

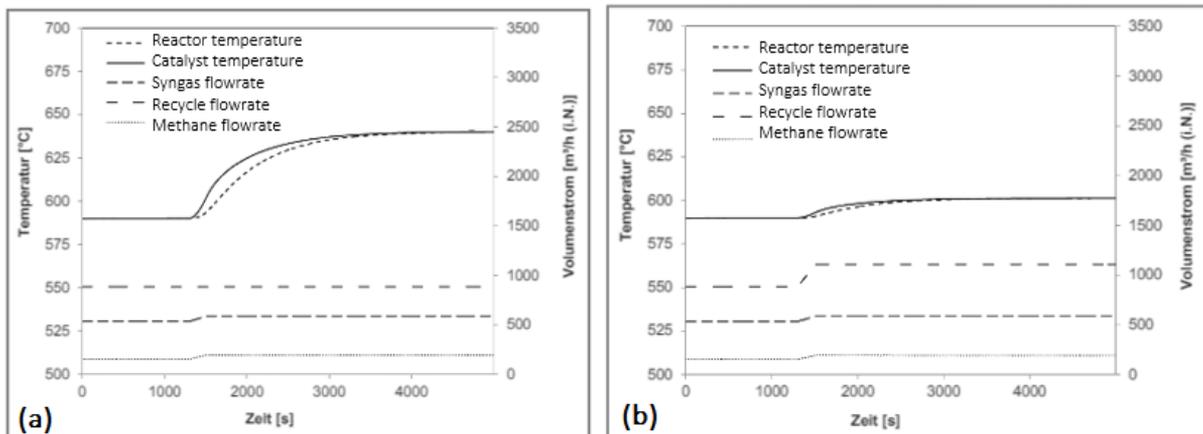


Figure 4.23– Etude numérique de (Rönsch *et al.*, 2014) sur l'influence du débit de recyclage sur la température du réacteur (a) augmentation du débit des réactifs sans changement du débit de recyclage (b) adaptation du débit de recyclage à la variation de charge

Dans une seconde campagne de mesures, les auteurs font varier progressivement les débits des réactifs alimentés au réacteur et étudient l'effet de la recirculation des gaz sur le comportement du réacteur. Dans les deux essais réalisés, le taux de recirculation a été varié de manière décroissante puis croissante pour observer les effets sur la température, le taux de conversion et le rendement du réacteur (équations (2.23) et (2.25)). Durant l'essai avec diminution du taux de recyclage, la température du réacteur augmente avec l'ajout des réactifs jusqu'à atteindre une valeur constante après stabilisation du débit d'entrée du réacteur.

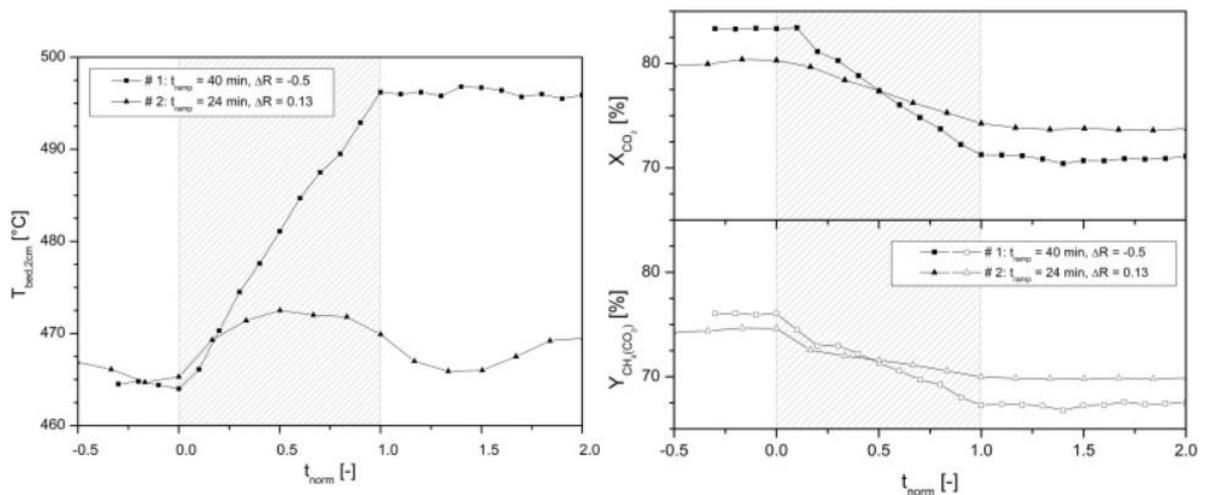


Figure 4.24– Etude expérimentale de (Matthischke *et al.*, 2016) sur l'influence du débit de recyclage sur la température du réacteur (à gauche), la conversion du CO₂ et la production du CH₄ (à droite): Essai#1 avec une diminution du taux de recyclage et essai#2 avec une augmentation de ce dernier, la phase de variation du débit d'alimentation correspond à la surface hachurée

Par conséquent, le taux de conversion du CO₂ et le rendement de la réaction diminuent suite à cette élévation de température. Dans le second essai avec augmentation du taux de recyclage, la température du réacteur se stabilise à une valeur plus basse malgré le changement de charge. De ce fait, les taux de conversion et le rendement du réacteur subissent une variation moins conséquente (cf. Figure 4.24). Les auteurs estiment que la vitesse de

changement de charge peut même être augmentée si le débit de recyclage est adapté de manière appropriée.

Ces constatations faites sur des bases expérimentales et numériques, prouvent le rôle important que peut jouer le taux de recyclage dans la gestion thermique des réacteurs adiabatiques à lit fixe lors d'un changement de charge. Il est toutefois important de noter qu'en pratique, cette solution implique des investissements supplémentaires dans le dimensionnement du compresseur de recirculation pour des débits de gaz variables et pour un fonctionnement en dehors du point nominal.

Dans le procédé de méthanation intégrée que nous étudions (cf. Figure 4.22), la variation du taux de recyclage en fonction du profil de charge imposé, n'impacte pas seulement le premier réacteur. En effet, en raison de la présence du réseau de chaleur optimisé pour la récupération de la chaleur fatale, la réponse du reste du système est également concernée par cette perturbation. En particulier, les températures d'entrée du reste des réacteurs doivent être surveillées et maintenues dans les plages opératoires admissibles. Par conséquent, nous étudions l'influence du taux de recyclage sur les températures des réacteurs en régime transitoire dans le cas où les flux des réactifs à l'entrée du système sont réduits de 25%. La Figure 4.25 montre les résultats du modèle pour cette analyse de sensibilité en régime transitoire. L'installation est maintenue en régime nominal pendant les 10 premières minutes avant de subir une réduction continue des flux des réactifs pendant les 10 minutes suivantes jusqu'à atteindre le régime stationnaire. Dans le cas où le taux de recyclage est maintenu à sa valeur en régime nominal (75% dans le cas de référence), la diminution du flux des réactifs provoque d'abord une baisse de température à la sortie du premier réacteur ce qui cause la baisse des quantités de chaleur disponibles dans les échangeurs HEX1, HEX2 et HEX3. Ceci entraîne d'abord la diminution de la température d'entrée du deuxième réacteur ensuite celle du troisième réacteur. L'augmentation enregistrée de la température d'entrée du 4^{ème} réacteur provient du contrôle de la température de condensation intermédiaire qui est maintenue à 130°C.

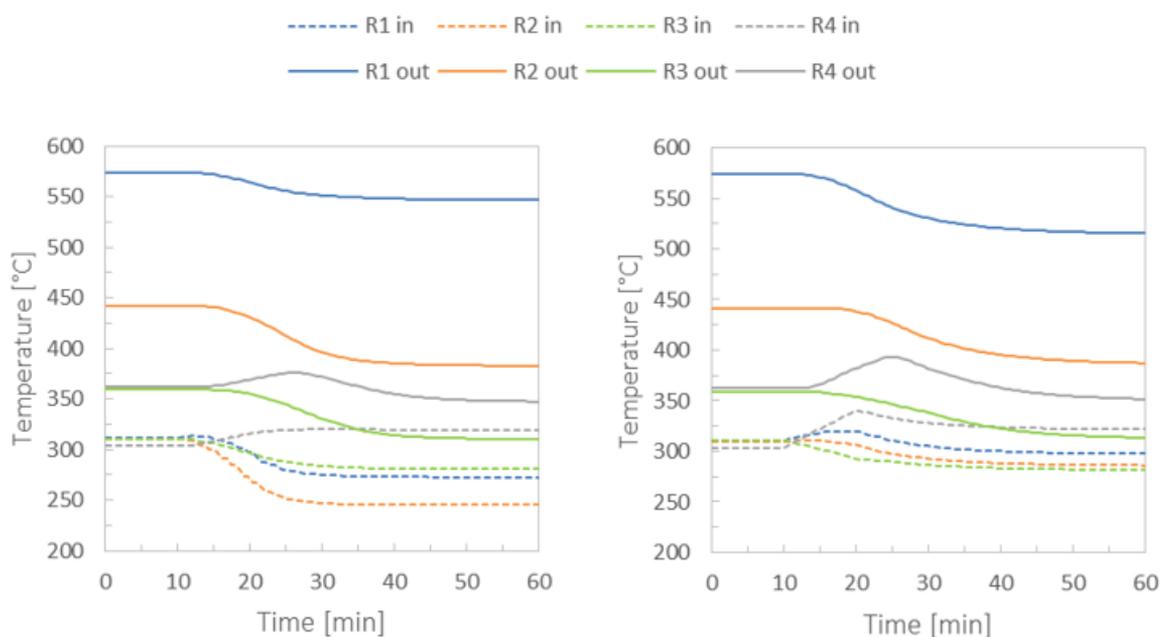


Figure 4.25– Températures entrée/sortie des 4 réacteurs de méthanation lors d'une réduction progressive de 25%, à gauche sans changement de taux de recyclage et à droite avec variation du taux de recyclage

La température du deuxième réacteur se stabilise à une valeur de 250°C qui représente la limite inférieure en dessous de laquelle le risque de formation du nickel carbonyle devient élevé (i.e. désactivation du catalyseur). Autrement dit, le système ne peut plus admettre une diminution supplémentaire des flux des réactifs allant au-delà de ce seuil sans un apport extérieur de chaleur pour réchauffer les gaz à l'entrée du 2^{ème} réacteur. En revanche, quand nous appliquons un changement du taux de recyclage proportionnel à celui de la charge, la variation des températures d'entrée des réacteurs est considérablement atténuée (voir le graphique à droite de la Figure 4.25). En pratique, cette manipulation permet au système d'admettre une plage de variation plus large sans compromettre le bon fonctionnement des réacteurs.

4.3.4 Réponse du procédé à une variation de charge croissante et décroissante

Afin de comprendre le comportement du système lors d'une forte variation des débits d'alimentation, nous étudions dans cette partie le régime transitoire du procédé de méthanation à travers une analyse des températures des réacteurs, de la fraction de méthane dans le gaz de synthèse produit et de la performance globale de l'installation.

Une augmentation des flux de réactifs, au-delà du régime nominal pour lequel l'installation a été dimensionnée, provoque en particulier une augmentation de la température du premier réacteur, ce qui rapproche le lit catalytique de la limite critique supérieure à partir de laquelle d'autres réactions peuvent surgir suite à la diminution de la sélectivité du méthane (équation (2.20)). De plus, l'intérêt de cette analyse en régime transitoire est notamment d'évaluer l'impact d'une sous-production de l'hydrogène suite à une variation de la source électrique. L'enjeu ici est de déterminer la limite inférieure à laquelle le procédé de méthanation continue de fonctionner sans dépendre d'un apport extérieur de matière ou de chaleur. Grâce à la stratégie de contrôle appliquée à l'installation, nous avons déterminé cette limite à environ 48% du régime nominal. Un taux de charge qui permet au système de fonctionner de façon stable sans contraindre les conditions opératoires des réacteurs et des équipements du cycle de vapeur. A titre de comparaison, Götz et al., préconisent un taux de charge minimal de 40% pour les réacteurs à lit fixe (Götz *et al.*, 2014).

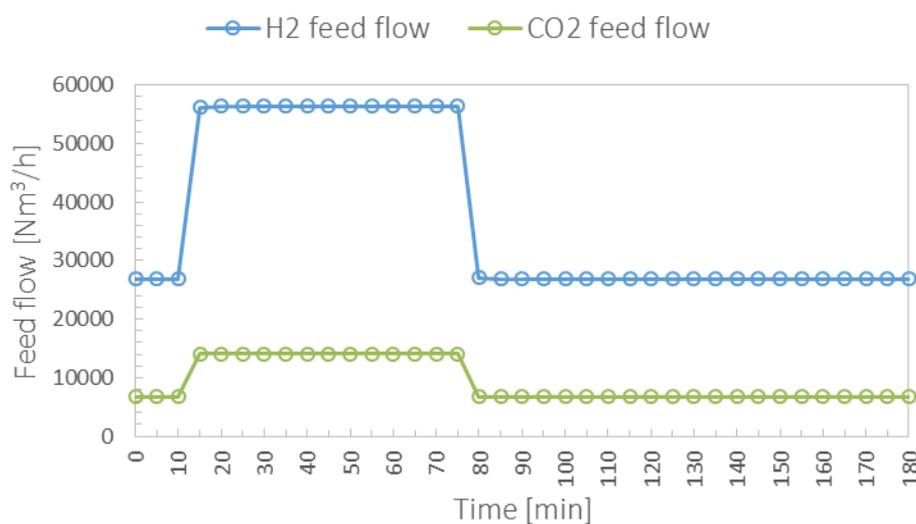


Figure 4.26– Profil de charge imposé au procédé pour l'étude en régime transitoire

A présent, nous nous intéressons à la réponse du système lors d'une application d'une variation croissante puis décroissante des débits d'alimentation. La Figure 4.26 présente le profil de

charge que nous appliquerons pour cette analyse. L'installation est opérée initialement en régime minimal qui correspond à un débit d'hydrogène d'environ $26\,900\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$. A la dixième minute ce débit est augmenté pendant une durée de 5 minutes jusqu'à atteindre le régime nominal correspondant au débit de $56\,350\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ de H_2 . Nous rétablissons le régime minimal après un fonctionnement d'une heure en régime nominal. Le débit d'alimentation du dioxyde de carbone respecte à tout moment la contrainte de proportionnalité stœchiométrique.

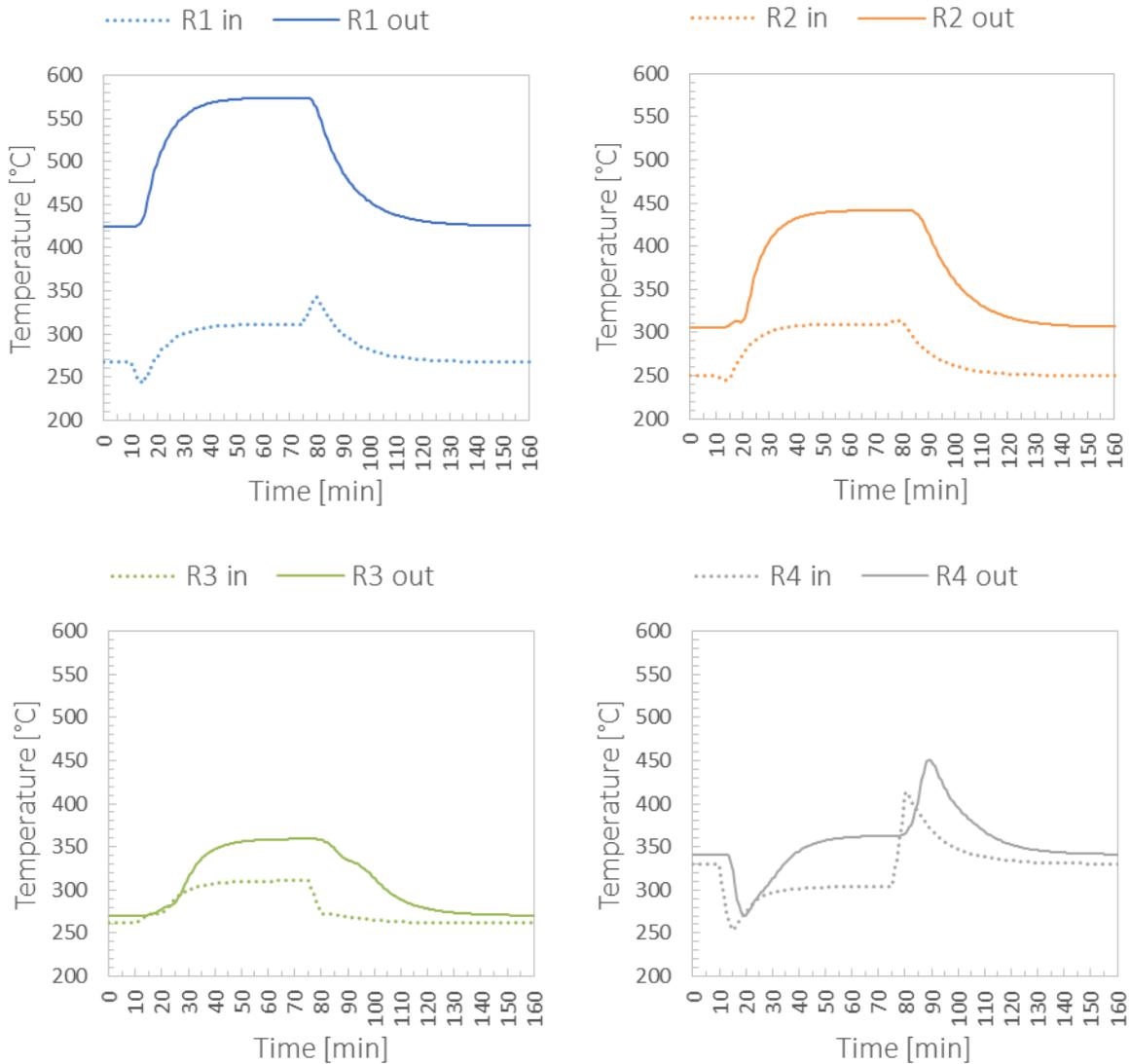


Figure 4.27– Profil des températures entrée/sortie des réacteurs lors de la variation en échelon des débits d'alimentation

La variation des températures entrée et sortie de chaque réacteur est présentée dans la Figure 4.27. L'injection de grande quantité de gaz à l'entrée du premier réacteur à la dixième minute provoque une chute de température des gaz d'alimentation d'environ 25°C . Cette non-linéarité du comportement thermique du réacteur est issue du couplage entre le réseau d'échangeurs de chaleur et la nature exothermique de la réaction, qui suit la loi non-linéaire d'Arrhenius. Cette perturbation se propage à l'entrée du deuxième réacteur avec une amplitude moins forte. La température d'entrée du 3^{ème} réacteur ne semble pas être impactée par ce comportement non-linéaire qui est amortie par le réacteur précédent et par refroidissement des gaz au niveau du quatrième échangeur HEX4. Durant les premières minutes qui suivent la variation des débits d'alimentation, les températures des gaz à la sortie des réacteurs ne sont

pas immédiatement impactées par cette variation du fait de leurs grandes capacités thermiques. La quantité de chaleur dégagée par l'ajout des réactifs se propage dans les trois premiers réacteurs avec un délai augmentant progressivement dans la direction des flux de gaz produits. Néanmoins, l'effet de cette perturbation est plus direct et accentué au niveau dernier réacteur, du fait du couplage thermique de son entrée avec la sortie du premier réacteur par l'intermédiaire de l'échangeur HEX3. Pour s'adapter à cette évolution, le système de régulation impose un changement du débit d'eau de refroidissement à l'entrée de l'échangeur HEX5, ce qui cause l'élévation de la température des gaz à sa sortie impactant à son tour l'échange thermique dans l'échangeur HEX3 et la température d'entrée du dernier réacteur. Une durée moyenne de 50 minutes depuis le début du changement des débits d'alimentation est requise pour que les quatre réacteurs atteignent leurs températures de sortie en régime stationnaire.

Durant la phase de réduction des débits d'alimentation en échelon, les températures des réacteurs réagissent plus lentement à une telle variation. L'apparition du phénomène de réponse inverse dans les entrées du premier et quatrième réacteur est également observée avec une amplitude comparable à la phase d'augmentation de débit. Dans cette phase, le système atteint le régime stationnaire après l'écoulement d'environ 85 minutes depuis l'instant où cette variation est appliquée.

Les Figure 4.28 à Figure 4.31 donnent les étapes intermédiaires que suivent les températures des lits catalytiques des quatre réacteurs avant d'atteindre le régime stationnaire dans les deux phases de variation en échelon des débits d'alimentation. Les températures des réacteurs passent par une succession d'états transitoires avec plus ou moins de retard pour atteindre l'état stationnaire quand nous passons d'un réacteur au suivant. Pour le premier réacteur, au bout des premières minutes de la variation des débits d'alimentation, nous observons l'apparition de la réponse inverse du comportement thermique qui se traduit par une diminution de température lors de la phase à échelon positif et une augmentation de température lors de la phase à échelon négatif.

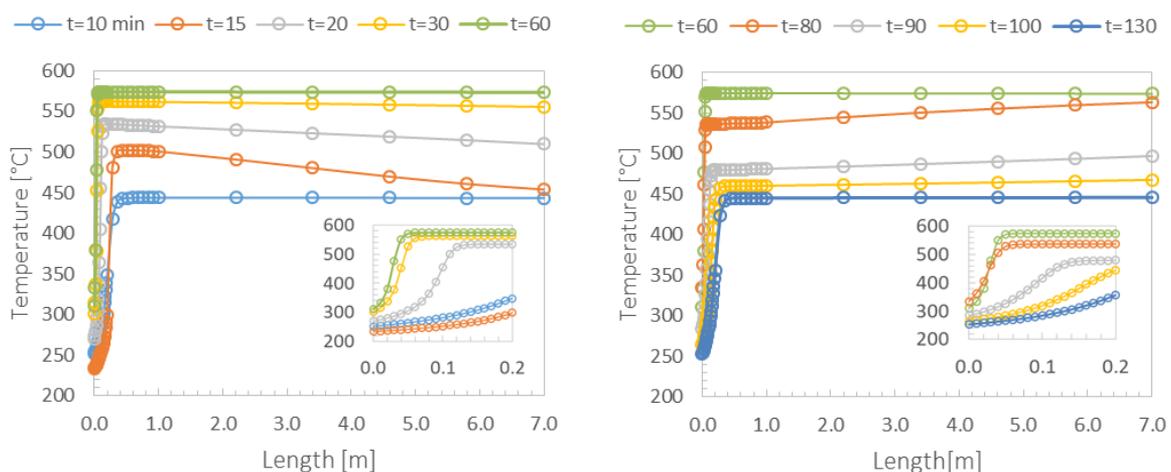


Figure 4.28– Evolution spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 1^{er} réacteur pendant les phases de variation de charge croissante (à gauche) et décroissante (à droite)

Nous remarquons également que lorsqu'un changement croissant du débit d'alimentation a lieu, plus de réactifs sont consommés en amont de la température maximale dans le lit catalytique ce qui crée un surcroît des concentrations des gaz qui, une fois arrivé aux régions les plus chaudes du réacteur (zone d'emballement thermique), génère une forte augmentation de la température localement. Cette onde thermique se déplace progressivement jusqu'à

atteindre la sortie du réacteur. Au fur et à mesure que le temps passe, l'écart entre la température maximale du lit catalytique et la température de sortie des gaz se réduit jusqu'à atteindre le régime stationnaire. La réaction se produisant dans les premiers centimètres du lit catalytique du premier réacteur, se déplace en amont avec une augmentation des débits de réactifs et en aval lors d'une diminution de ces derniers.

L'évolution de la température du deuxième réacteur et du troisième réacteur (Figure 4.29 et Figure 4.30 respectivement) est comparable à celle du premier. La différence majeure étant le délai de variation qui s'étend au fur et à mesure que les gaz traversent les équipements de l'installation. En particulier, nous notons le délai plus lent pour que la température de sortie des gaz dans le 2^{ème} réacteur subisse une variation. Ceci est dû à la fois au retard de la transition thermique dans le premier réacteur qui impacte la température d'entrée du 2^{ème} réacteur, mais également à la grande inertie thermique du lit catalytique de ce réacteur.

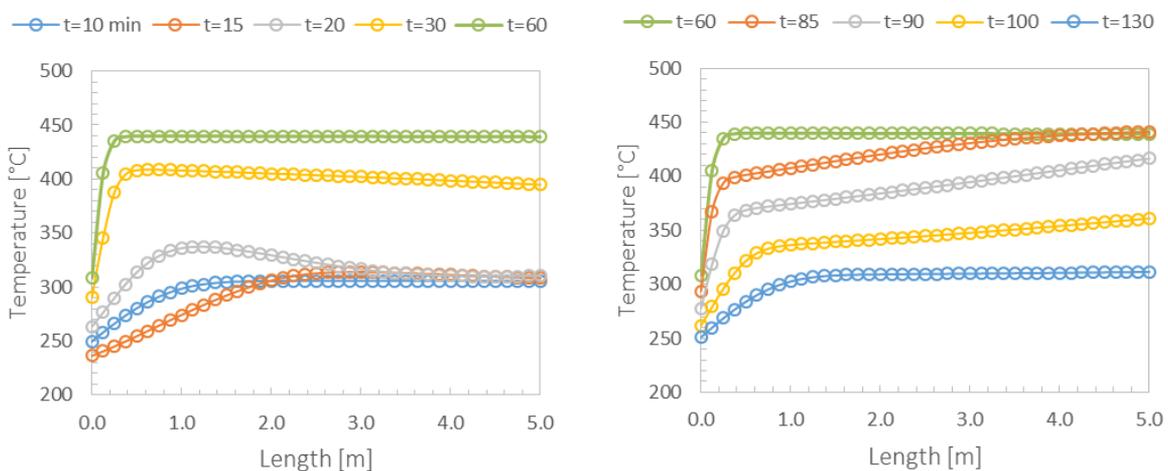


Figure 4.29– Variation spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 2^{ème} réacteur pendant les phases de changement de charge croissant (à gauche) et décroissant (à droite)

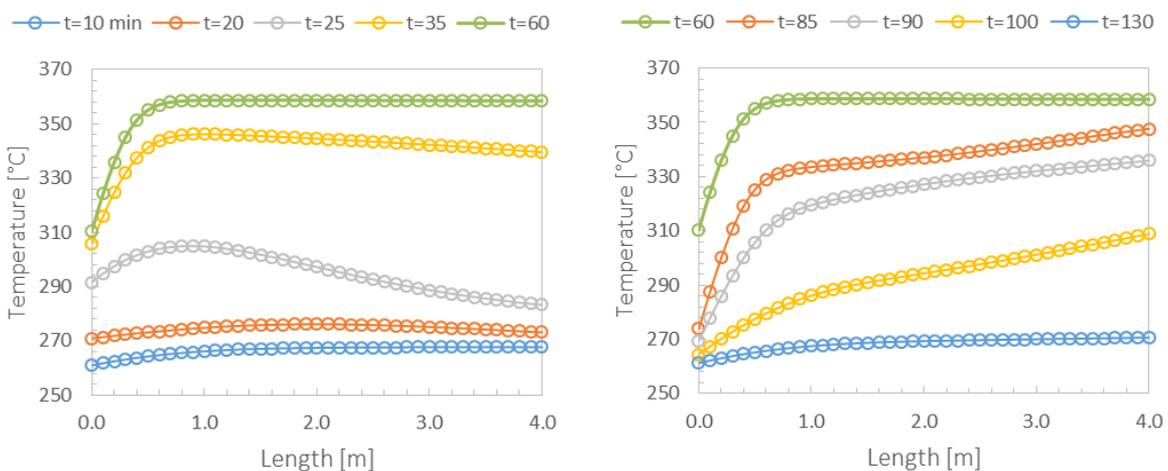


Figure 4.30– Variation spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 3^{ème} réacteur pendant les phases de changement de charge croissant (à gauche) et décroissant (à droite)

Le cas particulier du dernier réacteur est illustré sur la Figure 4.31. La variation de la température tout au long du lit catalytique est plus forte comparée aux réponses thermiques des 3 premiers réacteurs. Cela peut être expliqué par deux raisons possibles : (i) d'abord, la

taille réduite du réacteur par rapport aux précédents, son volume représente 7,5% de celui du premier réacteur et un peu plus que 35% des volumes du 2^{ème} et 3^{ème} réacteur (cf. Tableau 4.5). Cette différence de taille implique une différence de capacité thermique et donc un régime transitoire plus variable. (ii) Ensuite, l'influence du réseau d'échangeurs de chaleur et de la régulation thermique en régime instationnaire. En effet, l'entrée de ce dernier réacteur est directement liée à la sortie du premier réacteur à travers l'échange thermique intermédiaire au niveau de l'échangeur HEX3 (cf. Figure 4.22). Aussi, l'évolution de la température d'entrée de ce réacteur dépend également des paramètres de la régulation thermique intégrée au système afin de maintenir la température de la condensation intermédiaire à 130°C. Cette régulation se fait à travers la variation du débit d'eau de refroidissement qui impacte l'échange thermique au niveau des deux échangeurs placés avant l'entrée du 4^{ème} réacteur.

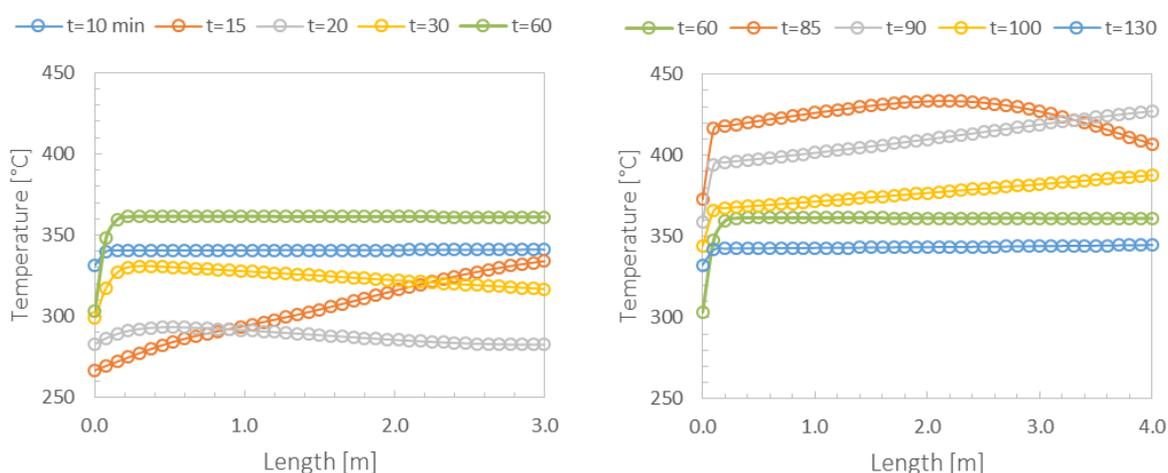


Figure 4.31– Variation spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 4^{ème} réacteur pendant les phases de changement de charge croissant (à gauche) et décroissant (à droite)

L'évolution de la température dans ce réacteur se manifeste d'abord par une phase de réponse inverse où la température du lit catalytique diminue lors d'une variation en échelon positif et augmente lors d'une diminution des débits d'alimentation. Ensuite, l'évolution reprend une trajectoire régulière ou le profil de température évolue d'une manière quasi-uniforme jusqu'à atteindre le régime stationnaire. Ce réacteur subit le changement de température le plus important de l'installation avec une pente maximale de 12,8 K.min⁻¹. En réalité, cette variation devrait être plus lente si, dans la simulation, nous prenons en considération les temps de réponse fluide des échangeurs de chaleur et ceux des équipements auxiliaires.

La variation des débits d'alimentation impacte également le taux de conversion du CO₂ dans les réacteurs. En effet, l'évolution de la concentration du CH₄ est inversement proportionnelle à la variation de température dans les lits catalytiques. Ainsi, pendant la phase d'augmentation des débits de réactifs, la fraction du méthane contenue dans les gaz secs diminue progressivement avec la température jusqu'à atteindre ses valeurs en régime stationnaire à la sortie de chaque réacteur (valeurs également retrouvées lors de l'étude statique, Figure 2.23). Durant la seconde phase de diminution des débits d'alimentation, les fractions de méthane augmentent à la sortie de chaque réacteur du fait des températures moins élevées des lits catalytiques (Figure 4.32). Dans les deux phases de variation croissante et décroissante, la fraction du méthane dans le gaz de synthèse produit (sortie du dernier réacteur) reste

supérieure à 95% à l'exception d'une courte période après la fin de la variation croissante du débit des réactifs où la fraction de méthane atteint un minimum de 92,2%.

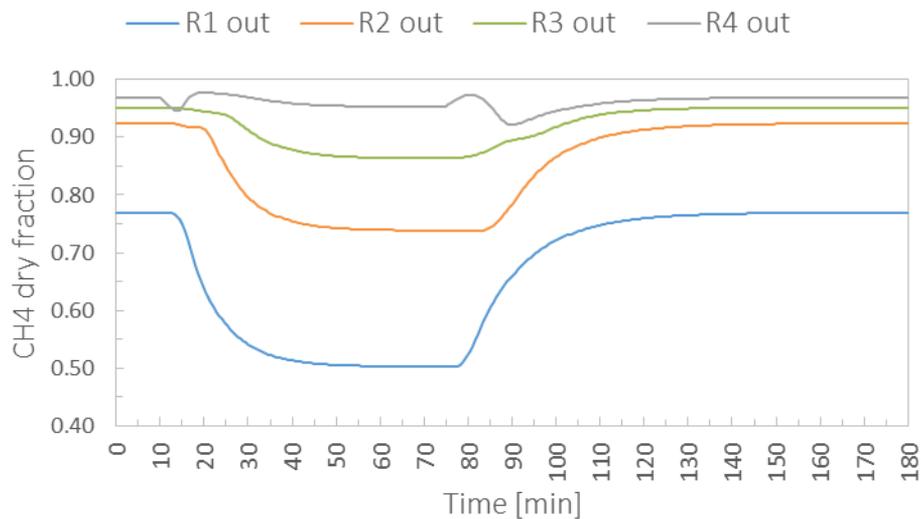


Figure 4.32– Evolution temporelle de la fraction de méthane dans le gaz de synthèse à la sortie de chaque réacteur

Cette réponse en régime transitoire des réacteurs de méthanation à un échelon positif ou négatif va de pair avec la réponse du cycle de vapeur pour la cogénération. Le fonctionnement des deux systèmes est relié par les régulateurs intégrés au procédé qui ajustent les débits d'eau refroidissement selon la variation de la charge imposée à l'entrée de l'installation. Cette variation du débit d'eau de refroidissement impacte la puissance de sortie du cycle de vapeur selon les courbes de performance isentropique propres à chacune des deux turbines. La Figure 4.33 montre l'évolution de la puissance de sortie des deux turbines haute et basse pression (HP) et (LP). Le délai pour atteindre le régime stationnaire en phase de variation croissante est d'environ 30 minutes tandis qu'il passe à 55 minutes durant la phase à échelon négatif.

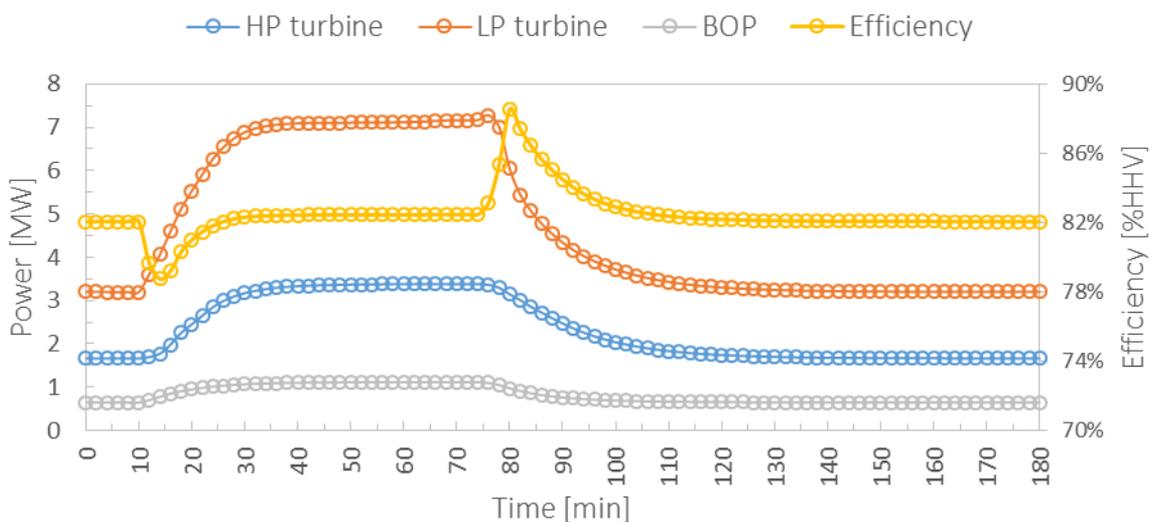


Figure 4.33– Evolution de la performance des turbines à vapeur, de la consommation des auxiliaires (BOP) et de l'efficacité du procédé de méthanation

La consommation des équipements auxiliaires (BOP) suit le même profil d'évolution temporelle que la production du cycle de vapeur. Elle passe de 645 kW_e en régime minimale à 1,10 MW_e en régime nominale. De ce résultat, l'évolution temporelle de l'efficacité globale du procédé de méthanation, telle que définit dans l'équation (2.31), peut être déduite. Le procédé opère avec une efficacité équivalente en régime stationnaire entre les deux limites de fonctionnement. Ceci est expliqué par le fait que la stratégie de contrôle mise en place pour la régulation du système permet de préserver la proportionnalité entre les puissances produites (puissance calorifique du gaz produit et puissance de cogénération) et les puissances consommées (puissance calorifique de l'hydrogène et la consommation des auxiliaires).

4.4 Cas d'étude : Stockage d'énergie éolienne

Nous consacrons cette dernière sous-partie de la caractérisation en régime dynamique du système Power-to-Gas, à l'étude d'un scénario qui s'approche d'une exploitation réelle de l'installation. Pour ce faire, nous considérons une production électrique de source d'énergie renouvelable en provenance d'un parc éolien entièrement dédié au stockage d'énergie. Nous analysons les quantités d'hydrogène et de gaz de synthèse pouvant être produites en fonction de l'intermittence des profils de charge imposés à l'entrée du système.

4.4.1 Production du parc éolien considéré

Pour générer les profils de production électrique d'un parc éolien, nous utilisons l'outil open-source SAM¹ développé par le laboratoire de recherche en énergies renouvelables américain NREL. Cet outil simple, permet de prédire la production électrique ponctuelle d'un parc éolien, d'une puissance installée considérée, moyennant des données météorologiques réelles. Ce modèle prend en considération l'influence de plusieurs grandeurs physiques mesurées pour les périodes simulées et fournies avec un pas de temps horaire. Parmi ces paramètres il y a la vitesse et la direction du vent ainsi que la température et la pression de l'air à une altitude donnée.

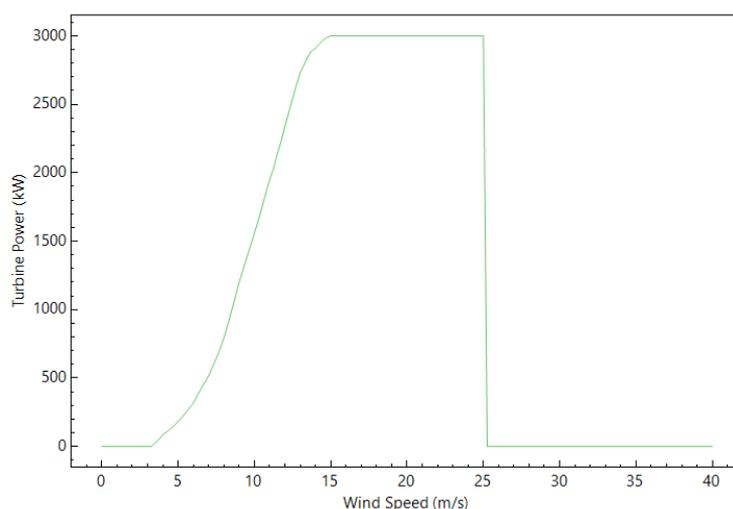


Figure 4.34– Courbe caractéristique de puissance de l'éolienne Vestas V90

Nous utilisons cet outil pour modéliser la production électrique d'un parc éolien d'une puissance installée de 300 MW ; une puissance qui correspond presque à la consommation du procédé d'électrolyse de l'unité EMO composée de 20 îlots électrolyseurs d'une consommation

¹ System Advisor Model, <https://sam.nrel.gov/opensource>

unitaire de 14,4 MW en régime nominale (cf. Figure 2.16). Dans l’outil SAM, nous procédons par définir le choix et le dimensionnement du parc éolien. Dans ce cas d’étude, ce parc éolien sera composé de 100 éoliennes Vestas V90–3 MW dont la courbe caractéristique de puissance est fournie dans la Figure 4.34. La seconde étape consiste à fournir une base de données météorologique nécessaire pour la génération des profils de production électrique. Nous nous contentons pour le cas étudié, de choisir l’une des bases de données fournies avec le logiciel qui considère un pas de discrétisation temporelle d’une heure.

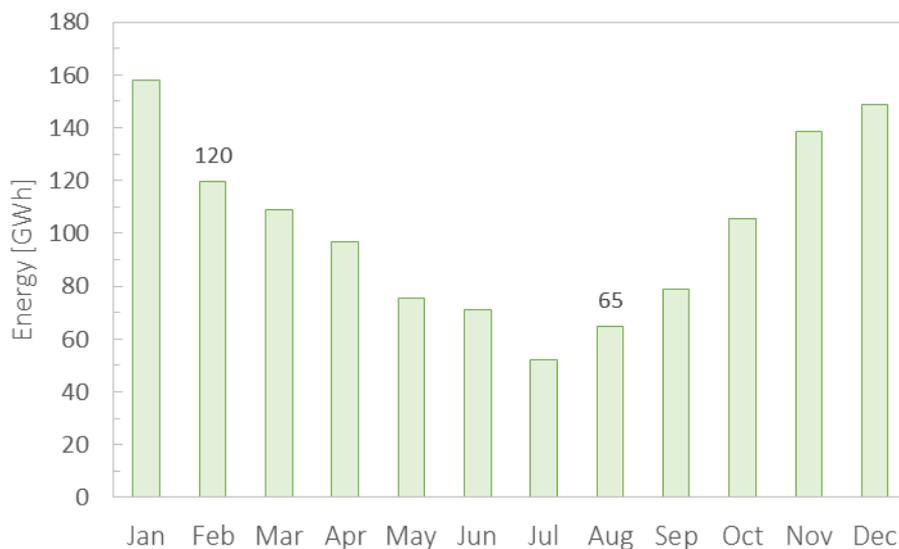


Figure 4.35– Production mensuelle de l’énergie électrique du parc éolien

En fonction de ces données d’entrée, la simulation permet de renvoyer les résultats relatifs à la production mensuelle du parc éolien (cf. Figure 4.35). Nous utilisons ce résultat pour choisir deux périodes de l’année représentatives de la saisonnalité de la production éolienne. En l’occurrence, nous considérons le mois de Février pour la période hivernale avec une production électrique de 120 GWh et le mois d’Août pour la période estivale qui correspond à une production électrique de 65 GWh.

La simulation de la production électrique du parc éolien considéré permet de retrouver l’évolution temporelle de la production électrique pour les deux périodes de l’année considérées (cf. Figure 4.36). Bien que le pas de temps soit relativement grand, l’intermittence de la production est bien représentée dans les deux périodes simulées. Le mois d’Août, représentatif de la période estivale de l’année, est caractérisé par une forte discontinuité de la production électrique. De plus, la durée des périodes de production est relativement courte, souvent en dessous de 24 heures. Le parc éolien ne fonctionne à plein régime que pendant quelques heures dans cette période. La période hivernale représentée par le mois de Février, est relativement plus favorable à la production éolienne. En effet, elle se caractérise par des durées de production plus prolongées et par un fonctionnement à plein régime plus fréquent du parc éolien.

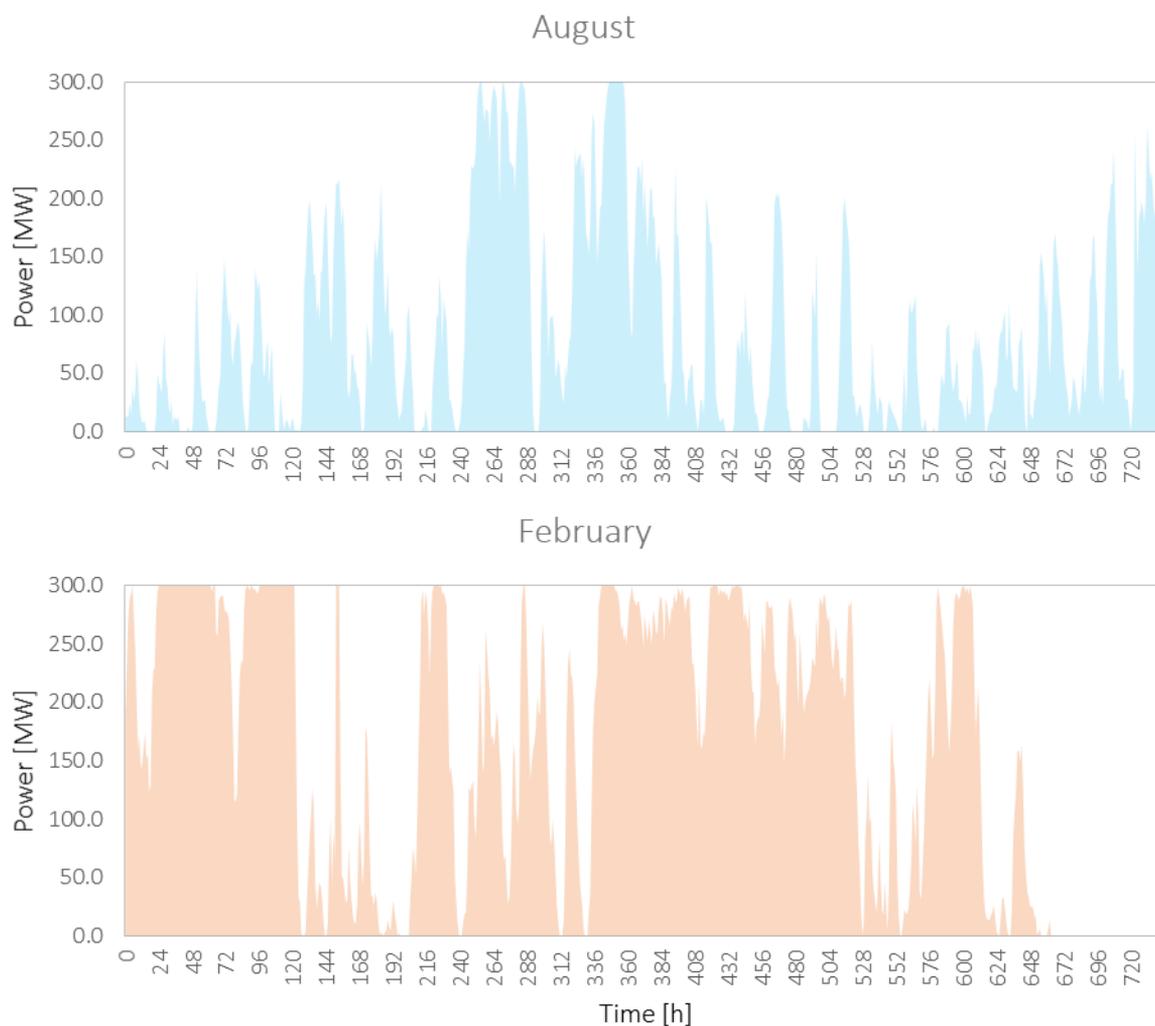


Figure 4.36– Profils de charge de la puissance électrique produite pour les mois d’Août et Février représentant l’intermittence de la source éolienne

4.4.2 Couplage avec le procédé Power-to-Gas

Les modèles du procédé d’électrolyse PEM et de la méthanation du CO₂ seront combinés pour simuler la production de l’hydrogène et de la méthanation en fonction des puissances disponibles à la sortie du parc éolien.

Dans cette approche, nous supposons l’équivalence entre la production de chaque îlot d’électrolyse. Par conséquent, la puissance disponible à l’entrée du système est distribuée de manière équitable sur les 20 îlots constituant le procédé d’électrolyse. Compte tenu des résultats de l’étude dynamique, nous limitant le fonctionnement de chaque îlot à 2% de la puissance nominale. Quand cette limite est atteinte, le système électrolyseur est basculé vers le mode stand-by où la densité de courant opératoire est nulle. Pour réaliser ce type d’étude de cas, nous devons adapter le modèle de l’électrolyse PEM à un mode de pilotage par puissance consommée. En effet, contrairement aux machines pilotées à travers une consigne de débit de production d’hydrogène où la source de puissance paraît illimitée pour le système, le cas d’application Power-to-Gas impose un pilotage adapté aux limitations sur la disponibilité de la source électrique. La Figure 4.37 schématise cette stratégie de pilotage qui passe par une boucle de comparaison de la consommation du système à l’instant t donné et de la puissance

reçue par le système au même moment. La correction se fait à travers la modification de la valeur de la densité de courant imposée au stack du procédé d'électrolyse.

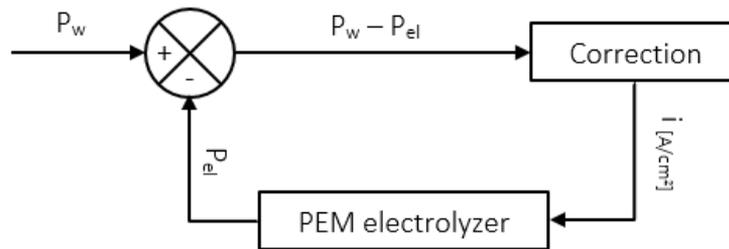


Figure 4.37– Stratégie de contrôle pour le pilotage du système électrolyseur en consigne de puissance. P_w : puissance éolienne, P_{el} : puissance consommée par l'électrolyseur, i : densité de courant (Olivier et al., 2017)

Concernant le procédé de méthanation, nous tenons en considération des limitations sur le fonctionnement de l'installation. En particulier, nous supposons un mélange de réactifs en proportion stœchiométrique à l'entrée du procédé. Cela suppose une disponibilité continue du dioxyde de carbone en provenance du stockage souterrain. Ensuite, la plage opératoire de l'installation est comprise entre 48% et 100% du régime nominal. Ce résultat, démontré dans la sous-partie précédente, permet de maintenir des températures admissibles pour le bon fonctionnement des réacteurs (i.e. entre 250 et 600°C), de produire un gaz de synthèse avec une fraction de méthane supérieure à 95% et de garantir la qualité de la vapeur saturée à l'entrée des turbines du cycle de cogénération. En analysant les courbes de production électrique respectives à chaque mois, nous identifions les périodes propices à la production du gaz de synthèse compte tenu des limitations sur le fonctionnement du procédé de méthanation. Ces périodes sont récapitulées dans le Tableau 4.7.

La Figure 4.38 montre le résultat de la simulation pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse à partir de la source électrique renouvelable. Dans les deux périodes choisies, la production de l'hydrogène peut avoir lieu dès que la puissance disponible est suffisante à l'entrée du système. En raison de la nature du contrôle des îlots de l'électrolyseur (cf. Figure 4.37), le système peut légèrement dépasser sa puissance nominale d'une valeur de 4%.

Période	Début	Fin	Durée [h]	Méthane produit [GWh]	Hydrogène consommé [GWh]	CO ₂ consommé [tonnes]	Appoint hydrogène [Nm ³]
Août	130	159	29	2,77	3,61	499	36 275
	245	292	47	6,58	8,46	1 169	0
	322	385	63	7,81	10,1	1 396	3 385
	726	744	18	2,24	2,87	397	0
Total	–	–	157	19,4	25,0	3 461	39 660
Février	0	122	122	17,4	22,6	3 737	5 426
	212	235	23	3,39	34,0	4 699	0
	336	524	188	26,3	7,13	985	0
	575	616	41	5,53	4,39	607	0
Total	–	–	374	52,6	68,1	10 028	5 426

Tableau 4.7– Résultat des périodes choisies pour le stockage de l'électricité éolienne

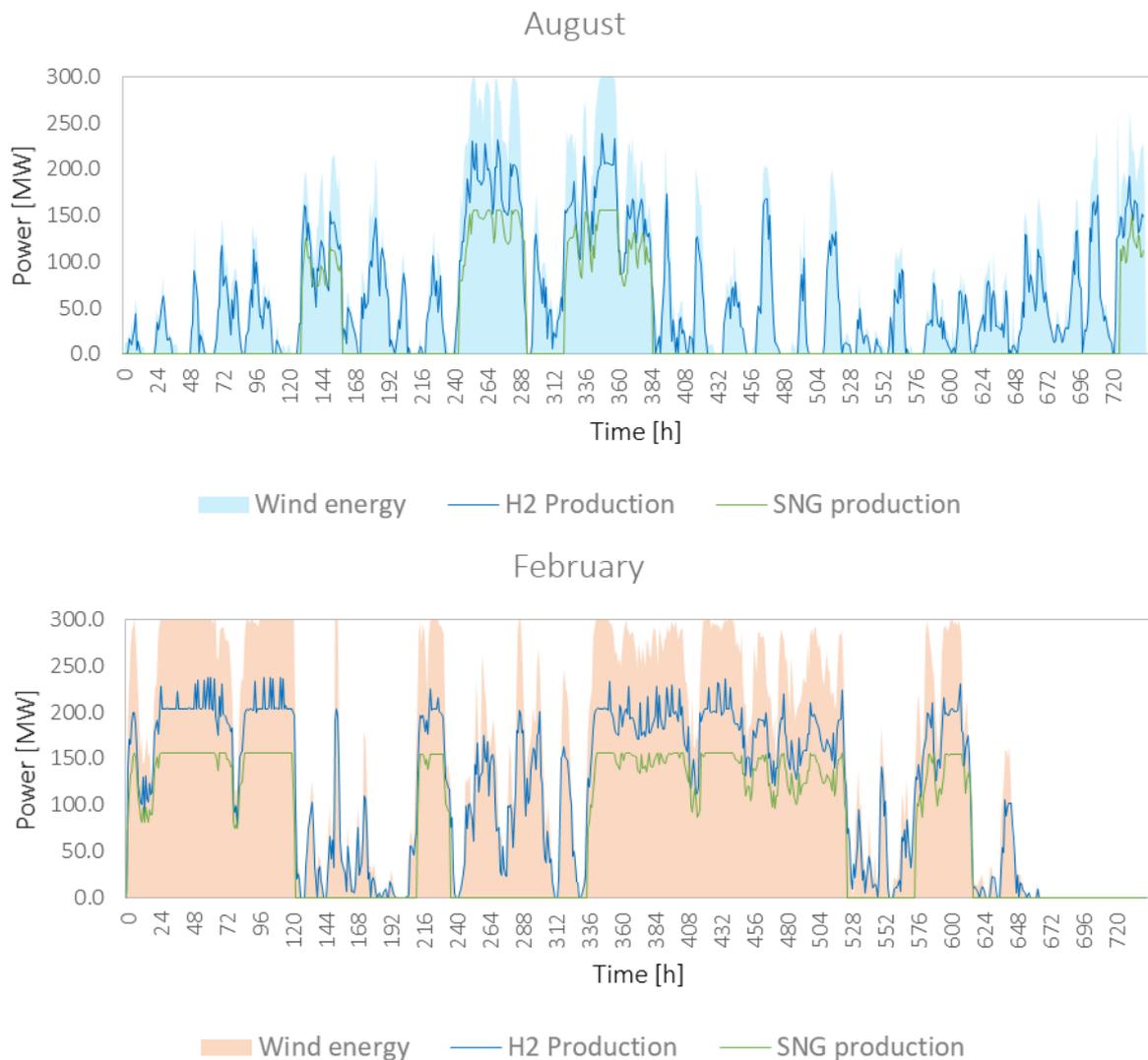


Figure 4.38– Simulation de la production de l’hydrogène et du méthane de synthèse à partir de l’électricité éolienne pour les mois d’Août et Février

La production du méthane de synthèse se fait pendant des phases de disponibilité de la source électrique qui sont suffisamment longues et qui dépassent le seuil de la puissance minimal du procédé. De ce fait, la période hivernale (mois de Février) semble être plus propice au stockage de l’énergie dans ce cas étudié, en raison d’une disponibilité plus importante de la source électrique et donc de l’hydrogène. Nous avons écarté les périodes éventuelles de fonctionnement nécessitant un fort appoint en hydrogène et donc la présence d’un stockage tampon à grande capacité et à longue durée. Les quantités du dioxyde de carbone consommées par le procédé de méthanation proviennent du stockage souterrain (cf. Tableau 4.7). Pour la période estivale (mois d’Août), la production de 19,4 GWh de méthane de synthèse nécessite plus de 3461 tonnes de CO₂ ce qui correspond à une durée de fonctionnement de 21 heures du cycle d’oxy-combustion en régime nominal. Par ailleurs, La période hivernale (mois de Février) consomme plus de 10 028 tonnes de CO₂ pour produire 52,6 GWh de méthane de synthèse, une consommation qui correspond à une durée de fonctionnement de 57 heures du cycle d’oxy-combustion.

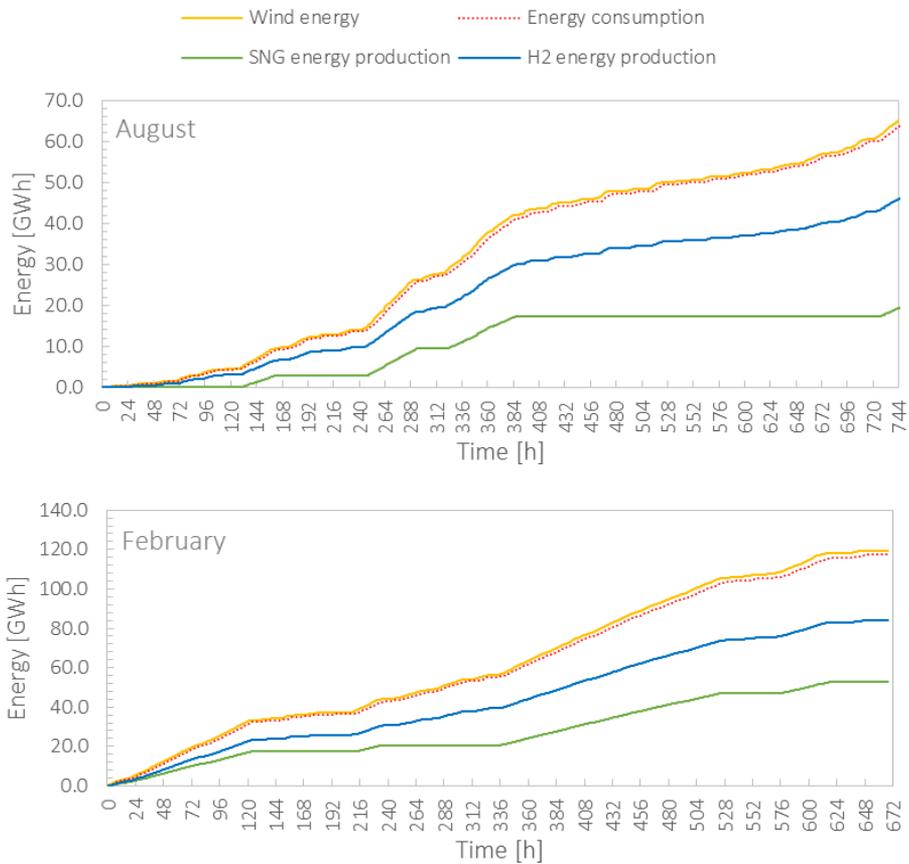


Figure 4.39– Accumulation des énergies produites et consommées pendant les deux périodes

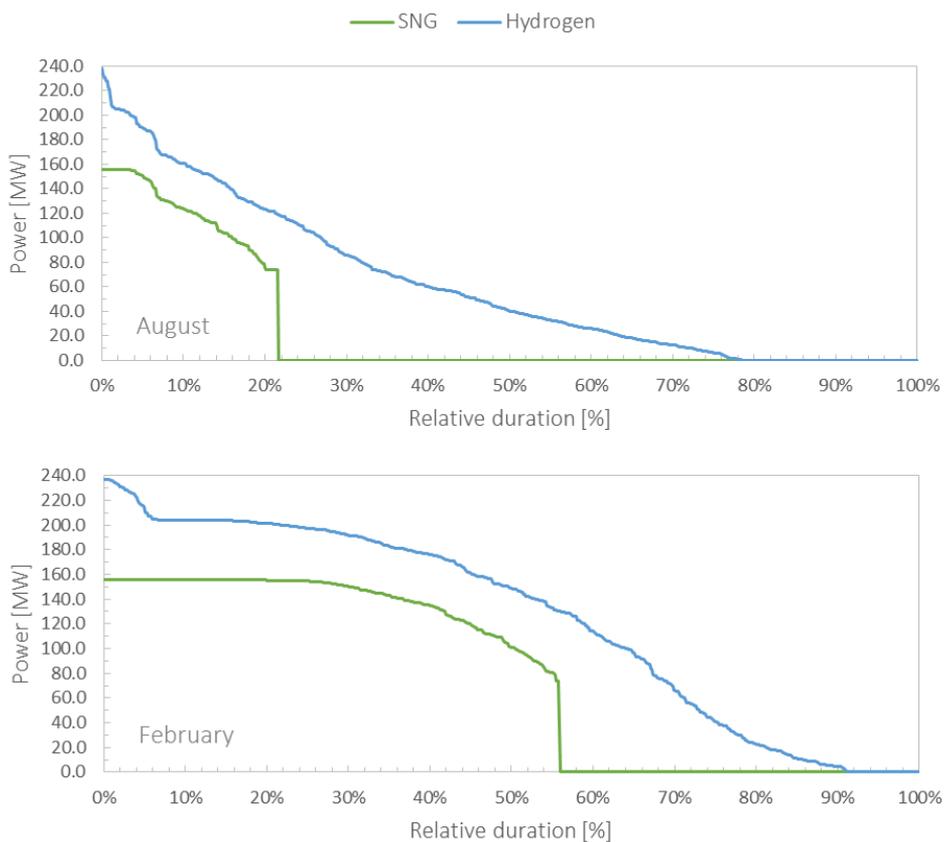


Figure 4.40– Distribution des puissances produites d'hydrogène et de méthane de synthèse

Les résultats de la simulation du couplage du procédé Power-to-Gas avec le parc éolien fictif indiquent qu’une production maximale de 46,1 GWh d’hydrogène est possible en période estivale, contre 84,0 GWh en période hivernale (voir Figure 4.39). Etant donné les limitations opérationnelles sur le procédé de méthanation, seul 54,2% de cette quantité est consommée par les réacteurs pour produire 19,4 GWh de méthane de synthèse en période estivale, contre 81,0% en période hivernale, pour produire 52,6 GWh de gaz de synthèse. Dans ce scénario précis, il serait donc plus opportun, pour les périodes à faible production d’électricité renouvelable, de considérer un stockage souterrain pour les quantités excédentaires d’hydrogène. Dans la Figure 4.39, la consommation du procédé Power-to-Gas est légèrement inférieure à l’électricité disponible du fait de la prise en considération des quantités d’énergie électrique supplémentaires issues de la cogénération dans le procédé de méthanation intégré.

En s’intéressant à la distribution des puissances produites (Figure 4.40), nous remarquons que pour le système électrolyseur, cette distribution couvre quasiment toute la plage opératoire disponible quelle que soit la période considérée. Cependant, l’électrolyseur fonctionne plus longtemps en régime nominal durant la période hivernale où la puissance disponible est plus importante. Le même constat est valable pour le procédé de méthanation qui opère en régime nominal pendant environ 30% de la durée de la période hivernale.

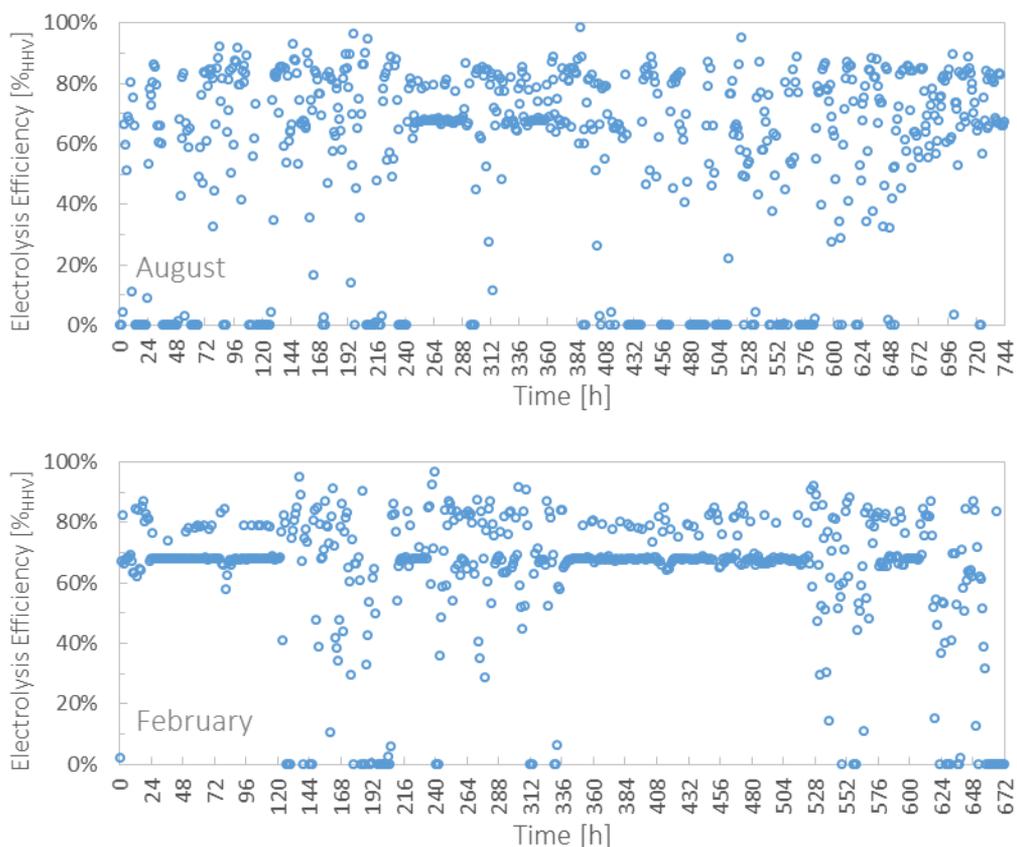


Figure 4.41– Efficacité du procédé d’électrolyse PEM pendant les périodes de production estivale et hivernale

Concernant l’efficacité énergétique de la production d’hydrogène au sein des 20 îlots d’électrolyse PEM (i.e. procédé Power-to-Hydrogen), la Figure 4.41 montre son évolution temporelle pendant les deux périodes de production. L’efficacité du procédé d’électrolyse varie selon le point de fonctionnement. Naturellement pour la période hivernale, caractérisée par une production électrique plus forte, le système électrolyseur fonctionne plus

fréquemment en régime nominal, ce qui explique une occurrence plus forte de la valeur de l'efficacité à ce régime (estimée à 69,3% en régime nominal). Pendant la période estivale, l'alternance des régimes de fonctionnement crée une plage de variation plus importante de l'efficacité. Les grandes valeurs d'efficacité enregistrées occasionnellement correspondent à l'influence de la régulation de pression des réservoirs de séparation. Ce constat va de pair avec l'hypothèse de travail qui consiste à considérer l'équivalence entre le fonctionnement de chaque îlot électrolyseur. Autrement dit, en adoptant une stratégie plus optimisée de répartition de la puissance disponible sur l'ensemble des 20 îlots, nous pourrions réduire les périodes de sollicitation de quelques îlots pendant les phases à bas régime; en vue d'une efficacité globale de production d'hydrogène plus élevée.

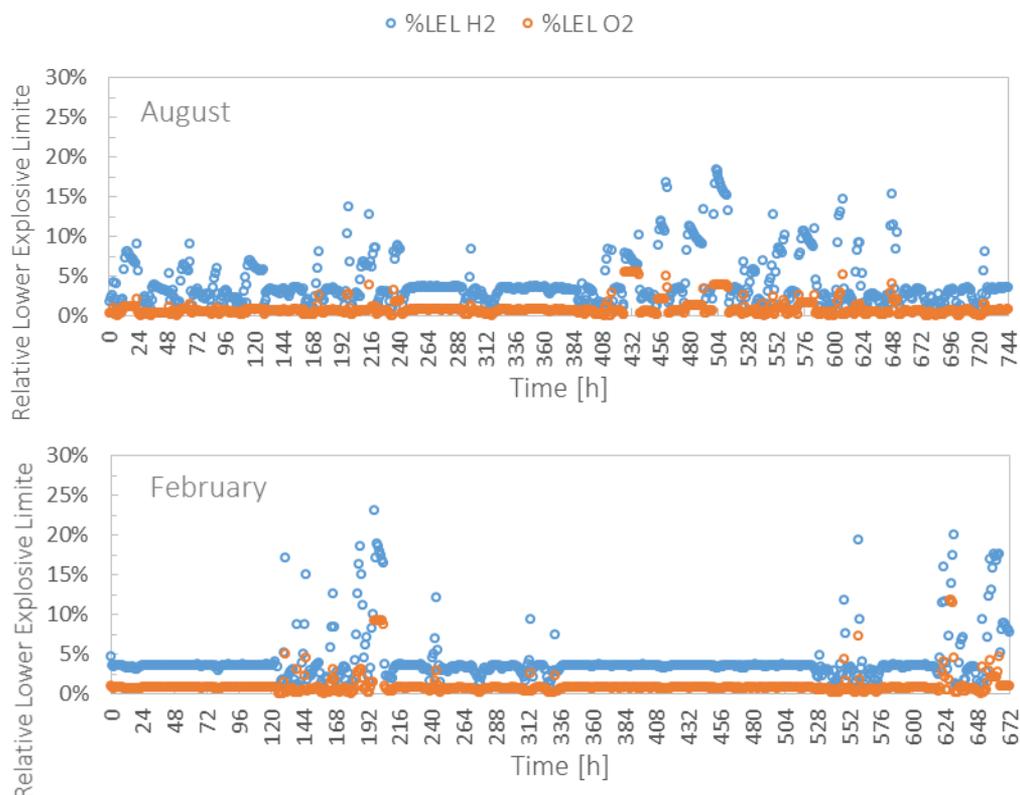


Figure 4.42– Evolution temporelle des limites inférieures d'explosivité relatives (%LEL) pendant les deux périodes estivale et hivernale

Nous évaluons également l'évolution du critère de sûreté du fonctionnement du procédé représenté par les taux de variation de la limite d'inférieure d'explosivité de chaque côté de l'électrolyseur. Durant les deux périodes de fonctionnement, la limite d'explosivité relative (%LEL), définie par le rapport entre la fraction molaire du composant et la valeur de la limite en conditions standard de température et pression (i.e. 4%), reste en dessous de la valeur limite de 25% préconisée pour le maintien du système en dehors des risques de concentrations critiques.

De même, les résultats de la simulation permettent d'analyser l'efficacité énergétique du procédé Power-to-Gas pour les deux périodes considérées. Cette efficacité regroupe les performances des deux procédés électrolyse PEM et méthanation du dioxyde de carbone suivant l'équation (4.19). Où W_{SNG} représente la puissance calorifique contenue dans le méthane de synthèse produit sur base PCS, W_{cogen} la puissance électrique du cycle de vapeur intégré au procédé de méthanation, W_{PEM} la consommation des 20 îlots d'électrolyse PEM (i.e.

puissance calorifique de l'hydrogène divisée par l'efficacité de l'électrolyse) et W_{BOP} la consommation des équipements auxiliaires du procédé de méthanation.

$$\eta_{PtG} = \frac{W_{SNG} + W_{cogen}}{W_{PEM} + W_{BOP}} \quad (4.19)$$

La Figure 4.43 présente l'évolution de l'efficacité globale du procédé Power-to-Gas selon les deux périodes étudiée. Ici, le constat reste le même que pour l'efficacité du système électrolyseur : l'efficacité du procédé s'approche globalement de la valeur en régime nominal (i.e. 57,4%_{PCS}) pendant la période hivernale avec beaucoup moins de variation enregistrée que durant la période estivale.

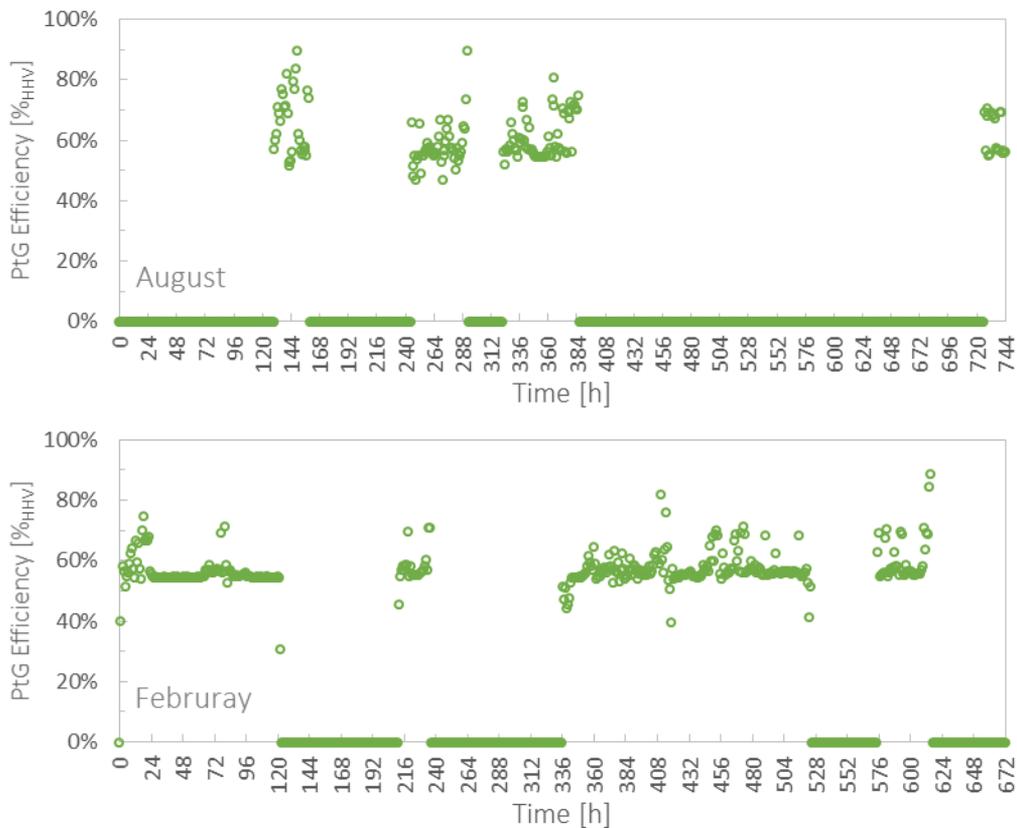


Figure 4.43– Efficacité du Power-to-Gas pendant les périodes de production estivale et hivernale

En outre, nous analysons l'évolution temporelle des indicateurs de performance du procédé de méthanation du dioxyde de carbone identifiés lors du développement de la stratégie de contrôle du procédé en régime instationnaire.

La Figure 4.44 montre un exemple de l'évolution des températures entrée/sortie des quatre réacteurs du procédé de méthanation. Nous avons choisi la dernière phase représentative de chaque période de stockage (cf. Tableau 4.7). Pour les deux périodes étudiées, les températures simulées restent dans la plage de variation recommandée pour le bon fonctionnement des réacteurs à lit fixe. En effet, grâce à la stratégie de contrôle mise en place, les températures des différents réacteurs sont maintenues entre une température minimale de 250°C (permettant l'activation du catalyseur et réduisant le risque de formation du

carbonyle) et une température maximale de 600°C (permettant une grande sélectivité du méthane et réduisant le risque de dépôt de carbone).

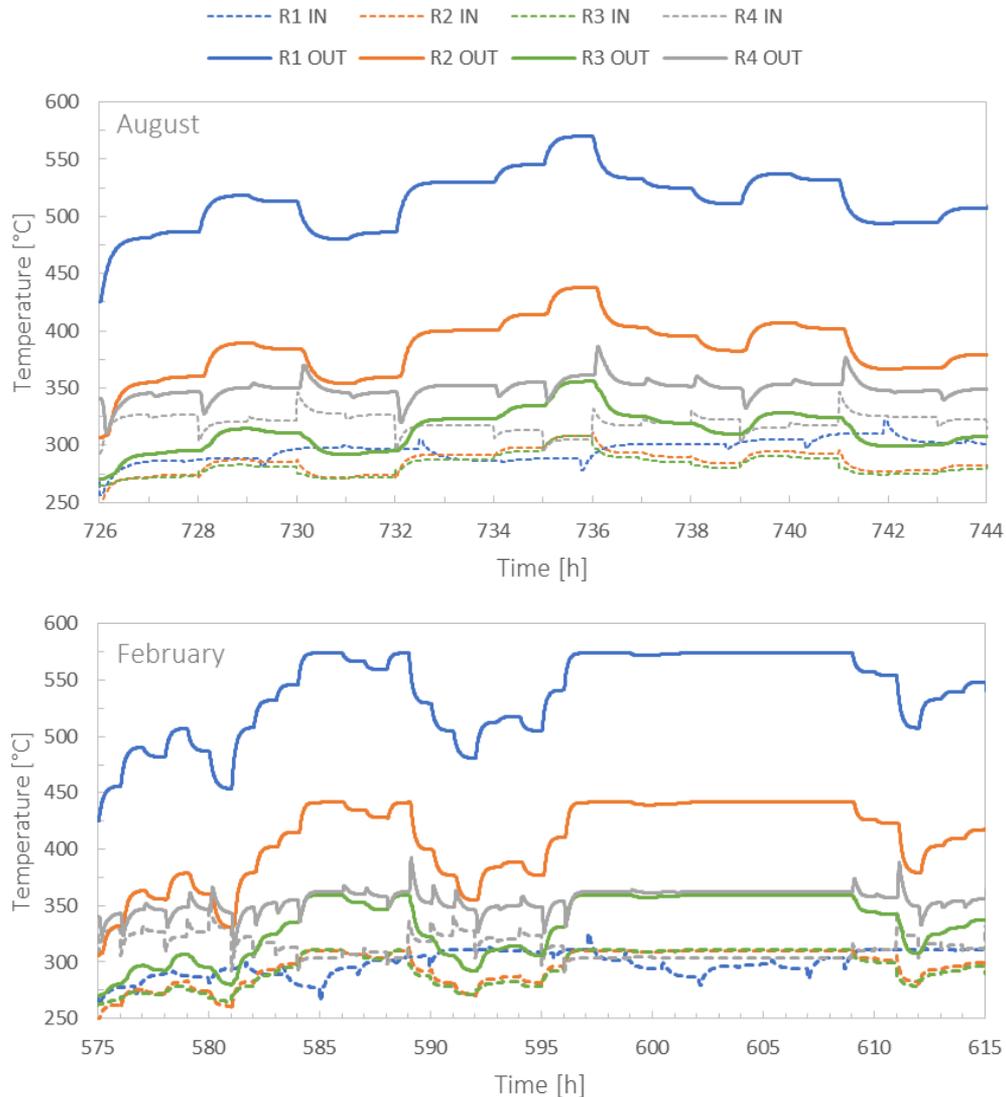


Figure 4.44– Evolution temporelle des températures entrée/sortie des réacteurs de méthanation pendant la dernière phase d’opération de chacune des périodes estivale et hivernale

Le deuxième critère de fonctionnement pour le procédé de méthanation concerne la qualité du gaz de synthèse produit. Dans la Figure 4.45, nous examinons l’évolution de la fraction du méthane contenue dans le gaz de synthèse à la sortie du procédé étagé. La variation de la fraction du CH₄ dépend de la variation de la température dans les réacteurs, nous remarquons que pour les périodes choisies, la fraction volumique du méthane reste supérieure à 95% tout au long de la durée opératoire. Ceci a pour résultat de garantir la qualité du gaz de synthèse produit et en particulier, sa puissance calorifique qui sera déterminante lors de la phase de déstockage (i.e. procédé d’oxy-combustion). Les fortes variations enregistrées de la fraction du méthane proviennent des variations de température qui caractérisent le fonctionnement du dernier réacteur.

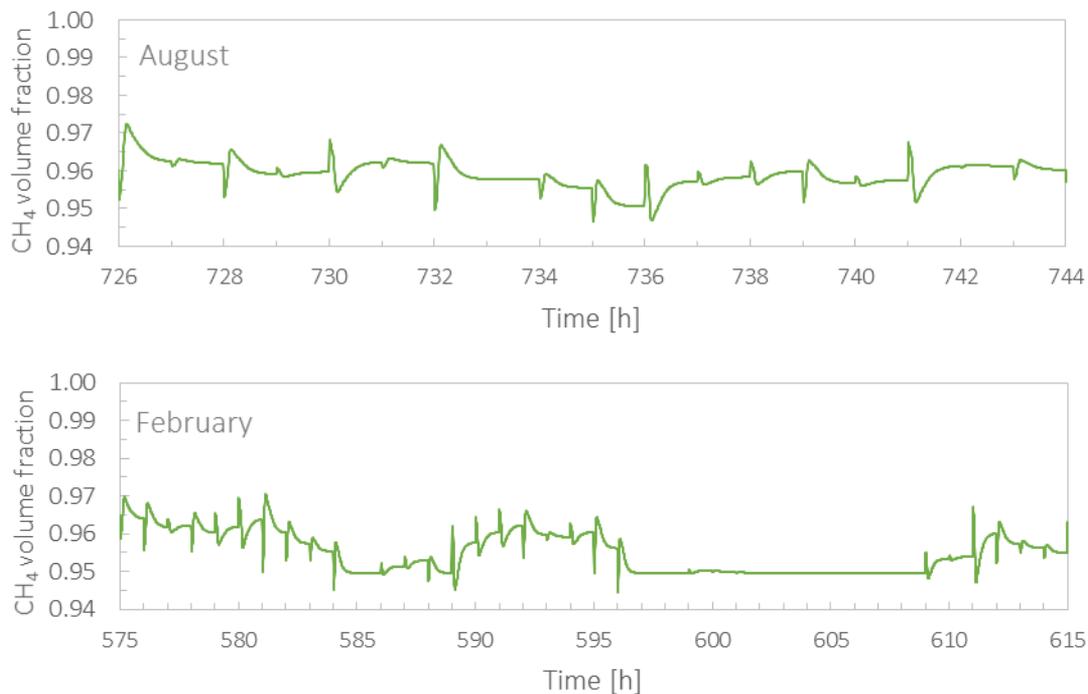


Figure 4.45– Evolution temporelle de la fraction de méthane dans le gaz de synthèse pendant la dernière phase d’opération de chacune des périodes estivale et hivernale

Pour conclure ce cas d’étude, nous généralisons les résultats obtenus pour la production de l’hydrogène et du gaz de synthèse en mois d’Août et de Février sur le reste de l’année. Pour ce faire, nous nous basons sur le résultat de la production mensuelle du parc éolien présentée sur la Figure 4.35. A partir de cette répartition, nous définissons une période de production estivale allant du mois de Mai au mois de Septembre qui va suivre la même performance que le mois d’Août, et une deuxième période hivernale, allant du mois d’Octobre au mois d’Avril, qui va suivre un profil de production typique du mois de Février. L’hypothèse de base ici consiste à considérer que chaque mois de la période estivale permet de convertir 71,0% de la puissance éolienne en hydrogène et 29,9% de cette même puissance en méthane de synthèse. Pareillement, chaque mois de la période hivernale permet de convertir 70,3% de la puissance électrique renouvelable en hydrogène et 43,9% en méthane de synthèse. Cette répétition est déduite de la performance de chaque procédé pendant les périodes considérés (voir Figure 4.46).

De cette manière nous pouvons estimer la production annuelle en hydrogène et en méthane de synthèse en se basant uniquement sur les performances spécifiques de chaque période caractéristique. La Figure 4.47 montre le résultat de cette analyse appliquée à l’année de production du parc éolien. A partir de 1219 GWh d’électricité renouvelable produite par le parc éolien de 300 MW, le procédé d’électrolyse PEM est capable de produire jusqu’à 859 GWh d’hydrogène ce qui représente 70,4% de l’énergie disponible. Le procédé de Power-to-Gas est capable de produire jusqu’à 488 GWh par an de méthane de synthèse, représentant 40,0% de l’énergie électrique annuelle fournie par le parc éolien. Cette production du méthane de synthèse nécessitera environ 91 752 tonnes de dioxyde carbone, équivalent à une durée opératoire annuelle de 560 heures pour le procédé d’oxy-combustion.

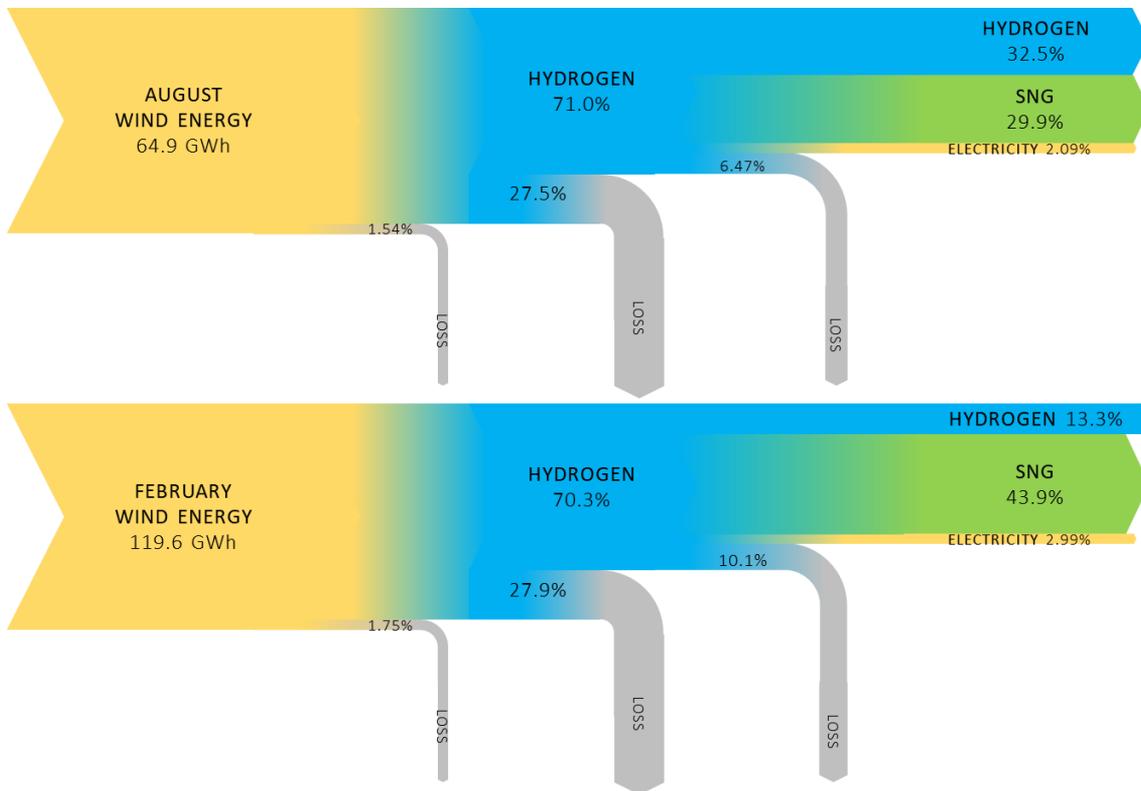


Figure 4.46– Diagrammes de Sankey du procédé Power-to-Gas pendant les périodes estivale et hivernale

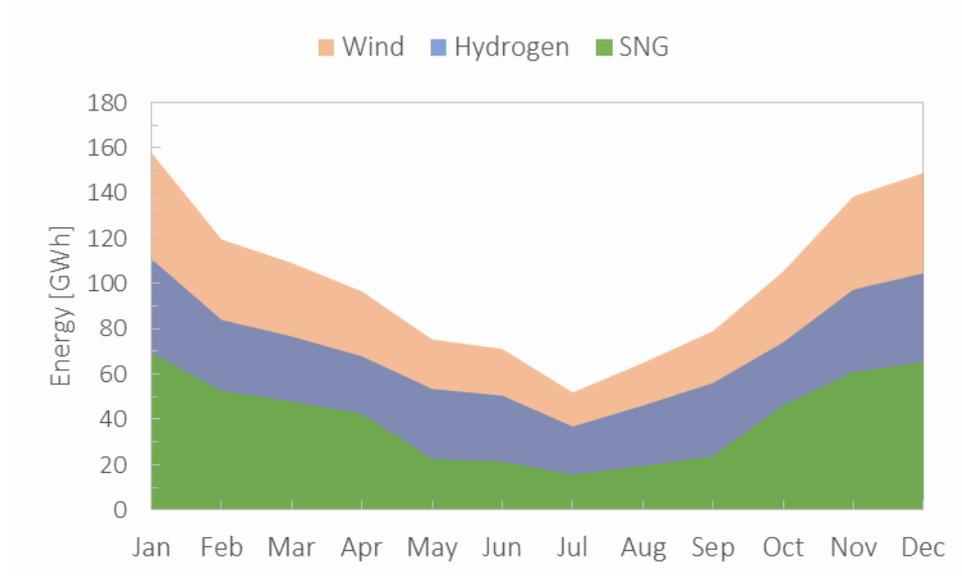


Figure 4.47– Prédiction de la production mensuelle d’hydrogène et de gaz de synthèse à partir de l’énergie éolienne

Part 4. Unsteady state operation of Power-to-Gas

4.1 Review of dynamic modeling

4.1.1 Review of PEM electrolysis models

Both at PEM stack scale and PEM electrolyzer system, the majority of models found in literature rarely include unsteady state operation. Some authors discuss the impact of fluid dynamics on stack or system level, (Görgün, 2006), (Nie et al., 2009), (Grigoriev et al., 2010), (Agbli, 2012), (Marangio et al., 2009), (Zhou and Francois, 2009). In these studies, the conducted analysis usually deals with: (i) calculation of the output flow of the stack in order to establish mass balance at each electrode; (ii) calculating the level in the separators; (iii) impact of the flow of water circulation on the behavior of bubbles and their evacuation or (iv) CFD modeling of flow characteristics at bipolar plates.

In particular, Oliver et al., were among the rare authors to develop a multiphysics model for a complete PEM electrolysis system (Olivier et al., 2017). The aim was to identify the dynamic behavior of the technology for Power-to-Gas applications (i.e. coupling with renewable energy sources). Their model uses the Bond Graph formalism to represent the electrolyzer stack as well as the rest of the auxiliary components conventionally found in a commercial machine. The different parameters required by the dynamic model were estimated experimentally using a 27 kW test rig. Afterwards, system performance was assessed under intermittent conditions for more than 7 hours. The numerical error varies according to compared parameter; for instance, it reaches a maximum of 14% for hydrogen production. The Bond Graph formalism, which follows a modular configuration, was found to be flexible enough to allow structural or sensitivity analysis of system parameters.

4.1.2 Review of carbon dioxide methanation models

The aim behind unsteady state modeling of CO₂ methanation process is to provide answers to some of the main concerns regarding fixed bed reactors response to a load change. Particularly, unsteady state modeling helps define control strategies to regulate reactors temperature and CO₂ conversion rates to match with network injection requirements. In the literature, the majority of dynamic models used to describe fixed bed reactors follow either a homogeneous approach (only a single phase is considered within catalytic bed) or heterogeneous approach (modeling of both gas and catalyst phase).

Try et al. have identified some of the phenomena that appear during a transient operation of methanation reactors (Try et al., 2018). The dispersion effects within the catalytic bed may lead to several intermediate stationary states, hot spot travelling or counteract behavior. To model this phenomenon accurately, it is recommended to use a multidimensional heterogeneous model taking into account the heat and mass transfer with the catalyst phase.

At process level, the limiting factor is usually linked to adopted control strategies in order to widen the achievable operative range. Götz et al. recommend applying a minimal loading rate above 40% for adiabatic fixed bed reactors (Götz et al., 2014). Other technologies such as three-phase reactors can theoretically achieve lower charge rates (between 10 and 20%) due

to their better distribution of heat within the catalytic bed. However, the technical feasibility of these solutions still needs to be assessed in industrial demonstrators.

Other referenced models dealt with system response to load variation. Bader et al., created a dynamic model of the TRESP™ process using Modelica language (Bader et al., 2011). A transient analysis was conducted through applying a 50% step variation in input flow. The observed reactors' temperatures and methane yields were found to stay within acceptable ranges and this load variation was deemed to be feasible.

Li et al., performed a non-linear dynamic simulation with the Aspen Dynamics™ software to characterize an isothermal carbon monoxide methanation reactor with flow recycling (Li et al., 2013). Authors found that in order to ensure the stability of the system against variations in input parameters (inlet temperature or inlet flow rate), a control strategy based on continuous recording of catalytic bed temperature all along reactor's to adjust coolant flow rate to hot spots traveling. This is achieved by placing multiple thermocouple probes to better detect hot spots.

Finally, Rönsch et al., developed a dynamic model of a Matlab™ fixed bed adiabatic reactor. Their aim was to study the impact of recycled flow rate at reactor's inlet on catalytic bed temperature. The model results showed that recycled flow rate can be proportionally adjusted to limit the impact of feed reactants variation and avoid exceeding the range of allowed operating temperature for the catalyst.

4.2 Dynamic model of PEM electrolyzer system

4.2.1 Reference PEM electrolysis system

The steady state model of PEM electrolyzer was used as a basis for the development of the dynamic model using Aspen Plus Dynamics™ tool. The equations used to describe the electrochemical, thermal and kinetic phenomena that occur within PEM stack have been modified to take into account unsteady state operation. This includes material and energy balance as described by the equations below:

Anode	H_2O	$\frac{dn_{H_2O,an}}{dt} = \dot{N}_{H_2O,in,an} - \dot{N}_{H_2O,out,an} - \dot{N}_{H_2O,m} - \dot{N}_{H_2O,cons}$	(4.1)
	H_2	$\frac{dn_{H_2,an}}{dt} = \dot{N}_{H_2,in,an} - \dot{N}_{H_2,out,an} + \dot{N}_{H_2,m}$	(4.2)
	O_2	$\frac{dn_{O_2,an}}{dt} = \dot{N}_{O_2,in,an} - \dot{N}_{O_2,out,an} + \dot{N}_{O_2,prod} - \dot{N}_{O_2,m}$	(4.3)
Cathode	H_2O	$\frac{dn_{H_2O,ca}}{dt} = \dot{N}_{H_2O,in,ca} - \dot{N}_{H_2O,out,ca} + \dot{N}_{H_2O,m}$	(4.4)
	H_2	$\frac{dn_{H_2,ca}}{dt} = \dot{N}_{H_2,in,ca} - \dot{N}_{H_2,out,ca} + \dot{N}_{H_2,prod} - \dot{N}_{H_2,m}$	(4.5)
	O_2	$\frac{dn_{O_2,ca}}{dt} = \dot{N}_{O_2,in,ca} - \dot{N}_{O_2,out,ca} + \dot{N}_{O_2,m}$	(4.6)
Energy Balance	$C_{th} \frac{dT_{in,an}}{dt} = (T_{out,an} - T_{in,an}) \Sigma C p_i \dot{N}_{i,out}^{an} - \dot{W}_{el} + \dot{N}_{H_2,prod} \Delta H_r$	(4.7)	

During the transition from steady state to dynamic state models, several components have been added to ensure system control under transient conditions. In particular, PID controllers

were added to regulate separator tanks pressures. On-off controllers were also used to regulate stack temperature and tanks levels. These regulators parameters were chosen to adequately represent experimental data retrieved from the test rig. We then proceeded with model validation step where results of the dynamic model were compared to experimental data from the test rig. This comparison was performed under rated power conditions.

The overall model results were a good representation of real machine behavior. Stack temperature, hydrogen production and anode and cathode pressures were found to be in agreement with measured values under rated power operation. Relative error between numerical and experimental values did not exceed 1.6%. To reach these results, the control parameters of developed numerical model had to be adjusted to account for actual behavior of the real system. This explains the offset in regulation values showed in **Fig. 31** (i.e. last 3 values).

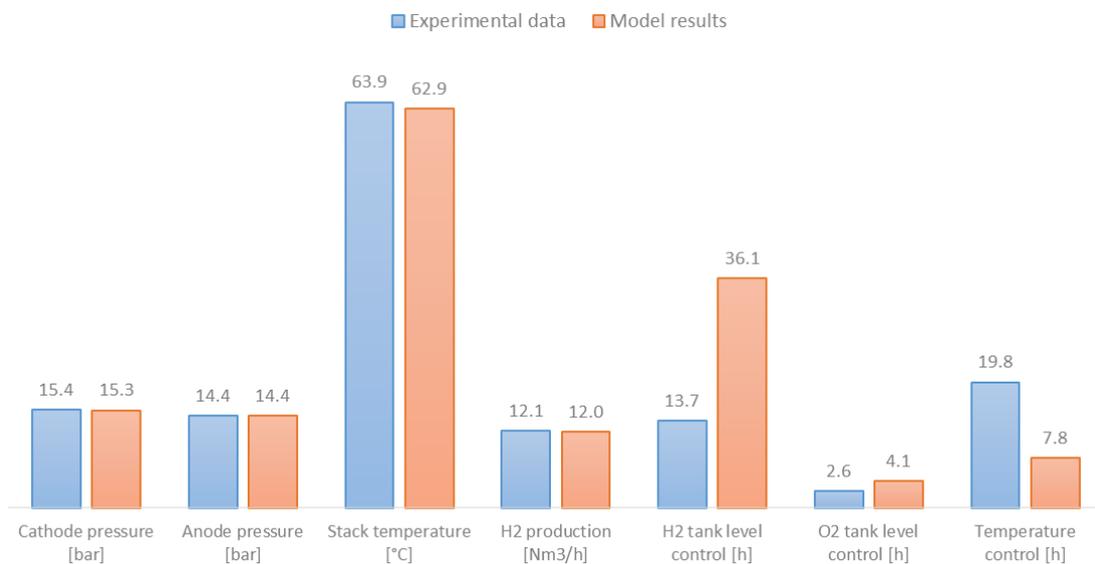


Fig. 31—Average values of compared parameters at rated mode conditions

4.2.2 EMO unit electrolysis module

Using the previously developed architecture for the 10 MW_t electrolyzer module, we create a dynamic model for the scaled-up process to characterize its behavior during different transient phases. Fig. 32 shows the flowsheet of the developed model. Unlike steady state model, the system is completed by the addition of a pure water tank (WT) as well as system required regulation for pressures, temperatures and tank levels.

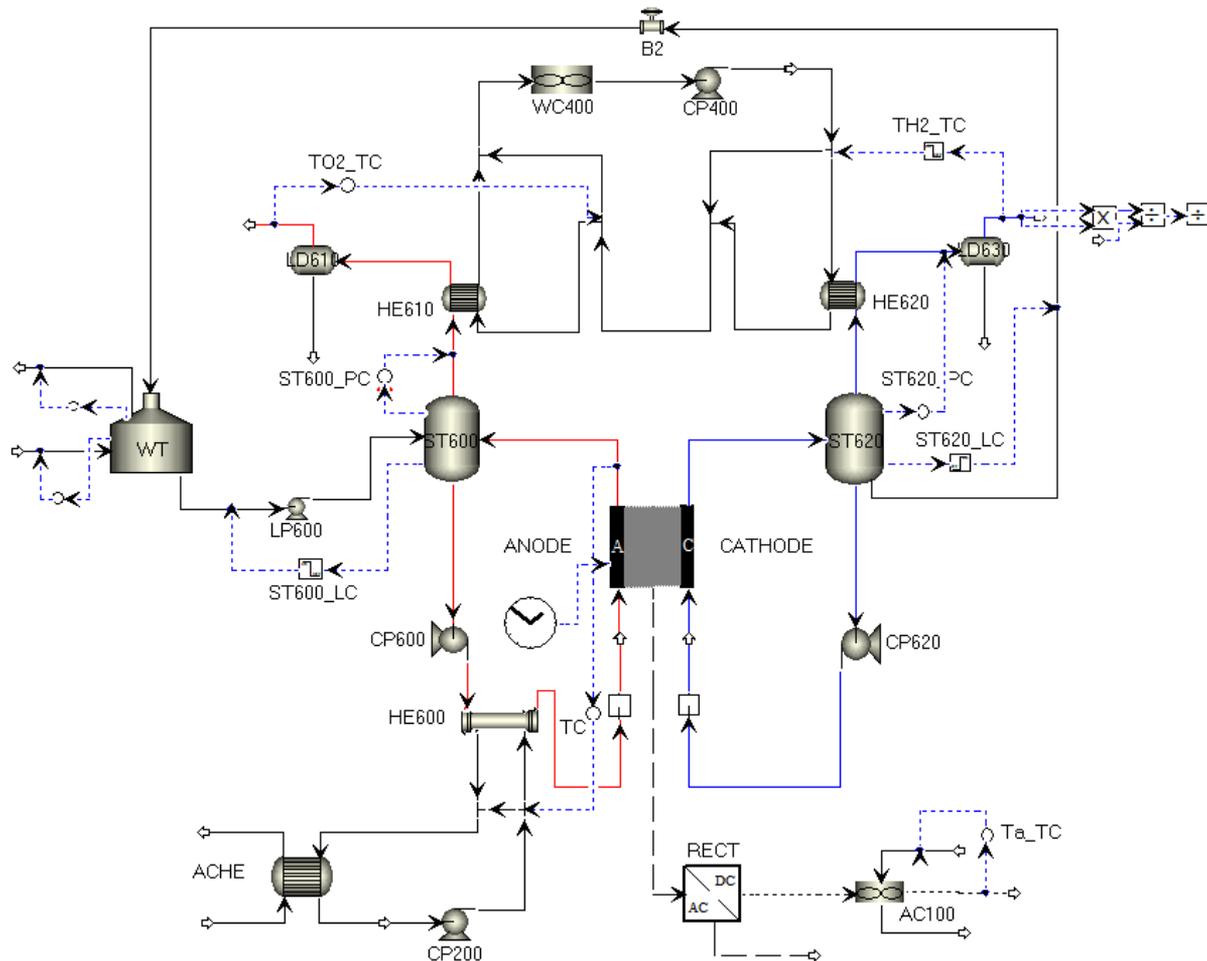


Fig. 32–Dynamic Model of PEM electrolyzer module (system control in dashed blue lines)

Our analysis will focus on the flexibility of the system and its ability to follow load changes through the monitoring of its main characteristics. This also includes the measurement of load change impact system overall efficiency and purity of produced gases.

4.2.2.1 Cold start-up operation

First, we study the system's response during the start-up phase. Initially, the system is started at an ambient temperature of 25°C and at atmospheric pressure at both separators tanks (i.e. cold start-up conditions). We then increase the operating current density until its rated value of 10 A.cm⁻². In this analysis, all auxiliaries (pumps, valves and heat exchangers) are considered to react instantly to load changes. The change of the production set point is done at the 3rd minute of the simulated duration. During this load change, stack temperature increases continuously until its rated value of 85°C where the control system will trigger the cooling unit to maintain a constant operating temperature. Fig. 33 shows that under these conditions, the system takes between 5 to 6 minutes to reach steady state. The observed fluctuations in the temperature curve of produced hydrogen are due to combined effect of thermal regulation and tank levels regulation.

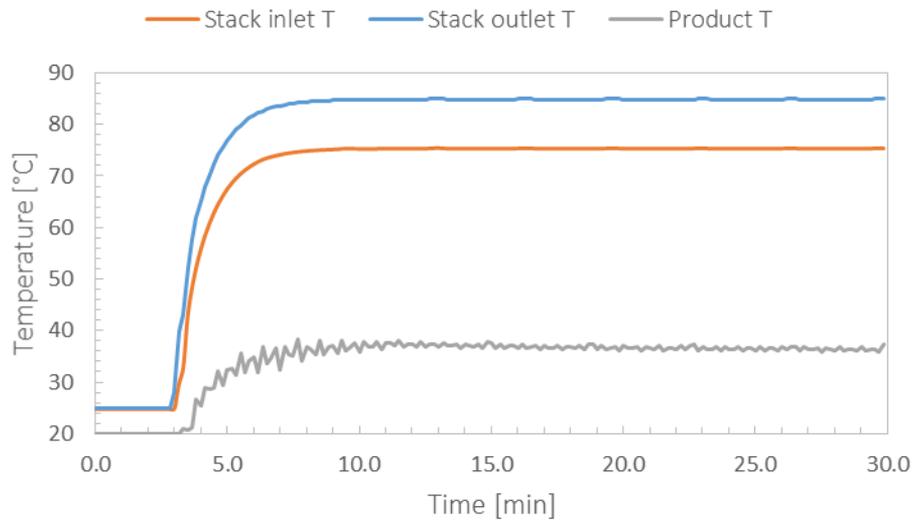


Fig. 33–Stack inlet and outlet temperatures and produced hydrogen temperature during cold start-up phase

Pressure in both tanks undergoes two main phases; first a fast regime (duration of a few tens of seconds) where produced gases quickly fill up the tanks more or less at the same speed. The difference between the pressure gradients noted in Fig. 34 is mainly explained by the difference in produced gas volumes at each side of PEM stack. The second phase starts when tank levels reach their respective limit values (high level for H₂ tank and low level for O₂ tank), both of which trigger level regulation components thus impacting pressure evolution in both tanks.

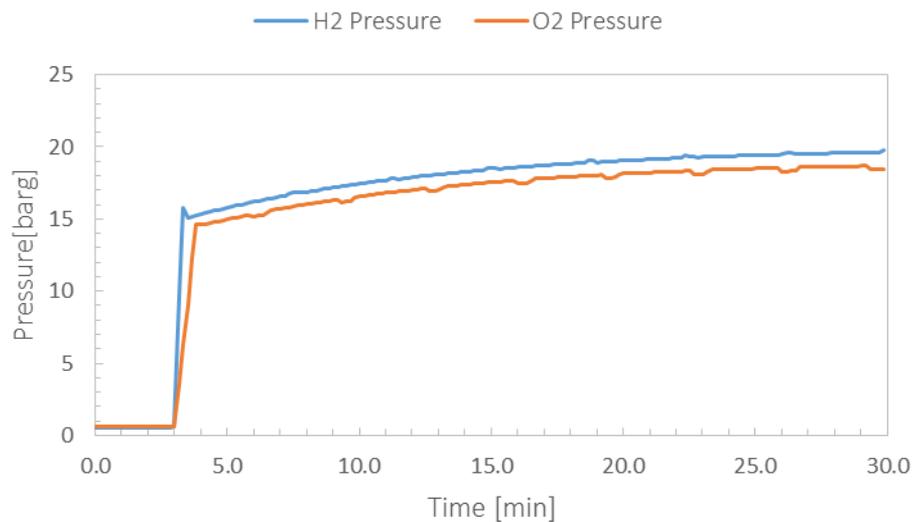


Fig. 34–Evolution of pressure in the separator tanks during cold start-up phase

The model also allows the assessment of energy performance of the electrolysis process by evaluating hydrogen production and overall electric consumption of the studied module. At the very start, produced gases are not immediately available at system output. They first fill up the tanks and then pass through the purification unit of the electrolyzer. This explains the slight difference between consumption and production curves in Fig. 35. The peak consumption observed during the first minutes of operation is related to the rapid variation of pressure in

tanks due to level regulation. The efficiency of the system under rated conditions is comparable to that estimated during the steady state analysis (i.e. 69.3%_{HHV}).

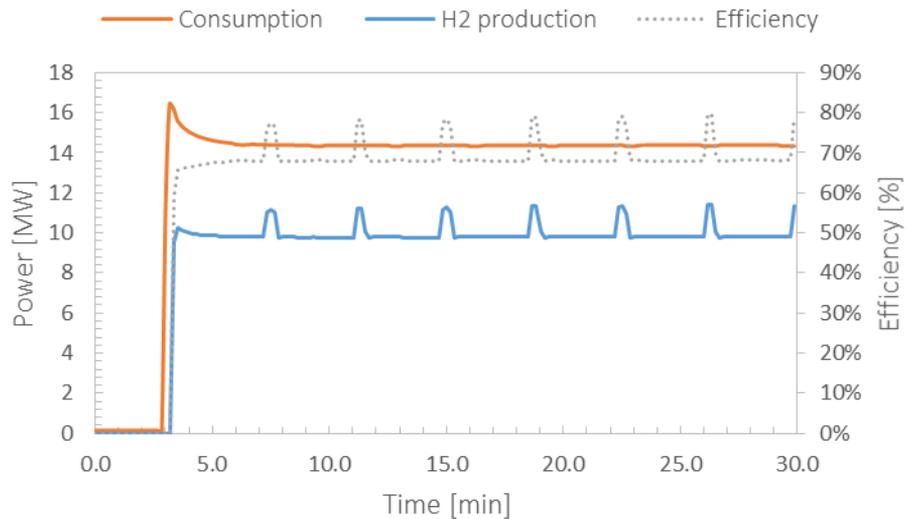


Fig. 35—Evolution of production, consumption and system efficiency during cold start-up phase

4.2.2.2 Stand-by phase operation

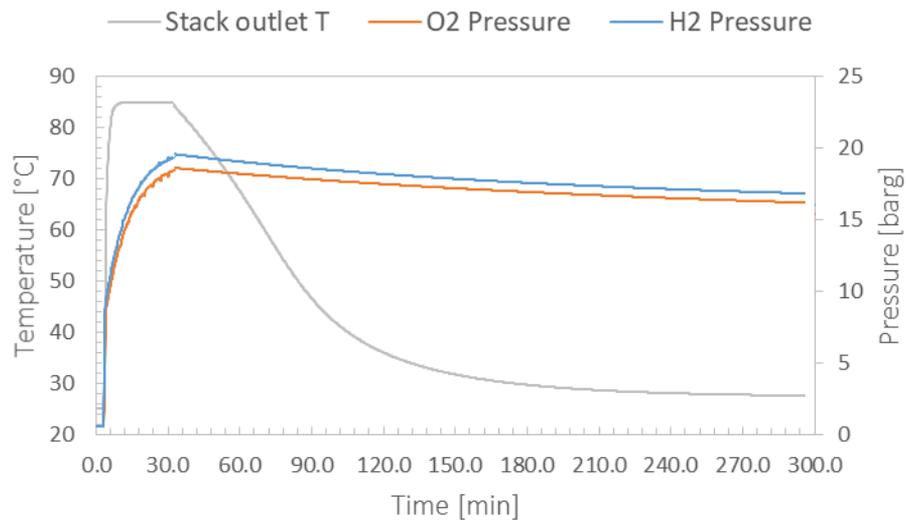


Fig. 36—Evolution of stack temperature and tanks pressures during stand-by phase

In order to avoid increased occurrence of start-up and shut-down phases and allow rapid restart of production, the PEM electrolysis module integrates a stand-by phase where the system remains pressurized, but does not produce hydrogen (i.e. null current density). During this phase, the auxiliary equipment is maintained in operation to ensure safety of the system. However, without production of hydrogen, the stack does not release any heat due to absence of reaction. Consequently, system temperature gradually decreases to near room temperature. Model results for this operation phase show that the system will take more than 4 hours to reach steady state without external cooling (see Fig. 36). Additionally, the thermal loss in this phase creates a slight pressure drop in both separator tanks. During stand-by phase,

system consumption is equivalent to evaluated BOP consumption in the steady state analysis (i.e. 0.31 MW_e see Fig. 12).

4.3 Dynamic model of carbon dioxide methanation process

4.3.1 Methanation reactor sizing

In this analysis, methanation reactors are described following a Plug Flow Reactor (PFR) model. The transfers of mass and heat in the axial direction are considered to be uniform, which allows a 1D simplification. The kinetic expressions of the involved reaction involved are taken into account through the introduction and validation of kinetic laws retrieved from literature.

4.3.1.1 Kinetic law validation

The used kinetic model is based on the kinetic law recently developed by (Koschany et al., 2016) for a commercial catalyst in a fixed bed reactor. Developed kinetic expressions follow the semi-empirical formulation of LHHW. They are integrated in steady state model to estimate CO₂ conversion rates at the outlet of each of the four methanation reactors.

Firstly, we start with an intermediate step of validation of this kinetic model using documented results of two experimental tests. The characteristics of each one of the experimental studies are summarized in Tab. 9.

	Koschany et al., 2016	Ducamp, 2015
Catalyst weight mg	25.0	26.0
Catalyst density kg/m ³	2,300	1,278
Temperature °C	180 to 450	280 to 400
Pressure bar	8	1 to 10
H ₂ flow rate mol.h ⁻¹	0.06692	0.26769
CO ₂ flow rate mol.h ⁻¹	0.01673	0.06692
Ar flow rate mol.h ⁻¹	0.08365	–

Tab. 9– Parameters of experimental studies for kinetic law evaluation

The first comparison is based on Koschany et al., experimental work (Koschany et al., 2016) in which kinetic data were generated for 25 mg of nickel-based catalyst in temperature range of 180 to 450°C, 8 bar and a reactant stoichiometric ratio of 4. The experimental CO₂ conversion rate is compared with the developed model in this study. The model prediction is in agreement with the presented experimental data of CO₂ conversion (see Fig. 37).

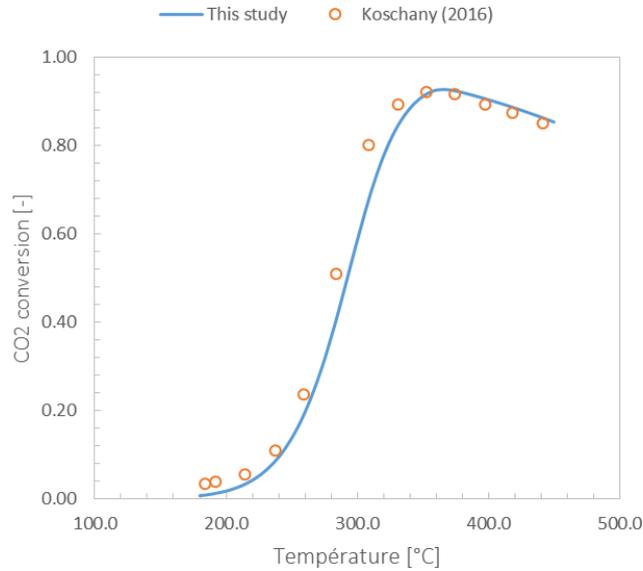


Fig. 37—Comparison of CO₂ conversion rate obtained by (Koschany et al., 2016) and the model developed in this study

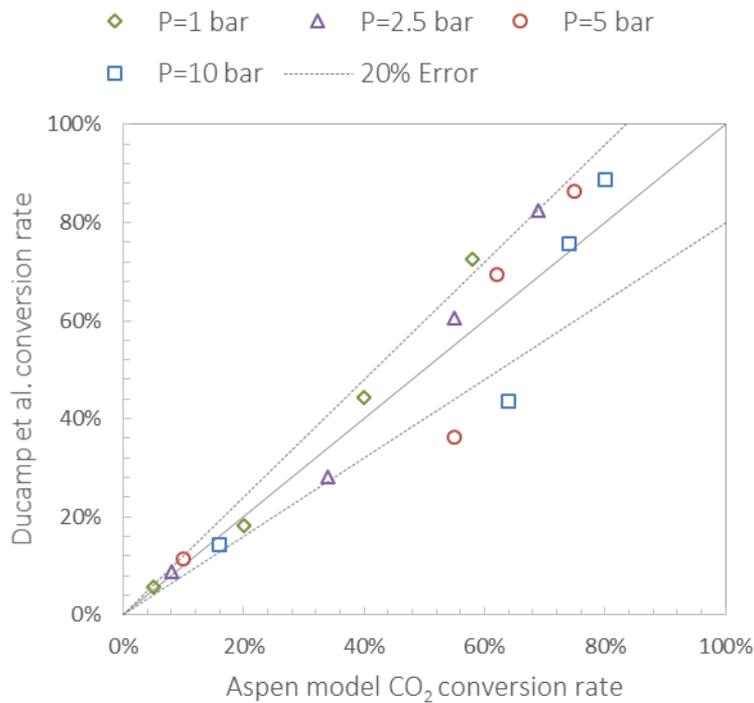


Fig. 38—Comparison of the CO₂ conversion rate measured by (Ducamp, 2015) and the model developed in this study (temperature is varied between 280 and 400°C)

As part of the complete characterization of a structured fixed bed reactor for CO₂ methanation, Ducamp (Ducamp, 2015) carried out a series of measurements by varying the operating conditions of the methanation reaction. Once again, the developed model allows the prediction of CO₂ conversion rates within a relative error margin of $\pm 20\%$ (see Fig. 38).

4.3.1.2 Methanation reactor dynamic model

The numerical model used for the unsteady state characterization of methanation reactors consists of mass, momentum and energy conservation along the length of each reactor's tube. It describes a pseudo-homogeneous model and follows these equations:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{d(\rho_g u_g)}{dz} = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{dC_i}{dz} + r \rho_c (1 - \varepsilon) \quad (4.9)$$

$$\rho_g C_p \frac{\partial T_g}{\partial t} = -\frac{d(\rho_g C_p u_g T_g)}{dz} + A_c U_c (T_c - T_g) \quad (4.10)$$

$$C_p \frac{\partial T_c}{\partial t} = r \Delta_r H(T_c) \quad (4.11)$$

$$\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2 \mu_g u_g}{\varepsilon^3 d_c^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c u_g^2}{\varepsilon^3 d_c} \quad (4.12)$$

The continuity equation (4.8), written in unsteady state involves the density of gas phase ρ_g and the average superficial velocity u_g in each reactor tube.

The material balance (4.9) written for each species i describes the spatiotemporal evolution of species concentration C_i as function of the rate of reaction r and the apparent density of catalytic bed which is the product of catalyst density ρ_c and the bulk fraction $(1-\varepsilon)$.

The energy balance for both gas phase (4.10) and catalyst phase (4.11) takes into account the convective exchange and reaction heat $\Delta_r H$. With A_c catalyst specific area, U_c reactor overall exchange coefficient determined through a set of correlations provided in appendix E.

Finally, momentum conservation equation (4.12), also called the Ergun equation, correlates the reactor pressure to the fluidic characteristics of catalytic bed. With μ_g the dynamic viscosity of the mixture, d_c catalyst particle diameter and ε the void fraction.

4.3.1.3 Methanation reactor design

For a large scale industrial application such as the EMO unit, the multitubular reactor design seems to provide a suitable solution for the methanation process. Flexibility, low cost and ease of maintenance (unloading and replacement of the catalyst) are the main advantages of this technology, especially when intermittent operation is taken into consideration. The multitubular structure of these reactors allows optimal distribution of the catalyst on overall available volume. The tubes are carefully loaded with the catalyst particles: a uniform distribution of the catalyst is essential, especially in order to mitigate the effects of dispersion, to allow a more homogeneous distribution of heat flows within the catalytic bed and to prevent hot spots formation.

As a direct result of steady state modeling, we know the inlet flow rate of each reactor. Therefore, by setting ε the void fraction at 40% and fixing ρ_c the catalyst density as well as tube diameter d_t , we determine a suitable combination of tube number N_t and tube length L_t which

do not exceed a maximum GHSV¹ of 5000 h⁻¹ and a maximum pressure drop of 2% with respect to each reactor inlet pressure (Götz et al., 2016). Finally, we can deduce the needed catalyst weight with respect to these assumptions:

$$m_c = V_R \rho_c (1 - \varepsilon) = N_t \frac{\pi d_t^2 L_t}{4} \rho_c (1 - \varepsilon) \quad (4.13)$$

Reactor	R1	R2	R3	R4
Inlet flow rate Nm ³ .h ⁻¹	210,884	46,821	43,940	17,978
Particle diameter mm	16	16	16	16
Bulk density kg.m ⁻³	750	750	750	750
Catalyst density kg.m ⁻³	1 250	1 250	1 250	1 250
Void fraction %	40	40	40	40
Tube length m	7.0	5.0	4.0	3.0
Tube diameter mm	128	128	128	128
Number of tubes	570	160	185	100
GHSV h ⁻¹	4 107	4 548	4 614	4 657
Reactor volume m ³	51.3	10.3	9.52	3.86
Catalyst weight kg	38,507	7,721	7,142	2,895
Pressure drop %	1.8	0.5	0.5	0.5
Exchange coefficient W/m ² .K	393.5	317.3	260.3	251.1

Tab. 10–Sizing results for carbon dioxide methanation reactors

The sizing result of the four methanation reactors used in the EMO unit is summarized in Tab. 10. The first reactor R1 processes the largest amount of gas considering the recycled flow at its inlet. Therefore, it represents the largest reactor in size and weight of catalyst in the whole installation. The reaction at this first reactor takes place in the first centimeters downstream of its inlet.

4.3.1.4 Auxiliary equipment design

In the studied process, the dimensioning of the auxiliary equipment is as necessary as reactor sizing to provide an accurate dynamic response of the overall system. Particularly, we focus on the main components of the heat recovery network (i.e. steam cycle). Thus, the heat

¹ Gas Hourly Spatial Velocity

exchangers are sized based on process rated performance. Aspen Exchanger Design™ tool was used to size all seven heat exchangers using a shell and tube design. This sizing allows an accurate calculation for heat transfer performance as well as pressure drop estimation.

Then, in order to allow a more realistic behavior of the steam cycle performance, we have integrated performance curves for each of the used turbines and circulation pumps. Thus, the model will re-evaluate the cycle's performance with each undergone change by means of specific work and isentropic efficiencies.

4.3.2 Dynamic model and control strategies

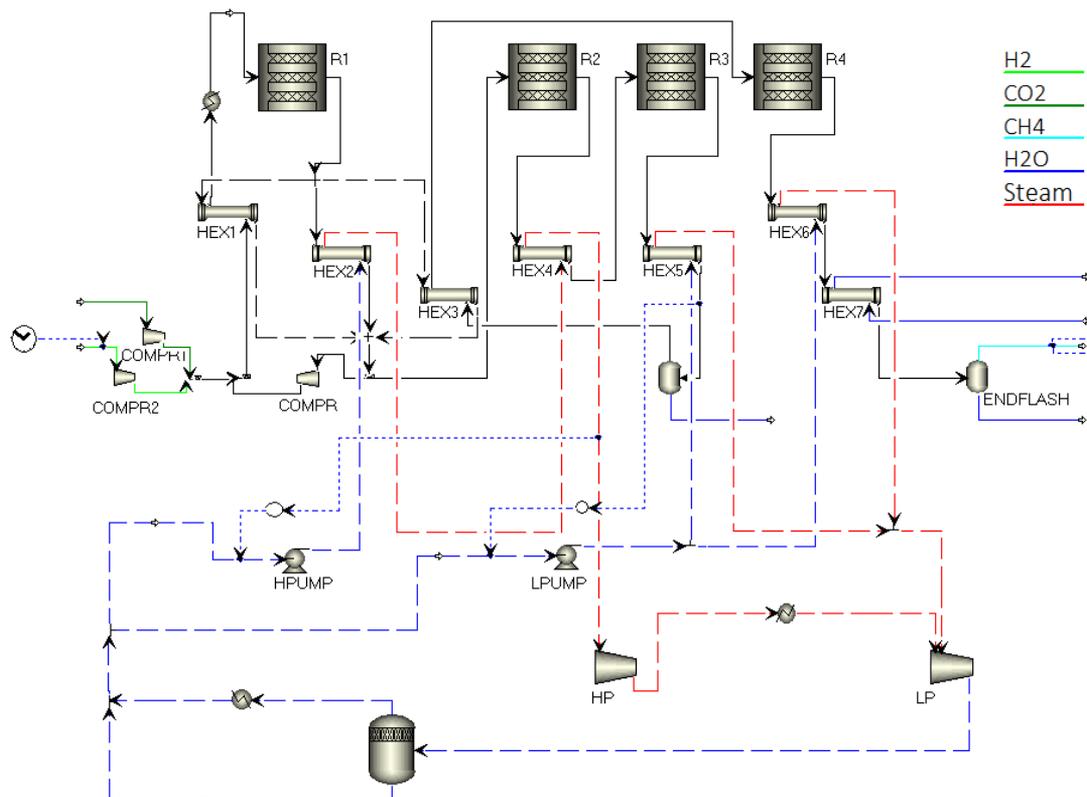


Fig. 39—Dynamic model of the process of CO₂ methanation

System control during variable loads is essential for the proper operation of fixed bed reactors. A good control strategy must also take into account the steam cycle constraints. In particular, steam quality the inlet of both high and low pressure turbines. Fig. 39 shows the global flowsheet of methanation process with the implementation of required PID regulators that ensure the said control strategy.

From the results of steady state model, sensitivity analysis and findings in literature, we deduce a set of system parameters to control during transient operation of the process. Firstly, we have to ensure that the reactant stoichiometric ratio is kept at it is rated value of 4. This is achieved through manipulating the injected carbon dioxide flow rate to proportionally follow hydrogen load change.

Secondly, we have to ensure that intermediate condensation between the 3rd and last reactor is conducted at the same conditions regardless of load change. This partial condensation should always allow a fraction of water vapor to access the last reactor. If the load charge is ramped down, this would imply a decrease in generated heat which leads to a lower condensation temperature after the 3rd reactor and thus a smaller water fraction at the inlet

of the last reactor which increases the risk of carbon formation. Thus, we proportionally change the coolant flow rate to counterpart the decrease in available heat during condensation.

Thirdly, we manage the coolant flow rate (i.e. water) to ensure that both turbines receive a saturated steam at their respective inlet. Again, if this flow rate is not regulated to account for an eventual load change, the steam cycle would have to be shut-down since steam quality is inconvenient for proper turbine operation.

Lastly, in order to avoid catalyst deactivation by exceeding the allowed temperature range, we dynamically regulate the recycle ratio at the inlet of the first reactor. In a limited load range, control of the recirculation compressor and thus recirculation flow can be used to control the temperature of the catalyst bed. In the case of adiabatic fixed bed reactors, we have set the allowed temperature range to be between 250°C and 600°C. To keep these range of temperature regardless of load change, the recycle ratio is controlled adequately.

The aim here is to determine the lower limit at which the methanation process continues to operate without depending on an external material or heat input. With this applied control strategy, we have determined this limit at approximately 48% of rated power. This lower limit allows the system to operate steadily without constraining neither the reactors operating conditions nor the steam cycle equipment. For instance, Götz et al. recommended a minimal load factor of 40% for fixed bed reactors (Götz et al., 2014).

4.3.3 Process response to a ramp-up and ramp-down change

In order to have more insight on system behavior during a large variation of reactants flow rates, we study in this part the transient response of methanation process through an analysis of reactor temperatures, methane fraction in produced SNG and overall performance of the installation. In practice, the advantage of this dynamic analysis is to evaluate the impact of a hydrogen underproduction due to electrical source intermittency.

To ramp-down the process, the plant is initially operated in minimal load which corresponds to a hydrogen flow rate of approximately 26,900 Nm³.h⁻¹. To ramp-up the process, this flow rate is increased for a period of 5 minutes until reaching the rated value of 56,350 Nm³.h⁻¹. Likewise, to ramp-down the process, we restore minimal load after a one hour operation at rated power.

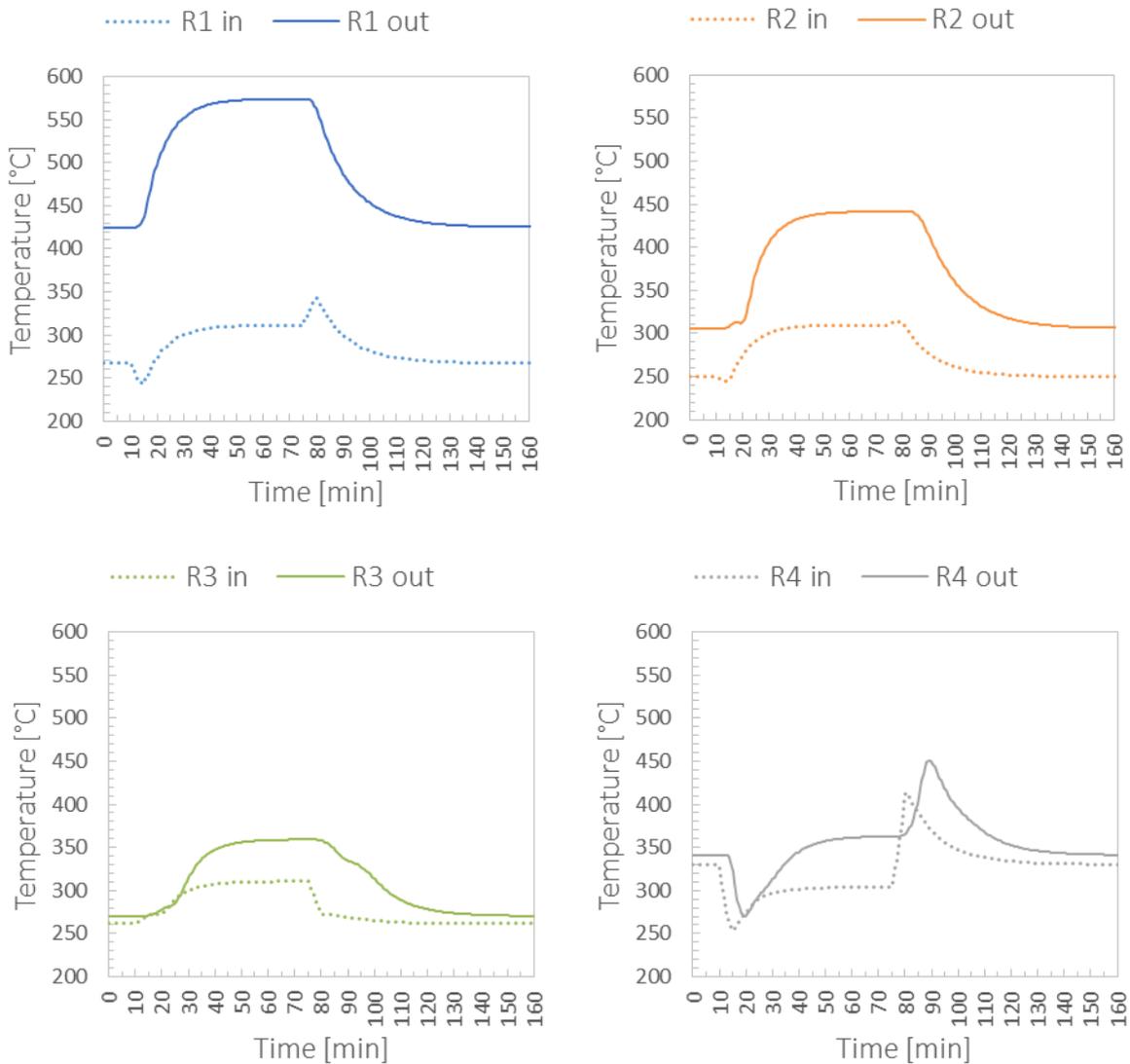


Fig. 40—Temperature profile at input and output of each reactor during ramp-up and ramp-down

The variation of the inlet and outlet temperatures of each reactor is shown in Fig. 40. The injection of a large amount of gas at the inlet of the first reactor at the 10th minute causes a temperature drop of the feed gases of about 25°C. This non-linearity of catalytic bed thermal behavior results from the coupling between the heat exchanger network and the exothermic nature of reaction, which follows the non-linear law of Arrhenius. This disturbance propagates at the entrance of the second reactor with a lower amplitude. The inlet temperature of the third reactor does not appear to be affected by this non-linear behavior which is likely restrained by the previous reactor and by products cooling at the fourth exchanger (HEX4).

During the first minutes following the variation of flow rates, gas temperatures at reactors outlets are not immediately impacted by this variation because of the high thermal capacities in play. Nevertheless, the effect of this disturbance is more emphasized at the last reactor, because of the thermal coupling of its inlet with the outlet of the first reactor via the exchanger HEX3. The coolant flow rate regulation also plays a considerable role in this temperature behavior as it impacts the amount of exchanged heat at the inlet of this last reactor.

Overall, ramp-up change would require around 50 minutes to reach steady state temperature in all four reactors. During ramp-down period, reactor temperatures react relatively slower. The occurrence of reverse response phenomenon at the inputs of the first and fourth reactor is also observed similarly to the ramp-up period. In this phase, the system reaches steady state conditions after 85 minutes.

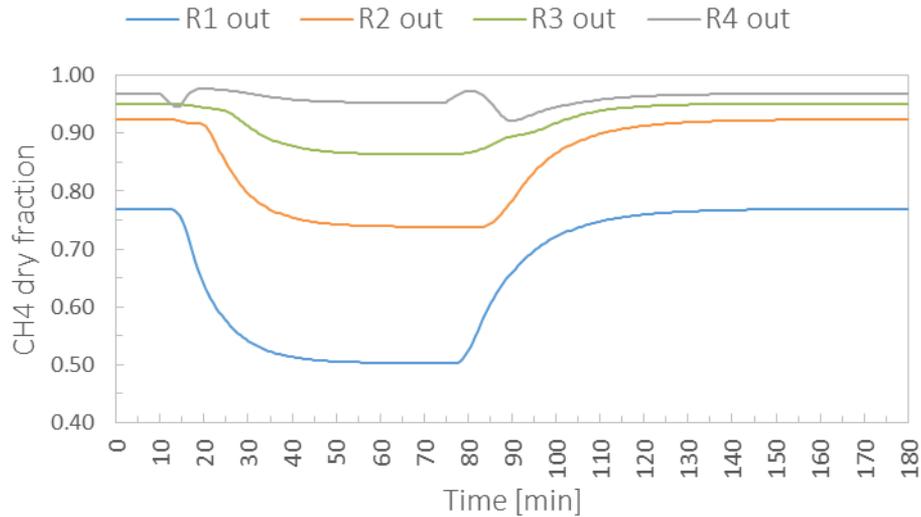


Fig. 41—Evolution of the methane fraction in produced SNG at the outlet of each reactor

Variation in feed rates also impacts the rate of CO₂ conversion in the reactors. Indeed, the evolution of methane yield is inversely proportional to the temperature profile in catalytic bed. Thus, during ramp-up phase, the fraction of the methane contained in the dry gases gradually decreases with temperature until reaching its steady-state values at the exit of each reactor. During ramp-down period, methane fractions increase at the outlet of each reactor because of the lower temperatures (see Fig. 41). In the two phases of increasing and decreasing variation, the fraction of methane in the synthesis gas produced (output of the last reactor) mostly remains greater than 95% except for a short transient period where the methane fraction reaches a minimum of 92.2%.

This transient response of methanation reactors to ramp-up or ramp-down change is tightly linked to steam cycle performance. The operation of both systems is connected through heat exchanger network and control strategy. Cooling water flow rate regulation impacts power output of the steam cycle according to the change in isentropic performance for each of the two turbines. Fig. 42 shows the evolution of generated power of high and low pressure turbines. The time to reach steady state conditions during ramp-up period is about 30 minutes while it goes up to 55 minutes during ramp-down.

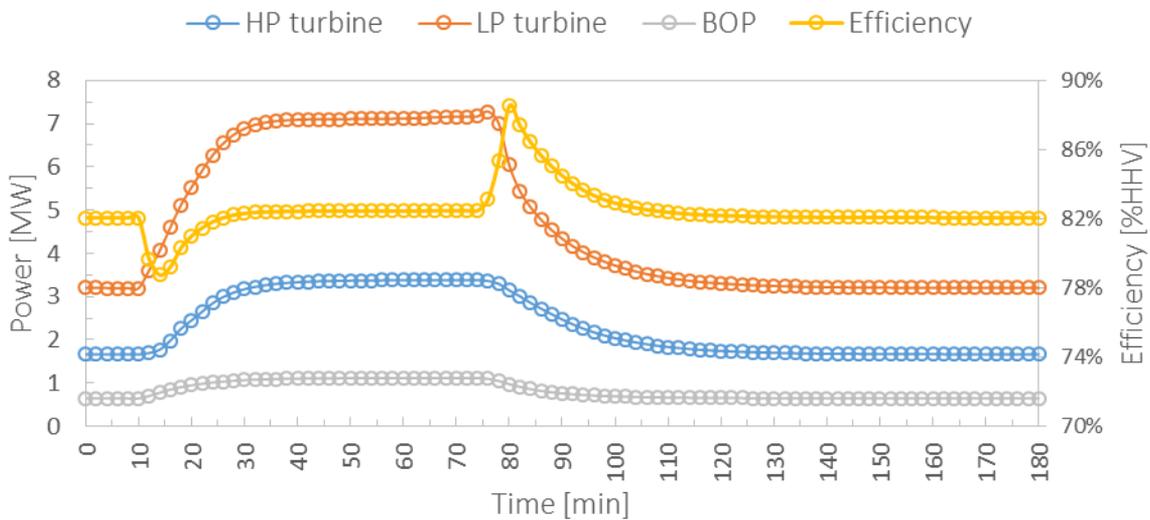


Fig. 42—Steam turbines performance, BOP consumption and efficiency of methanation process during ramp-up and ramp-down periods

BOP consumption follows the same pattern as steam cycle production. It goes from 645 kW_e at minimal power level to 1.10 MW_e at rated power. We can also assess overall efficiency of the methanation process, as defined in equation (2.21). At steady state, the process operates with equivalent efficiency for both load variations. This is explained by the fact that at minimal load, the lower production of electricity at steam cycle output is balanced out by the higher heating capacity of the produced SNG (i.e. higher methane fraction).

4.4 Case study: wind energy storage

We dedicate this last sub-part to a case study of a scenario that approaches a real operation of the installation. Hence, we consider a renewable electricity production from a wind farm dedicated entirely to energy storage. We analyze the quantities of hydrogen and SNG that can be produced depending on load profiles intermittency at Power-to-Gas system.

4.4.1 Wind energy production

To generate power production profiles of the considered wind farm, we used the open-source SAM¹ tool developed by the US national renewable energy laboratory NREL. This simple tool allows the prediction of wind farm annual production by means of real meteorological data. The model takes into account the influence of several physical quantities measured for the simulated periods and usually provided on hourly basis. These parameters include wind speed and direction as well as air temperature and pressure at given altitude.

The wind farm was chosen to have a total installed power of 300 MW_e which is slightly higher than overall electrolysis process consumption of the EMO unit at rated power. In this case study, the wind farm consists of 100 Vestas V90 wind turbines of 3 MW_e each. Based on these input data, SAM tool simulates hourly production of the wind farm over one year period. We use this result to select two representative periods of wind energy production seasonality. Hence, February was considered for winter season with a total electricity production of 120 GWh and August for summer period with a total electricity production of 65 GWh. Based on

¹ System Advisor Model, <https://sam.nrel.gov/opensource>

these assumptions, summer period of the year is characterized by a strong discontinuity of electricity production (Fig. 43). Furthermore, the duration of production periods is relatively short, often below 24 hours. The wind farm runs at rated capacity for only a few hours in this period. On the other hand, winter period is relatively more favorable to wind generation. It is characterized by longer production durations and more frequent rated power operation of the wind farm.

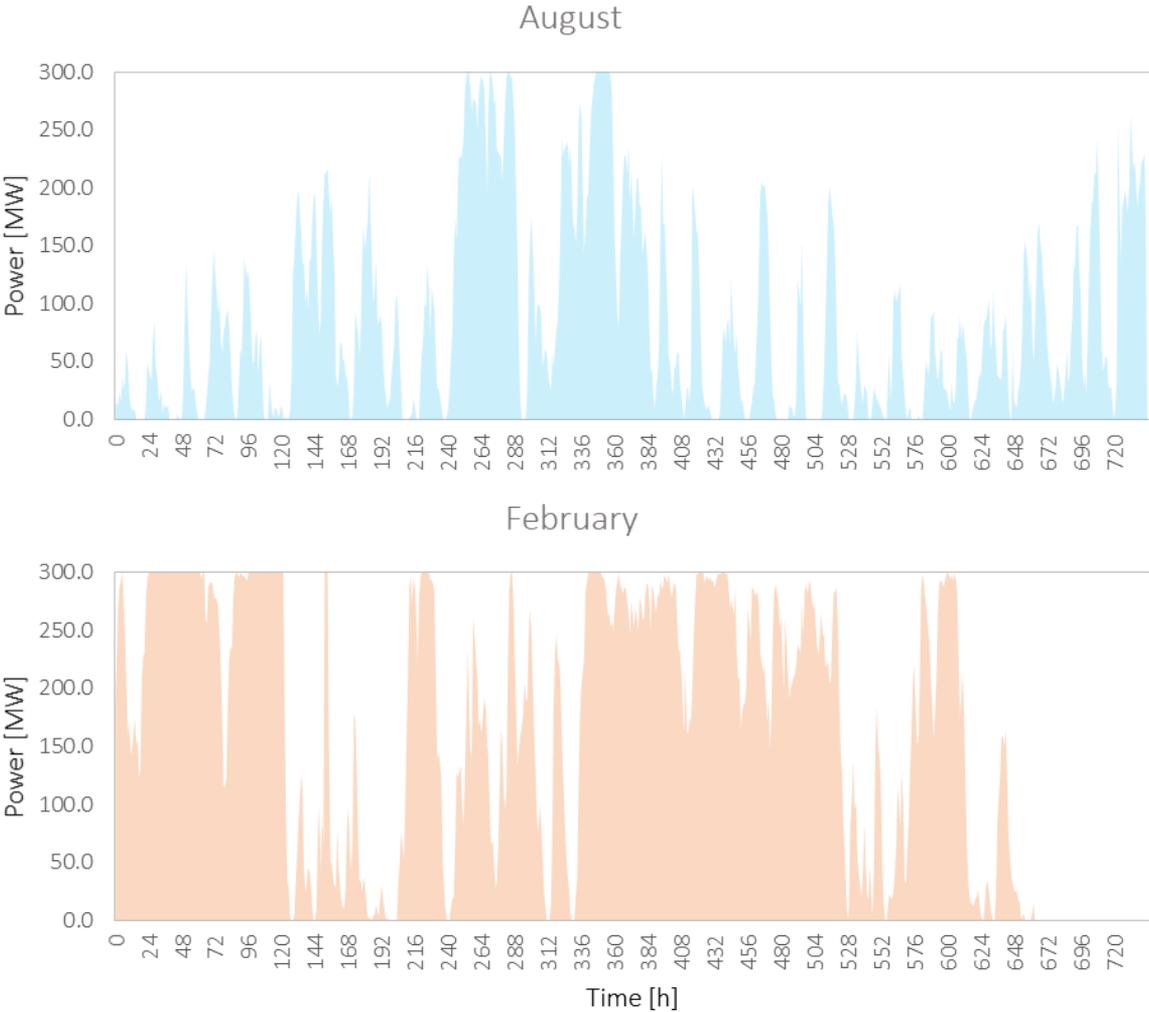


Fig. 43—Hourly generated wind power for August and February

4.4.2 Coupling with Power-to-Gas process

The PEM electrolysis process and CO₂ methanation dynamic models were combined to simulate the production of hydrogen and SNG based on available power at the wind farm output.

In this approach, we assume equivalence between each PEM electrolyzer module of EMO unit. Therefore, the power available at system input is equitably distributed over the 20 modules available forming the electrolysis process. With the results of dynamic analysis in mind, we restricted range operation of each module to 2% of rated power. When this limit is reached, the electrolyzer system is switched to stand-by mode where operating current density is set to zero.

Regarding methanation process, we account for process limitations defined through unsteady state analysis. In particular, we assume a feed stream of reactants at stoichiometric proportion. This assumes continuous availability of carbon dioxide from underground storage. Moreover, the process operating range is set between 48% and 100% of rated power. This range, demonstrated in the previous subsection, firstly allows to maintain acceptable temperatures for proper operation of fixed bed reactors (i.e. between 250 and 600°C.). It also produce an SNG with at least 95% methane molar fraction. Finally it guarantees steam quality at both turbines inlets in the cogeneration cycle. By analyzing the respective electrical production curves for each month, we identify periods that are favorable for SNG production given electrical power availability and process limitations. These periods are summarized in Tab. 11.

Period	Start	End	Duration [h]	Produced			
				SNG [GWh]	Consumed H ₂ [GWh]	Consumed CO ₂ [tons]	Backup H ₂ [Nm ³]
August	130	159	29	2.77	3.61	499	36,275
	245	292	47	6.58	8.46	1,169	0
	322	385	63	7.81	10.1	1,396	3,385
	726	744	18	2.24	2.87	397	0
Total	–	–	157	19.4	25.0	3,461	39,660
February	0	122	122	17.4	22.6	3,737	5,426
	212	235	23	3.39	34.0	4,699	0
	336	524	188	26.3	7.13	985	0
	575	616	41	5.53	4.39	607	0
Total	–	–	374	52.6	68.1	10,028	5,426

Tab. 11—Results of SNG production for chosen periods

Potential periods of operation requiring high hydrogen backup were excluded. These periods would require massive hydrogen storage capacities which is not intended for the EMO unit primary design. For the summer period (August), the production of 19.4 GWh of synthetic methane requires more than 3,461 tons of CO₂, which corresponds to around 21 operational hours of the oxy-combustion cycle at rated power. In addition, the winter period (February) consumes up to 10,028 tons of CO₂ to produce 52.6 GWh of synthetic methane, equivalent to running the oxy-combustion cycle for about 57 hours.

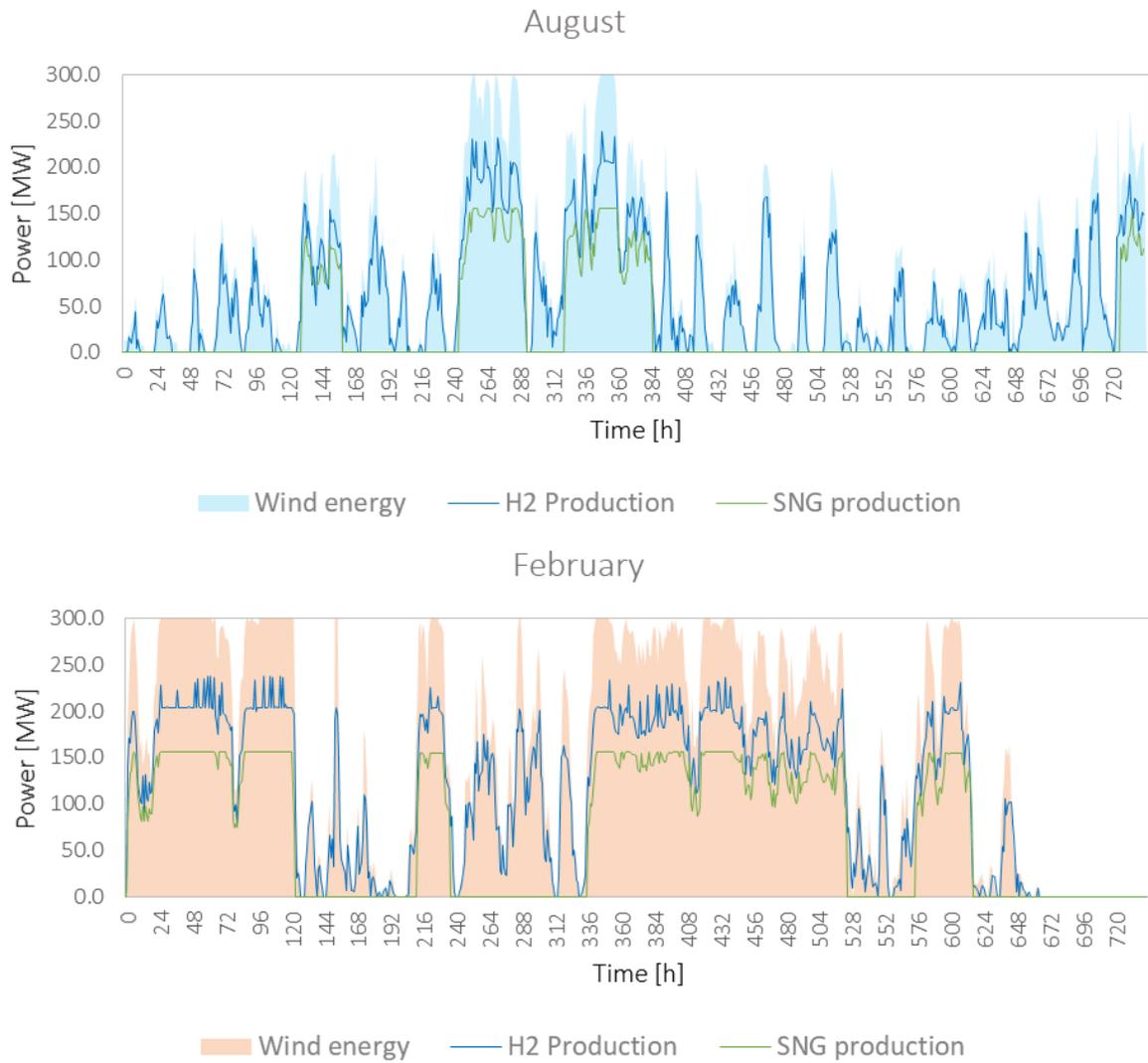


Fig. 44—Simulation of hydrogen and SNG production from wind power for chosen periods

The simulation results of wind farm coupling with Power-to-Gas process indicate that a maximal production of 46.1 GWh of hydrogen is possible in summer period, compared to 84.0 GWh in winter. Given the operational limitations of methanation process, only 54.2% of this hydrogen is consumed by the reactors to produce 19.4 GWh of SNG in summer, compared to 81.0% in winter, to produce 52.6 GWh of SNG. In this specific case, it would be more efficient for periods with low renewable electricity generation, to consider underground storage for excess hydrogen production.

Additionally, simulation results are used to analyze energy efficiency of Power-to-Gas process for the two considered periods. This efficiency combines the performances of both PEM electrolysis and carbon dioxide methanation processes according to equation (4.14). Where W_{SNG} represents heating power of produced SNG on HHV basis, W_{cogen} is electric power of the steam cycle, W_{PEM} is the combined consumption of the 20 PEM electrolysis modules and W_{BOP} is BOP consumption of methanation process.

$$\eta_{PtG} = \frac{W_{SNG} + W_{cogen}}{W_{PEM} + W_{BOP}} \quad (4.14)$$

Fig. 45 shows the evolution of the overall efficiency of Power-to-Gas process for both of the considered periods. Overall, process efficiency stays close to the rated value of 57.4%_{HHV}. During winter period (February, this value appears in a more frequent and consistent manner compared to summer period. This fluctuation is also linked to the initial assumption which considers a uniform distribution of inlet electric power to all PEM electrolysis modules. However, by optimizing electricity distribution across these modules, we can avoid lower efficiency operation that can occur during limited electric power availability.

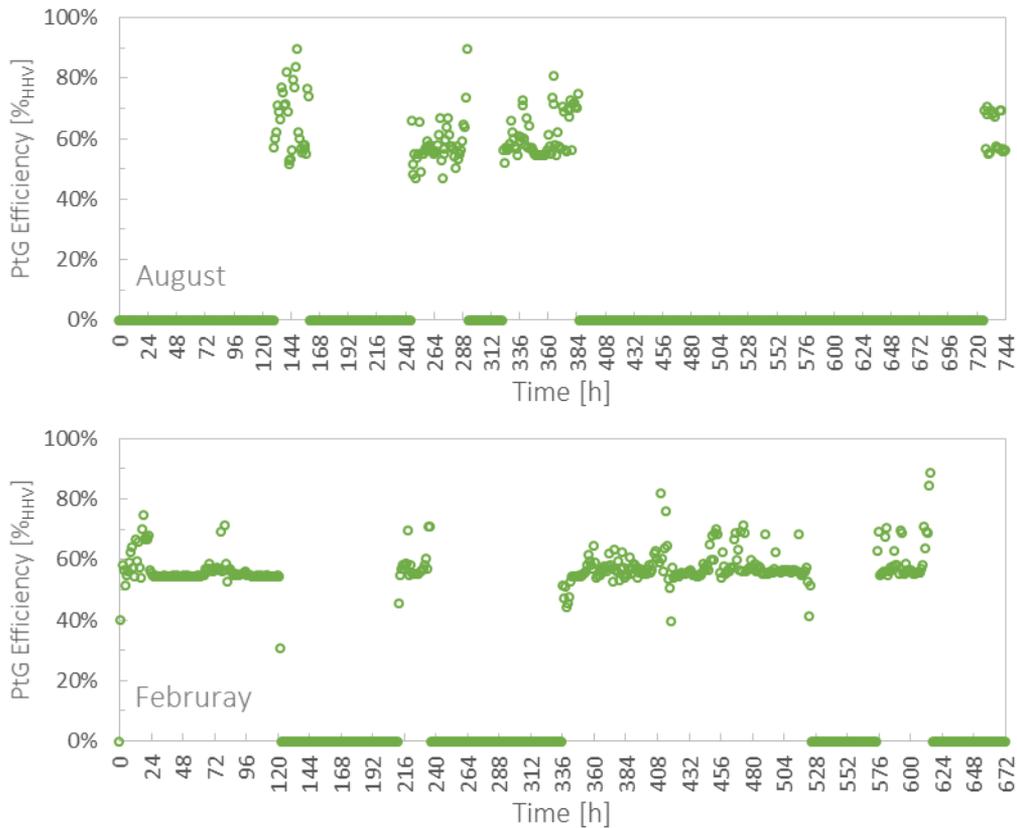


Fig. 45–Efficiency of Power-to-Gas during summer and winter production

To conclude this case study, we apply the results obtained for hydrogen and SNG production in August and February to the rest of the year. Firstly, we define a summer production period starting from May to September which will follow the same production performance observed for August. The second winter period, from October to April, will follow the typical production performance of February. The basic assumption here is to consider that each month of summer period can convert 71.0% of available wind power into hydrogen and 29.9% of that same power into SNG. Similarly, each month of winter period can convert 70.3% of renewable electricity into hydrogen and 43.9% into SNG. These ratios are retrieved from the characteristic performance of each respective period shown in Sankey diagrams (Fig. 46).

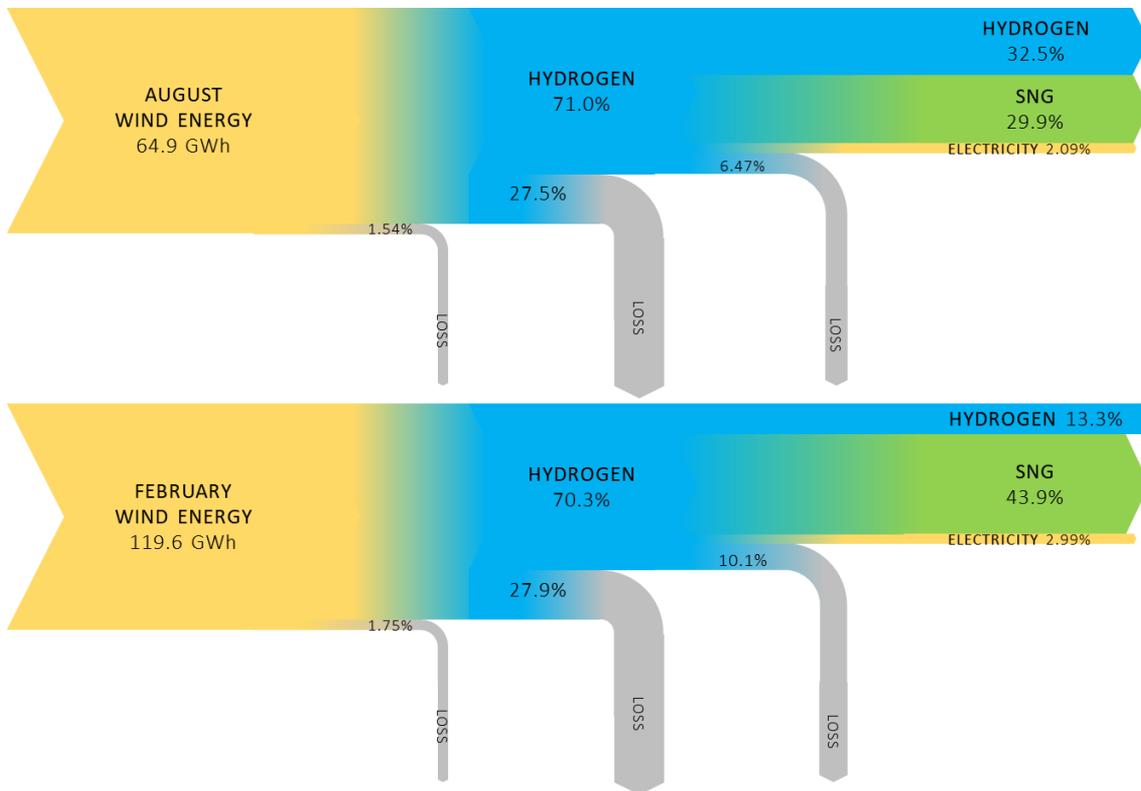


Fig. 46—Sankey diagrams of Power-to-Gas performance during summer and winter periods

Thus, we can estimate the annual production of hydrogen and SNG based on specific performance of each characteristic period. Fig. 47 shows the result of this analysis applied to one year of wind farm production. From 1,219 GWh of renewable electricity produced by the 300 MW wind farm, the PEM electrolysis process is able to produce up to 859 GWh of hydrogen, which represents 70.4% of total input energy. On the other hand, the Power-to-Gas process is able to produce up to 488 GWh per year of SNG, representing 40.0% of the annual electrical energy supplied by the wind farm. This production of synthetic methane will require about 91,752 tons of carbon dioxide, equivalent to an annual operating time of 560 hours for the oxy-combustion process.

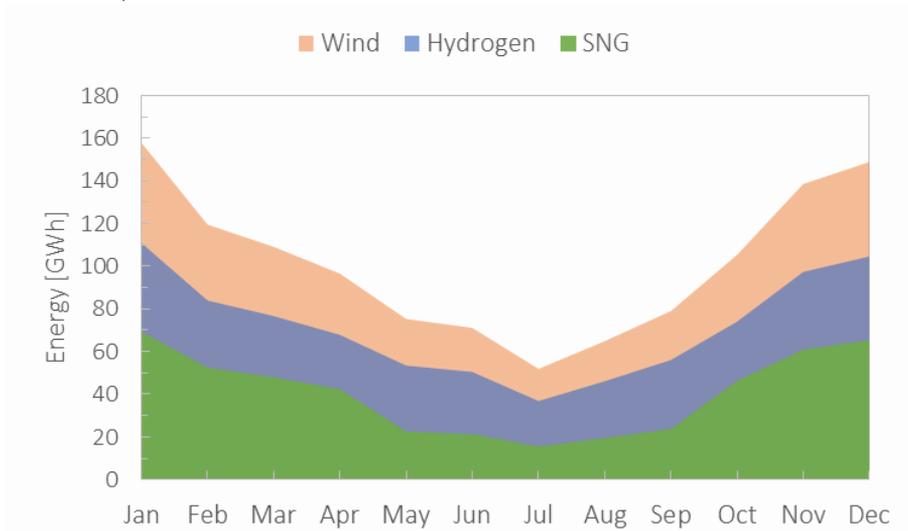


Fig. 47—Prediction of monthly production of hydrogen and SNG from wind energy

Conclusion et perspectives

Dans un contexte établi de transition énergétique et écologique, l'unité Electrolyse-Méthanation-Oxycombustion (EMO) est une technologie qui permet de répondre à deux problématiques capitales. D'une part, répondre au besoin en stockage d'énergie liée à l'intégration de sources intermittentes sur les réseaux électriques, qu'ils soient interconnectés ou non. D'autre part, répondre à la croissance de la demande en électricité grâce à sa capacité de transformer les gaz stockés en énergie directement utilisable. L'objectif principal de ce travail était d'établir une évaluation globale des performances énergétiques de cette solution de stockage d'abord en régime stationnaire et puis en régime dynamique. Pour répondre à cet objectif, les travaux se sont orientés sur deux axes principaux. D'abord, un axe de modélisation numérique pour représenter les procédés constituant de l'unité EMO. Puis, un axe expérimental, focalisé sur la technologie de l'électrolyse à membrane échangeuse de proton PEM, visant à déterminer un ensemble de paramètres requis pour la bonne représentation du système étudié.

Dans la première partie, la revue de littérature a permis dans un premier temps d'identifier deux types de procédé de stockage d'énergie regroupant les mêmes technologies utilisées dans l'unité EMO. D'abord, le Power-to-Hydrogen qui fait intervenir différentes technologies d'électrolyse d'eau pour convertir l'excédent électrique en hydrogène. Ensuite, le Power-to-Gas, qui en plus de l'étape d'électrolyse, contient une étape supplémentaire de méthanation de l'oxyde de carbone ou du dioxyde de carbone pour former un gaz de synthèse riche en méthane. A travers cet état de l'art, nous avons eu l'occasion de repérer les pilotes de démonstration des deux types de stockage existants à ce jour à l'échelle européenne. En particulier, le projet Energiepark Mainz en Allemagne qui connecte un parc éolien de 8 MW à un système électrolyseur PEM de 6 MW pour injecter plus l'hydrogène produit dans le réseau gazier local. Puis l'installation e-gas d'Audi utilisant des électrolyseurs alcalin d'une puissance de 6 MW puis un réacteur de méthanation à lit fixe pour injecter du méthane de synthèse dans le réseau local. Les résultats préliminaires de ces deux projets, représentant les plus grands démonstrateurs à ce jour, sont encourageants pour l'avenir cette technologie émergente. Dans un second temps, l'état de l'art s'est focalisé sur les travaux de modélisation de ce type de procédé. Nous avons pu identifier quelques travaux de modélisation en régime stationnaire des trois procédés : électrolyse PEM, méthanation du CO₂ et oxy-combustion. L'intérêt était d'identifier d'une part les types d'approches adoptées pour décrire le comportement du procédé concerné, et d'autre part d'établir une idée globale sur les types d'outils numériques choisis pour ces différentes approches. Notre constat était que dans la plupart des cas, surtout pour les procédés d'électrolyse PEM et de méthanation, les travaux de modélisation ne sont qu'une description précise d'un seul ou de quelques aspects du comportement du procédé concerné. Souvent, l'analyse numérique réalisée est limitée à l'étude du stack de l'électrolyseur ou à celle du réacteur de méthanation. Nous en avons déduit le manque d'analyse systémique permettant de prendre en considération les procédés dans leur intégralité.

La deuxième partie a été consacrée aux travaux réalisés sur la modélisation en régime stationnaire de l'unité EMO en vue de caractériser les conditions opératoires optimales. A l'issue de cette modélisation, les consommations ainsi que la performance énergétique de chaque procédé de l'unité EMO ont été caractérisés. Ainsi, le procédé d'électrolyse PEM, composé de 20 îlots électrolyseurs de 10 MW_t, opère avec une efficacité globale de 69,3% pour produire plus de 56 000 Nm³.h⁻¹ d'hydrogène pur à 99,5%. Le deuxième procédé de méthanation

étagée, utilisant quatre réacteurs adiabatiques à lit fixe en série ainsi qu'un réseau d'échangeurs de chaleur optimisé pour intégrer la chaleur fatale, peut atteindre une efficacité globale de 82,2%. Ce procédé permet la production de 155 MW_t de méthane de synthèse contenant plus de 95% de CH₄. Le cycle d'oxy-combustion, le procédé de déstockage de l'électricité de l'unité EMO, permet de produire plus de 480 MW_e de puissance nette par l'intermédiaire de trois turbines haute, moyenne et basse pression. Ce procédé fonctionne avec une efficacité globale estimée à 51,8% pour fournir le dioxyde de carbone destiné pour l'approvisionnement du procédé Power-to-Gas. En plus de l'étude conceptuelle de ces procédés, cette partie effectue également une étude paramétrique propre à chaque modèle pour mesurer l'impact de plusieurs facteurs sur les performances énergétiques.

Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale du système électrolyseur PEM. Dans un premier temps, nous avons fourni une description détaillée du fonctionnement de l'électrolyseur à travers l'étude d'un banc d'essai électrolyseur de 42 kW_t pouvant produire en conditions nominales jusqu'à 12 Nm³.h⁻¹ d'hydrogène pur à 99,9994%. Ce banc d'essai a été mis à notre disposition par le partenaire industriel AREVA H2Gen. Ensuite, nous avons présenté également le protocole expérimental qui a été suivi lors des campagnes de mesure programmées pour aboutir aux relations empiriques qui ont été utilisées pour paramétrer le modèle numérique. Nous avons introduit notamment la méthodologie des plans des expériences et nous avons expliqué ses avantages et inconvénients dans le cas appliqué aux systèmes électrolyseurs.

La dernière partie permet ainsi de présenter le modèle dynamique du procédé Power-to-Gas composé du système d'électrolyse PEM et du procédé de méthanation du dioxyde de carbone. Ce modèle a été développé avec l'outil Aspen Plus Dynamics™. Nous avons mis en place une interface de simulation intégrant l'ensemble des composants et des lois de contrôle du système pour une représentation complète du procédé Power-to-Gas et de son fonctionnement. Cette partie passe également par une phase de validation du modèle de l'électrolyseur PEM permettant de mettre en évidence sa capacité et ses limitations à représenter les différentes dynamiques du dispositif expérimental étudié dans la partie expérimentale. Etant donné sa capacité à représenter l'ensemble du système, son fonctionnement et ses différentes dynamiques, le modèle développé se prête à différents types d'utilisation. Nous avons étudié le cas particulier du couplage du procédé Power-to-Gas avec un parc éolien entièrement destiné à la production de méthane de synthèse. Les résultats de ce couplage montrent la capacité du concept développé à absorber l'intermittence de la source d'électricité. Nous avons au passage souligné les limitations de ce genre d'installation en particulier face à des périodes à faible disponibilité de la source électrique où une solution de stockage tampon d'hydrogène devrait être envisagée.

En outre, les résultats de ce travail ouvrent quelques perspectives par rapport aux thématiques abordées concernant le volet de modélisation ou celui de la démarche expérimentale. Tout d'abord, d'un point de vue modélisation du système électrolyseur, il serait intéressant d'explorer d'autres options suggérées par l'outil de modélisation. La démarche de modélisation adoptée pour Aspen Plus Dynamics suit une approche dite «Flow Driven» qui est basée sur la détermination des caractéristiques des flux de matière et d'énergie de sorties de chaque bloc à partir des flux d'entrées de ce dernier ; ainsi la résolution numérique suit le sens de l'écoulement et du transfert de la matière et de l'énergie au sein du système. Il existe cependant une deuxième approche dite «Pressure Driven» qui permet de prendre en compte l'effet des pressions en aval sur les débits d'écoulement aux entrées du bloc concerné. Dans le cas particulier du système électrolyseur, l'adoption de la seconde approche permettrait, entre

autres, de déterminer à partir de la différence de pression dans les deux réservoirs séparateurs, la valeur et le sens du débit de rééquilibrage. Si la pression augmente dans le réservoir en aval, le débit entre les réservoirs diminuera à mesure que la force motrice de la pression diminuera. Cela va permettre la détection d'un ensemble de phénomènes liés au comportement fluide des deux boucles de circulation du système électrolyseur. Cependant, ce type d'approche de résolution est plus gourmand en temps de calcul et plus compliqué à résoudre numériquement surtout lors de la présence de boucles fermées de recirculation de flux.

De plus, le modèle OD du stack électrolyseur développé au cours de cette étude peut certainement être amélioré en augmentant la dimension de la modélisation. En revanche, ceci nécessiterait l'introduction de plusieurs paramètres supplémentaires (géométrique, fluide ou thermique) qui devront être considérés lors de l'étape de régression numérique pour déterminer les comportements électrochimique, thermique et fluide du stack électrolyseur. A cela nous rajouterons la possibilité, avec ce type d'approche systémique, d'introduire des modifications plus ou moins complexes à l'architecture même de l'électrolyseur selon les objectifs visés. Nous pourrions par exemple comparer les performances du système actuel à celles d'un système avec une seule boucle de recirculation de l'un des côtés cathodique ou anodique. Néanmoins, ce genre d'étude nécessite un appui de l'expérience afin de confirmer la faisabilité technique des solutions proposées. A ce propos, le volet expérimental joue un rôle important dans le type d'approche semi-empirique choisi pour cette étude. Nous avons pu tester la démarche des plans d'expériences appliquée au système électrolyseur. Nos résultats sont encourageants et permettent de confirmer l'utilité de ce genre de procédure expérimentale. Bien que cette approche empêche la détermination précise des contributions spécifiques de chaque phénomène à cause de sa formulation mathématique abstraite et peu signifiante, elle pourrait servir comme un outil de diagnostic rapide et facile à mettre en œuvre soit pour suivre l'évolution du système au fur et mesure des heures de fonctionnement (ce qui permet de recalibrer le modèle numérique) ou tout simplement pour réduire la complexité d'écriture des équations régissant le système telles que présentées dans la littérature. De ce fait, il serait intéressant de pouvoir étaler la démarche des plans d'expériences sur d'autres phénomènes liés au fonctionnement du système électrolyseur tels que, les pertes de charge, le transfert de l'eau traversant la membrane, la consommation des auxiliaires... Ceci va néanmoins nécessiter la réalisation de bancs d'essai spécifique aux grandeurs mesurées.

Le travail effectué sur la modélisation de la méthanation du dioxyde de carbone peut également être complété, voire amélioré en reconsidérant quelques hypothèses de travail que nous avons supposées. D'abord, il est nécessaire de signaler le rôle important que joue de la cinétique de réaction dans les résultats obtenus. Dans ce travail, la loi cinétique choisie ne considère d'abord que la réaction de méthanation du dioxyde de carbone dans les plages de variation de température imposées. Ensuite, cette même loi a été basée sur des mesures réalisées à une température maximale de 450°C ne dépassant pas ainsi les niveaux de température que peut atteindre les réacteurs de du procédé conçu. De ce fait, il est nécessaire dans les futurs travaux de modélisation, de développer des lois cinétiques qui soit adapter aux plages de variation des conditions opératoires mais qui représentent également l'éventualité de production d'autres espèces chimiques intermédiaires. Il serait judicieux également de comparer la performance du design actuel face à d'autres alternatives existantes pour les réacteurs. Substituer les réacteurs adiabatiques par des réacteurs isothermes à lit fixe ou fluidisé pourrait impacter, entre autres, les plages opératoires de l'unité de méthanation.

Conclusion and Outlook

In a context of ongoing energy transition, the Electrolysis-Methanation-Oxycombustion (EMO) unit is a technology that provides answers to two major issues. On the one hand, this solution is an answer to the growing need for energy storage related to renewable energy integration in power grids. On the other hand, it responds to the rapid growth and fluctuation in electricity demand by transforming stored gases into directly usable electricity. The main objective of this work was to establish an overall evaluation of energy performance of this storage solution in both steady and unsteady states.

In the first part, several energy storage processes that group together similar technologies used in the EMO unit were identified through a literature review. First, Power-to-Hydrogen, which uses various water electrolysis technologies to convert electrical surplus into hydrogen. Then, Power-to-Gas, which in addition to the electrolysis process, contains an additional step of methanation of carbon oxides to form a methane-rich synthetic natural gas. Through this state of the art, major pilot demonstrators of the two types of energy storage were identified. In particular, the Energiepark Mainz project in Germany connects an 8 MW wind farm to a 6 MW PEM electrolyzer system to inject produced hydrogen in local gas network. Together with Audi e-gas installation combining a 6 MW alkaline electrolyzer system with a fixed bed methanation reactor to inject produced SNG in local grid. The preliminary results of these two projects, representing the largest demonstrators to date, are encouraging for the future of this emerging technology. In a second step, review work focused on modeling of these kind of energy systems. The main interest was to identify the types of approaches used to assess process performance and to establish a global idea about the chosen numerical tools to achieve this assessment. Our observation was that in most cases, modeling work is generally limited to a simple description of one or a few aspects of the considered process. Moreover, available numerical analyses are often limited to the process main component: either PEM stack for electrolysis or catalytic reactor for methanation. A lack of more detailed systemic analysis taking into account the general behavior of the whole process was observed.

In the second part of this dissertation, steady state modeling of the EMO unit was carried out in order to set optimal operating conditions. Thus, the first process of PEM electrolysis was assessed. It was divided to 20 electrolysis modules of 10 MW_t each, operating with an overall efficiency of 69.3% to produce more than 56,000 Nm³.h⁻¹ of hydrogen at 99.5% purity. Then, the second step of carbon dioxide methanation was evaluated. The process is used four adiabatic fixed bed reactors together with an optimized heat exchanger network to achieve an overall efficiency of 82.2%. This process generates 155 MW_t of SNG containing more than 95% of methane. Lastly, the oxy-combustion cycle was modeled. This cycle is the EMO unit's electricity recovery process. It produces more than 480 MW_e of net electric power and operates with an overall efficiency of 51.8%. Alongside electric power, the cycle also provides carbon dioxide needed to supply methanation reactors. In addition to the conceptual study of these processes, this part also performs a parametric study specific to each model to measure the impact of several factors on respective energy performance.

In the third part, an experimental study focusing on PEM electrolysis technology was carried out. Firstly, a detailed description of the used test rig was provided. The 70 kW_e machine was able to produce up to 12 Nm³.h⁻¹ of hydrogen at 99.9994% purity level. Then, the followed experimental protocol during measurement campaign was presented. The aim was to find and describe empirical relationships between system variables and responses. These relationships

were used to improve numerical model accuracy. In particular, Design of Experiments methodology was introduced and applied to electrolysis system assessment. Afterwards, conclusions were drawn with regards to strengths and weaknesses of this methodology when used to describe electrolysis system behavior.

In the last part, dynamic modeling of Power-to-Gas work was presented. The created model was developed with Aspen Plus Dynamics™ tool. Required control strategies and additional BOP components were implemented to investigate Power-to-Gas transient behavior. Firstly, the developed model for PEM electrolysis went through a validation phase to highlight its performance regarding its ability to accurately describe the different phenomena observed in the real system. Then, the created model was scaled up to meet EMO unit requirements. Given its ability to represent the entire system, its operation and its different dynamics, the developed model lends itself to different types of applications. In particular, a case study of coupling with wind farm entirely dedicated to SNG production was analyzed. The results of this integration has shown the ability of the developed concept to absorb electrical source intermittency. Furthermore, observed limitations of this kind of application were underlined. Especially in the case of periods of low electricity production where a solution of buffer storage of excess hydrogen should be considered.

In addition, the results of this work open up some perspectives regarding both modeling approach and experimental analysis. First, from a modeling point of view, it would be interesting to explore other options suggested by the used modeling tool. The modeling approach assumed for Aspen Plus Dynamics™ follows a so-called "Flow Driven" approach which is based on input conditions of each specific block to find respective output material and energy flows. Thus numerical resolution usually follows flow direction within the system. However, there is a second approach referred to as "Pressure Driven" approach which takes into account the effect of downstream pressures on flow rates at the inputs of each block. In the specific case of PEM electrolysis systems, using the second approach would help examine fluidic behavior in water recirculation loops and separator tanks and perhaps more accurately detect phenomena linked to system pressure drop. However, in the latter approach increased calculation time and tougher numerical convergence should be considered.

In addition, the developed stack OD model can be further improved by increasing the dimension of modeling. However, this would require additional parameters (geometric, fluidic and thermal) which will have to be considered during numerical modeling step to describe the electrochemical, thermal and fluidic behaviors of the stack. Additionally, experimental analysis plays an important role in achieving the semi-empirical approach chosen in this study. The Design of Experiments methodology was applied on a limited number of PEM electrolysis responses and could be expended to examine other phenomena of interest. The results were encouraging and confirm the utility of this kind of experimental procedure. Although this approach prevents a precise designation of specific contributions of each physical phenomenon because of its abstract mathematical formulation, it could serve as a quick and easy diagnostic tool to implement either while monitoring the system evolution after several hundreds of operational hours or simply to reduce the number of fitting parameters and complexity of governing equations usually used in literature work.

Lastly, modeling work regarding carbon dioxide methanation can also be improved by reconsidering some assumptions. First, it is necessary to point out the importance of kinetic laws in modeling of such industrial processes. In this work, the chosen kinetic law only considers methanation reaction of carbon dioxide and neglects other species formation.

Additionally, this law was based on measurements done at a maximum temperature of 450°C, hence not exceeding temperature levels registered in some reactors in the designed process. Therefore, it is necessary in future modeling work to develop kinetic laws that are adapted to the ranges of variation of operating conditions. It would also be interesting to compare energy performance of the current design against other existing alternatives for fixed bed reactors technology. Substituting the adiabatic reactors with fixed or fluidized bed isothermal reactors could for instance impact achievable operating ranges of the methanation unit, allowing further production of synthetic methane.

Annexe A. Equations du modèle de stack électrolyseur PEM

Flux de matière dans un stack PEM

La loi de Faraday permet de déterminer les débits molaires consommés et produits par le stack électrolyseur. On peut écrire que :

$$\dot{N}_{H_2O,cons} = \frac{I}{2F}$$

$$\dot{N}_{H_2,prod} = \frac{I}{2F}$$

$$\dot{N}_{O_2,prod} = \frac{I}{4F}$$

Pour les piles à combustibles, les formules utilisées pour exprimer les flux d'eau liquide traversant la membrane sont les suivantes (Marangio, Santarelli and Calì, 2009):

Le flux de rétrodiffusion, dû au gradient de concentration à travers la membrane :

$$\dot{N}_{H_2O,dd} = \frac{AD_w}{\delta_m} (C_{H_2O,me,ca} - C_{H_2O,me,an})$$

Les concentrations de l'eau à l'interface membrane-cathode $C_{H_2O,me,ca}$ et membrane-anode $C_{H_2O,me,an}$ sont déterminées à travers plusieurs paramètres faisant intervenir les coefficients effectifs de diffusion binaires des différentes espèces chimiques (Marangio et al., 2009).

Le flux de l'électro-osmose, dû à l'entraînement des molécules d'eau par les protons H^+ est exprimé par la relation suivante, où n_d est le coefficient d'électro-osmose représentant le nombre de mole d'eau traversant la membrane acide par mole de proton mol_{H_2O}/mol_{H^+} :

$$\dot{N}_{H_2O,eo} = n_d \frac{I}{F}$$

Le flux de gradient de pression, évalué grâce à la loi de Darcy :

$$\dot{N}_{H_2O,pe} = K_{Darcy} \frac{A\rho_{H_2O}}{18\mu_{H_2O}}$$

Ainsi, le flux d'eau net à travers la membrane est défini par la somme algébrique des trois flux:

$$\dot{N}_{H_2O,m} = \dot{N}_{H_2O,dd} + \dot{N}_{H_2O,eo} - \dot{N}_{H_2O,pe}$$

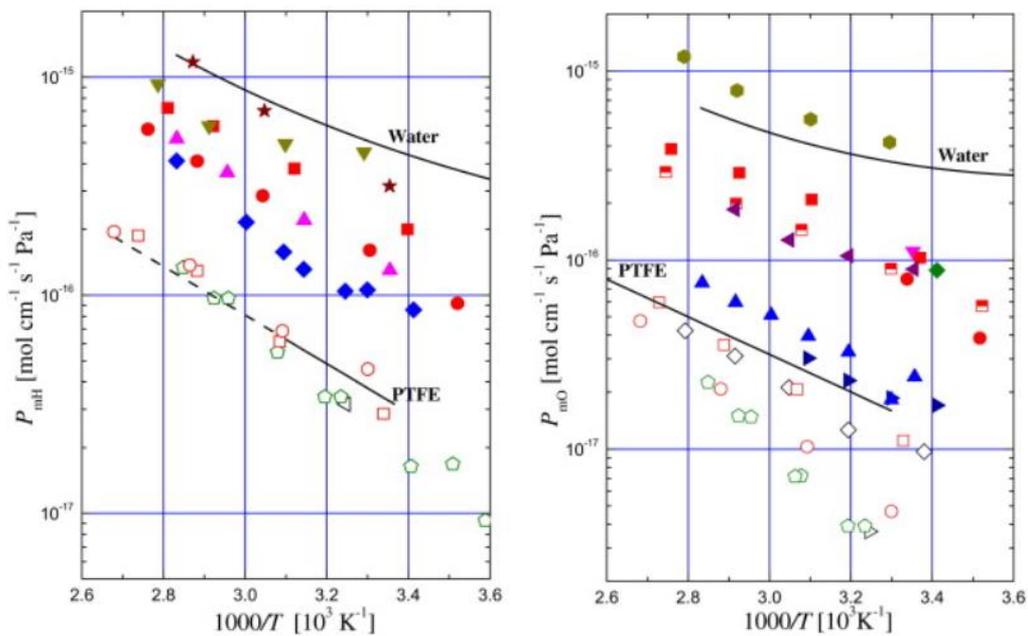
En pratique, le flux électroosmotique domine les deux autres phénomènes en ce qui concerne les électrolyseurs PEM. De ce fait, dans les travaux de modélisation, seul ce phénomène est pris en considération.

Les débits de gaz générés par le passage de l'hydrogène et de l'oxygène à travers la membrane sont exprimés par les deux relations suivantes (Vilekar et al., 2010):

$$\dot{N}_{H_2,m} = \frac{Ak_{H_2}}{\delta_m} (p_{H_2}^{ca} - p_{H_2}^{an})$$

$$\dot{N}_{O_2,m} = \frac{Ak_{O_2}}{\delta_m} (p_{O_2}^{an} - p_{O_2}^{ca})$$

Où p_{H_2} et p_{O_2} sont les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène dans la phase gazeuse de l'électrode respective, δ_m et A l'épaisseur et la surface active de la membrane, k_{H_2} et k_{O_2} sont les perméabilités de la membrane à l'hydrogène et à l'oxygène respectivement. Dans cette étude, nous utilisons les valeurs de perméabilité présentées dans l'étude bibliographique des auteurs (Ito et al., 2011).



Annexe B. Modèle de régression de la courbe de polarisation

Surtensions dans une cellule du stack PEM :

$$U_{cell} = U_{Nernst} + \eta_{act} + \eta_{ohm}$$

La tension de Nernst et les surtensions de la cellule sont exprimées par les lois suivantes :

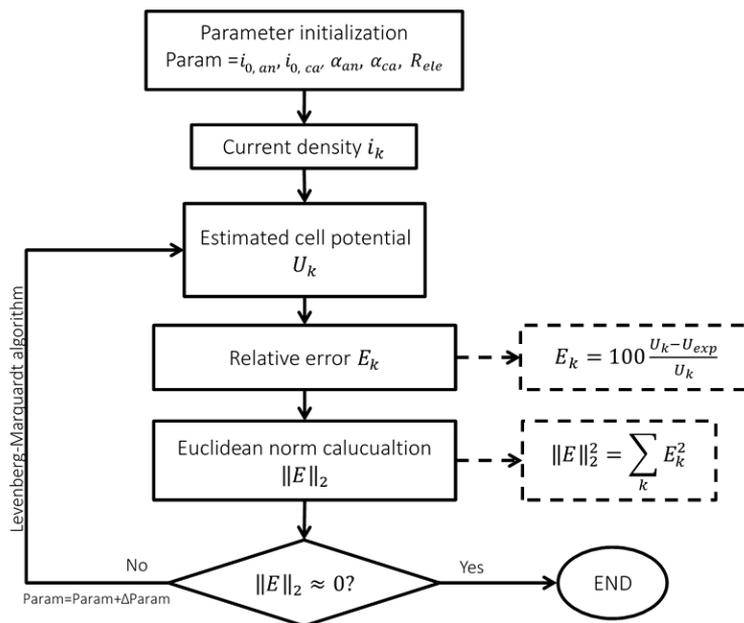
$$U_{Nernst} = 1,229 - 8,46 \times 10^{-4}(T_{cell} - 298) + \frac{RT_{cell}}{2F} \ln(p_{H_2} p_{O_2}^{0,5})$$

$$\eta_{act} = \frac{RT_{an}}{\alpha_{an} F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,an}}\right) + \frac{RT_{ca}}{\alpha_{ca} F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,ca}}\right)$$

$$\eta_{ohm} = (R_{ohm} + R_{ele})i = \left(\frac{\delta_m}{\sigma_m} + R_{ele}\right) i$$

$$\sigma_m = (0,00514 \cdot \lambda - 0,00326) \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{cell}}\right)\right]$$

Avec δ_m l'épaisseur de la membrane et λ est le degré d'humidification de la membrane estimé, dans le cas d'un stack PEM électrolyseur, à $21 \text{ mol}_{H_2O}/\text{mol}_{SO_3^-}$.



Les paramètres R_{ele} , $i_{0,an}$, $i_{0,ca}$, α_{an} et α_{ca} respectivement, la résistance électrique de la cellule, les densités de courant d'échange et les coefficients de transfert de charge sont déterminés par le modèle de régression numérique (schéma ci-dessous) qui est appliqué pour chaque point de la courbe de polarisation à une température donnée. Les valeurs obtenues pour ces paramètres à différentes températures opératoires sont ensuite regroupées dans des corrélations pour faciliter leur implantation dans le modèle du stack PEM.

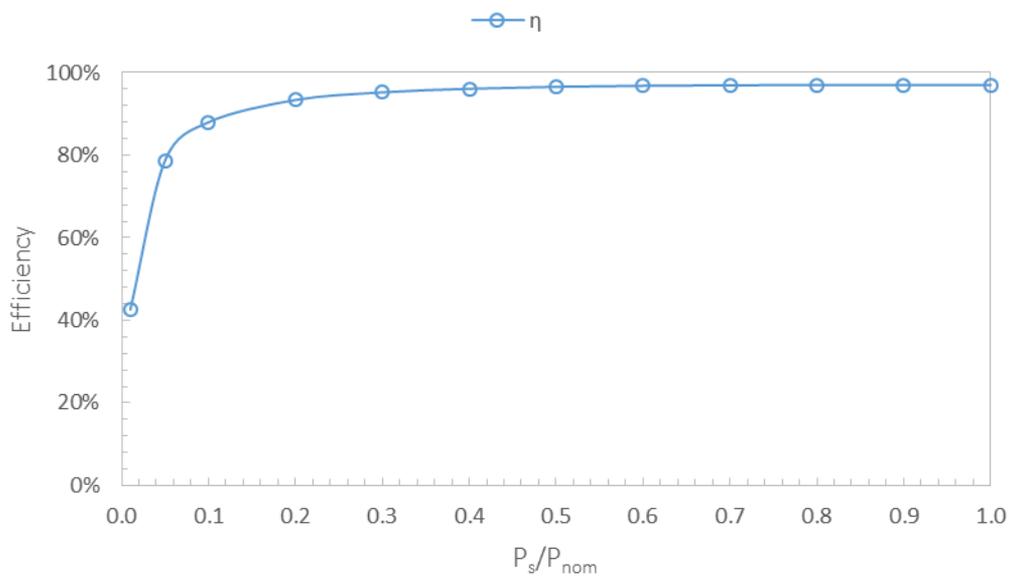
Annexe C. Rendement du redresseur AC/DC

Macagnan et al., proposent des corrélations pour déterminer l'influence d'un changement de la puissance d'entrée sur le rendement du redresseur (Macagnan and Lorenzo, 1992). Ses corrélations font intervenir le rapport entre la puissance de sortie P_s et la puissance nominale P_{nom} du redresseur AC/DC ainsi que les rendements en régime nominal η_{100} et à 10% du régime de fonctionnement η_{10} .

$$\eta_{AC/DC} = \frac{P_s/P_{nom}}{P_s/P_{nom} + P_0 + m \left(P_s/P_{nom} \right)^2}$$

$$P_0 = \frac{1}{99} \left(\frac{10}{\eta_{10}} - \frac{1}{\eta_{100}} - 9 \right)$$

$$m = \frac{1}{\eta_{100}} - P_0 - 1$$



Annexe D. Plan d'expériences appliqué au système électrolyseur étudié

Test number	Current density A/cm ²	Pressure barg	Temperature °C	Cell potential V	H ₂ O %
1	0.200	5	45	1.631	0.39
2	0.500	5	45	1.702	0.33
3	0.906	5	45	1.783	0.33
4	0.200	10	45	1.635	0.43
5	0.500	10	45	1.704	0.42
6	0.906	10	45	1.790	0.4
7	0.200	15	45	1.640	0.53
8	0.500	15	45	1.710	0.49
9	0.906	15	45	1.799	0.46
10	0.200	5	55	1.610	0.37
11	0.500	5	55	1.668	0.25
12	0.906	5	55	1.746	0.24
13	0.200	10	55	1.614	0.41
14	0.500	10	55	1.673	0.41
15	0.906	10	55	1.728	0.34
16	0.200	15	55	1.612	0.51
17	0.500	15	55	1.679	0.46
18	0.906	15	55	1.746	0.47
19	0.200	5	65	1.586	0.33
20	0.500	5	65	1.648	0.22
21	0.906	5	65	1.717	0.22
22	0.200	10	65	1.589	0.42
23	0.500	10	65	1.649	0.4
24	0.906	10	65	1.722	0.33
25	0.200	15	65	1.595	0.47
26	0.500	15	65	1.660	0.43
27	0.906	15	65	1.716	0.36

Annexe E. Calcul du coefficient d'échange thermique global des réacteurs

Le calcul du coefficient d'échange thermique global des réacteurs à lit fixe se fait suivant la corrélation proposé par (Dixon, 1988) :

$$U_c = \left(\frac{1}{a_w} + \frac{Re}{3\lambda_{er}} \frac{Bi + 3}{Bi + 4} \right)^{-1}$$

Où a_w le coefficient de transfert de chaleur de la paroi, λ_{er} la conductivité thermique effective (des deux phases solide et gaz), Re le nombre de Reynolds du tube et Bi est le nombre de Biot.

L'ensemble des corrélations permettant de définir chaque paramètre de cette équation peuvent être retrouvées dans les travaux de (Pantoleonos et al., 2012). Nous récapitulons les valeurs de ces paramètres dans le cas du procédé étudié dans le tableau suivant :

Param	Description	Unit	R1	R2	R3	R4
μ_{mix}	Dynamic viscosity	Pa.s	2.8E-05	2.38E-05	2.12E-05	2.07E-05
ρ_{mix}	Mixture density	kg/m ³	4.94	6.10	6.98	6.20
Volume flow	Inlet volume flow	m ³ /h	26506	5367	4691	2059
λ_g	Mixture thermal conductivity	W/m.K	0.109	0.085	0.071	0.086
C_p	Mixture heat capacity	J/kg.K	2893.3	2679.7	2550.0	3157.8
ρ	Catalyst surface emissivity	–	0.40	0.40	0.40	0.40
λ_s	Catalyst thermal conductivity	kJ/m.h.K	1.256	1.256	1.256	1.256
T_{out}	Reaction temperature	K	844	710	625	631
V	Superficial velocity	m/s	1.00	0.72	0.55	0.44
Re	Reynolds number at catalyst particle	–	2841	2962	2883	2130
Pr	Prandlt number	–	0.74	0.75	0.76	0.76
a_w	Wall thermal transfer coefficient	W/m ² .K	627.3	503.9	415.5	420.9
a_{ru}	Heat transfer coefficient of thermal radiation from void to void	kJ/m ² .h.K	328.06	195.00	133.12	137.16
a_{rs}	Heat transfer coefficient of thermal radiation from solid surface to solid surface	kJ/m ² .h.K	123.02	73.13	49.92	51.44

$\lambda_{0,er}$	Static contribution of effective conductivity (i.e. in the absence of fluid flow)	kJ/m.h.K	2.717	1.839	1.413	1.479
λ_{er}	Effective radial thermal conductivity	kJ/m.h.K	67.839	55.052	44.812	40.314
Bi	Biot number		2.13	2.11	2.14	2.41
U_c	Overall heat coefficient	kJ/m ² .h.K	1416.5	1142.4	937.2	903.8
		W/m ² .K	393.5	317.3	260.3	251.1

Liste des figures

Figure 1.1 – Evolution du parc des installations de production d’électricité en France entre l’année 2012 à gauche et 2017 à droite (à partir des bilans électriques de RTE).....	15
Figure 1.2 – Capacités et durées de stockage de l’électricité par différents moyens (ADEME, 2014)	16
Figure 1.3 – Illustration de la stratégie de stockage court et long terme pour établir l’équilibre entre la production et la demande d’électricité (HC, 2017).....	17
Figure 1.4 – Concept du Power-to-Gas imaginé par (Hashimoto et al., 1999)	18
Figure 1.5 – Schéma fonctionnel du pilote Energiepark Mainz (Kopp <i>et al.</i> , 2017).....	20
Figure 1.6 – Exemple de planification des périodes de fonctionnement de l’installation, A : prévisions de la production du parc éolien, B : planification du profil de charge (Kopp <i>et al.</i> , 2017)	21
Figure 1.7 – Unité Power-to-Gas de 250kW conçue par Etogas et ZSW, efficacité exprimée par rapport au PCI du gaz produit (Zuberbühler <i>et al.</i> , 2015)	23
Figure 1.8 – Exemple de la réponse temporelle du démonstrateur Audi en régime transitoire	24
Figure 1.9 – Distribution des champs de pression dans la plaque bipolaire de l’électrolyseur PEM (Tijani et al., 2015)	25
Figure 1.10 – Modèle Matlab/Simulink® d’un système de production d’hydrogène (Busquet, 2005)	26
Figure 1.11 – Réseau de neurone à 6 couches et deux entrées (Becker and Karri, 2010)	26
Figure 1.12 – Représentations du circuit électrique équivalent d’un stack électrolyseur PEM (Lopes and Watanabe, 2009)	27
Figure 1.13 – Modèle Bond Graph d’une pile à combustible réversible PEM (Rabih, 2008).....	27
Figure 1.14 – Recensement des outils de modélisation des électrolyseurs PEM présents dans la littérature. ACM : Aspen Custom Modeler, AP: Aspen Plus, BG: Bond Graph.....	28
Figure 1.15 – Modèle ProSimPlus™ de l’installation Power-to-Gas développé dans l’étude de (De Saint Jean et al., 2014)	29
Figure 1.16 – Unité de méthanation intégrée à une usine de gazéification dans l’étude de (Blumberg et al., 2015)	30
Figure 1.17 – Unité de méthanation couplée à l’électrolyse haute température dans le projet HELMETH (Giglio <i>et al.</i> , 2015).....	31
Figure 1.18 – Modèle numérique de l’unité d’oxy-combustion de méthane dans l’étude de (Martinez-Frias <i>et al.</i> , 2004)	32
Figure 1.19 – Modèle numérique de l’unité d’oxy-combustion de 600 MWe dans l’étude de (Jin et al., 2014)	33
Figure 2.1 – Schéma fonctionnel de l’unité EMO.....	43
Figure 2.2 – Courbe de polarisation et les types de surtensions et zones de fonctionnement	46
Figure 2.3 – Schéma de principe d’une cellule d’électrolyse de l’eau	47
Figure 2.4 – Configuration générale du système électrolyseur PEM de référence	48
Figure 2.5 – Flux entrants, sortants et traversant la membrane du stack PEM.....	50
Figure 2.6 – Courbe de polarisation réelle (Ucell) et numérique (Unum) du stack étudié à différentes températures opératoires	51
Figure 2.7 – Modèle statique de référence d’un électrolyseur PEM	52
Figure 2.8 – Répartition de la consommation énergétique au sein des sous-systèmes de l’électrolyseur 70 kW	53
Figure 2.9 – Compositions volumiques des gaz produits (a) Hydrogène (b) Oxygène	53
Figure 2.10 – Concepts du système électrolyseur multi-mégawatt proposés par AREVA H2Gen, Siemens et ITM Power	54

Figure 2.11 – Courbe de polarisation à haute densité de courant (Bessarabov <i>et al.</i> , 2016)....	55
Figure 2.12 – Analyse de sensibilité autour du point de fonctionnement du stack PEM	55
Figure 2.13 – Modèle statique d'un îlot électrolyseur PEM de 10 MW	56
Figure 2.14 – Courbes de polarisation utilisées pour l'îlot électrolyseur	57
Figure 2.15 – Température et quantité de chaleur dégagée par le stack électrolyseur en fonction de la densité de courant (température d'entrée fixée à 75°C).....	58
Figure 2.16 – Diagramme de Sankey d'un îlot électrolyseur PEM de 10 MW _t	59
Figure 2.17 – Courbes de performance de l'îlot électrolyseur en fonction de la densité de courant appliquée.....	59
Figure 2.18 – Effet de la pression et de la température sur la méthanation du CO ₂ : (a) taux de conversion, (b) sélectivité en CH ₄ , (c) rendement en CH ₄	61
Figure 2.19 – Taux de conversion du CO ₂ donnés par les lois en puissance (PL) et les lois de LHHW comparés aux données expérimentales (Koschany <i>et al.</i> , 2016)	63
Figure 2.20 – Quantité de carbone formé en fonction de la température pour différentes pressions selon l'étude de (Jürgensen <i>et al.</i> , 2015).....	64
Figure 2.21 – Configuration générale du procédé de méthanation étagée.....	65
Figure 2.22 – Modèle statique de la méthanation étagée	66
Figure 2.23 – Courbe d'équilibre des réacteurs adiabatiques de méthanation, (température en fonction de la fraction molaire du méthane sur gaz sec. En bleu, les isobares à l'équilibre thermodynamique).....	67
Figure 2.24 – Composition volumique du gaz de synthèse produit et autres caractéristiques. 67	
Figure 2.25 – Influence des paramètres du modèle sur la performance du procédé de méthanation.....	68
Figure 2.26 – Grande courbe composite (en bleu), système d'utilités produites (en rouge)...	70
Figure 2.27 – Scénarios étudiés pour déterminer le réseau d'échange optimal (point 6 en bleu) sous critères technico-économiques	70
Figure 2.28 – Réseau optimal d'échangeur de chaleur pour le procédé de méthanation. Les flux froids en bleu et les flux chauds en rouge.	71
Figure 2.29 – Modèle statique du procédé de méthanation avec cogénération. Q : quantité de chaleur en MW _t et W : Puissance électrique en MW _e	72
Figure 2.30 – Diagramme de Sankey du procédé de méthanation avec cogénération	72
Figure 2.31 – Configuration générale du procédé d'oxy-combustion.....	73
Figure 2.32 – Modèle statique du procédé d'oxy-combustion.....	74
Figure 2.33 – Diagramme de Sankey du procédé d'oxy-combustion.....	75
Figure 2.34 – Influence du taux de recyclage de la vapeur d'eau.....	76
Figure 2.35 – Influence des paramètres du modèle sur la performance du procédé d'oxy-combustion.....	76
Figure 2.36 – Résultats clés du dimensionnement de l'unité EMO	77
Figure 3.1 – Aperçu du banc d'essai électrolyseur E12	99
Figure 3.2 – Sous-systèmes du banc d'essai électrolyseur E12	100
Figure 3.3 – Points de mesure des données électriques (I, U), thermiques (T), de pression (P), de niveau (LO ₂ , LH ₂) et de pureté des gaz (OIH, HIO).....	102
Figure 3.4 – Résultats des deux plans d'expériences de Medina et Santarelli décrivant l'influence de la température, la pression et le débit de circulation GH ₂ O sur la tension de la cellule (Santarelli <i>et al.</i> , 2009) et puis l'influence de la densité de courant, la température et la pression sur l'eau traversant la membrane n _g (Medina and Santarelli, 2010)	103
Figure 3.5 – Représentation des niveaux considérées pour les facteurs d'influence : la température du stack [°C], la pression côté cathode [bar] et la densité de courant [A/cm ²]	104
Figure 3.6 – Coefficients du plan d'expériences de la tension de cellule	105

Figure 3.7 – Qualité de prédiction du plan d’expériences de la tension de la cellule (haut à gauche) et les surfaces de réponse au centre du domaine.....	106
Figure 3.8 – Coefficients du plan d’expériences de la fraction HIO	107
Figure 3.9 – Perméation de l’hydrogène en fonction de la densité de courant pour différentes pressions (Grigoriev <i>et al.</i> , 2009)	108
Figure 3.10 – Qualité de prédiction du plan d’expériences de la fraction d’hydrogène dans l’oxygène (haut à gauche) et les surfaces de réponse au centre du domaine	109
Figure 3.11 – Courbes expérimentales de chauffage et de refroidissement du stack	111
Figure 3.12 – Capacité thermique du stack en fonction de la température.....	111
Figure 3.13 – Profil de charge nominal choisi pour la validation du modèle numérique.....	112
Figure 3.14 – Profil de température du côté anodique.....	113
Figure 3.15 – Influence de la température sur la tension du stack.....	113
Figure 3.16 – Résultats de la régression numérique à paramètres constants de la courbe de polarisation expérimentale à une seule température (à droite, échelle logarithmique).....	114
Figure 3.17 – Comparaison entre la régression numérique et la méthodologie d’expériences	114
Figure 4.1 – Modèle Bond Graph d’un système électrolyseur complet (Olivier <i>et al.</i> , 2017)..	124
Figure 4.2 – Résultats dynamiques du modèle de (Bader <i>et al.</i> , 2011) du procédé TREMP™	125
Figure 4.3 – Modèle dynamique de (Li <i>et al.</i> , 2013) sous Aspen Dynamics™ pour un réacteur isotherme avec recyclage.....	126
Figure 4.4 – Modèle dynamique de l’électrolyseur PEM de référence sur Aspen Dynamics™ (boucle H ₂ en bleu et boucle O ₂ en rouge).....	128
Figure 4.5 – Profils numérique et expérimental de la température du stack côté anodique..	130
Figure 4.6 – Profils numérique et expérimental des niveaux des réservoirs séparateurs.....	130
Figure 4.7 – Profils numérique et expérimental des pressions anodique et cathodique.....	131
Figure 4.8 – Profils numérique et expérimental de la production en hydrogène.....	131
Figure 4.9 – Profils numérique et expérimental des équipements régulés (rouge : la pompe de relevage, bleu : la pompe du circuit de la régulation thermique, vert : la vanne d’équilibrage)	132
Figure 4.10 – Valeurs moyennes des grandeurs comparées en régime nominal	133
Figure 4.11 – Modèle dynamique de l’îlot électrolyseur PEM de l’unité EMO (lignes de contrôle en pointillé)	134
Figure 4.12 – Evolution des températures entrée/sortie du stack et de la température de l’hydrogène durant la phase de démarrage	135
Figure 4.13 – Evolution de la pression dans les réservoirs séparateurs durant la phase de démarrage	136
Figure 4.14 – Evolution du niveau des réservoirs durant la phase de démarrage.....	136
Figure 4.15 – Evolution de la production, la consommation et l’efficacité du système durant la phase de démarrage	137
Figure 4.16 – Evolution des surtensions de la cellule pendant la phase de démarrage	137
Figure 4.17 – Evolution de la température et des pressions de l’îlot durant la phase de stand-by	138
Figure 4.18 – Comparaison du taux de conversion du CO ₂ obtenue par l’expérience de (Koschany <i>et al.</i> , 2016) et le modèle développé dans cette étude.....	140
Figure 4.19 – Comparaison du taux de conversion du CO ₂ obtenue par (Ducamp, 2015) et le modèle développé dans cette étude (température variée entre 280 et 400°C).....	141
Figure 4.20 – Schéma d’un réacteur échangeur à tubes (Perry and Green, 2008).....	143
Figure 4.21 – Courbes de performance des équipements du cycle de vapeur	145
Figure 4.22 – Modèle dynamique du procédé de la méthanation du CO ₂	146

Figure 4.23 – Etude numérique de (Rönsch <i>et al.</i> , 2014) sur l’influence du débit de recyclage sur la température du réacteur (a) augmentation du débit des réactifs sans changement du débit de recyclage (b) adaptation du débit de recyclage à la variation de charge	148
Figure 4.24 – Etude expérimentale de (Matthischke <i>et al.</i> , 2016) sur l’influence du débit de recyclage sur la température du réacteur (à gauche), la conversion du CO ₂ et la production du CH ₄ (à droite): Essai#1 avec une diminution du taux de recyclage et essai#2 avec une augmentation de ce dernier, la phase de variation du débit d’alimentation correspond à la surface hachurée	148
Figure 4.25 – Températures entrée/sortie des 4 réacteurs de méthanation lors d’une réduction progressive de 25%, à gauche sans changement de taux de recyclage et à droite avec variation du taux de recyclage	149
Figure 4.26 – Profil de charge imposé au procédé pour l’étude en régime transitoire	150
Figure 4.27 – Profil des températures entrée/sortie des réacteurs lors de la variation en échelon des débits d’alimentation	151
Figure 4.28 – Evolution spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 1 ^{er} réacteur pendant les phases de variation de charge croissante (à gauche) et décroissante (à droite)	152
Figure 4.29 – Variation spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 2 ^{ème} réacteur pendant les phases de changement de charge croissant (à gauche) et décroissant (à droite)	153
Figure 4.30 – Variation spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 3 ^{ème} réacteur pendant les phases de changement de charge croissant (à gauche) et décroissant (à droite)	153
Figure 4.31 – Variation spatiotemporelle de la température du lit catalytique du 4 ^{ème} réacteur pendant les phases de changement de charge croissant (à gauche) et décroissant (à droite)	154
Figure 4.32 – Evolution temporelle de la fraction de méthane dans le gaz de synthèse à la sortie de chaque réacteur	155
Figure 4.33 – Evolution de la performance des turbines à vapeur, de la consommation des auxiliaires (BOP) et de l’efficacité du procédé de méthanation	155
Figure 4.34 – Courbe caractéristique de puissance de l’éolienne Vestas V90	156
Figure 4.35 – Production mensuelle de l’énergie électrique du parc éolien	157
Figure 4.36 – Profils de charge de la puissance électrique produite pour les mois d’Août et Février représentant l’intermittence de la source éolienne	158
Figure 4.37 – Stratégie de contrôle pour le pilotage du système électrolyseur en consigne de puissance. P _w : puissance éolienne, P _{el} : puissance consommée par l’électrolyseur, i : densité de courant (Olivier <i>et al.</i> , 2017)	159
Figure 4.38 – Simulation de la production de l’hydrogène et du méthane de synthèse à partir de l’électricité éolienne pour les mois d’Août et Février	160
Figure 4.39 – Accumulation des énergies produites et consommées pendant les deux périodes	161
Figure 4.40 – Distribution des puissances produites d’hydrogène et de méthane de synthèse	161
Figure 4.41 – Efficacité du procédé d’électrolyse PEM pendant les périodes de production estivale et hivernale	162
Figure 4.42 – Evolution temporelle des limites inférieures d’explosivité relatives (%LEL) pendant les deux périodes estivale et hivernale	163
Figure 4.43 – Efficacité du Power-to-Gas pendant les périodes de production estivale et hivernale.....	164

Figure 4.44 – Evolution temporelle des températures entrée/sortie des réacteurs de méthanation pendant la dernière phase d’opération de chacune des périodes estivale et hivernale.....	165
Figure 4.45 – Evolution temporelle de la fraction de méthane dans le gaz de synthèse pendant la dernière phase d’opération de chacune des périodes estivale et hivernale	166
Figure 4.46 – Diagrammes de Sankey du procédé Power-to-Gas pendant les périodes estivale et hivernale	167
Figure 4.47 – Prédiction de la production mensuelle d’hydrogène et de gaz de synthèse à partir de l’énergie éolienne.....	167

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Comparaison des caractéristiques des deux technologies d’électrolyse basse température	18
Tableau 1.2 – Pilotes de démonstration PtH ₂ , tableau adapté de (ADEME, 2014)	20
Tableau 1.3 – Pilotes de démonstration PtSNG, tableau adapté de (ADEME, 2014)	23
Tableau 1.4 – Revue de littérature des modèles du procédé de méthanation	29
Tableau 2.1 – Cas de référence pour l’électrolyseur 70 kW	52
Tableau 2.2 – Paramètres du cas de référence de l’ilot électrolyseur 10 MW	57
Tableau 2.3 – Dimensionnement thermique des échangeurs de chaleur.....	58
Tableau 2.4 – Cas de référence du procédé de méthanation	66
Tableau 2.5 – Cas de référence du procédé d’oxy-combustion.....	74
Tableau 2.6 – Conditions opératoires et consommation des compresseurs multi-étages	75
Tableau 3.1 – Spécifications techniques du banc d’essai électrolyseur E12	101
Tableau 4.1 – Paramètres du modèle dynamique du système électrolyseur de référence	128
Tableau 4.2 – Grandeurs régulées et équipements contrôlés de l’électrolyse PEM	129
Tableau 4.3 – Paramètres des constantes d’adsorption à la température de référence de 282°C (Koschany et al., 2016)	139
Tableau 4.4 – Paramètres d’étude des lois cinétiques dans la littérature	140
Tableau 4.5 – Paramètres de dimensionnement des réacteurs de méthanation	144
Tableau 4.6 – Paramètres du dimensionnement du réseau d’échangeurs de chaleur.....	145
Tableau 4.7 – Résultat des périodes choisies pour le stockage de l’électricité éolienne	159

Références bibliographiques

Abdol Rahim, A. H., Tijani, A. S., Kamarudin, S. K. and Hanapi, S. (2016) 'An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport', *Journal of Power Sources*, pp. 56–65. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.012.

ADEME (2014) 'Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire'.

AGBLI, K. S. (2012) *Modélisation multiphysique des flux énergétiques d'un Couplage Photovoltaïque-Electrolyseur PEM – Pile à Combustible PEM en vue d'une application stationnaire*.

AREVA H2Gen (2017) 'AREVA H2Gen plans 60 MW electrolysis plant, wins ZBT order', *Fuel Cells Bulletin*, 1 May, p. 10. doi: 10.1016/S1464-2859(17)30192-X.

Association négaWatt (2013) *Scénario négaWatt 2011 Dossier de synthèse*.

Bader, A., Bauersfeld, S., Brunhuber, C., Pardemann, R. and Meyer, B. (2011) 'Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant', in *Proceedings 8th Modelica Conference*, pp. 572–578. doi: 10.3384/ecp11063572.

Balan, O. M., Buga, M. R. and Bildea, C. S. (2016) 'Conceptual Design, Performance and Economic Evaluation of Carbon Dioxide Methanation Plant', *REVISTA DE CHIMIE*, 67(11), pp. 2237–2242.

Available at:

<http://gateway.isiknowledge.com/gateway/Gateway.cgi?GWVersion=2&SrcAuth=AgeanSoftware&SrcApp=NoteExpress&DestLinkType=FullRecord&DestApp=WOS&KeyUT=000388361900023>.

Bartholomew, C. H. (2001) 'Mechanisms of catalyst deactivation', *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2), pp. 17–60. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

Becker, S. and Karri, V. (2010) 'Predictive models for PEM-electrolyzer performance using adaptive neuro-fuzzy inference systems', in *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9963–9972. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.060.

Bessarabov, D. G., Wang, H., Li, H. and Zhao, N. (2016) *Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*. Taylor & F. Available at: http://www.topsoe.com/sites/default/files/sunde_0.pdf.

Blumberg, T., Sorgenfrei, M. and Tsatsaronis, G. (2015) 'Modelling and evaluation of an IGCC concept with carbon capture for the co-production of SNG and electricity', *Sustainability Journal*, 7, pp. 16213–16225. doi: 10.3390/su71215811.

Bremer, J., Rätze, K. H. G. and Sundmacher, K. (2017) 'CO₂ methanation: Optimal start-up control of a fixed-bed reactor for power-to-gas applications', *AIChE Journal*, 63(1), pp. 23–31. doi: 10.1002/aic.15496.

Busquet, S. (2005) *Etude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : réalisation d'un banc d'essai et modélisation*. Ecole des Mines de Paris.

Carlson, E. C. (1996) 'Don't gamble with physical properties for simulations', *Chemical Engineering Progress*, 92(10), pp. 35–46.

Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. and Stolten, D. (2013) 'A comprehensive review on PEM water

- electrolysis', *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), pp. 4901–4934. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- Dixon, A. G. (1988) 'Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage', *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. doi: 10.1002/cjce.5450660501.
- Ducamp, J. (2015) *Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable*. Université de Strasbourg.
- Ducamp, J., Bengaouer, A. and Baurens, P. (2017) 'Modelling and experimental validation of a CO₂ methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger', *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. doi: 10.1002/cjce.22706.
- Er-rbib, H. and Bouallou, C. (2014) 'Modeling and simulation of CO methanation process for renewable electricity storage', *Energy*, 75, pp. 81–88. doi: 10.1016/j.energy.2014.05.115.
- Ferrari, N., Mancuso, L., Davison, J., Chiesa, P., Martelli, E. and Romano, M. C. (2017) 'Oxy-turbine for Power Plant with CO₂ Capture', *Energy Procedia*, 114(November 2016), pp. 471–480. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1189.
- Fung, S. C. and Querini, C. A. (1992) 'A highly sensitive detection method for temperature programmed oxidation of coke deposits: Methanation of CO₂ in the presence of O₂', *Journal of Catalysis*, 138(1), pp. 240–254. doi: 10.1016/0021-9517(92)90020-I.
- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F. and Su, F. (2012) 'A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas', *RSC Advances*, 2(6), p. 2358. doi: 10.1039/c2ra00632d.
- Giglio, E., Deorsola, F. A., Gruber, M., Harth, S. R., Morosanu, E. A., Trimis, D., Bensaid, S. and Pirone, R. (2018) 'Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(11), pp. 4007–4018. doi: 10.1021/acs.iecr.8b00477.
- Giglio, E., Lanzini, A., Santarelli, M. and Leone, P. (2015) 'Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance', *Journal of Energy Storage*. Elsevier, 1, pp. 22–37. doi: 10.1016/J.EST.2015.04.002.
- Glassman, I., Yetter, R. A. and Glumac, N. G. (2015) *Combustion, Combustion*. doi: 10.1016/B978-0-12-407913-7.00009-8.
- Görgün, H. (2006) 'Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer', *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(1), pp. 29–38. doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.001.
- Götz, M., Koch, A. M. and Graf, F. (2014) 'State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications', *International Gas Union Research Conference*.
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R. and Kolb, T. (2016) 'Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review', *Renewable Energy*, pp. 1371–1390. doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- Grigoriev, S. A., Kalinnikov, A. A., Millet, P., Porembsky, V. I. and Fateev, V. N. (2010) 'Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis', *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(5), pp. 921–932. doi: 10.1007/s10800-009-0031-z.

Grigoriev, S. A., Millet, P., Korobtsev, S. V., Porembskiy, V. I., Pepic, M., Etievant, C., Puyenchet, C. and Fateev, V. N. (2009) 'Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 34(14), pp. 5986–5991. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.047.

Hashimoto, K., Kumagai, N., Izumiya, K., Takano, H. and Kato, Z. (2014) 'The production of renewable energy in the form of methane using electrolytic hydrogen generation', *Energy, Sustainability and Society*, 4(1), p. 17. doi: 10.1186/s13705-014-0017-5.

Hashimoto, K., Yamasaki, M., Fujimura, K., Matsui, T., Izumiya, K., Komori, M., El-Moneim, a. ., Akiyama, E., Habazaki, H., Kumagai, N., Kawashima, a and Asami, K. (1999) 'Global CO₂ recycling—novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply', *Materials Science and Engineering: A*, 267(2), pp. 200–206. doi: 10.1016/S0921-5093(99)00092-1.

HC (2017) 'Hydrogen scaling up : A sustainable pathway for the global energy transition', *Hydrogen Council*, (November), p. 80. Available at: www.hydrogencouncil.com.

Heyne, S., Seemann, M. C. and Harvey, S. (2010) 'Integration study for alternative methanation technologies for the production of synthetic natural gas from gasified biomass', in *Chemical Engineering Transactions*, pp. 409–414. doi: 10.3303/CET1021069.

HFC_JU (2011) *Fuel Cell and Hydrogen Technologies in Europe; Financial and Technology Outlook on the European Sector Ambition 2014-2020, Technology Forecast*.

Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C. and Purcell, R. (2010) 'CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen', *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), pp. 44–50. doi: 10.1016/j.ijggc.2009.09.012.

Ito, H., Maeda, T., Nakano, A. and Takenaka, H. (2011) 'Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions', *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.

Jacques, G. (2000) 'Modélisation par les plans d'expériences', *Techniques de l'ingénieur Capteurs et méthodes de mesure*, base docum(ref. article : r275), p. 275. Available at: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/capteurs-et-methodes-de-mesure-42419210/modelisation-par-les-plans-d-experiences-r275/>.

Jensen, J. ., Poulsen, J. . and Andersen, N. . (2011) 'From Coal To Clean Energy', *Nitrogen+Syngas*, (April), pp. 1–5. Available at: http://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_from_coal_to_clean_energy_nitrogen_syngas_march_april_2011.pdf.

Jin, B., Zhao, H. and Zheng, C. (2014) 'Dynamic modeling and control for pulverized-coal-fired oxy-combustion boiler island', *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Elsevier Ltd, 30, pp. 97–117. doi: 10.1016/j.ijggc.2014.09.002.

Jürgensen, L., Ehimen, E. A., Born, J. and Holm-Nielsen, J. B. (2015) 'Dynamic biogas upgrading based on the Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation', *Bioresource Technology*, 178, pp. 323–329. doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.069.

Kopp, M., Coleman, D., Stiller, C., Scheffer, K., Aichinger, J. and Scheppat, B. (2017) 'Energiepark Mainz: Technical and economic analysis of the worldwide largest Power-to-Gas plant with PEM electrolysis', *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), pp. 13311–13320. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.145.

- Koschany, F., Schlereth, D. and Hinrichsen, O. (2016) 'On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 181, pp. 504–516. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.026.
- Kotowicz, J. and Job, M. (2013) 'Thermodynamic and economic analysis of a gas turbine combined cycle plant with oxy-combustion', *Archives of Thermodynamics*, 34(4), pp. 215–233. doi: 10.2478/aoter-2013-0039.
- Koytsoumpa, E. I., Atsonios, K., Panopoulos, K. D., Karellas, S., Kakaras, E. and Karl, J. (2015) 'Modelling and assessment of acid gas removal processes in coal-derived SNG production', *Applied Thermal Engineering*, 74, pp. 128–135. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.02.026.
- Lehr, M., Dachs, J., Egner, F., Bank, R., Stürmer, B., Frick, V. and Specht, M. (2015) 'SHELL-AND-TUBE REACTOR FOR CARRYING OUT CATALYTIC GAS PHASE REACTIONS'.
- Leonzio, G. (2017) 'Design and feasibility analysis of a Power-to-Gas plant in Germany', *Journal of Cleaner Production*, 162, pp. 609–623. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.168.
- Li, X., Yang, B. and Zhang, Y. (2013) 'Dynamics and control study on the low temperature methanation reactor with mass and heat recycle', *Journal of Process Control*. Elsevier, 23(10), pp. 1360–1370. doi: 10.1016/J.PROCONT.2013.09.003.
- Lopes, F. da C. and Watanabe, E. H. (2009) 'Experimental and theoretical development of a PEM electrolyzer model applied to energy storage systems', in *2009 Brazilian Power Electronics Conference*, pp. 775–782. doi: 10.1109/COBEP.2009.5347619.
- Macagnan, M. H. and Lorenzo, E. (1992) 'On the optimal size of inverters for grid connected PV systems', in *Proceedings of the 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp. 1167–1170.
- Marangio, F., Santarelli, M. and Cali, M. (2009) 'Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), pp. 1143–1158. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.083.
- Martinez-Frias, J., Aceves, S. M., Smith, J. R. and Brandt, H. (2004) 'Thermodynamic Analysis of Zero-Atmospheric Emissions Power Plant', *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 126(1), p. 2. doi: 10.1115/1.1635399.
- Matthischke, S., Krüger, R., Rönsch, S. and Güttel, R. (2016) 'Unsteady-state methanation of carbon dioxide in a fixed-bed recycle reactor — Experimental results for transient flow rate ramps', *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 153, pp. 87–93. doi: 10.1016/j.fuproc.2016.07.021.
- Medina, P. and Santarelli, M. (2010) 'Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 35(11), pp. 5173–5186. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.130.
- van der Meijden, C. M., Veringa, H. J. and Rabou, L. P. L. M. (2010) 'The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency', *Biomass and Bioenergy*, 34(3), pp. 302–311. doi: 10.1016/j.biombioe.2009.11.001.
- Millet, P. (2007) 'Électrolyseurs De L'Eau À Membrane Acide', *Techniques de l'ingénieur*, 33(0).
- Moulijn, J. A., Makkee, M. and Diepen, A. E. V. (2013) *Chemical Process Technology*. 2nd edn. Edited by John Wiley & Sons.

Nie, J., Chen, Y., Cohen, S., Carter, B. D. and Boehm, R. F. (2009) 'Numerical and experimental study of three-dimensional fluid flow in the bipolar plate of a PEM electrolysis cell', *International Journal of Thermal Sciences*, 48(10), pp. 1914–1922. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2009.02.017.

Oliveira, E. L. G., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E. (2011) 'Effect of catalyst activity in SMR-SERP for hydrogen production: Commercial vs. large-pore catalyst', *Chemical Engineering Science*, 66(3), pp. 342–354. doi: 10.1016/j.ces.2010.10.030.

Olivier, P., Bourasseau, C. and Bouamama, B. (2017) 'Dynamic and multiphysic PEM electrolysis system modelling: A bond graph approach', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 42(22), pp. 14872–14904. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.002.

Olivier, P., Bourasseau, C. and Bouamama, P. B. (2017) 'Low-temperature electrolysis system modelling: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78(May), pp. 280–300. doi: 10.1016/j.rser.2017.03.099.

Onda, K., Murakami, T., Hikosaka, T., Kobayashi, M., Notu, R. and Ito, K. (2002) 'Performance Analysis of Polymer-Electrolyte Water Electrolysis Cell at a Small-Unit Test Cell and Performance Prediction of Large Stacked Cell', *Journal of The Electrochemical Society*, 149(8), p. A1069. doi: 10.1149/1.1492287.

Pantoleonos, G., Kikkinides, E. S. and Georgiadis, M. C. (2012) 'A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimisation of the steam methane reforming reactor', in *International Journal of Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.125.

Perry, R. H. and Green, D. W. (2008) *Perry's Chemical Engineers' Handbook, The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Rabih, S. (2008) *Contribution à la modélisation de systèmes réversibles de types électrolyseur et pile à hydrogène en vue de leur couplage aux générateurs photovoltaïques*. Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie Toulouse.

Rase, H. F. (1977) 'Chemical reactor design', *Chemical reactor design for process plants*.

Riegel, S. and Weber, G. (1986) 'A dual-slope method for specific heat measurements', *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 19(10), pp. 790–791. doi: 10.1088/0022-3735/19/10/006.

Rönsch, S., Köchermann, J., Schneider, J. and Matthischke, S. (2016) 'Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling', *Chemical Engineering and Technology*, 39(2), pp. 208–218. doi: 10.1002/ceat.201500327.

Rönsch, S., Matthischke, S., Müller, M. and Eichler, P. (2014) 'Dynamische Simulation von Reaktoren zur Festbettmethanisierung', *Chemie-Ingenieur-Technik*. doi: 10.1002/cite.201300046.

De Saint Jean, M. (2014) *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*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

De Saint Jean, M., Baurens, P. and Bouallou, C. (2014) 'Parametric study of an efficient renewable power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis', *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, pp. 17024–17039. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.091>.

Santarelli, M., Medina, P. and Cali, M. (2009) 'Fitting regression model and experimental validation for a high-pressure PEM electrolyzer', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(6), pp. 2519–2530.

doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.036.

Schalenbach, M., Hoefner, T., Paciok, P., Carmo, M., Lueke, W. and Stolten, D. (2015) 'Gas Permeation through Nafion. Part 1: Measurements', *Journal of Physical Chemistry C*, 119(45), pp. 25145–25155. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04155.

Smolinka, T., Tabu, E. O. and Lickert, T. (2017) 'PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications', in: CRC Press, pp. 11–33.

Springer, T. E., Zawodzinski, T. a. and Gottesfeld, S. (1991) 'Polymer electrolyte fuel cell model', *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8), pp. 2334–2342. doi: 10.1149/1.2085971.

Swedish Gas Centre (SGC) (2008) *Substitute natural gas from biomass gasification*.

Tijani, A. S., Barr, D. and Rahim, A. H. A. (2015) *Computational Modelling of the Flow Field of An Electrolyzer System using CFD*, *Energy Procedia*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.462.

Tremel, A., Gaderer, M. and Spliethoff, H. (2013) 'Small-scale production of synthetic natural gas by allothermal biomass gasification', *International Journal of Energy Research*, 37(11), pp. 1318–1330. doi: 10.1002/er.2933.

Try, R., Bengaouer, A., Baurens, P. and Jallut, C. (2018) 'Dynamic modeling and simulations of the behavior of a fixed-bed reactor-exchanger used for CO₂ methanation', *AIChE Journal*, 64(2), pp. 468–480. doi: 10.1002/aic.15874.

Vilekar, S. A. and Datta, R. (2010) 'The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells', *Journal of Power Sources*, 195(8), pp. 2241–2247. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.023.

Xu, J. G. and Froment, G. F. (1989) 'Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift .1. Intrinsic Kinetics', *Aiche Journal*, 35(1), pp. 88–96. doi: 10.1002/aic.690350109.

Yigit, T. and Selamet, O. F. (2016) 'Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 41(32), pp. 13901–13914. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.022.

Zhang, J., Fatah, N., Capela, S., Kara, Y., Guerrini, O. and Khodakov, A. Y. (2013) 'Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas', *Fuel*, 111, pp. 845–854. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.057.

Zhou, T. and Francois, B. (2009) 'Modeling and control design of hydrogen production process for an active hydrogen/wind hybrid power system', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1), pp. 21–30. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.030.

Zuberbühler, U., Specht, M., Brinner, A., Baumgart, F., Stürmer, B. and Feigl, B. (2015) 'Power-to-Gas : Technical progress and perspectives', in *9th IRES Conference*. Düsseldorf.

Zwart, R. W. R. and Boerrigter, H. (2005) 'High efficiency co-production of synthetic natural gas (SNG) and Fischer-Tropsch (FT) transportation fuels from biomass', *Energy and Fuels*, 19(2), pp. 591–597. doi: 10.1021/ef049837w.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude d'un système de stockage et de restitution des surplus d'énergie électrique de sources renouvelables. L'objectif de l'étude est d'évaluer la capacité du concept à absorber l'intermittence de la production électrique à travers l'analyse de la flexibilité des procédés choisis. En phase de stockage, l'unité utilise un procédé d'électrolyse basse température à membrane échangeuse de proton (PEM) pour produire l'équivalent de 200 MW d'hydrogène. Ce gaz sera combiné au dioxyde de carbone dans une série de réacteurs de méthanation pour former l'équivalent de 155 MW de substitut de gaz naturel. La phase de déstockage est réalisée au sein d'un cycle d'oxy-combustion d'une puissance installée de 480 MW. Ce cycle permet de restituer l'énergie contenue dans les gaz stockés et de produire le CO₂ requis pour le procédé de méthanation. L'étude énergétique en régime stationnaire de cette installation montre que l'efficacité du procédé d'électrolyse atteint 69,3%, celle du procédé de méthanation 82,2% et celle du cycle d'oxy-combustion 51,8% sur PCS. L'analyse en régime transitoire de la phase Power-to-Gas permet d'identifier les stratégies de contrôle adaptées aux variations temporelles de conditions opératoires. Ces stratégies visent à permettre au système de couvrir des plages de fonctionnement plus larges et d'absorber plus de puissance électrique. Il s'est avéré que la production du méthane de synthèse peut s'étendre sur des plages de fonctionnement allant de 48% à 100% de la puissance nominale sans aucun apport énergétique extérieur. Le cas d'étude réalisé pour le couplage de l'unité avec un parc éolien de 300 MW permet d'évaluer les performances du Power-to-Gas en fonction de la variation de la source électrique.

Mots Clés

Power-to-Gas, stockage d'énergie renouvelable, électrolyse PEM, méthanation du CO₂, modélisation dynamique

Abstract

The present work deals with the conceptual study and process design of a storage and recovery unit for renewable energy. The suggested concept is able to absorb the intermittency of the electrical production as a result of the flexibility of the chosen processes. During the storage phase, the unit uses a Proton Exchange Membrane electrolysis system to produce 200 MW of hydrogen, which will then be combined to carbon dioxide in a series of methanation reactors to generate up to 155 MW of Substitute Natural Gas. The recovery phase is carried out in a 480 MW oxy-combustion cycle which is not only able to restore the electrical energy but also provides the required carbon dioxide for the methanation process. The conducted steady state evaluation as well as the sensitivity analysis for the studied plant showed that the overall efficiency on HHV basis can reach up to 69.3% for the electrolysis process, 82.2% for the methanation process and 51.8% for the oxy-combustion cycle. The follow-up unsteady state analysis of the Power-to-Gas process aimed to identify the necessary control strategies adapted to operating conditions variation over time. Such strategies should enable the system to cover a wider load range and subsequently absorb more electrical power. It was found that, by making the right adjustments, the production of synthetic methane can be fulfilled at ranges between 48% and 100% of the nominal power without any external energy requirement. A case study was carried out where the unit was coupled with a 300 MW wind to assess the performance of the Power-to-Gas process under fluctuating electrical source conditions.

Keywords

Power-to-Gas, renewable energy storage, PEM electrolysis, CO₂ methanation, dynamic model