

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

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

1. Introduction

Le but de ce chapitre est de développer des modèles prédictifs des réponses en régime stationnaire des grands composants des procédés Power To Gas et Gas To Power. La revue bibliographique des procédés Power To Gas, aujourd'hui en cours d'utilisation ou de développement, nous a permis d'identifier les unités élémentaires nécessaires qui sont : l'électrolyse de l'eau ou de la vapeur d'eau et la production du méthane par hydrogénation de CO₂ ou de CO. La technologie retenue dans notre étude est la co-électrolyse à haute température de la vapeur d'eau et du CO₂ en utilisant des cellules à oxydes solides pour produire le gaz de synthèse qui est un mélange de H₂ et CO. La méthanation sera réalisée en faisant réagir ce gaz de synthèse. Du fait des fortes spécifications sur la qualité du gaz à injecter dans le réseau du gaz naturel, le procédé PTG requiert des unités de purification à savoir le captage de CO₂ et le séchage du gaz produit. Compte tenu de la réversibilité du procédé PTG, le processus sera inversé en convertissant le méthane en gaz de synthèse qui alimentera la pile à combustible à haute température pour produire le CO₂ et la vapeur d'eau et éventuellement l'électricité. Pour ce faire, le Gas To Power fait appel à une unité de reformage du méthane. La technologie retenue est le tri-reformage qui est une combinaison entre le vaporeformage, le reformage à sec et l'oxydation du méthane. Cette opération a été choisie pour deux raisons. La première est la synergie des réactions exothermiques et endothermiques ce qui permet de compenser le besoin en chaleur des réactions de vaporeformage et de reformage à sec par l'exothermicité de la réaction de l'oxydation du méthane. La deuxième raison est la valorisation du CO₂ et de l'oxygène produit pendant le stockage de l'électricité.

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

Présentation du logiciel Aspen plus

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

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

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

2. Unité de co-électrolyse à haute température réversible

2.1.Principe de fonctionnement

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

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

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

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

2. Unité de co-électrolyse à haute température réversible

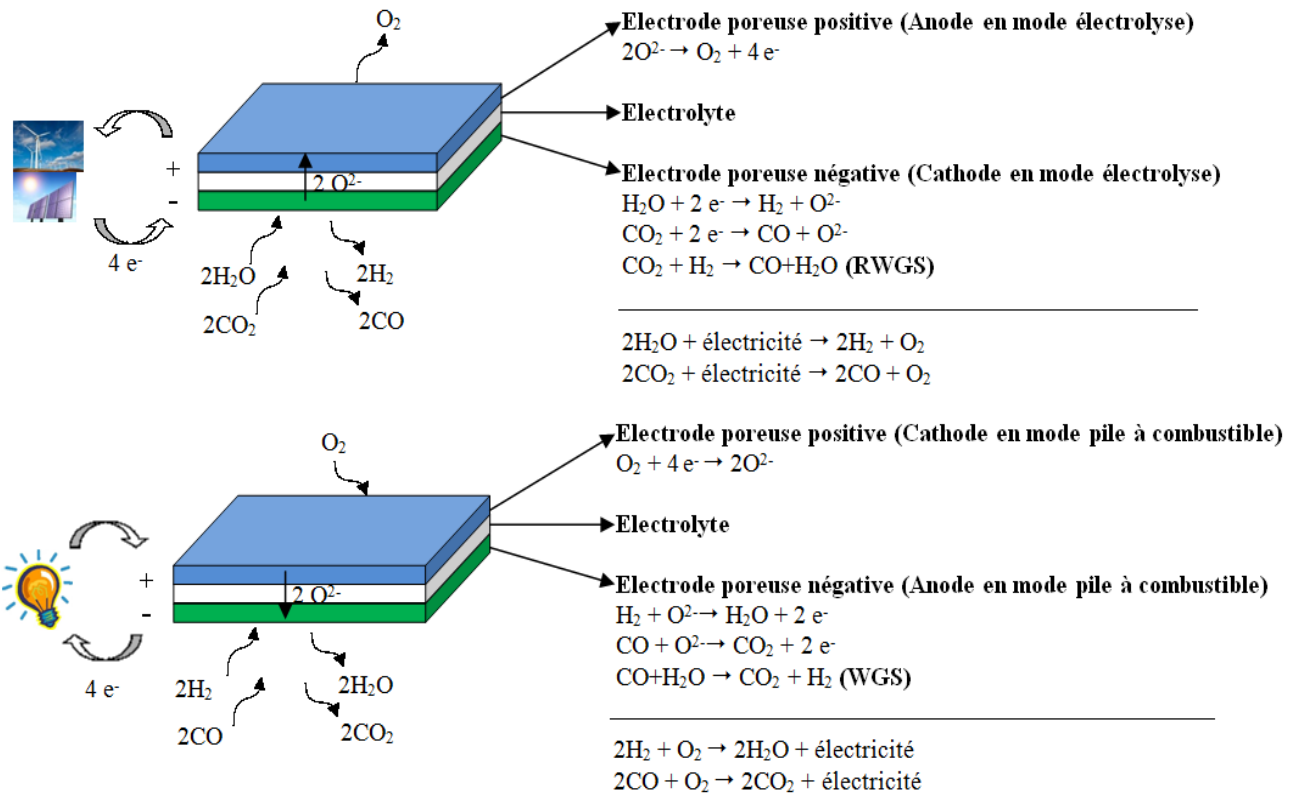


Figure 30: La cellule à électrolyte d'oxyde solide réversible (RSOC) opérant en mode co-électrolyse et pile à combustible (Graves, 2010)

2.2. Considérations thermodynamiques

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

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

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

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

A 25°C , $E^\circ = 1,23\text{ V}$ et à 850°C , $E^\circ = 0,96$. La Figure 31 présente l'évolution de l'enthalpie et de l'enthalpie libre des réactions de réduction de H_2O et de CO_2 en fonction de la température.

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

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

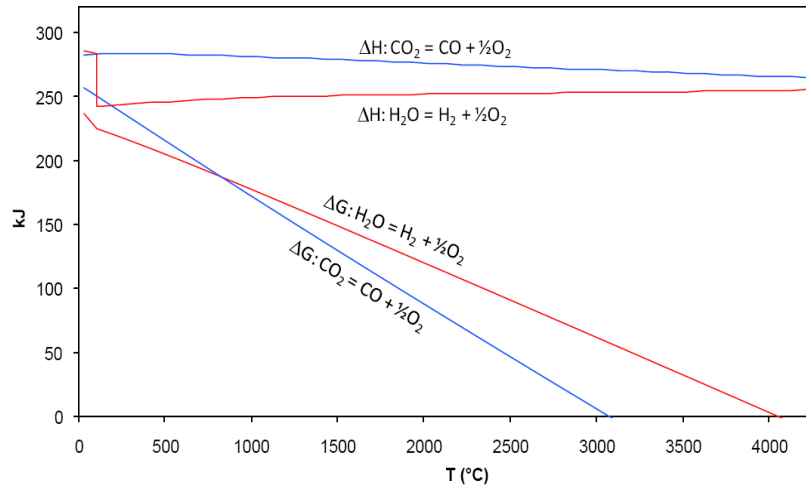


Figure 31: l'évolution de l'enthalpie et de l'enthalpie libre des réactions de réduction de H₂O et de CO₂ en fonction de la température (Graves, 2010)

A 800°C, pour l'électrolyse de CO₂, $E_{th} = 1,46$ V et pour la vapeur d'eau, $E_{th} = 1,29$ V. En général le potentiel thermoneutre de la réaction électrochimique globale est à un voltage proche de la moyenne pondérée des valeurs des thermoneutres des gaz purs. On a ainsi en première approximation (Eq. (28)).

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

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

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

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

2.3.1. Objectif et domaine d'utilisation du modèle

Le modèle du co-électrolyseur est réalisé en collaboration avec le CEA-Liten dans le cadre du projet DEMETER. Il s'agit d'un modèle inspiré de celui de (O'Brien, et al., 2007) qui visualise le fonctionnement du co-électrolyseur alimenté par un mélange gazeux composé de CO₂, H₂O, H₂ et CO et qui permet de prédire la réponse du SOEC avec un temps de calcul rapide. Il est donc possible de l'implémenter dans l'environnement Aspen plus avec les autres équipements du procédé afin de faire une simulation énergétique et fluide globale. Il fournit dans ce cadre la tension opératoire d'électrolyse pour un écart de température entrée/sortie donnée (ΔT), la composition du flux gazeux à la sortie, la densité de courant, la puissance électrique et le nombre de cellule. Le co-électrolyseur est représenté par un stack composé de N cellules de même surface S . La cathode (électrode négative) est alimentée par un flux composé principalement de CO₂ et de H₂O, avec un faible pourcentage d'hydrogène (et/ou de CO) alors que l'anode (l'électrode positive) est

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

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

2.3.2. Description du modèle

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

La réaction de WGS intervient dans la co-électrolyse en utilisant la cathode (Ni-YSZ) comme catalyseur. En l'absence de courant (à circuit ouvert (OCV)), les fractions molaires dans la cathode sont imposées par l'équilibre de la réaction de WGS. Le débit molaire total étant constant, les fractions molaires peuvent être calculées à partir des fractions molaires du mélange gazeux à l'entrée du co-électrolyseur à T_0 et la constante d'équilibre de la réaction WGS. Ces fractions molaires sont notés $y_{o,i}$, i représente le composant gazeux H_2 , CO , CO_2 et H_2O . Les bilans de matière sur les espèces hydrogénées, carbonées et oxygénées nous fournissent trois équations de conservation de matière sur le carbone, l'hydrogène et l'oxygène (Equations (29), (30) et (31)).

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

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

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

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

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

La résolution de ce système de 4 équations à 4 inconnues nous fournit les valeurs des fractions molaires $y_{1,i}$ dans le co-électrolyseur à sa température d'entrée, en l'absence de courant. A partir de ces valeurs, la tension à intensité d'électrolyse nulle, ou tension dite de Nernst est calculable à partir de la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau ou de CO_2 en CO , ces deux tensions étant égales car liées par l'équilibre du WGS.

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

Composition du flux gazeux en mode co-électrolyse

En mode co-électrolyse, l'oxygène est libéré par des réactions de réduction de H₂O et CO₂ et il est transféré dans le compartiment anodique au travers de l'électrolyte. La quantité d'oxygène transférée par seconde est reliée au courant d'électrolyse (I) et au nombre d'électron transféré (Dans la co-électrolyse, il y a 4 électrons).

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

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

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

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

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

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

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

J est la densité de courant (A/m²) traversant la cellule et l'ASR est la résistance superficielle de la cellule (ohm.cm²). Cette dernière est une grandeur propre à la cellule basée sur des données empiriques, selon le type de géométrie et les matériaux utilisés pour sa conception. Elle globalise l'ensemble des irréversibilités des processus accompagnant la réaction électrochimique d'électrolyse côté cathode et anode. C'est une fonction de la température, la pression et les fractions molaires des constituants des gaz à la cathode et à l'anode. Elle est estimée à partir des données expérimentales et déterminée en fonction de la température (Eq. (38)). Dans ce modèle, seule la dépendance vis-à-vis de la température est prise en compte, l'ASR est une moyenne simple des résultats obtenus dans la littérature avec ASR_{1100K} fixe de 0,5 Ω.cm².

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

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

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

Bilan d'énergie sur la cellule

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

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

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

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

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

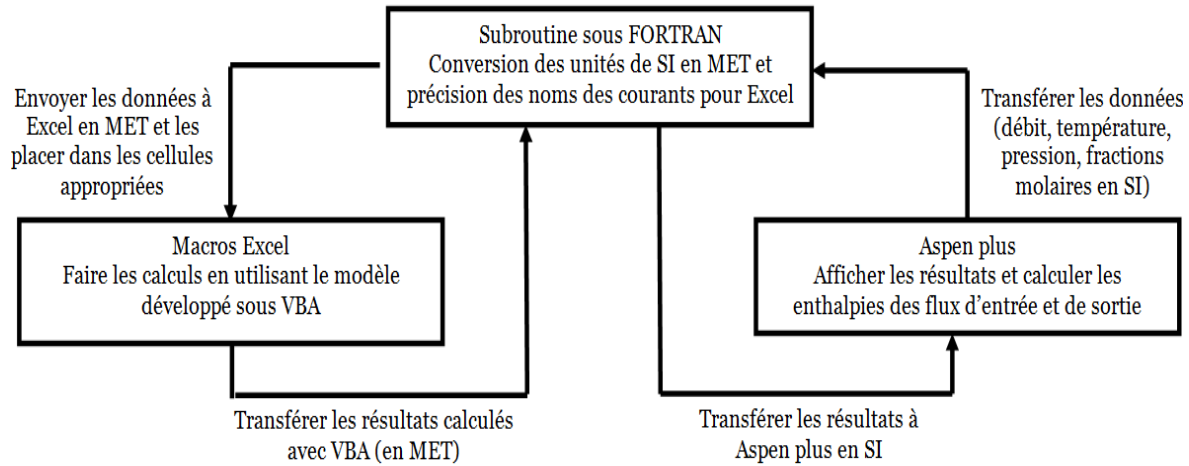


Figure 32: Connexion entre Aspen plus et Excel pour une implémentation externe

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

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

2.3.4. Validation du modèle du co-électrolyseur

Pour valider ce modèle, les résultats de la simulation ont été comparés avec ceux expérimentaux réalisés par (Stoots, et al., 2009) (voir Tableau 4). Les conditions opératoires pour un stack de 10 cellules avec une surface active de 2,5 cm² par cellule sont présentées dans le Tableau 3.

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

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

3. Unité de méthanation

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

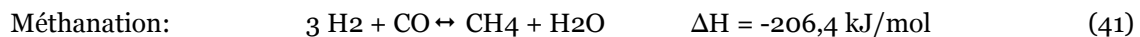
Tableau 4 : Validation du modèle du co-électrolyseur avec les résultats expérimentaux réalisés par (Stoots, et al., 2009)

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

3. Unité de méthanation

3.1. Aperçu des procédés existants de méthanation

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



Si la stoechiométrie de H₂/CO est au moins égale à 3 le monoxyde de carbone réagit avec l'hydrogène pour produire le méthane et la vapeur d'eau. Cependant une alimentation avec un rapport H₂/CO < 3 cause une faible conversion ainsi qu'une faible durée de vie du catalyseur. Le principal problème de la méthanation est sa forte exothermicité et donc les réacteurs à lit fixe conventionnels ne sont pas en mesure d'assurer la sécurité. Ainsi le déploiement commercial de ce procédé est limité. Il existe deux unités pilotes; une en Afrique du sud conçue par Lurgi et Sasol et l'autre en Australie conçue par Lurgi et El Paso (Sudiro et Alberto, 2010). En se basant sur les résultats de Lurgi et Sasol, une unité commerciale a été développée aux États-Unis (Nord Dakota) en 1984 produisant 1,53 milliard Nm³/an (GPGP, 2006). L'unité de méthanation du procédé Lurgi est composée de deux réacteurs adiabatiques avec recyclage partiel sur le premier réacteur et refroidissement intermédiaire. Les catalyseurs utilisés sont à base de Nickel sur Al₂O₃.

Une autre unité pilote en démonstration (Trempe : Topsoe's Recycle Energy-efficient Methanation Process) avec une production de 2000 m³/h a été développée par le laboratoire

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

Il existe un autre procédé en Scotland en démonstration (Westfield Coal Gasification plant) qui permet de produire 59 millions Nm³/j. Il utilise des étages de réacteurs adiabatiques avec recyclage. Un autre type de procédé (HICOM) se basant sur l'addition de la vapeur d'eau a été développé par British Gas Corporation afin de limiter l'exothermicité de la réaction (Kopyscinski, 2010). L'ajout de la vapeur d'eau permet d'abaisser la température dans le méthaneur et de diminuer la désactivation du catalyseur. Le procédé Linde (Allemagne (1970)) utilise un réacteur isotherme à lit fixe. Dans ce réacteur des tubes sont intégrés dans un lit catalytique produisant de la vapeur, une partie de cette dernière est ajoutée au flux d'entrée afin d'éviter le dépôt de coke (Sudiro et Alberto, 2010).

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

3.2. Modélisation et validation du réacteur de méthanation

Le réacteur de méthanation est modélisé par un réacteur à écoulement piston (PFR) dans des conditions stationnaires. Les transferts de masse et de chaleur dans la direction axiale sont supposés négligeables. Les expressions cinétiques des réactions mises en jeu dans le réacteur sont prises en compte. Le modèle est basé sur la cinétique développée par Kopyscinski (Kopyscinski, 2010) sur un catalyseur commercial Ni/Al₂O₃ (Ni/Al₂O₃ à 50 w%, surface spécifique BET = 183 m² / g) dans un réacteur à lit fixe. Les pressions sont en bar et les températures sont en K. Les expressions cinétiques intégrées sous Aspen Plus pour les réactions de méthanation et WGS sont présentées par les équations (44) et (45).

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

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

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

3. Unité de méthanation

Pour la réaction de WGS (Eq.(42)):

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

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

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

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

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

L'indice i désigne les numéros des réactions 1 et 2 et j désigne les espèces C, OH et α (K_α est la combinaison des constantes d'adsorption de CO, H₂, CO₂ et H₂O ou OH). E_{ai} est l'énergie d'activation (J/mol), ΔH_{Rj} est l'enthalpie d'adsorption des espèces j (J/mol) et T est la température dans le réacteur (K). Les paramètres des équations (44) et (45) sont présentés dans le Tableau 5.

k₁	k₁^o (mol/kg_{cat}·s)	3,34 × 10⁶
	E_{a1} (J/mol)	74000
k₂	k₂^o (mol/bar^{-1.5}·kg_{cat}·s)	9,62 × 10¹⁴
	E_{a2} (J/mol)	161740
K_{OH}	K_{OH}^o (bar^{-1/2})	3,97 × 10⁻⁷
	ΔH_{R,OH} (J/mol)	72650
K_C	K_C^o (bar⁻¹)	8,1 × 10⁻⁶
	ΔH_{R,C} (J/mol)	61200
K_α	K_α^o (-)	9,3 × 10⁻²
	ΔH_{R,α} (J/mol)	6500

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

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

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

Avec, u_g est la vitesse apparente du fluide (m/s), μ est la viscosité du fluide, d_p est le diamètre des particules (m), ρ est la masse volumique du lit catalytique (kg/m³) et ε est la fraction du vide dans le lit catalytique.

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

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

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

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

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

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

Tableau 6: Les valeurs des paramètres du modèle réarrangé

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

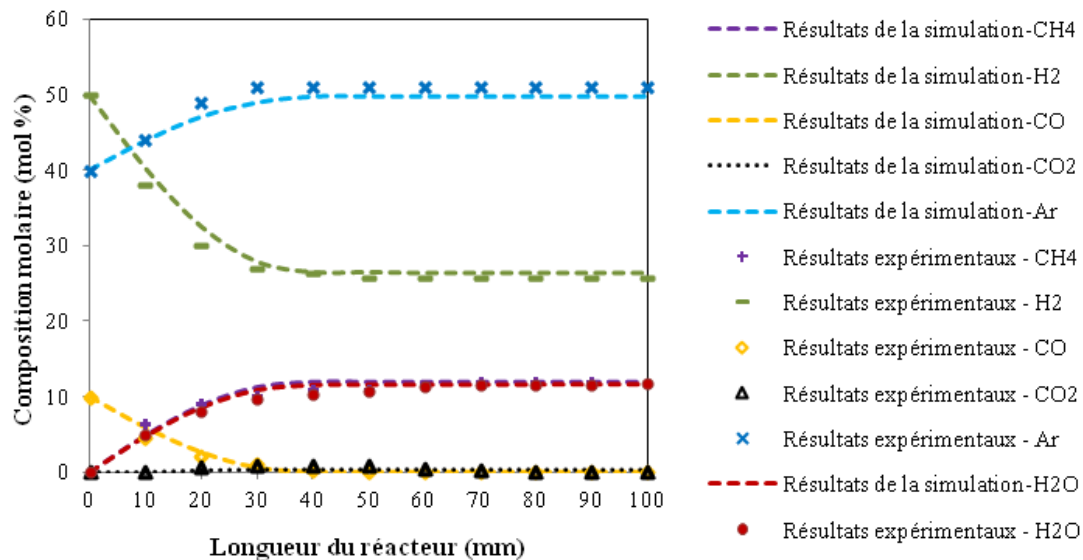


Figure 33 : Résultats du modèle du méthaneur comparés aux résultats expérimentaux de Kopyscinski à 593 K et 2 bar

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

4. Unité de Tri-Reformage

l'équilibre de 12,5%. Les profils de concentration montrent d'abord une légère augmentation de CO_2 , qui passe par un maximum puis diminue à nouveau. Cette augmentation est due à la réaction de Water Gas Shift. En effet, la concentration de H_2O est inférieure à celle de CH_4 quand CO_2 augmente. Lorsque la concentration de H_2O augmente, la réaction de WGS devient plus importante et conduit à la formation de faibles quantités de CO_2 . Par contre, quand le CO atteint une fraction molaire inférieure à celle de l'équilibre et comme il reste une quantité importante de H_2 , la réaction inverse de WGS (RWGS) a lieu et la concentration de H_2O augmente et atteint celle de CH_4 à la sortie du réacteur.

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

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

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

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

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

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

4. Unité de Tri-Reformage

4.1. Aperçu des procédés existants de tri-reformage

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

(Eq. (55)) et totale (Eq. (56)) du méthane) pour la production du gaz de synthèse (H₂ et CO). CO₂, H₂O et O₂ sont des co-réactifs du tri-reformage du gaz naturel. Les principales réactions du tri-reformage sont :

Reformage à sec:



Vaporeformage:



Oxydation partielle:



Combustion du méthane:



Plusieurs catalyseurs ont été étudiés à l'échelle laboratoire, en particulier, le Ni et le Rh. Le Nickel est sans doute le catalyseur le plus retenu dans les études. Le tri-reformage a été proposé comme une alternative afin de capter le CO₂ sans une pré-séparation car cette approche de reformage permet de faire réagir le CO₂ sans purification. Les gaz de sortie de précombustion (avec le gaz naturel) contiennent : 8-10% CO₂, 18-20% H₂O, 2-3% O₂ et 67-72% de N₂ (De Smet, et al., 2001). Ces éléments peuvent être envoyés directement au reformeur sans traitement.

Le tri-reformage est choisi aussi comme un moyen de refroidissement interne de la réaction de l'oxydation partielle de CH₄. Ce type de reformage produit un gaz de synthèse avec un ratio H₂/CO = 1,2-2 et permet de produire du méthanol, du diméthyle éther (DME)... La combinaison entre le reformage à sec et le vaporeformage peut aussi fournir le même résultat mais elle nécessite un CO₂ pur et beaucoup plus d'énergie (les réactions sont endothermiques) (Er-rbib, et al., 2012). L'oxydation partielle avec ou sans catalyseur présente de nombreux problèmes à cause de son exothermicité et elle nécessite un contrôle de la température. Ainsi, la combinaison de deux réactions endothermiques avec une réaction exothermique ne peut être qu'intéressante. En plus la présence d'O₂ et de H₂O permet d'éliminer le carbone déposé sur le catalyseur et d'augmenter ainsi sa durée de vie (Chanshan et Wei, 2004).

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

4. Unité de Tri-Reformage

Dans l'unité en démonstration KOGAS, le gaz de synthèse est produit dans un réacteur qui est composé de deux parties, une première partie homogène (sans catalyseur) pour la combustion du méthane et une deuxième partie hétérogène (avec catalyseur NiO-Mg/Ce-ZrO₂/Al₂O₃) pour la production du gaz de synthèse (voir Figure 34). Dans ce réacteur, la température d'alimentation est comprise entre [950-1050] K pour une conversion de 94% de CH₄ et un ratio H₂/CO = 1,2-1,4 (Wonjun, et al., 2009).

Le fait d'avoir deux parties permet de profiter de l'exothermicité de la combustion du méthane pour fournir l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques (vaporeformage et reformage à sec). Dans la partie homogène la température atteint un pic jusqu'à l'épuisement de l'O₂ puis la température diminue. L'avantage de ce type de reformage est que le ratio H₂/CO peut être contrôlé selon le type de production désirée et la formation du coke peut être limitée en ajustant la quantité de H₂O et O₂ à l'entrée du réacteur.

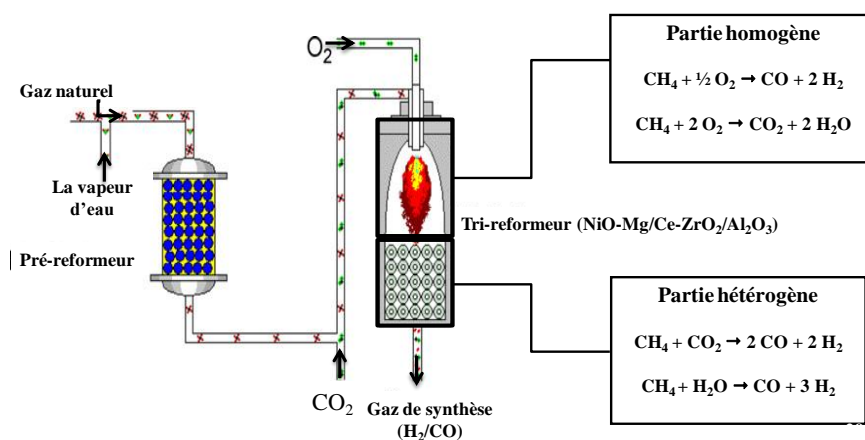


Figure 34 : Procédé KOGAS de tri-reformage (Wonjun, et al., 2009)

4.2. Modélisation et validation du réacteur de tri-reformage

Le seul modèle cinétique validé dans la littérature qui a une capacité à la mise en échelle est celui de Xu et Forment (Aboosadi, et al., 2011), par contre pour les autres, ils sont à l'échelle laboratoires et les paramètres caractérisant le catalyseur sont confidentiels. Le modèle cinétique de Xu et Forment suppose que le catalyseur est réduit ce qui veut dire que les réactions de combustion et de reformage se réalisent en parallèle. Les expériences cinétiques sont menées avec de l'hydrogène à l'entrée (H₂/CH₄ = 1,25) afin d'éviter l'oxydation de Ni par la vapeur. Les modèles cinétiques impliquent un ordre négatif de l'hydrogène. Par conséquent, la vitesse de la réaction devient infinie quand la pression partielle de H₂ est nulle. Xu et Froment ont souligné qu'à l'échelle industrielle il n'y aura pas ce problème parce qu'il y a toujours de l'hydrogène dans l'alimentation. En effet, dans notre cas d'étude le méthane alimentant le reformeur peut contenir jusqu'à 10% de H₂. Ce modèle cinétique a été obtenu en opérant à des températures relativement basses 773 < T_s < 848 K et des pressions entre 3 et 15 bar.

Le tri-reformeur est modélisé par un réacteur à écoulement piston. Et comme nous avons le même mélange de composés gazeux que pour l'unité de méthanation (CH₄, CO₂, H₂O, H₂, CO et O₂), nous avons fait appel au même modèle thermodynamique: le RKSMHV2. Le catalyseur utilisé est NiO-Mg/Ce-ZrO₂/Al₂O₃. Les équations cinétiques intégrées sous Aspen Plus pour chaque réaction du tri-reformage sont décrites dans le Tableau 9. Les pertes de charges dans le réacteur sont aussi prises en compte et calculées avec l'équation d'Ergun (Eq. (49)).

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

Tableau 9 : Modèle cinétique des réactions de tri-reformage

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

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

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

K_{CO} , $K_{\text{H}_2\text{O}}$, K_{H_2} et K_{CH_4} sont des constantes d'adsorption de CO, H₂O, H₂ et CH₄ respectivement. $K_{\text{CH}_4}^c$, $K_{\text{O}_2}^c$ sont les constantes d'adsorption en combustion de CH₄ et O₂ respectivement. Les paramètres de l'équation de Van't Hoff (Eq. (47)) pour l'adsorption sont présentés dans le Tableau 11. Rappelons que l'indice i désigne le numéro de la réaction et j le composant.

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

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

Afin de valider le modèle du tri-reformeur, nous avons utilisé des données expérimentales tirées des travaux de (Wonjun, et al., 2009). KOGAS a utilisé un testeur avec des dimensions importantes (0,370 m de longueur avec 0,107 m de diamètre pour la partie hétérogène) (Wonjun, et al., 2009) afin de valider la mise en échelle et de vérifier l'état de fonctionnement de son nouveau réacteur dont la configuration est peu ordinaire. Ce testeur a une capacité de 25 Nm³/h (L'unité pilote a une capacité de 33 Nm³/h). Les dimensions du réacteur et les paramètres du catalyseur ainsi que les conditions opératoires sont définis dans le Tableau 12 et Tableau 13.

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

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

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

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

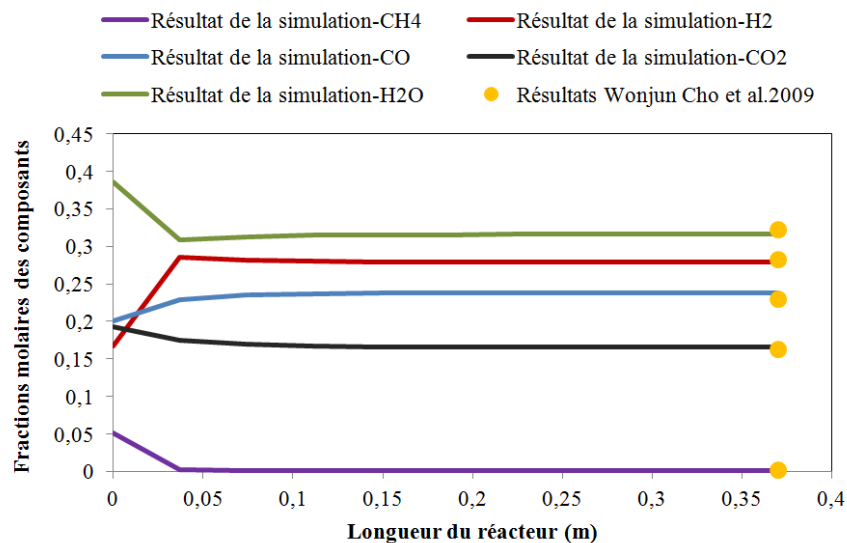


Figure 35 : Profil de fraction molaire des composants tout au long du réacteur

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

5. Unité de captage de CO₂

5.1. Principales technologies de captage de CO₂

Les technologies de captage de CO₂ peuvent être classées en quatre catégories : absorption, adsorption, membranes et séparations cryogéniques. L'application de chaque méthode dépend

principalement du mélange gazeux qui contient le CO₂. Sa composition, sa température, sa pression, la concentration de CO₂ et la quantité de CO₂ à éliminer sont des critères de choix de la méthode à utiliser.

5.1.1. Absorption

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

Absorption chimique

L'absorption chimique est la méthode privilégiée de captage de CO₂ pour des faibles concentrations de CO₂ avec une pression partielle ne dépassant pas 1,4 MPa. Elle utilise des solutions aqueuses organiques comme le monoéthanolamine (MEA), méthylethanolamine (MDEA), diéthylamine (DEA) et inorganique tels que : le carbonate de potassium, carbonate de sodium et l'ammoniaque. Les solvants chimiques permettent de récupérer 85-95% de CO₂, avec une pureté supérieure à 99% de CO₂ (Amman, 2007). Le solvant le plus utilisé est le MEA. Ce procédé de captage a recours généralement à un absorbeur suivi d'un stripper. Dans la colonne d'absorption le CO₂ réagit avec le solvant pour former de nouveaux composants solubles dans l'eau. Le solvant riche en CO₂ est ensuite envoyé dans une colonne de régénération dans laquelle l'énergie thermique est fournie afin d'inverser la réaction et récupérer le CO₂ en tête de la colonne. Le solvant régénéré est ensuite recyclé vers l'absorbeur. L'absorption chimique est une technologie mature et démontrée commercialement. Les questions de la mise en échelle ne sont pas un problème important. Néanmoins, les impuretés doivent être éliminées avant le processus d'absorption /régénération. Certains solvants chimiques présentent des problèmes de formation de mousse, de dégradation ou de corrosion. L'absorption chimique nécessite un apport énergétique important pour la régénération. Actuellement, il existe trois procédés de captage de CO₂ par absorption chimique à l'échelle commerciale appliqués aux flux gazeux issue du Cycle Combiné au Gaz Naturel. Kerr-McGee/ABB Lummus crest process de ABB Lummus utilise 15-20 mass% de MEA et consomme pour la régénération 2,3-3 t de la vapeur /t de CO₂. Econamine de Fluor Daniel utilise 30 mass% de MEA et consomme 1,94 t de vapeur/t de CO₂. Le troisième procédé s'appelle Mitsubishi KS-1 de Kansai Electric Power and Mitsubishi Heavy Industries. Ltd. et utilise une solution d'amine à encombrement stérique qu'ils ont brevetées (KS-1, KS-2, KS-3) (Zhi, et al., 2012). Ce procédé consomme moins d'énergie que les deux autres (1,5 t de vapeur/t de CO₂) et il est opérationnel dans trois pays: Malysia, Japan et deux sites dans l'Inde. Ces deux derniers ont la plus grande capacité de 450 de CO₂ capté / j (Wang, et al., 2011).

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

Absorption physique

L'absorption physique est utilisée quand la pression partielle de CO₂ est supérieure à 1,4 MPa et pour des fractions supérieures à 15 vol.%. Ce type d'absorption fait appel à des solvants physiques tels que : le méthanol (procédé Rectisol), diméthyléther ou polyéthylène glycol (procédé Selexol) et le carbonate de propylène (procédé Fluor) et n-méthyl-2pyrrolidone. L'absorption physique consomme moins d'énergie pour la régénération. En effet, le CO₂ peut être séparé dans la

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

5.1.2. Adsorption

Ce type de technologies est plus approprié pour un captage de CO₂ à haute pression et basse température. Des adsorbants tels que : le charbon actif, les zeolites et tamis moléculaire peuvent être utilisés pour séparer le CO₂ par adsorption. Le CO₂ dans le mélange gazeux est sélectivement adsorbé en contactant le gaz avec la colonne à garnissage (qui contient l'adsorbant) afin de produire un gaz riche en le moins adsorbé du mélange gazeux. La régénération est réalisée en réduisant la pression (c'est le procédé PSA-Pressure Swing Adsorption) ou en augmentant la température (c'est le procédé TSA-Temperature Swing Adsorption). Les gaz désorbés sont riches en composants les plus adsorbés. Le PSA et TSA sont commercialement utilisées pour la séparation de gaz tel que l'hydrogène et l'azote. Il existe aussi d'autres techniques de régénération comme l'adsorption sous vide alternée (Vucuum swing adsorption-VSA) et l'ESA (Electrical swing adsorption) (Yu, et al., 2012). Cependant, l'adsorption n'est pas encore considérée comme un procédé attractif pour la capture du CO₂ à grande échelle. La capacité et la sélectivité des adsorbants disponibles sont encore trop faibles.

5.1.3. Membranes

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

Pour le captage de CO₂, ce dernier diffuse à travers la membrane et est éliminé par un liquide d'absorption comme une amine. L'absorption par les membranes évite les problèmes de fonctionnement qui surviennent à la suite d'un contact gaz-liquide directe tels que: l'engorgement, la formation de mousse et le pleurage. Les membranes sont utilisées industriellement pour l'élimination du CO₂ du gaz naturel dans les procédés de purification du biogaz. Cependant, beaucoup d'amélioration est nécessaire pour que les membranes soient utilisées pour le captage de CO₂ à grande échelle (CCS, 2010).

5.1.4. Séparation cryogénique

La séparation du CO₂ est réalisée par un processus de refroidissement et de condensation. L'inconvénient majeur de la séparation cryogénique est les grandes quantités d'énergie demandées pour assurer la réfrigération requise. La cryogénie est faisable pour les systèmes qui ont de très fortes concentrations de CO₂. Plus le flux est dilué en CO₂, moins la cryogénie est attractive. La séparation cryogénique facilite le transport du CO₂ liquéfié qui doit être transportés vers un site de stockage (CCS, 2010).

5.2. Modélisation et validation de l'unité de captage de CO₂ par absorption chimique

L'unité de captage de CO₂ sera placée après l'unité de méthanation pour éliminer le CO₂ qui n'a pas réagi dans les unités de co-électrolyse et de méthanation afin de mettre le méthane aux spécifications du réseau gaz. Ainsi, la fraction de CO₂ ne doit pas dépasser 3% dans le méthane de

synthèse produit. Comme le procédé opère à des basses pressions qui ne dépassent pas 15 bar, la pression partielle de CO₂ est inférieure à 1,4 MPa. Le procédé que nous avons donc choisi pour le captage de CO₂ est l'absorption chimique par le MEA. Cette amine est choisie car elle est déjà démontrée à l'échelle commerciale. Dans ce qui suit, nous utiliserons le terme « taux de charge » qui désigne le rapport entre la quantité de CO₂ présent dans le solvant sous forme moléculaire et ionique et la quantité d'amine présente initialement sous forme moléculaire et ionique (Eq. (57)). Lors de la séparation du CO₂, le taux de charge est qualifié de « pauvre » ou de « riche ». Un taux de charge pauvre (solvant pauvre) correspond à la quantité minimale du CO₂ dans le solvant régénéré tandis qu'un taux de charge riche (solvant riche) correspond à la quantité maximale du CO₂ dans le solvant après absorption.

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

La Figure 36 décrit le principe de captage de CO₂ par absorption chimique. Les fumées à traiter sont généralement comprimées avant le procédé de captage pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles sont ensuite introduites en pied de la colonne d'absorption et le solvant pauvre en tête de colonne. Les amines réagissent avec le CO₂ tout au long de la colonne. Le gaz récupéré en tête de la colonne d'absorption est épuré en CO₂. L'amine riche en CO₂ est envoyée à la colonne de régénération après avoir été chauffée par le solvant régénéré. La colonne de régénération est composée d'un rebouilleur et d'un condenseur. Le rebouilleur, situé en pied de la colonne, fournit la chaleur appelée chaleur de régénération ou encore chaleur de rebouillage nécessaire pour inverser la réaction entre le MEA et le CO₂. Le condenseur, situé en tête de colonne, condense la vapeur d'eau du flux gazeux et la réinjecte dans la colonne. Le solvant régénéré est recyclé vers la colonne d'absorption après avoir préchauffé le solvant riche. Le gaz récupéré en tête de la colonne de régénération essentiellement composé de CO₂ et de vapeur d'eau. Le CO₂ doit être à l'état supercritique pour augmenter sa densité et diminuer les coûts liés au transport et au stockage.

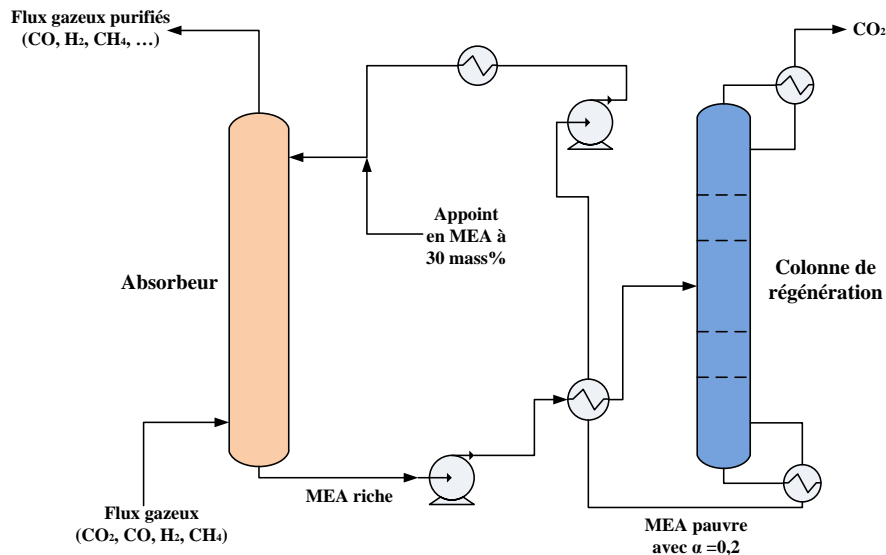


Figure 36 : Schéma descriptif du procédé de captage de CO₂ par le MEA

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



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

Les colonnes d'absorption et de régénération ont été modélisées en utilisant un « RADFRAC » sous Aspen plus. Ce module permet de modéliser de façon rigoureuse des colonnes de distillation, d'absorption, d'entraînement à la vapeur, de tenir compte de démixtions liquides ou de réactions chimiques sur les plateaux, de faire des calculs de dimensionnement, etc... Il existe sous Aspen plus deux inserts EMEA et MEA qui utilisent le modèle NRTL électrolyte pour modéliser l'unité de captage de CO_2 par MEA en calculant les propriétés du système H_2O -MEA- CO_2 - H_2S pour des températures allant jusqu'à 393 K. Alie (Alie, 2004) et Amman (Amman, 2007) ont vérifié la validité de ces inserts et les ont validé avec des résultats expérimentaux issus de la littérature. Ils ont conclu que l'insert EMEA représente correctement les données expérimentales. Cet insert a donc été utilisé dans la suite de l'étude.

6. Unité de séchage du gaz avec le TEG

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

La vapeur d'eau est un constituant indésirable du gaz naturel car, outre son pouvoir calorifique nul, elle peut être à l'origine de la formation d'hydrates qui sont des corps solides. En tant que tels les hydrates sont susceptibles de provoquer des incidents d'exploitation, qui peuvent aller jusqu'au bouchage de canalisations, mais l'incident le plus fréquent est la mise hors service des régulateurs par bouchage. En outre, si le gaz naturel contient des traces d' H_2S ou de CO_2 une présence excessive de vapeur d'eau peut conduire à l'apparition de condensats acides et corrosifs. En conséquence, le stockage et le transport du gaz naturel impliquent l'élimination des condensats de l'eau, le CO_2 et le sulfure (Christensen, 2009).

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

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

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

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

L'utilisation de triéthylène glycol (TEG) est standard pour la déshydratation du gaz naturel. L'absorption a lieu dans une colonne à plateaux appelé le contacteur ou la colonne d'absorption. Le TEG entre par le haut de la colonne et le gaz humide pénètre par le bas de la colonne. Comme le TEG pauvre s'écoule vers le bas à travers les plateaux, il entre en contact avec le courant ascendant du gaz humide. Le glycol pauvre absorbe l'eau du gaz humide et sort par le bas de la colonne sous forme de TEG riche. Le gaz sort en haut de la colonne sous la forme d'un produit sec avec un taux d'humidité résiduelle acceptable de 30 à 60 mg/m³ de gaz.

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

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

La vitesse de circulation requise est déterminée par la pureté réelle du glycol à l'entrée du contacteur, le nombre de plateaux ou la hauteur du garnissage, et le point de rosée souhaité (la différence entre le point de rosé du gaz après déshydratation et celui à l'entrée de l'absorbeur). Les valeurs typiques pour des applications industrielles sont de 17 à 50 l de TEG / kg H₂O absorbé, et pour les applications à plus petite échelle sont de 20 à 35 L TEG / kg H₂O absorbé (Netušil et Dítl, 2012).

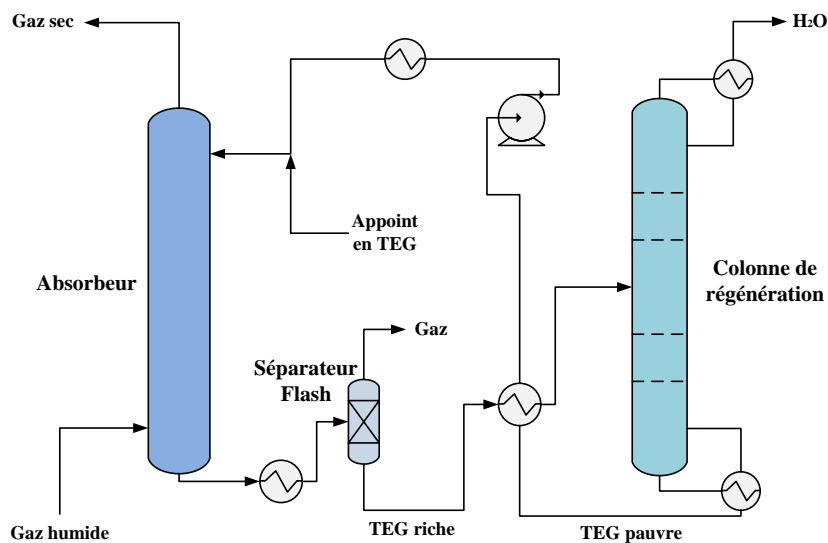


Figure 37 : Schéma descriptif de l'unité de séchage du gaz avec TEG

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

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

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

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

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

- Taux de circulation (Glycol to Water Ratio (GWR)) (Eq. (63)) est de 15-40 l de TEG/kg de H₂O absorbé. Le taux de circulation conventionnel est 25 L de TEG/ kg de H₂O absorbé (Polák, 2009);

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

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

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

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

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

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

ρ_{TEG} : Masse volumique de TEG (1127,44 kg/m³)

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

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

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

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

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

6. Unité de séchage du gaz avec le TEG

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

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

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

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

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

7. Conclusion

Les grands composants des procédés Power To Gas/Gas To Power identifiés à partir de la revue bibliographique établie dans la première partie à savoir : le co-électrolyseur à haute température, le réacteur de méthanation, le réacteur de tri-reformage, l'unité de captage de CO₂ et l'unité de séchage du gaz produit ont été modélisés. Chaque technologie retenue a été accompagnée d'un état de l'art et d'une description de son fonctionnement. La modélisation et la validation de chaque composant a été élaborée en se basant sur les données de la littérature. Ces modèles nous fournissent des renseignements précis sur le comportement de chaque équipement en fonctionnement stationnaire. La SOEC a été modélisé avec VBA puis implémenté sous Aspen plus afin de permettre une simulation globale de tout le procédé. Il fournit la tension opératoire d'électrolyse pour un ΔT donnée, la composition du flux gazeux à la sortie, la densité de courant et le nombre de cellule nécessaire pour une puissance électrique appliquée. Les modèles des réacteurs de méthanation et de tri-reformage sont basés sur des expressions cinétiques issues de la littérature. Ils permettent de visualiser le profil de température et de composition. Du fait de la qualité exigée du gaz produit avant son injection dans le réseau du gaz naturel, le CO₂ est capté par absorption chimique avec le MEA. Quant au séchage du gaz, la technologie modélisée est l'absorption avec TEG. Ces choix sont basés sur la teneur de CO₂ et de H₂O contenue dans le gaz produit et la maturité des technologies de purification.

Procédé de stockage de l'électricité Power To Gas

1. Introduction

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

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

2. Périmètre de l'étude du procédé de stockage

Le procédé dans sa version Power to Gas, est composé principalement de trois unités : co-électrolyse, méthanation et purification. La première unité est alimentée par la vapeur d'eau, le CO₂ et 10 MW d'électricité DC (Direct Current). Elle produit par électrolyse des gaz entrant du gaz de synthèse (H₂ + CO). Le CO₂ utilisé est supposé être pur. Il est apporté à l'installation par canalisation à 40 bar. Il provient d'un captage industriel. Le gaz de synthèse est envoyé vers l'unité de méthanation pour produire le gaz naturel de substitution. Ce dernier est acheminé vers une unité de purification pour ajuster les taux des « impuretés » telles que H₂, H₂O, CO et CO₂ (les composants qui n'ont pas réagi au cours du processus) aux spécifications exigées pour une injection dans le réseau de distribution de gaz naturel. Les Figure 38 et Figure 39 décrivent le périmètre de l'étude et les conditions aux limites de celui-ci pour cette étude.

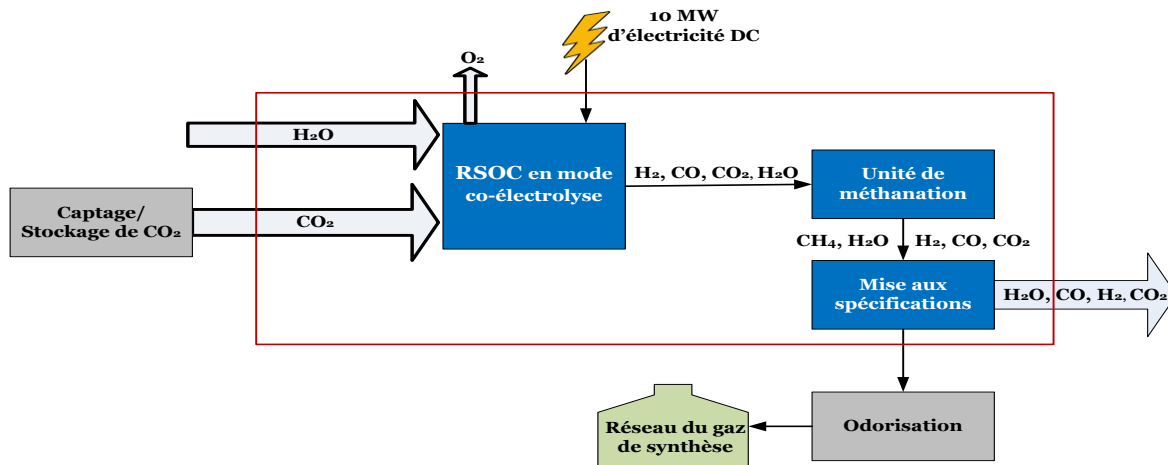


Figure 38 : Périmètre de l'étude du procédé de stockage (Power To Gas)

Les étapes de captage et de stockage du CO₂ à 40 bar en amont, la désodorisation et l'injection du gaz produit ne font pas partie du cadre de l'étude. Le gaz produit doit répondre à des spécifications précises concernant sa composition, son PCS et son indice de Wobbe pour être injectable dans le réseau. Les données d'entrée et de sortie nécessaires pour une unité de 10 MW sont reportées dans la Figure 39.

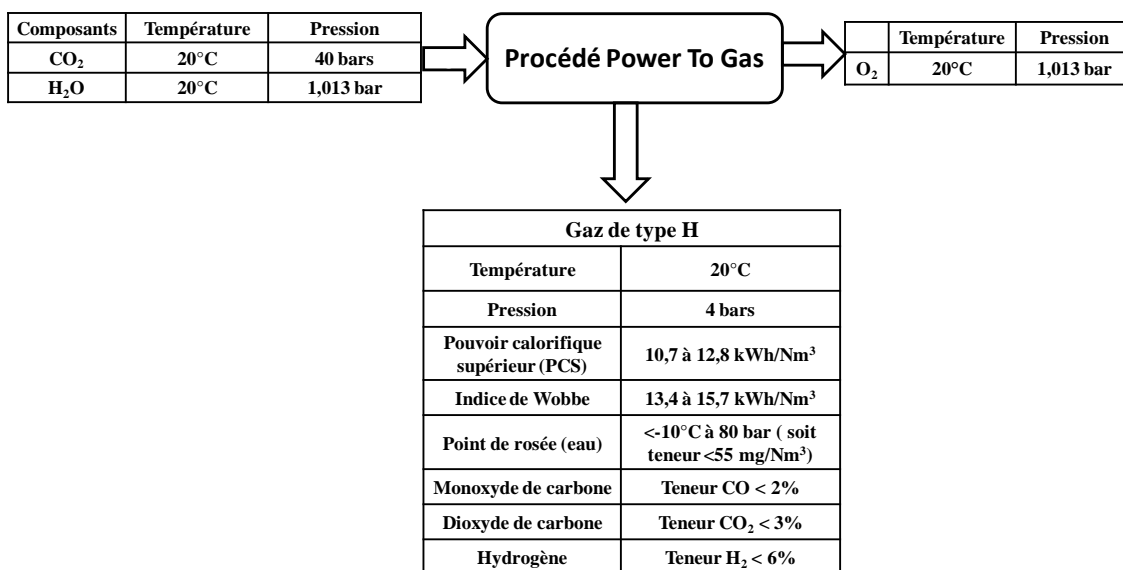


Figure 39 : Spécifications à l'entrée et à la sortie du système

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

3. Description des unités du procédé de stockage

3.1. Unité de co-électrolyse

Pour une puissance donnée, le modèle fournit le nombre de cellules nécessaires, la tension opératoire d'électrolyse pour une différence de température ΔT (entrée/sortie) donnée, la composition du flux gazeux à la sortie et la densité de courant. Dans l'unité de co-électrolyse, les

3. Description des unités du procédé de stockage

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

Le fonctionnement thermoneutre, ou fonctionnement adiabatique et isotherme, est préférable car il permet de réduire les risques de rupture sur les cellules et limite la perte énergétique sur l'électrolyseur. Compte tenu de ces considérations et pour un taux d'utilisation U_f (Eq. (66)) de 75% nous avons calculé, le nombre de cellules nécessaires pour stocker 10 MW d'électricité (voir Figure 40) ainsi que la tension opératoire et la densité de courant. Ce taux d'utilisation a été choisi pour limiter le taux de dégradation de la performance de production dans le temps. La SOEC sera donc composée de 46138 cellules planaires de 144 cm² de surfaces (par cellule) disposées en série. La tension opératoire et la densité de courant sont respectivement de 1,33 V et 11400,4 A/m².

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

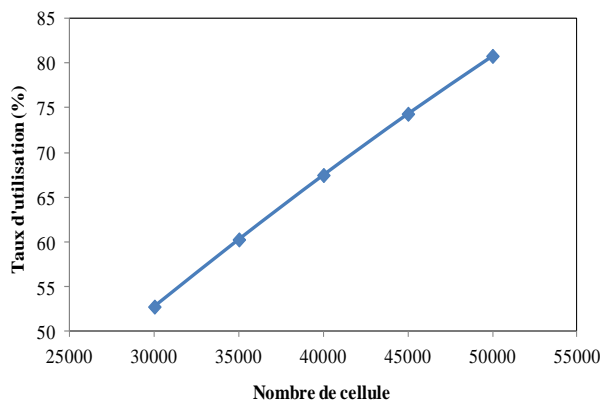


Figure 40 : Taux d'utilisation en fonction de nombre de cellule

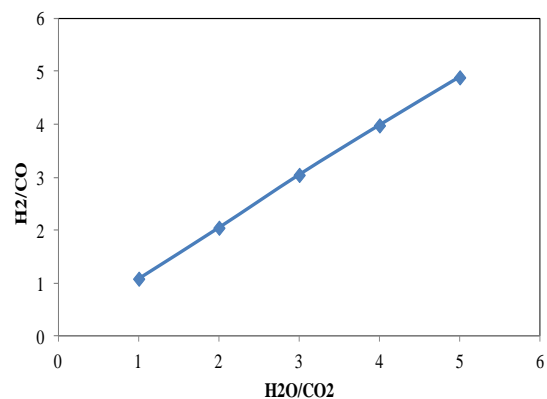


Figure 41 : Le rapport H₂/CO à la sortie de la SOEC en fonction du rapport H₂O/CO₂ à l'entrée

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

La SOEC est alimentée par la vapeur d'eau et le CO₂. L'eau est d'abord pompée pour atteindre une pression de 3 bar, puis évaporée et surchauffée jusqu'à 750°C. Le CO₂ est chauffé à cette même température après avoir été détendu préalablement à la pression de 3 bar. Les deux flux des réactifs sont ensuite mélangés et chauffés jusqu'à la température opératoire de la SOEC, soit 800°C. Ceci est réalisé par des éléments chauffants électriques. Un recyclage de 12% du flux de sortie de la cathode a été imposé pour limiter l'oxydation des cellules en assurant au gaz entrant dans les cathodes un caractère réducteur. La composition à l'entrée de la SOEC est : 68,7% de H₂O, 6,3% de H₂, 23% de CO₂ et 2% de CO. Cette composition a été définie afin d'obtenir un gaz de synthèse avec un rapport molaire H₂/CO = 3 (voir Figure 41) qui est indispensable pour une production optimale de méthane. A la sortie du co-électrolyseur, le flux de l'électrode à combustible ou cathode est

composé de 58,6% de H₂, 16,4% de H₂O, 19,3% de CO et 5,7% de CO₂. Sa valeur est de 2139,9 kg/h (voir Tableau 16).

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

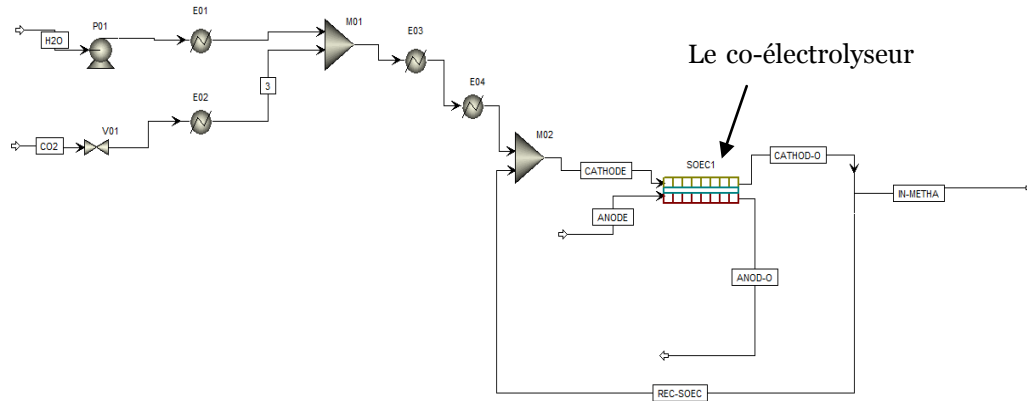


Figure 42 : Unité de co-électrolyse

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

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

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

3.2. Unité de méthanation

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

3.2.1. Conception d'une cascade de réacteurs adiabatiques

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

3. Description des unités du procédé de stockage

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

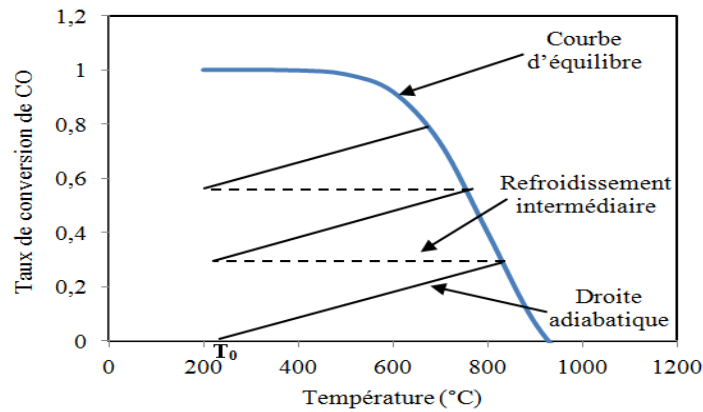


Figure 43 : Taux de conversion de CO en fonction de la température

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

i représente les espèces CO, CO₂, H₂O, H₂ et CH₄, ν_i est le coefficient stœchiométrique par rapport à la réaction de méthanation de l'espèce i, F_{i0} , F_i , H_{i0} et H_i sont le flux molaire initial, le flux molaire, l'enthalpie standard et la chaleur sensible de l'espèce i respectivement. X_{CO} est le taux de conversion de CO, T_R est la température de référence ($T_R = 25^\circ\text{C}$) et T est la température opératoire du réacteur.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.2. Introduction du Recyclage

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

3. Description des unités du procédé de stockage

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

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

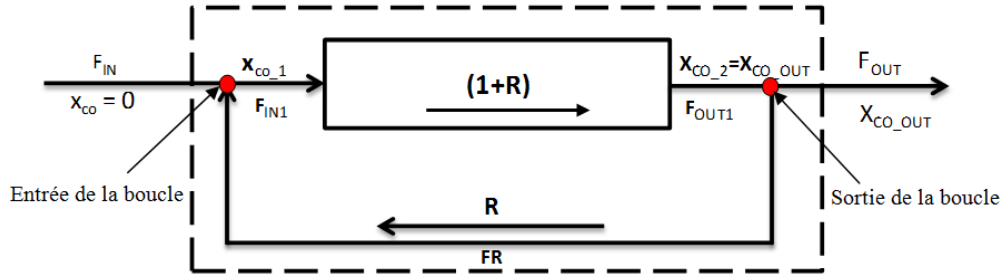


Figure 44 : Boucle de recyclage pour le premier réacteur de l'unité de méthanation

Le débit de sortie F_{OUT1} , le débit d'entrée F_{IN} et le taux de recyclage R (variant entre 0 à 3) étant connus à la sortie du réacteur, on peut déterminer les paramètres inconnus à savoir : F_R , F_{OUT} , X_{CO_1} , F_{IN1} , X_{CO_OUT} . Pour cela, nous allons établir des bilans à l'entrée et à la sortie de la boucle par rapport au constituant CO.

Bilan à la sortie de la boucle

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

Bilan à l'entrée de la boucle

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

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

$$F_{IN1} = (1+R) F_{IN} (1-X_{CO_1}) \quad (79)$$

En remplaçant F_{IN1} par son expression tirée de l'équation (78), on obtient le taux de conversion X_{CO_1} :

$$X_{CO_1} = 1 - \frac{F_R + F_{IN}}{F_{IN} (1+R)} \quad (80)$$

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

$$(1+R) F_{IN} (1-X_{CO_1}) = F_{IN} + R \times F_{IN} (1-X_{CO_OUT}) \quad (81)$$

On en déduit alors l'expression de X_{CO_OUT} :

$$X_{CO_OUT} = \frac{1+R}{R} \times X_{CO_1} \quad (82)$$

3.2.3. Résultats

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

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

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

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

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

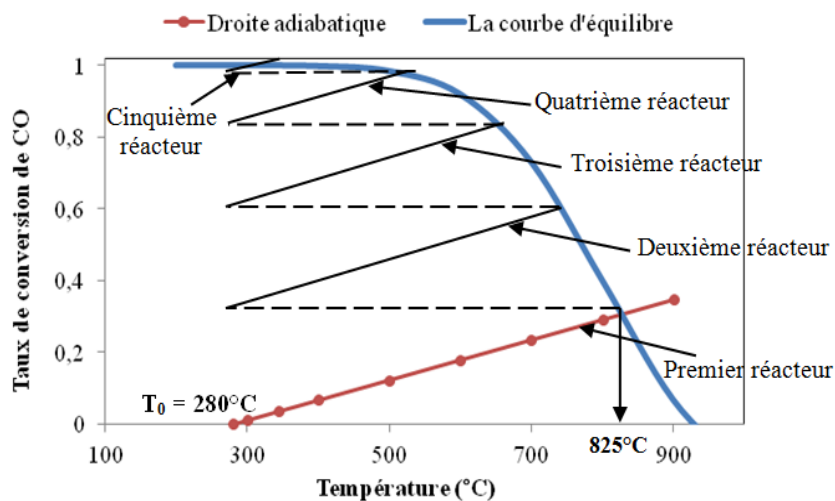


Figure 45 : Taux de conversion de CO en fonction de la température et droite adiabatique sans recyclage

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

3. Description des unités du procédé de stockage

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

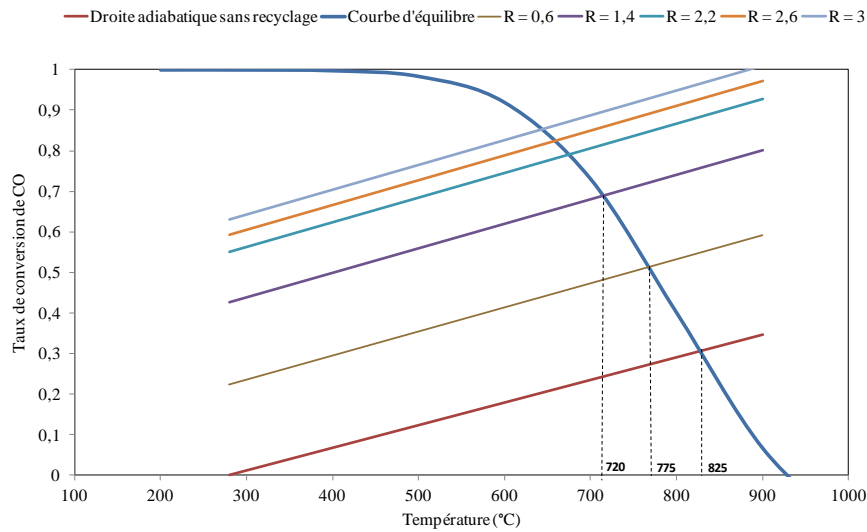


Figure 46 : Taux de conversion de CO en fonction de la température et droite adiabatique pour différents taux de recyclage

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

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

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

Simulation de l'unité de méthanation

Dans notre procédé de stockage d'électricité, la fraction molaire de dihydrogène doit être minimisée pour que le gaz produit réponde aux spécifications du réseau de gaz naturel. Pour ce faire, il est intéressant de définir le taux de recyclage qui permet de convertir le maximum de H₂. La Figure 47 représente le taux de conversion de H₂ et CO en fonction du taux de recyclage.

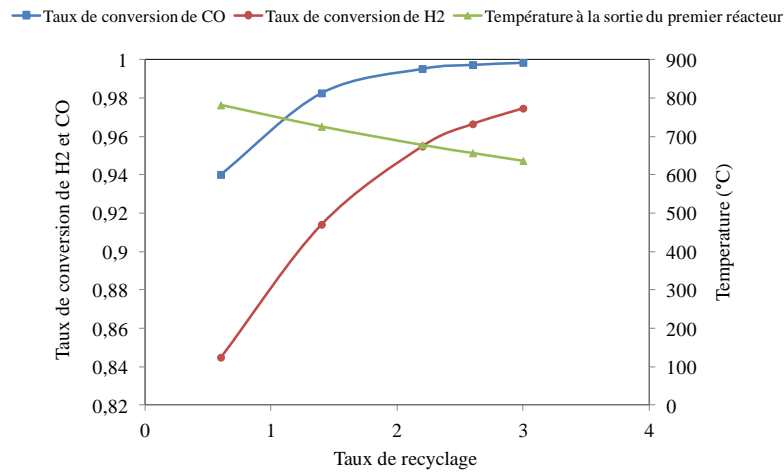


Figure 47 : Influence du taux de recyclage sur le taux de conversion de H₂ et CO

En augmentant le taux de recyclage, les taux de conversion de CO et d'H₂ atteignent 99% et 97% respectivement. Nous remarquons qu'un taux de recyclage de 3 permet de convertir plus d'H₂ et baisse la température jusqu'à 636°C. Le procédé a été donc simulé sous Aspen plus avec un taux de recyclage de 3 et les résultats ont été comparés avec les calculs établis sous Excel (voir Tableau 19). La Figure 48 représente le flowsheet de l'unité de méthanation sous Aspen plus.

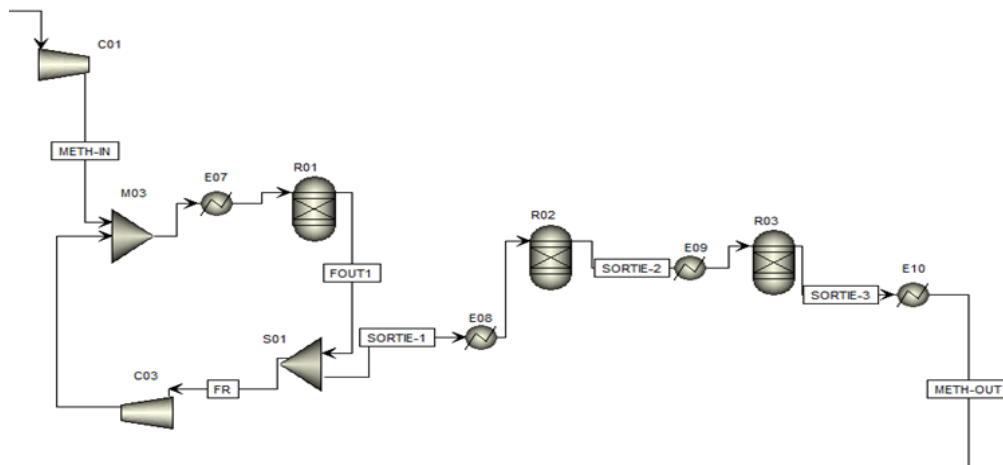


Figure 48 : Flowsheet de l'unité de méthanation

Dans notre cas, le gaz en sortie d'unité de méthanation est composé de 40% de CH₄, 3% de H₂, 13% de CO₂, 0,06% de CO et 44% de H₂O. La chaleur dégagée par la méthanation a permis la production de 3778,6 kg/h de vapeur d'eau à 250°C sous 10 bar. 64% de cette vapeur servent à l'alimentation du co-électrolyseur, et les 36% restants sont utilisés dans les unités de purification du gaz produit. Pour compenser les pertes de charge dans la boucle de recyclage au niveau du premier réacteur, un ventilateur à plusieurs étages est utilisé.

3. Description des unités du procédé de stockage

Composants	Sortie réacteur 1 (kmol/h)	Sortie réacteur 2 (kmol/h)	Sortie réacteur 3 (kmol/h)
CH ₄	27,28	31,63	33,61
H ₂	23,38	9,83	2,60
CO ₂	12,47	11,97	10,69
CO	4,60	0,75	0,05
H ₂ O	29,03	33,88	37,15
Température calculée par Aspen (°C)	636,23	513,01	381
Température calculée par Excel (°C)	637	515	375
Erreur relative	0,12%	0,39%	1,57%
Taux de conversion de CO	86,4%	97,8%	99,8%
Rendement de CH₄ (%) = $\frac{\text{CH}_4 \text{ produit}}{\text{CO à l'entrée}}$	80,4%	93,2%	99,1%

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

3.3. Unité de captage de CO₂

Le gaz produit dans l'unité de méthanation est envoyé vers l'unité de captage de CO₂ afin d'éliminer l'excédent de CO₂ et atteindre les spécifications exigées pour l'injection dans le réseau. Le flux gazeux passe d'abord par un condenseur pour éliminer l'eau puis alimente une colonne d'absorption. Une étude paramétrique a été établie pour définir les conditions opératoires optimales pour capter 90% de CO₂ avec le monoéthanolamine (MEA) à 30 mass% tout en consommant le minimum d'énergie de rebouillage. Cette voie de captage a été retenue, car la pression partielle de CO₂ est inférieure à 1,4 MPa. La Figure 49 et Figure 50 illustrent respectivement l'influence du débit massique du solvant (MEA) et la pression dans l'absorbeur sur le CO₂ absorbé et la consommation énergétique.

La Figure 49 montre que la consommation énergétique augmente d'une manière significative à partir 90% de CO₂ absorbé. Ceci peut s'expliquer par le fait que le MEA est très réactive et elle forme un composé stable qui est le carbamate et qui nécessite beaucoup d'énergie pour inverser la réaction. Ainsi, 7422,06 kg/h de MEA à 30 mass% est introduit en tête de la colonne. D'après la Figure 50, l'augmentation de la pression permet une réduction de la consommation énergétique pour la régénération et un captage de CO₂ plus important. A la sortie de l'unité de méthanation et en considérant les pertes de charge, la pression à l'entrée de la colonne d'absorption est de 12,6 bar. Cette pression est maintenue pour éviter toute consommation énergétique supplémentaire causée par la compression. La température opératoire de l'absorption doit être minimale afin de minimiser les pertes en MEA par évaporation et l'énergie consommée dans le bouilleur de la colonne de régénération. En effet, cette dernière augmente en augmentant la température (voir Figure 51) car la cinétique de la réaction entre l'amine et le CO₂ est plus importante.

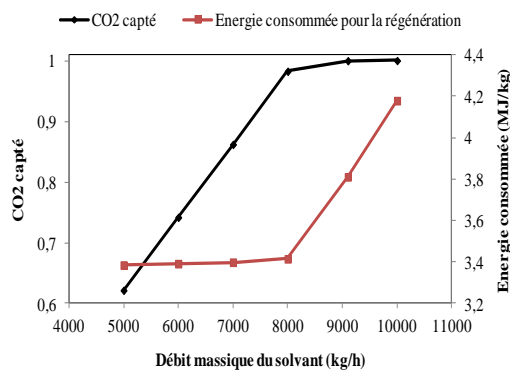


Figure 49 : Influence du débit de solvant sur le CO₂ absorbé et l'énergie consommée pour la régénération, P = 12,6 bar, T = 30°C

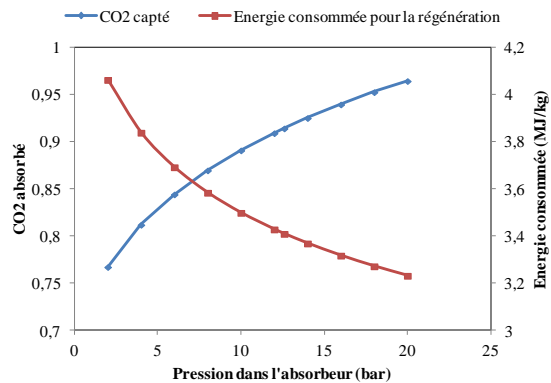


Figure 50 : Influence de la pression dans la colonne d'absorption sur l'énergie consommée pour la régénération, T = 30°C, F_{m_solvant} = 7422,1 kg/h

L'amine riche en CO₂ est d'abord détendue jusqu'à 3 bar, puis chauffée jusqu'à 108°C avant d'être introduite dans le Stripper. La valeur de cette température est fixée pour éviter le risque de dégradation thermique du MEA au niveau de la colonne de régénération. Celle-ci est composée d'un rebouilleur et d'un condenseur. Le rebouilleur situé en pied de la colonne fournit la chaleur nécessaire pour inverser la réaction entre le MEA et le CO₂. Le condenseur en tête de la colonne est partiel, il fonctionne à 30°C. La pression dans la colonne de régénération est 2,2 bar ce qui permet d'éviter les pertes en MEA par dégradation thermique (température de dégradation est 135°C (Davis et Rochelle, 2009)) car en augmentant la pression, la température dans le stripper augmente (voir Figure 52) (Warudkar, et al., 2013). La colonne de régénération consomme 3,4 MJ/kg de CO₂. 16% de la vapeur produite à 250°C sous 10 bar dans l'unité de méthanation est utilisé pour le rebouilleur. Le solvant régénéré avec un taux de charge de 0,2 est recyclé vers la colonne d'absorption après avoir préchauffé le solvant riche. Nous nous sommes basés sur les résultats d'Amman (Amman, 2007) pour fixer le taux de charge. Il a constaté que pour capter 90% de CO₂, le taux de charge pauvre optimal est 0,2 pour 30 mass.% de MEA. Sous Aspen plus, ces deux paramètres ont été fixés en utilisant la fonction « Design Spec ». Cette unité permet donc de capter 90% du CO₂ contenu, soit 431,5 kg/h. Le schéma de l'unité de captage de CO₂ par le MEA est présenté sur la Figure 53. Le gaz produit en sortie de captage de CO₂ est composé de: 2,4% de CO₂, 0,08% de H₂O, 89,6% de CH₄ et 0,1% de CO. Les pertes en MEA ont été évaluées à 2,5×10⁻⁰⁶ kg de MEA /kg de CO₂ capté.

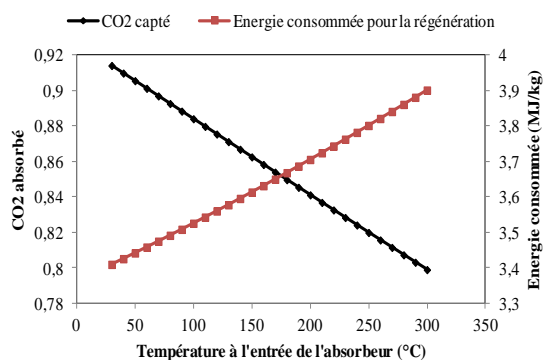


Figure 51 : Influence de la température sur le CO₂ absorbé et l'énergie consommée pour la régénération, P = 12,6 bar, F_{m_solvant} = 7422,06 kg/h

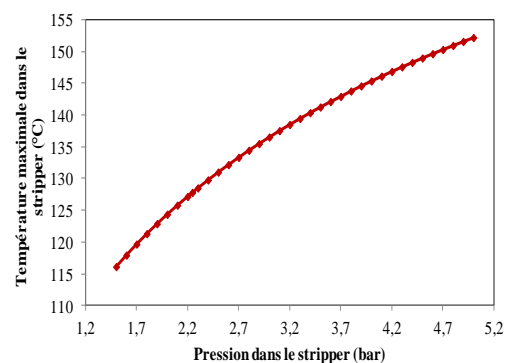


Figure 52 : Influence de la pression sur la température dans la colonne de régénération

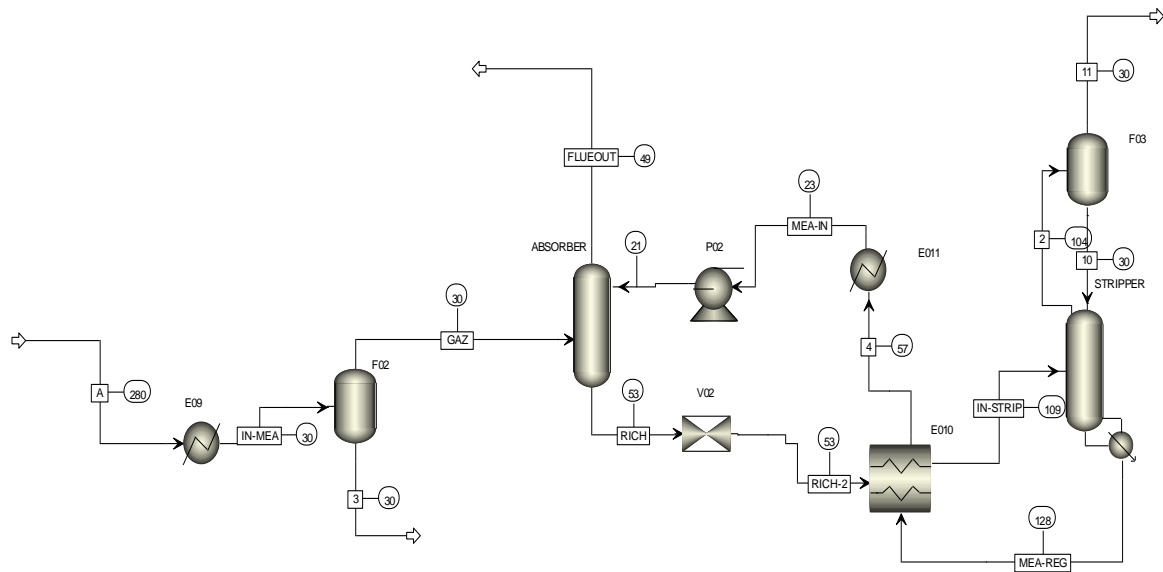


Figure 53 : Unité de captage de CO₂

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

Le gaz sortant de l'unité de captage de CO₂ alimente l'unité d'absorption avec TEG. La vapeur d'eau est un constituant indésirable du gaz naturel car elle peut causer la formation des hydrates, qui peuvent engendrer des incidents tels que le bouchage des canalisations et des régulateurs. En plus, si le gaz contient des traces de CO₂ ou H₂S, la présence de la vapeur d'eau peut conduire à l'apparition de condensats acides corrosifs.

L'unité TEG est composée d'une colonne d'absorption à plateau fonctionnant à 23°C et 12 bar. Le TEG pauvre entre en tête de la colonne et s'écoule pour entrer en contact avec le gaz humide en pied de la colonne. Le TEG ayant absorbé l'eau contenue dans le gaz humide, sort en bas de la colonne et il est appelé : TEG riche. Ce dernier est préchauffé jusqu'à 180°C avant d'alimenter la colonne de régénération qui fonctionne à 1,2 bar. Il est à noter que la température du rebouilleur de TEG est limitée par la température de dégradation thermique du glycol. L'absorption est réalisée à des températures basses et des hautes pressions car la solubilité de l'eau dans le gaz augmente avec la température et diminue avec la pression. Le taux de circulation du glycol est conventionnel. Sa valeur est de 25 l de TEG/kg de H₂O absorbé (Polák, 2009).

Tout comme l'unité de captage de CO₂ par les amines, la colonne de régénération fonctionne à des pressions basses pour limiter la consommation énergétique de l'unité. Le rebouilleur est chauffé jusqu'à 201°C pour enlever la vapeur d'eau et régénérer le TEG à 99,5%. Le TEG régénéré est recyclé vers le contacteur après avoir préchauffé le TEG riche. La chaleur consommée dans le stripper est 276 kJ/l de TEG ce qui est cohérent avec ce que nous pouvons trouver dans la littérature concernant les unités conventionnelles (Ditl et Pavel, 2012). L'unité de séchage avec TEG présentée dans la Figure 54 permet de récupérer un gaz sec avec une teneur en eau de 53 mg/Nm³.

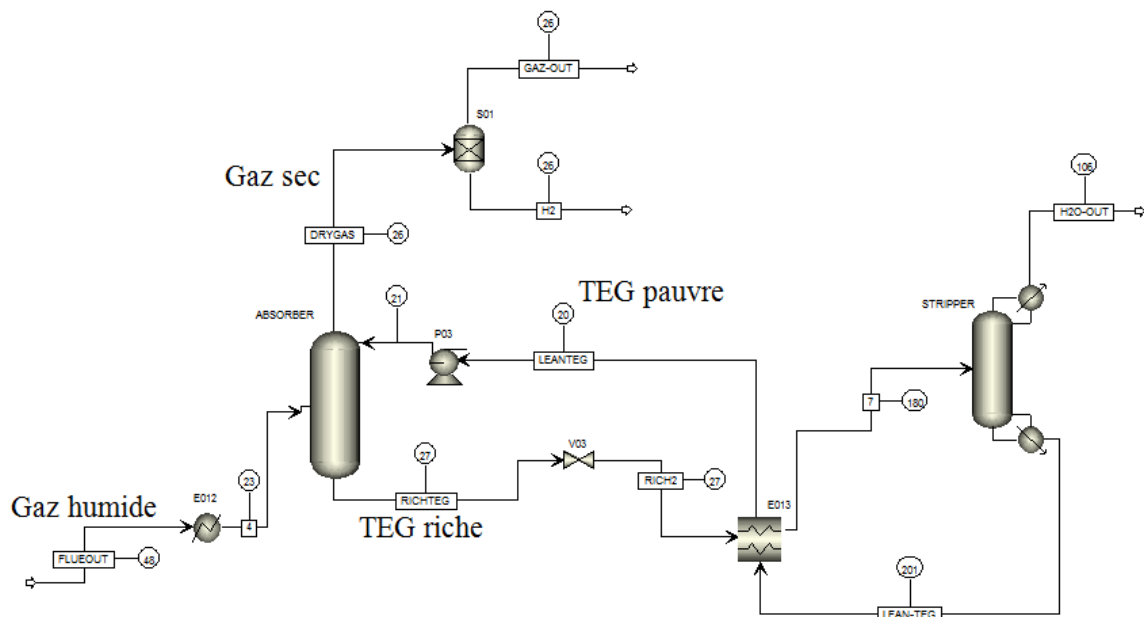


Figure 54 : L'unité de séchage avec TEG

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

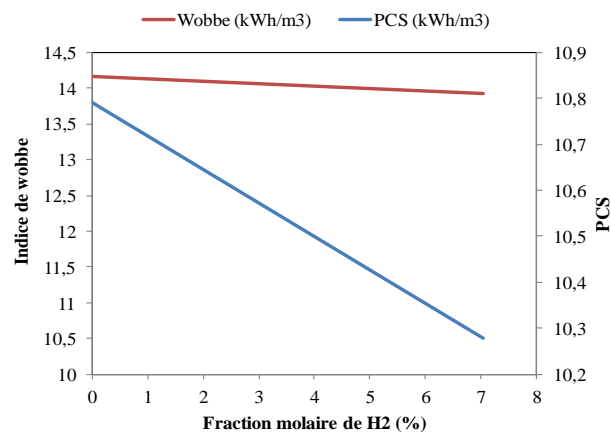


Figure 55 : Variation de l'indice de Wobbe et du PCS en fonction de la fraction molaire de H_2 dans le gaz produit

Le gaz de type H a un PCS compris entre 10,7 et 12,8 kWh/Nm³ et un indice de Wobbe compris entre 13,4 et 15,7 kWh/Nm³. D'après la Figure 55, ces deux paramètres augmentent en diminuant la fraction molaire de H_2 . Afin d'atteindre les valeurs appropriées, 1,12% de H_2 est à éliminer du gaz, ceci peut être réalisé par un dispositif à une membrane. Sous Aspen plus, cette membrane est représentée par un module de séparation permettant d'éliminer la quantité d' H_2 désirée. Le Tableau 20 présente la composition et les caractéristiques du gaz produit avant et après l'élimination de l'hydrogène. Le gaz en sortie est composé de 96,13% de CH_4 , 2,6% de CO , 0,15% de CO , 1,12% de H_2 avec une teneur en eau de 54 mg/Nm³, un PCS de 10,71 kWh/Nm³ et un indice de Wobbe de 14,12 kWh/Nm³. Le gaz produit est ensuite détendu jusqu'à 4 bar puis refroidi jusqu'à 20°C pour correspondre aux spécifications du réseau de distribution du gaz.

4. Intégration thermique du procédé de stockage

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

Tableau 20: Composition du gaz produit et ses caractéristiques avant et après l'élimination de H₂

4. Intégration thermique du procédé de stockage

L'intégration thermique a été réalisée en utilisant la méthode de pincement sous Aspen plus Analyser afin d'optimiser la consommation énergétique du procédé de stockage de l'électricité. La méthode de pincement permet de déterminer le réseau d'échangeurs et d'utilités le plus performant dans une installation. Elle est basée sur des principes thermodynamiques et sur l'étude des échanges thermiques entre les fluides à refroidir (disponibilités) et à réchauffer (besoins) (Kemp, 2007). Les pincements (ΔT) appliqués dépendent de la température maximale atteinte dans l'échangeur :

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

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

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

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

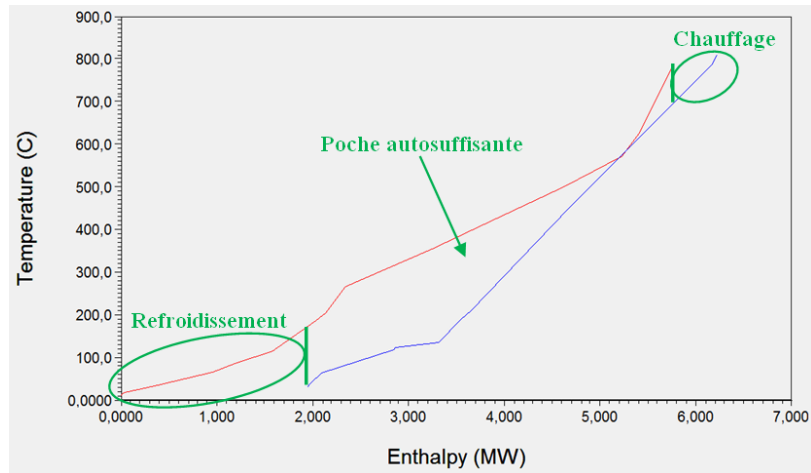


Figure 56 : Courbes composites du procédé de stockage de l'électricité

L'eau à 20°C et 1,013 bar est d'abord pompée jusqu'à 20 bar puis chauffée jusqu'à 158°C par le flux de chaleur disponible à l'entrée de l'unité de captage de CO₂ qui est à 280°C. Ensuite, l'eau est envoyée vers un autre échangeur pour un chauffage jusqu'à 200°C par le flux de chaleur disponible à l'entrée de l'unité de méthanation. A 19,6 bar et 200°C, l'eau est à l'état liquide. Pour l'évaporer, elle est détendue jusqu'à 10 bar. Le flux de vapeur d'eau obtenue à 180°C et 10 bar est divisé en quatre courants qui sont surchauffés à 250°C par les échangeurs intermédiaires de l'unité de méthanation. Les 64% de ce flux de vapeur est envoyé vers un échangeur à la sortie de la SOEC afin d'augmenter la température de cette vapeur jusqu'à 750°C. 19% de la vapeur qui est en excès est utilisée dans les rebouilleurs des colonnes de régénération des unités de captage de CO₂ et d'absorption de l'eau et le reste (17%) est envoyé vers une turbine pour récupérer 62,4 kW d'électricité. Après sa détente jusqu'à 1,1 bar, les 17% de la vapeur restante sont mélangés avec les eaux récupérées dans tout le procédé et refroidis jusqu'à 20°C, l'eau récupérée est recyclée. Le CO₂ à l'entrée du co-électrolyseur est chauffé jusqu'à 750°C par le flux d'oxygène sortant du circuit anode du SOEC. Par ailleurs, dans les unités de purification, les flux de MEA et TEG régénérés permettent de chauffer le flux à l'entrée de chaque stripper jusqu'à la température opératoire. Le PFD du procédé est présenté dans la Figure 57.

4. Intégration thermique du procédé de stockage

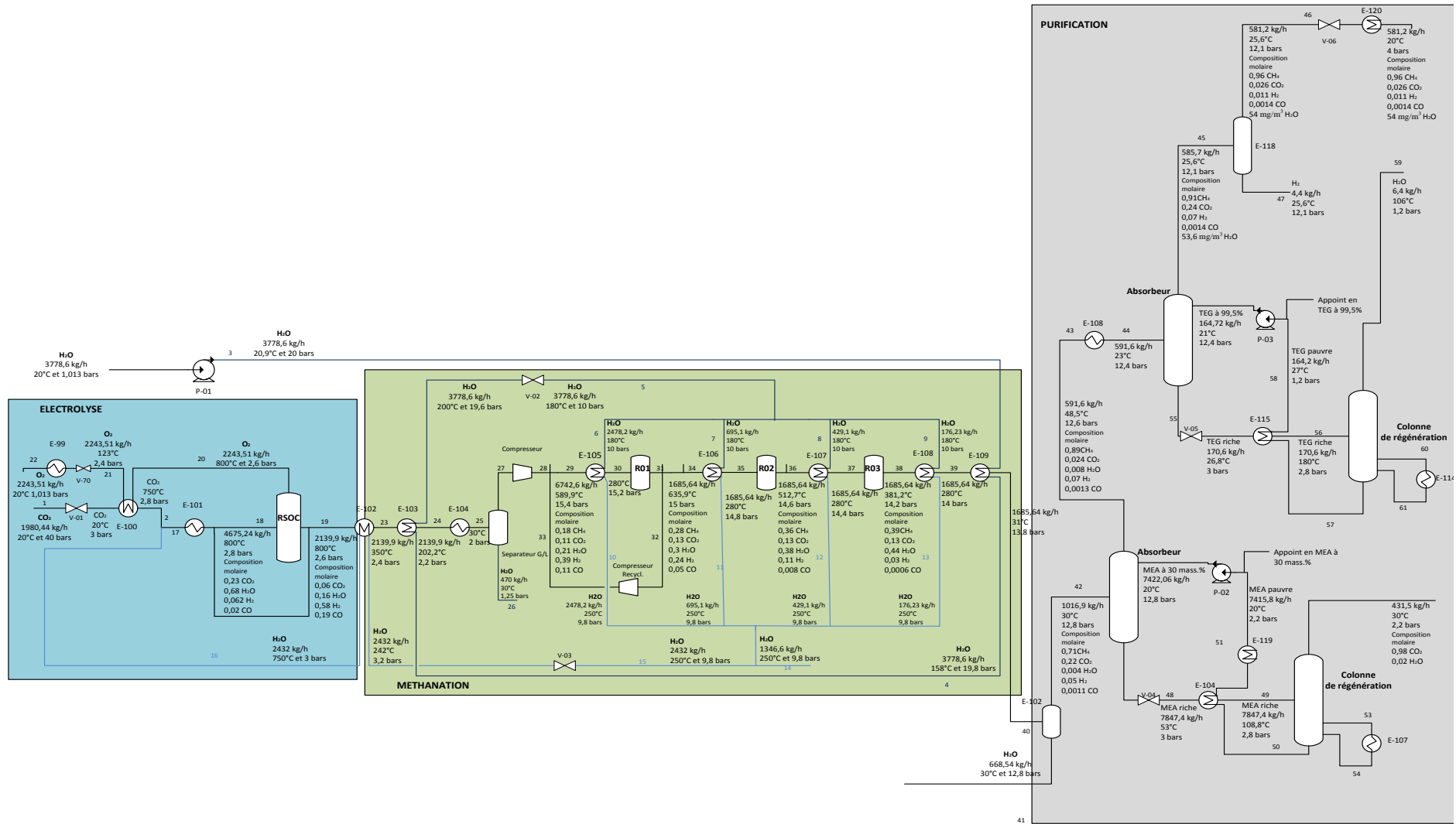


Figure 57 : PFD du procédé de stockage de l'électricité

5. Efficacité et consommation énergétique du procédé de stockage

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

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

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

(83)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

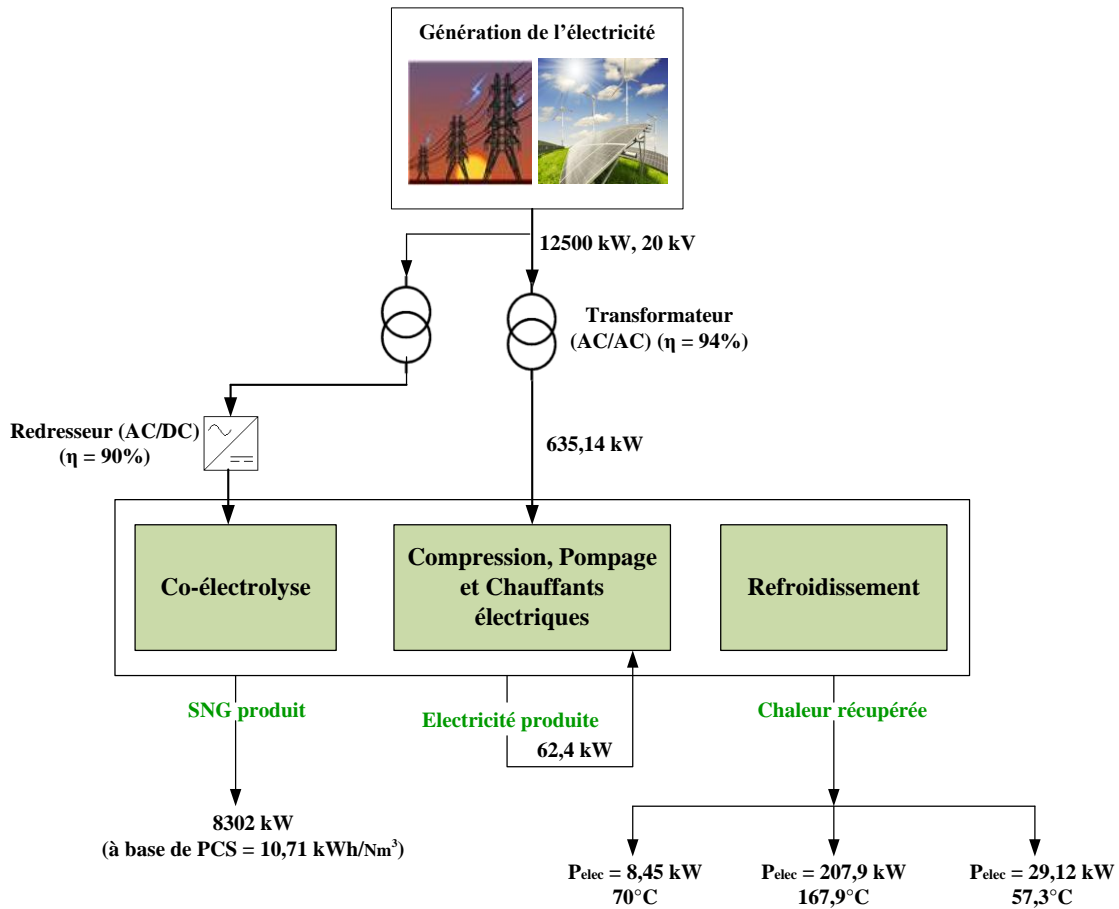


Figure 58 : Flux de puissance électrique dans le procédé Power To Gas

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

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

Rappelons que le procédé de stockage produit 775,16 Nm³/h de SNG pour stocker une puissance de 11,8 MW(AC). L'efficacité énergétique du procédé de stockage est présentée dans le Tableau 23.

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

Tableau 23 : Efficacité énergétique du procédé de stockage

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

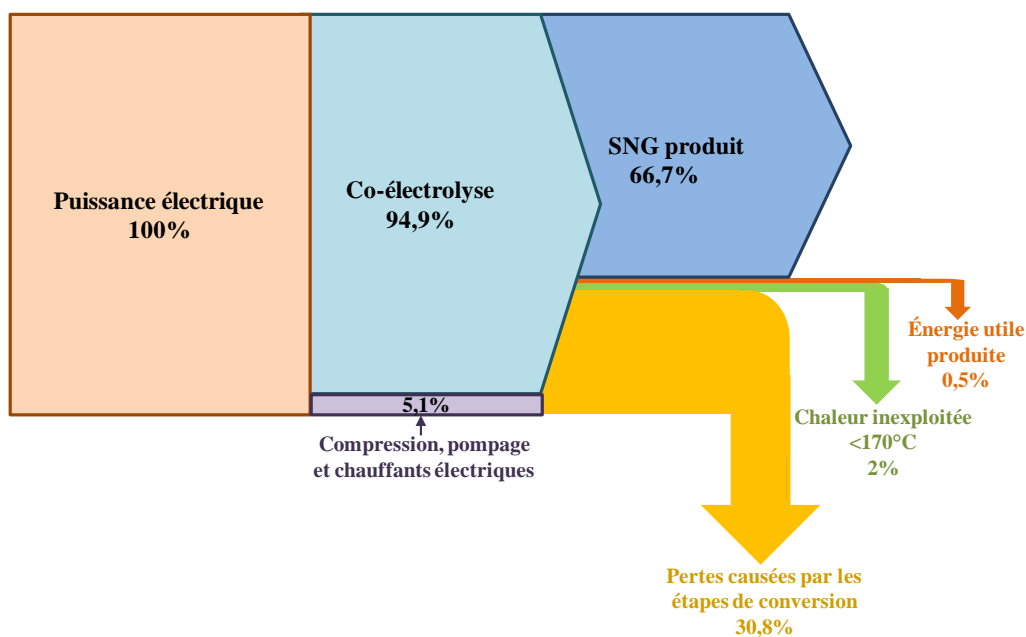


Figure 59 : Diagramme de Sankey du procédé Power To Gas

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

5. Efficacité et consommation énergétique du procédé de stockage

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

Un bilan matière sommaire du procédé est reporté dans la Figure 60. Il précise les entrées et les sorties du système ainsi que la recirculation de la matière au sein du procédé. Le CO₂ entrant a été converti à hauteur de 79%. Les 21 % perdus correspondent au CO₂ non transformé en CO dans l'étape de co-electrolyse et des pertes dans le poste de captage de l'unité d'épuration. Une partie de l'oxygène produit sera utilisée pour dans le procédé Gas To Power et il peut être envisageable d'utiliser le reste pour la gazéification de la biomasse.

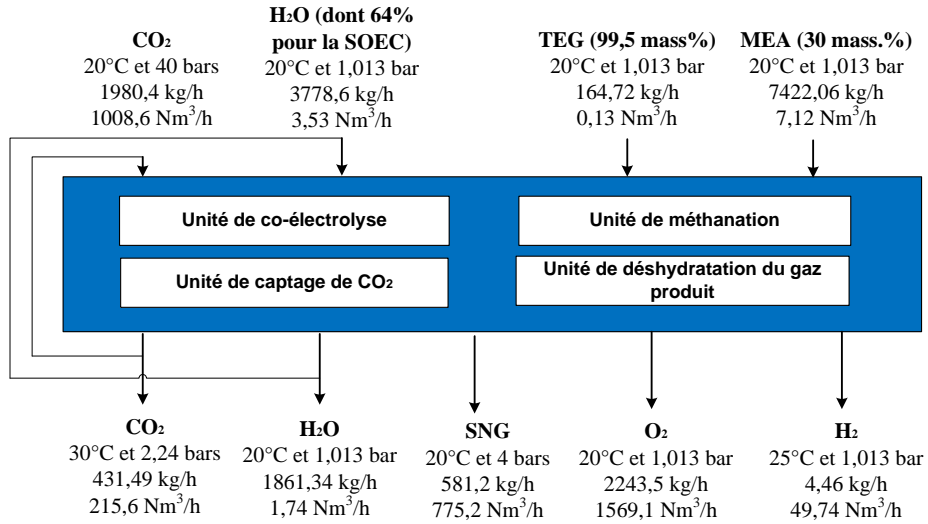


Figure 60 : Bilan matière du procédé de stockage de l'électricité sous forme de méthane de synthèse

Procédé de déstockage de l'électricité Gas To Power

1. Périmètre de l'étude du procédé de déstockage

Le procédé de déstockage Gas To Power comprend une unité de tri-reformage du méthane qui produit un gaz de synthèse à partir de CO_2 , O_2 et H_2O . A l'inverse des autres procédés de reformage endothermiques (vaporeformage et reformage à sec), du fait de l'utilisation de l'oxygène, le tri-reformage peut être autotherme (la chaleur nécessaire pour les réactions endothermiques est compensée par la chaleur produite par les réactions exothermiques). Son choix est consolidé par la valorisation de CO_2 et la disponibilité de l'oxygène en provenance de la phase de stockage. L'unité de reformage est suivie d'une unité de Pile à combustible (SOFC) réalisée par le RSOC dont le fonctionnement est inversé afin de produire l'électricité, H_2O , CO_2 et de la chaleur à partir de gaz naturel issu du réseau. L'air entrant dans la pile est enrichi en oxygène. La chaleur dégagée par l'unité de pile à combustible permet de produire de l'électricité supplémentaire par turbinage dans un cycle adapté. Le gaz sortant de la pile est envoyé dans une chambre de combustion qui convertit toutes les impuretés (H_2 et CO) en CO_2 et H_2O en injectant l'oxygène. Le CO_2 est ensuite déshydraté et envoyé vers son réseau de stockage. Le CO_2 ainsi produit sera utilisé pour alimenter l'unité de co-électrolyse dans le procédé de stockage. Le périmètre de l'étude en mode déstockage est décrit dans la Figure 61.

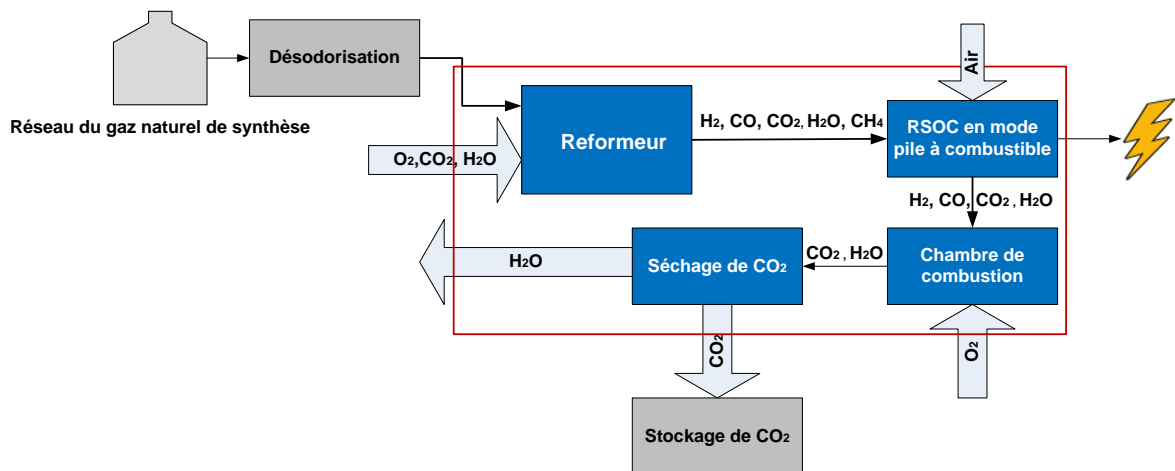


Figure 61 : Périmètre de l'étude du procédé de déstockage (Gas To Power)

Les données d'entrée et les spécifications de sortie sont présentées dans la Figure 62. Il est à souligner que le fonctionnement réversible du procédé permet une circulation virtuelle de l'oxygène et du CO_2 , à quantité équivalente.

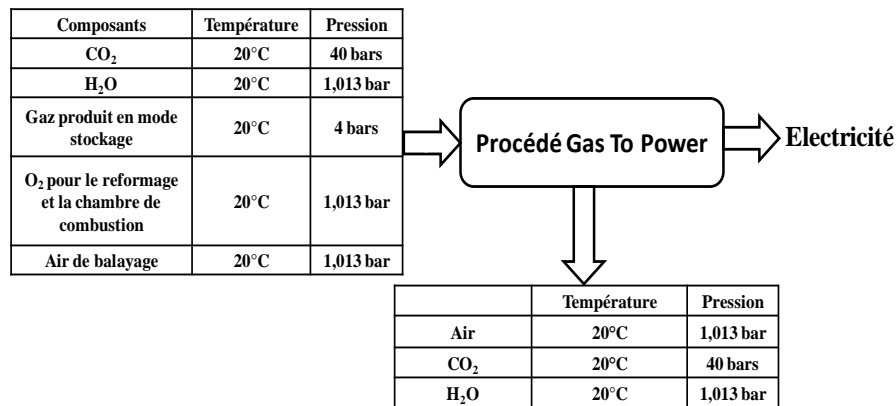


Figure 62 : Spécifications considérées dans le procédé de déstockage

2. Description des unités du procédé de déstockage

2.1. Unité de reformage

Le gaz de synthèse alimentant le RSOC en mode SOFC est produit dans le tri-reformeur. Ce réacteur autotherme a été modélisé sous Aspen plus en intégrant les corrélations cinétiques pour chaque réaction mises en jeu. Il est alimenté par l'O₂, du SNG, de l'H₂O et du CO₂. Une étude paramétrique a été réalisée afin d'étudier l'influence des rapports CO₂/CH₄, O₂/CH₄ et H₂O/CH₄ sur le taux de conversion de CH₄ et le rendement en H₂ et par conséquent, définir les conditions optimales pour produire le gaz de synthèse. La Figure 63 montre la variation du taux de conversion en fonction des rapports CO₂/CH₄ et O₂/CH₄.

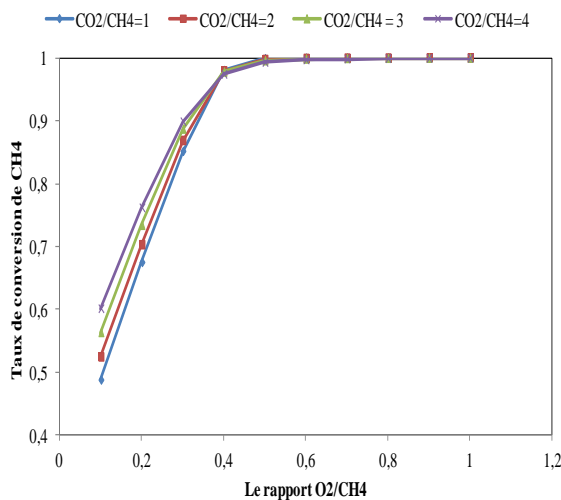


Figure 63 : Influence des rapports CO₂/CH₄ et O₂/CH₄ sur le taux de conversion de CH₄

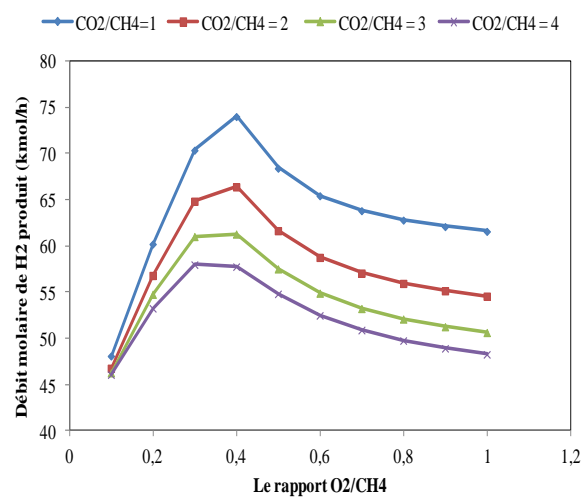


Figure 64 : Influence des rapports CO₂/CH₄ et O₂/CH₄ sur H₂ produit

D'après la Figure 63, le taux de conversion du méthane atteint un maximum quand les rapports CO₂/CH₄ et O₂/CH₄ sont respectivement de 4 et de 0,4. La conversion du méthane devient constante quand le rapport O₂/CH₄ est important. En effet, quand il y a beaucoup d'oxygène dans le milieu réactionnel, la fraction molaire de CH₄ diminue à cause de la combustion et peu de méthane est disponible pour les réactions de reformage.

La Figure 64 montre l'effet des rapports O₂/CH₄ et CO₂/CH₄ sur la production de H₂. La variation du débit molaire de H₂ à la sortie du reformeur passe par un maximum pour un rapport

2. Description des unités du procédé de déstockage

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

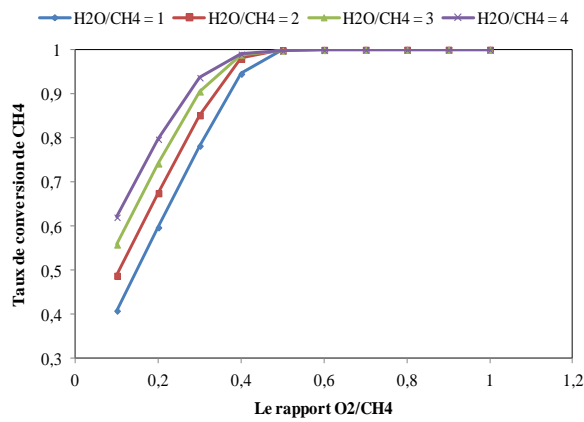


Figure 65 : Influence des rapports H_2O/CH_4 et O_2/CH_4 sur le taux de conversion de CH_4

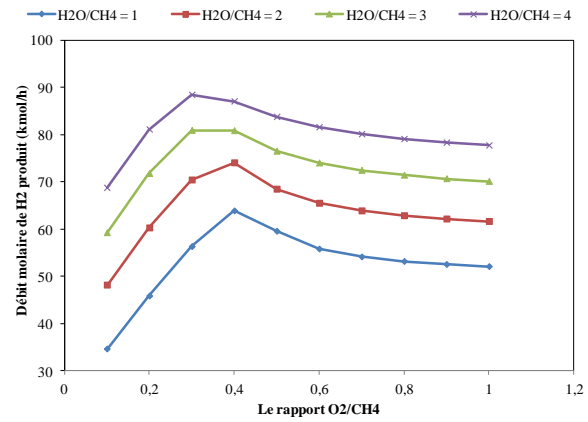


Figure 66 : Influence des rapports H_2O/CH_4 et O_2/CH_4 sur le H_2 produit

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

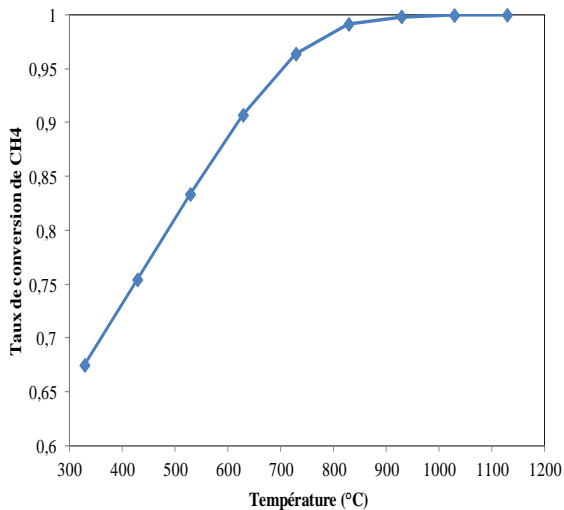


Figure 67: Effet de la température sur le taux de conversion de CH_4 à 5 bar, $H_2O/CH_4 = 4$, $CO_2/CH_4=1,3$ et $O_2/CH_4 = 0,47$

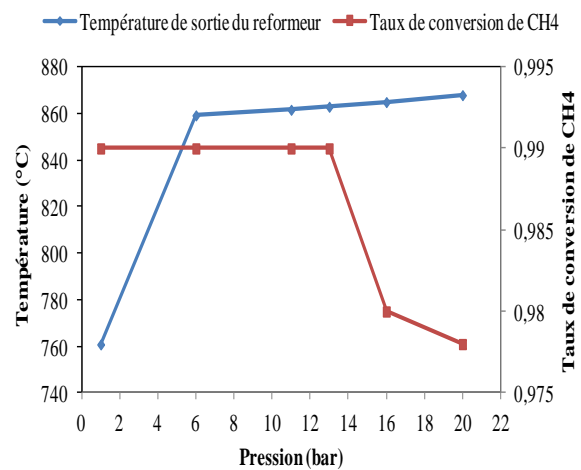


Figure 68: Effet de la pression à l'entrée du réacteur sur le taux de conversion de CH_4 et la température de sortie du réacteur à $H_2O/CH_4 = 4$, $CO_2/CH_4=1,3$ et $O_2/CH_4 = 0,47$ et $829^\circ C$

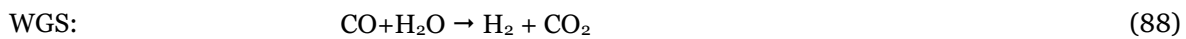
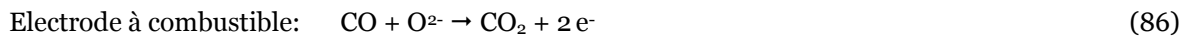
Ainsi, les rapports des réactifs optimaux sont $H_2O/CH_4 = 4$, $CO_2/CH_4=1,3$ et $O_2/CH_4 = 0,47$. Pour définir la température et la pression opératoires, la variation du taux de conversion en fonction de ces deux paramètres a été évaluée dans la Figure 67 et Figure 68. On remarque qu'à partir de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

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

Les conditions optimales déduites de l'étude paramétrique ont été utilisées. Le tri-reformeur est alimenté par O₂, SNG stocké, H₂O et CO₂ chauffés jusqu'à 828,8°C et comprimés jusqu'à 13,6 bar. Les rapports H₂O/CH₄, CO₂/CH₄ et O₂/CH₄ sont 4, 1,3 et 0,47 respectivement. Le flux gazeux à la sortie du tri-reformeur est composé de 0,11% de CH₄, 16% de CO₂, 12% de CO 26% de H₂ et 46% de H₂O avec une température de 863,2°C et une pression de 13,55 bar. Ce gaz ainsi produit est détendu ensuite dans une vanne jusqu'à 3,4 bar avant d'alimenter la SOFC.

2.2. Unité de la pile à combustible

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



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



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

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

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

3. Intégration thermique du procédé de déstockage

chaleur dans une intégration thermique du procédé. La SOFC fonctionne à 6310 A/m^2 et $0,65 \text{ V}$ et produit $2,27 \text{ MW}$ d'électricité et un gaz à 820°C composé de 65% de H_2O , 25% de CO_2 , 6,7% de H_2 et 2,6% de CO . Ce gaz est refroidi jusqu'à 400°C puis envoyé vers la chambre de combustion.

2.3. Unité de la chambre à combustion et déshydratation de CO_2

Le gaz refroidi jusqu'à 400°C est envoyé vers la chambre de combustion avec $371,15 \text{ kg/h}$ d' O_2 afin d'éliminer H_2 , CO et les traces de CH_4 et tout transformer en CO_2 et H_2O . L'oxy-combustion est réalisée avec l'oxygène pur produit en mode de stockage. L'air n'a pas été utilisé afin d'éviter une séparation supplémentaire de CO_2 et N_2 , ce qui peut engendrer une facture énergétique et économique supplémentaire. La réaction est fortement exothermique et produit un gaz à 933°C composé de CO_2 et H_2O . La chambre de combustion est modélisée dans un réacteur RStoic adiabatique. Ce modèle génère toutes les réactions de combustion nécessaires. Ensuite, le CO_2 est déshydraté et comprimé jusqu'à 40 bar et 20°C pour le stocker dans les conditions de notre étude. A l'aide de la courbe psychrométrique (voir annexe D) la température de rosée a été déterminée afin de réduire la teneur en eau à 480 mg/m^3 (632 ppmv). Cette teneur dépend des conditions de stockage, mais en moyenne 480 mg/m^3 est considérée (Maddocks, et al., 2014). L'élimination de l'eau avant de stocker le CO_2 est indispensable afin d'éviter la formation des hydrates et le risque de corrosion à cause de la combinaison de gaz acide et H_2O .

3. Intégration thermique du procédé de déstockage

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

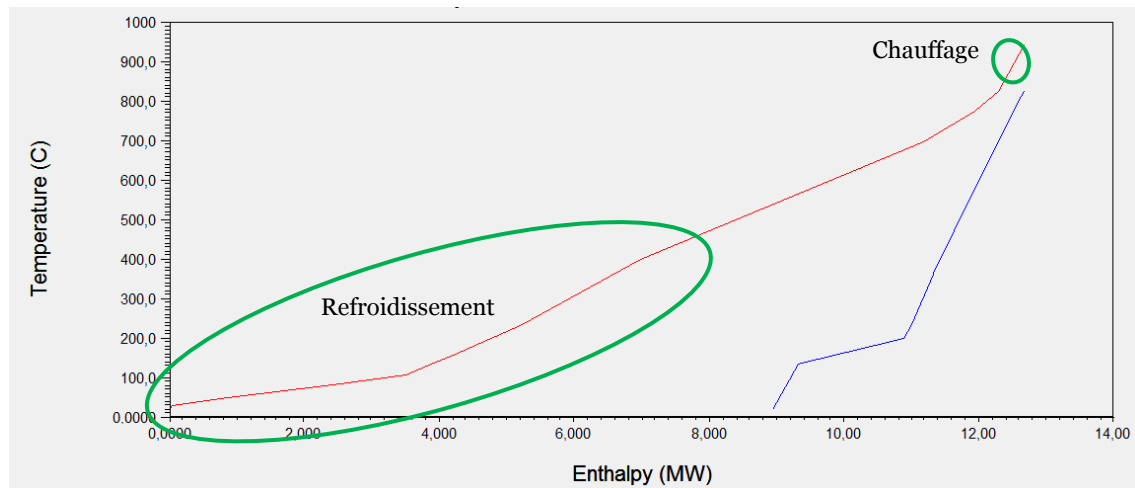


Figure 69 : Courbes composites du procédé de déstockage

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

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

Le flux à la sortie de la chambre de combustion qui est à 933°C permet d'abord de chauffer le flux à l'entrée du tri-reformeur jusqu'à 828,8°C puis il est divisé en deux courants équimolaire. Le premier flux chauffe le CO₂ et le deuxième chauffe le SNG jusqu'à 800°C. Ensuite, les deux flux sont de nouveau mélangés et récupérés à 666°C. Ce gaz cède sa chaleur à la vapeur d'eau et augmente sa température jusqu'à 680°C. Cette vapeur a été produite grâce au flux gazeux à la sortie de la SOFC. L'énergie supplémentaire nécessaire pour la chauffer est fournie par une utilité extérieure.

L'oxygène nécessaire pour le reformage est chauffé jusqu'à 690°C par l'air de balayage de la SOFC qui est à 700°C. Ensuite, la vapeur surchauffée est utilisée pour augmenter sa température jusqu'à 800°C. Pour la déshydratation de CO₂, l'eau contenue dans le gaz à la sortie de la chambre de combustion est condensée jusqu'à 30°C en utilisant l'eau froide à 20°C et 20 bar. Cette eau est récupérée à 480°C et envoyée vers une turbine à vapeur. Un cycle de Rankine est utilisé pour exploiter la chaleur contenue dans l'air de balayage à 694°C. La turbine à vapeur produit ainsi 1,535 MW.

3. Intégration thermique du procédé de déstockage

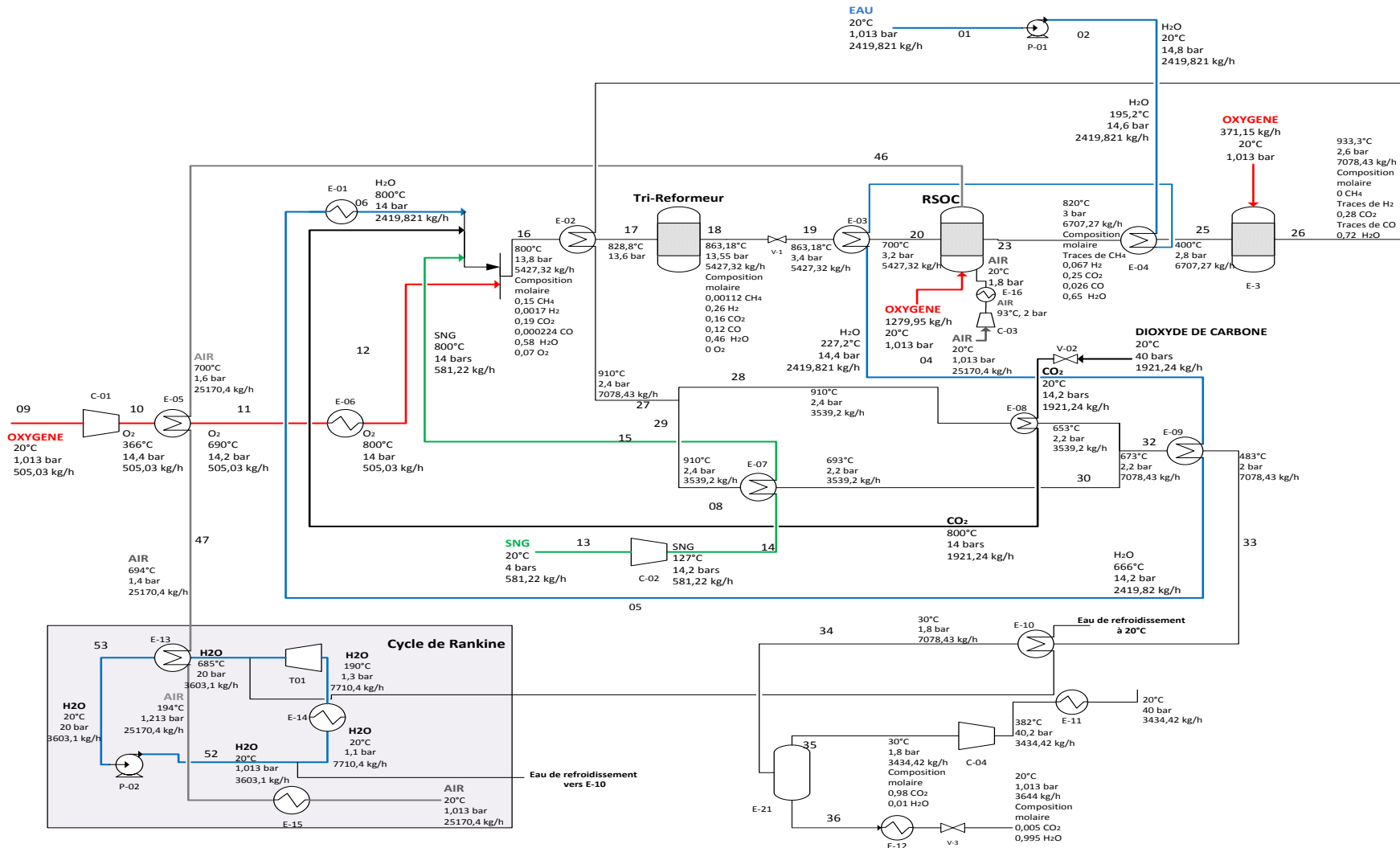


Figure 70 : PFD du procédé de déstockage de l'électricité

4. Efficacité et consommation énergétique du procédé de déstockage

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

Unités du procédé Gas To Power	Equipements	Puissance électrique (kW)	Chaleur récupérée après refroidissement		
			Puissance thermique (kW)	Température de la chaleur récupérée (°C)	Puissance électrique équivalente (kW)
Unité de reformage	Co1	+46,82	-	-	-
	Co2	+38,85	-	-	-
	E01	-	+209,05	950	+158,95
	E05	-	Intégré		
	E06	-	+16,86	950	+12,82
	E02	-	Intégré		
Unité de pile à combustible	To1	-1535,14	-	-	-
	Co3	+498	-	-	-
	PO1	+0,34	-	-	-
	PO2	+0,76	-	-	-
	E03	-	Intégré		
	E04	-	Intégré		
	E13	-	Intégré		
	E14	-	-6034,05	180	-2130,53
	E15	-	-1212,07	170	-410,27
	E16	-	-499,6	83	-88,38
Unité de chambre à combustion	E07	-	Intégré		
	E08	-	Intégré		
	E09	-	Intégré		
	E10	-	Intégré		
Unité de déshydratation de CO ₂	Co4	+269,7	-	-	-
	E11	-	-404	372	-220,9

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

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

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

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

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

4. Efficacité et consommation énergétique du procédé de déstockage

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

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

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

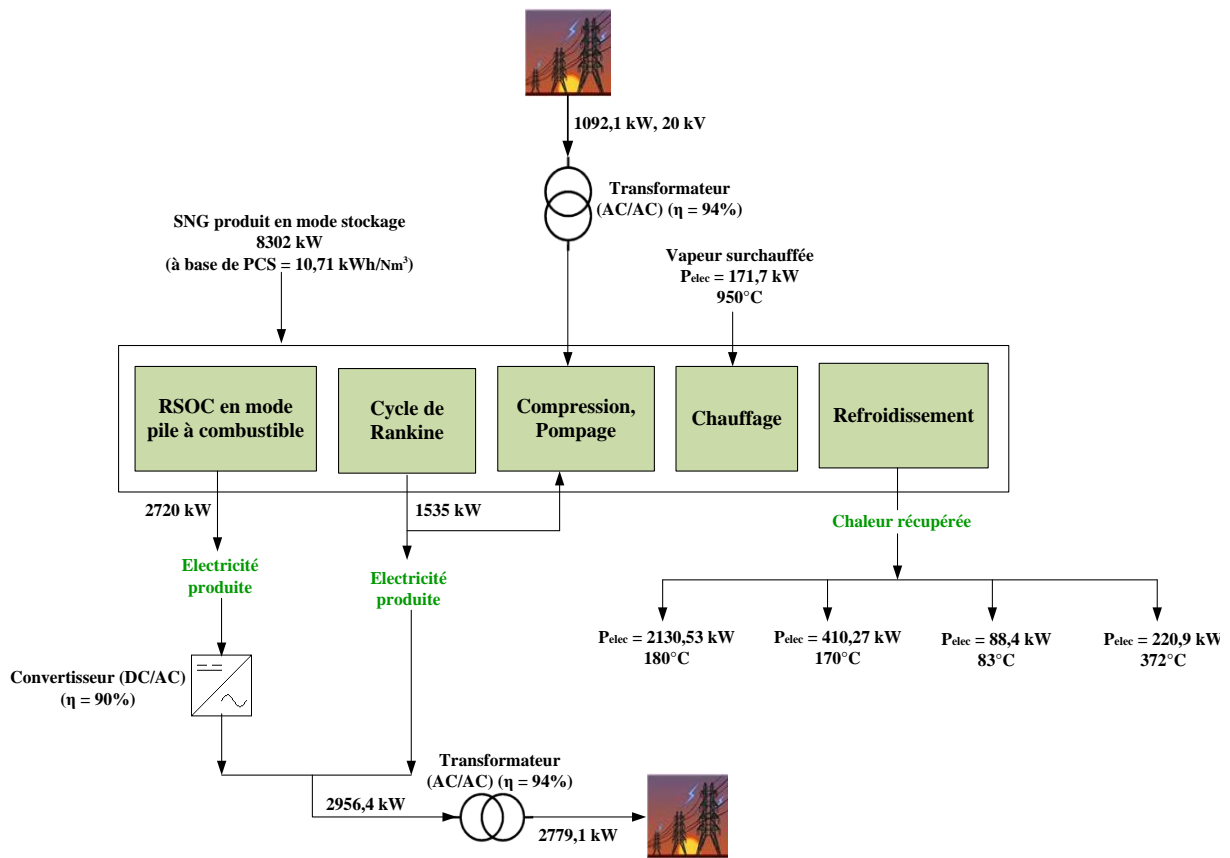


Figure 71 : Flux de puissance dans le procédé Gas To Power

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

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

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

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

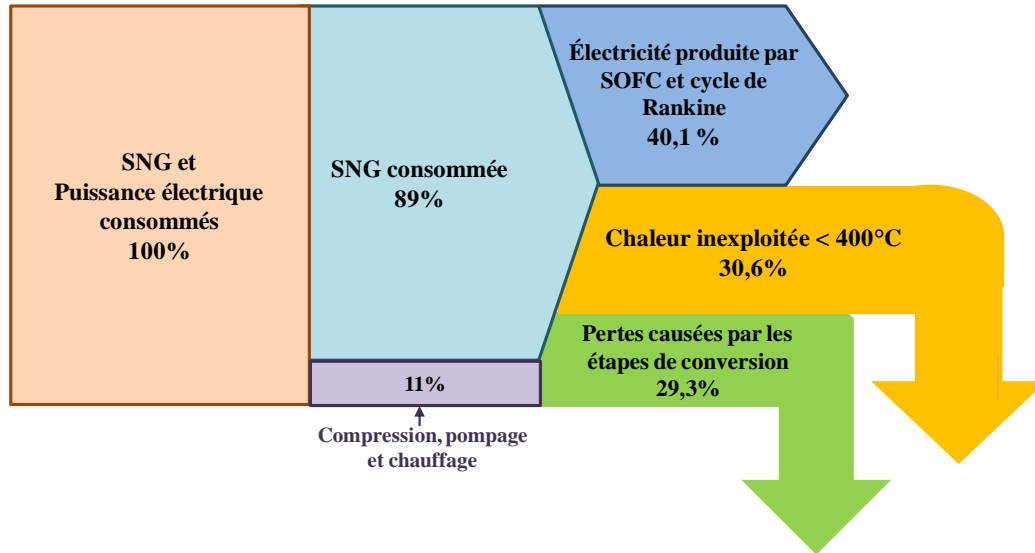


Figure 72 : Diagramme de Sankey du procédé de déstockage de l'électricité

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

Le bilan matière sommaire du procédé de déstockage de l'électricité est reporté dans la Figure 73. Il précise les entrées et les sorties du système avec les recirculations considérées au sein du procédé proposé. Le CO₂ et H₂O produits seront utilisés dans le procédé de stockage Power To Gas.

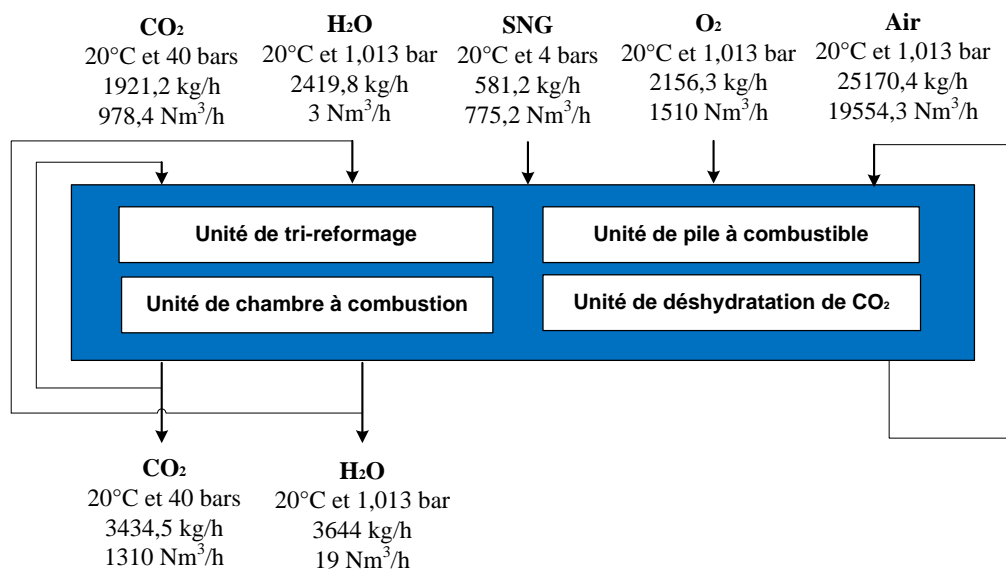


Figure 73 : Bilan matière du procédé de déstockage de l'électricité

5. Conclusion

La conception et la simulation stationnaire du procédé de stockage/déstockage d'électricité renouvelable sur méthane de synthèse a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. 10 MW (DC) d'électricité alimentent le RSOC en mode SOEC en fonctionnement thermoneutre à 800°C. Il produit à partir de H₂O et CO₂ un gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO = 3. Dans l'unité de méthanation, ce gaz est envoyé vers trois réacteurs adiabatiques avec refroidissement intermédiaire à 280°C et recyclage au niveau du premier réacteur (le taux de recyclage est 3). Les surplus de CO₂, de H₂ et de H₂O contenues dans le gaz produit ont été éliminés afin de le mettre aux spécifications du réseau du gaz naturel. Les conditions opératoires optimales ont été définies en se basant sur des études paramétriques dans chaque unité. Une intégration thermique a été mise en œuvre afin d'optimiser la consommation énergétique. Le procédé proposé a une efficacité énergétique de 67,2% (base PCS). En comparaison avec les procédés à base de l'électrolyse à basse température tels que Etogas (ZSW, 2013) et DVGW (Götz, et al., 2011) qui utilisent l'électrolyseur alcalin et la PEM respectivement, le rendement de la conversion électrique en SNG du procédé proposé est plus important. En effet, Etogas a une efficacité énergétique de 61,6% et DVGW a une efficacité énergétique de 63,6%. Ceci est dû à l'énergie très conséquente produite par le poste de méthanation et qui n'est pas entièrement utilisée. Une grande partie de cette énergie est perdue. Par contre, dans un procédé à base d'un électrolyseur à haute température, cette énergie est mieux exploitée à cause de la vaporisation de l'eau nécessaire pour l'électrolyse. De plus, un électrolyseur à haute température a une efficacité comprise entre 80-90% qui est plus importante que celle d'un électrolyseur alcalin (64-74%). Ainsi, en termes énergétique, l'utilisation de l'électrolyse à haute température se révèle plus avantageuse sous réserve de son développement, et de sa viabilité économique comparée aux technologies qui fonctionnent à basse température.

Le procédé Gas To Power fonctionne avec une pile à combustible alimentée par un gaz de synthèse produit au niveau de l'unité de tri-reformage. L'utilisation du monoxyde de carbone est liée au fonctionnement concernant les éléments carbonés (CO₂) dans le procédé Power To Gas et la réversibilité envisagée entre les deux procédés. Afin de valoriser le CO₂ et de concevoir un procédé autonome énergétiquement, un tri-reformeur autotherme a été utilisé pour la production du gaz de synthèse. Dans le cadre d'une intégration énergétique efficace, un cycle de Rankine a été ajouté afin de récupérer la chaleur dégagée par la SOFC. Ce procédé a une efficacité énergétique de 40% (à base de PCS) qui est faible comparée au procédé mature du cycle combiné au gaz naturel qui est de 60%. Ceci est causé par les pertes engendrées par les refroidissements et les étapes de conversion. Comme tous les composants du procédé à savoir, le tri-reformeur, la SOFC et la chambre de combustion, fournissent de l'énergie, une forte production énergétique n'a pas été entièrement exploitée. Concernant la réversibilité du procédé, il a un rendement électrique de 42,5% (prenant en compte l'électricité produite par la SOFC et le cycle de Rankine) ce qui correspond à ce que nous pouvons trouver dans la littérature pour les procédés à base d'électrolyse (IEC, 2013), (ENEA, 2013). Il est à noter qu'en plus de l'équipement RSOC qui est réversible, les réserves en CO₂ et O₂ le sont également.

