

Partie III. Simulation dynamique du procédé Power To Gas

1. Introduction

Cette étude a pour objectif de développer des outils pour évaluer le comportement en régime transitoire des unités de co-électrolyse et de méthanation pendant les opérations de chauffage et de démarrage. Comme les unités de captage de CO₂ et de séchage avec le TEG sont déjà déployées à grande échelle, l'étude dynamique sera focalisée sur les deux unités pertinentes (RSOC et réacteur de méthanation) et dont le comportement dynamique, vis-à-vis des perturbations qu'elles peuvent subir, suscite plus d'attention et relève des questionnements controversés quant à leurs limites et verrous technologiques compte tenu de leur stade de développement. Des modèles 1D dynamiques du RSOC (développé sous Matlab) et des réacteurs de méthanation (réalisé sous Dymola) seront décrits. Après la validation des modèles par comparaison avec des résultats issus de la littérature, des simulations pour le chauffage et le démarrage des deux unités seront réalisées. La consommation énergétique et le temps nécessaire pour l'établissement du régime stationnaire seront définis pour chaque opération.

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

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

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

Présentation des logiciels utilisés

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

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

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

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

2.1. Revue bibliographique des modèles du RSOC

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

Actuellement, les modèles développés s'inspirent fortement de la SOFC et sont ajustés avec des données expérimentales de SOEC. Ils ne considèrent pas la cinétique des réactions électrochimiques par manque d'information. "La réaction de réduction de H₂ est instantanée certes, mais les réactions impliquant l'oxygène demandent plus d'énergie et sont cinétiquement lentes" (Stempien et al., 2013). La cellule SOEC est modélisée en tenant en compte de la diffusion des gaz, du transfert des charges, du transport dans l'électrolyte, de l'adsorption/désorption et de la cinétique des réactions électrochimiques associées. Les principales lois utilisées sont (Stempien et al., 2013):

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

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

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

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

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

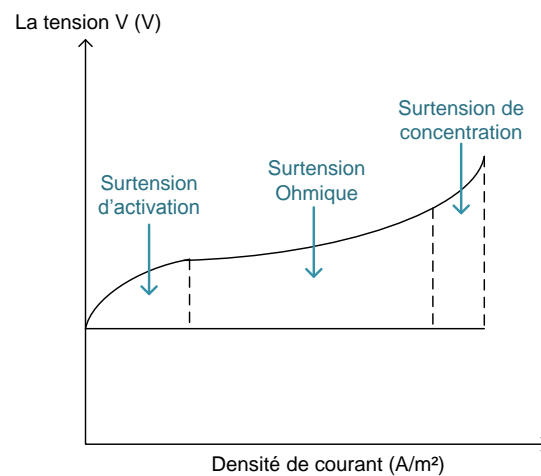


Figure 74 : La courbe caractéristique V-J (Stempien et al., 2013)

La Figure 75 illustre la mise en échelle.

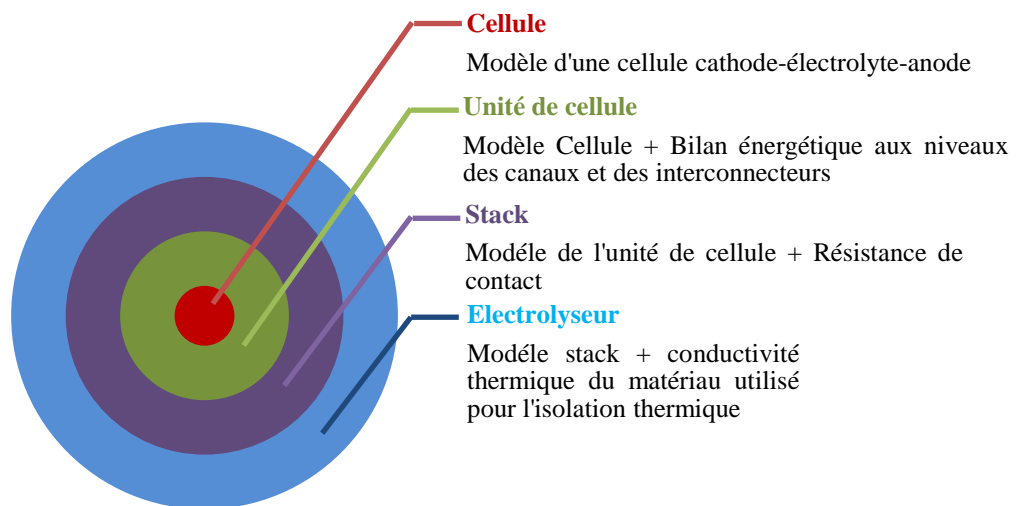


Figure 75 : La mise en échelle d'un modèle d'électrolyseur

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

des recherches approfondies sur les possibilités de produire le gaz de synthèse à partir de la co-électrolyse de CO_2 et H_2O (O'Brien, et al., 2009), (Stoots, et al., 2009) en établissant des modèles 0D en régime stationnaire qui permettent de simuler le comportement thermodynamique et électrochimique du procédé. Ces modèles sont basés sur des bilans de matière et d'énergie au niveau de la cellule et prennent en compte la présence de la réaction de WGS dans la cathode. Meng Ni, de l'université polytechnique à Hong Kong a proposé deux modèles stationnaires 1D (Ni, 2012) et 2D (Ni, 2012) à l'échelle d'une cellule qui permettent de prédire la contribution de WGS dans la production de CO et de définir les conditions opératoires limitantes pour cette réaction. Son modèle 2D est plus précis et prend en compte aussi la réaction de méthanation. Il permet d'analyser pertinemment l'intervention des réactions chimiques. Il a déduit qu'à l'inverse de WGS, la réaction de méthanation peut être négligée.

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

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

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

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

(Petipas, et al., 2013) ont réalisé un modèle OD pour une approche système. Ils se sont basés sur des équations phénoménologiques et des données expérimentales (ASR). Le modèle est composé de deux sous-modèles couplés décrivant le module d'électrolyse et le système. Afin de comparer l'efficacité du système calculée avec les procédés classiques à base d'électrolyseurs à basse température sous pression, aucune source de chaleur externe n'est fournie et l'hydrogène produit est comprimé de la pression atmosphérique à 3 MPa. Les besoins en chaleur correspondant sont traités dans le bilan de système (bop) par une récupération efficace de la chaleur des gaz de sortie et de la chaleur de compression, ainsi que par un chauffage électrique. Le modèle permet de calculer le nombre de cellule dans un stack pour une puissance donnée. L'isolation thermique est réalisée dans un matériel microporeux d'isolation à haute température : Microtherme 240 kg/m³ (Microtek International Ltd), dont la conductivité thermique (λ) est dépendante de la température. Les résultats montrent que l'efficacité du système atteint 91 % (base PCS) qui est plus élevée que celle des électrolyseurs à basse température et à haute pression. Toutefois, étant donné les contraintes thermique des matériaux céramiques, le gradient de température maximal toléré pour les cellules est ± 100 K, ce qui limite la température moyenne de fonctionnement à 1073 ± 50 K. Comme la température varie en fonction de la charge d'alimentation du système, cette dernière est limitée à un intervalle de [60-100]%. Il a été conclu que les stratégies de contrôle, telles que le chauffage électrique, le balayage à air et le fonctionnement modulaire, devraient être mises en œuvre pour élargir la gamme de charge et de rendre le système d'électrolyse à haute température approprié pour un fonctionnement variable.

(Kazempoor et Braun, 2014) abordent d'abord la modélisation d'une unité de cellule, puis celle d'un stack d'un co-électrolyseur à haute température réversible (RSOC) (Kazempoor et Braun, 2014). Ce modèle 1D pour une cellule plane permet une simulation stationnaire et dynamique. Il prend en compte les phénomènes thermo-hydrauliques au niveau d'une cellule et d'un stack et ne considère que la réaction d'électrolyse de l'eau, la réduction de CO₂ a été négligée, car le CO est supposé être produit surtout par la réaction de RWGS (Kazempoor, et al., 2009). Bien que les équations présentées sont établies en dynamique, aucune étude, ni résultats en régime transitoire ne sont fournis. Ce travail propose une amélioration des modèles existants pour permettre l'exploration de l'effet de la géométrie cellulaire, des conditions opératoires, et la composition du gaz à l'entrée. Le modèle a été également utilisé pour étudier l'effet de plusieurs paramètres (résistance de contact, le courant échangé...) sur la performance.

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

2.2. Description du modèle dynamique RSOC

Le modèle dynamique du RSOC a été développé sous Matlab en 1D pour une unité de cellule plane (voir Figure 76). Il prend en compte la réaction d'électrolyse de H₂O et les phénomènes thermo-hydrauliques au niveau d'une unité de cellule. Ensuite, une extrapolation du modèle d'une unité de cellule a été réalisée en supposant une répétition identique de chaque cellule avec la même distribution de température, de densité de courant et de tension. Le RSOC est électriquement en série. Une résistance de contact est ajoutée afin de prendre en compte une dépréciation des performances électrochimiques lors de l'empilement des cellules. La modélisation du SOEC est inspirée de celle du SOFC.

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

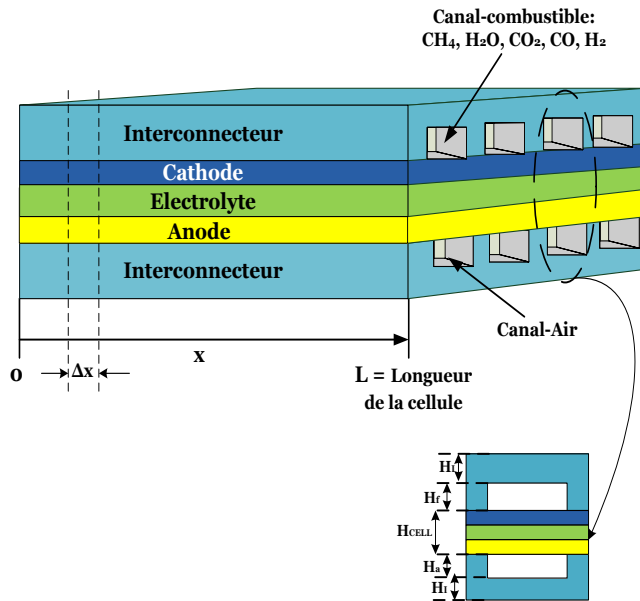


Figure 76 : Schéma descriptif de l'unité de cellule modélisée

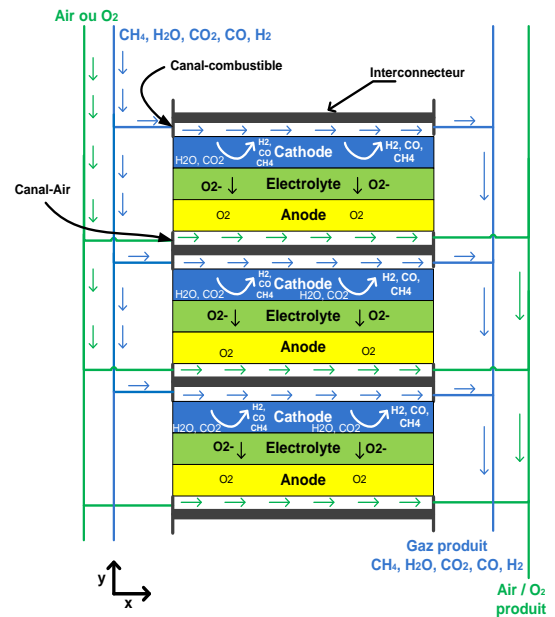


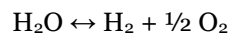
Figure 77 : Schéma descriptif d'un Stack

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

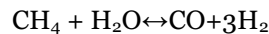
Le modèle mathématique du RSOC est développé en résolvant les équations aux dérivées partielles issues des bilans de matière et d'énergie au niveau des canaux de combustible et de l'air de balayage, ainsi que l'interconnecteur. Le système d'équations est résolu en discrétisant en espace et en temps et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

- Le modèle est monodimensionnel le long de la direction du flux de matière « x » (longueur de la cellule);
- Chaque unité de cellule discrétisée agit comme un réacteur continu à écoulement piston (PFR) (concentration et température sont homogènes dans les sections orthogonales à chaque position axiales le long de l'écoulement). Il faut noter que la diffusion de la matière dans le sens de la longueur de la cellule (dispersion axiale) est négligée car la vitesse de diffusion est de l'ordre de 1 cm/s alors que la vitesse de la convection massique est comprise entre 10 et 100 cm/s (Kazempour et Braun, 2014) ;
- Les flux de gaz de balayage et des combustibles sont distribués uniformément dans chacun des canaux de la cellule;
- La réaction d'électrolyse du CO_2 est négligée. (Elle est supposée très lente comparée à celle de la vapeur d'eau. Le CO est principalement produit par la réaction de RWGS quand la vapeur est présente dans le système (Kazempour, et al., 2009));

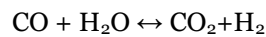
- Les températures de la cellule et de l'interconnecteur sont calculées dans la longueur de la cellule. La température est supposée uniforme dans la section orthogonale à l'écoulement (hypothèse de réacteur piston) tout au long de stack (dans la direction « y »);
- L'hypothèse de flux nul (condition adiabatique) est prise sur les extrémités de la cellule;
- En raison de la haute conductivité électrique des électrodes et des collecteurs de courant, ils sont supposés agir comme des surfaces iso-potentielles (Kazempoor et Braun, 2014) ;
- Le rayonnement thermique dans les canaux des gaz à différentes positions axiales le long de la cellule est négligé. La justification de cette hypothèse réside dans le faible facteur de configuration de rayonnement ou « facteur de vue » dans la direction du flux (x) à cause de la géométrie des canaux qui sont étroits (hauteur des canaux est 1,02 mm). En effet, d'après les calculs de Braun (Braun, 2002), ce facteur est de l'ordre de 1% pour une distance de 1 cm en amont ou en aval d'un élément discrétisé. L'absorption du rayonnement thermique par les gaz dans des canaux étroits est supposée négligeable. L'émissivité des composants dits partiellement transparents CO₂ et H₂O et qui sont présents en concentrations considérables dans des conditions de pression < 4 bar et de température > 700°C est de l'ordre de 0,01 (Eyglunet, 1997). Les autres gaz (O₂, H₂, N₂) sont des milieux parfaitement transparents (le rayonnement ne subit aucune atténuation lors de la traversée du milieu);
- Les réactions considérées au niveau de l'électrode à combustible dans le RSOC sont :
Réduction de la vapeur d'eau (SOEC) /Oxydation (SOFC) :



Vaporeformage (SOFC)/Méthanation (SOEC):



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



2.2.1. Modèle cinétique

Pour chaque espèce, un bilan de matière est établi dans les canaux de combustible et d'air de balayage. Dans le canal de combustible, les composants pris en compte sont : CO₂, CO, H₂, H₂O et CH₄. Pour le canal air, les espèces O₂ et N₂ sont considérés. Dans les équations, la variable utilisée est la concentration. Les équations aux dérivées partielles résultantes (Eq(91) - Eq(97)) sont composées d'un terme de transport de matière et d'un terme de réaction chimique et électrochimique. La cinétique de chaque réaction mise en jeu a été considérée. Elle prend en compte la réversibilité des réactions chimiques, la méthanation et le WGS en fonction du mode de fonctionnement du RSOC. Les constantes de vitesse sont calculées en fonction de la température de la cellule (T_{CELL}). La Figure 78 décrit les limites des domaines, les hypothèses et les conditions aux limites du modèle cinétique de l'unité de cellule.

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

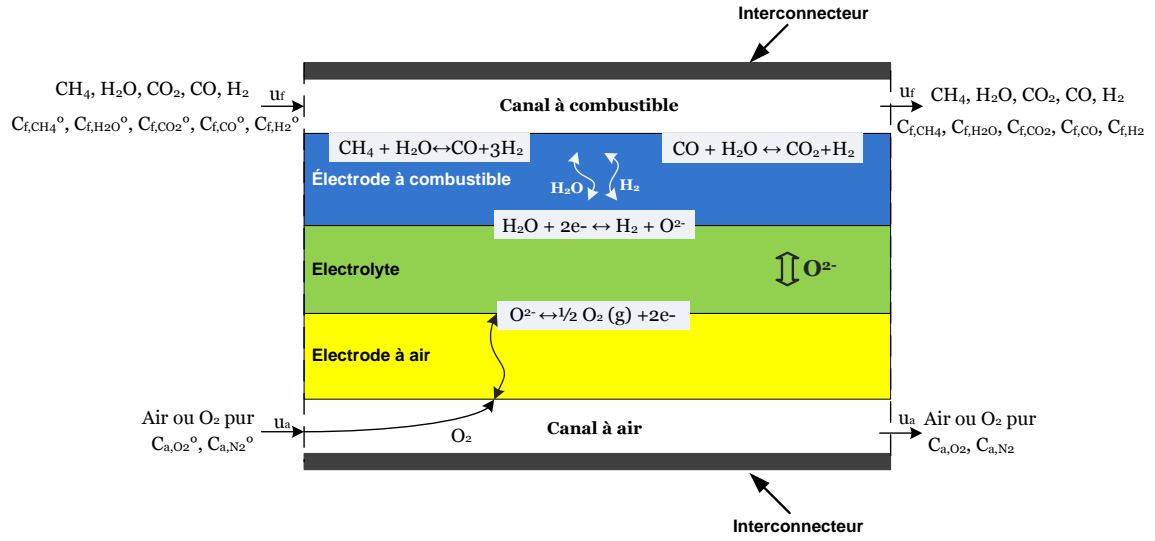


Figure 78 : Limites des domaines, hypothèses et conditions aux limites pour le modèle cinétique d'une unité de cellule du RSOC

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

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

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

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

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

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

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

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

τ_c est l'épaisseur de l'électrode du combustible ;

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

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

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

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

2.2.2. Modèle thermique

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

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

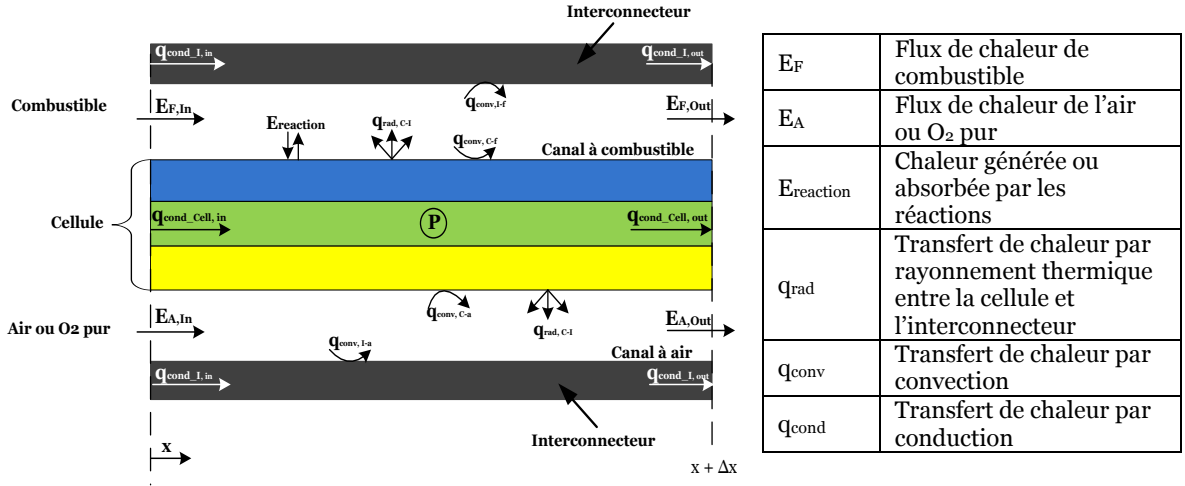


Figure 79 : Schéma descriptif des flux thermiques dans l'unité de cellule modélisée

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec

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

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

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

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

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

2.2.3. Modèle électrochimique

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

La tension de Nernst est calculée en se basant sur l'électrolyse de la vapeur d'eau (la réaction électrochimique de CO_2 est négligée car nous supposons que le CO_2 est consommée principalement par la réaction de RWGS).

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

En remplaçant le ΔG par son expression on obtient l'équation (116).

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

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

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

2.2.3.2. La surtension d'activation

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

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

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

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

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

2.2.3.3. La surtension de concentration

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les coefficients de diffusion binaire $D_{\text{H}_2\text{O}_H_2}$ et $D_{\text{O}_2_{N_2}}$ sont calculés selon l'équation de Chapman-Ebskog en fonction des paramètres de Leonnard-Jones (ε et σ). Le coefficient de diffusion de l'électrode de l'air pour le mélange binaire O_2 , N_2 est exprimé par l'équation (136) :

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

Avec

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

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

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

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

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

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

2.2.3.4. La surtension ohmique

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

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

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

2.3. Organigramme du modèle dynamique du RSOC

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

q: représente les concentrations C_{H_2O} , C_{H_2} , C_{CO} , C_{CO_2} , C_{CH_4} , C_{O_2} , C_{N_2} dans les équations (91)-(97), et les températures T_f , T_a , T_{CELL} , T_i ; dans les équations (98)-(101)

R: le terme de réaction dans les équations ;

i : indice de l'espace ;

n : indice de temps ;

Δx : pas d'espace = 0,00133 ;

Δt : pas de temps.

Les conditions aux limites du modèle sont ci-après:

$$C_i(\hat{a} x = 0) = C_i^0 \quad (i: CO, CO_2, H_2, H_2O)$$

$$T_f(\hat{a} x = 0) = T_f^0$$

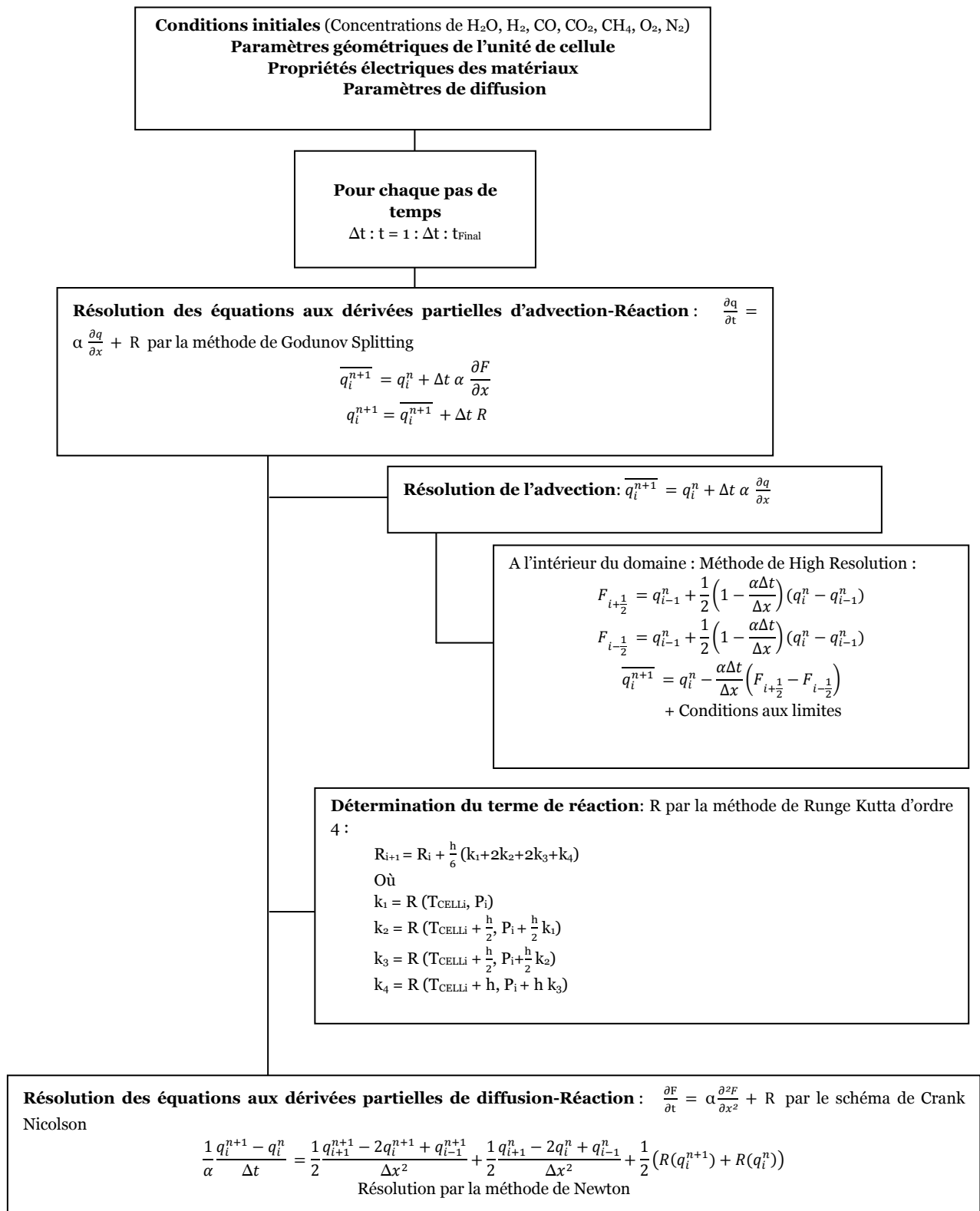
$$T_a(\hat{a} x = 0) = T_a^0$$

$$\frac{\partial T_{CELL}}{\partial x}(\hat{a} x = 0) = 0 \quad \frac{\partial T_{CELL}}{\partial x} \hat{a} x = L = 0$$

$$\frac{\partial T_i}{\partial x}(\hat{a} x = 0) = 0 \quad \frac{\partial T_i}{\partial x} \hat{a} x = L = 0$$

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

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



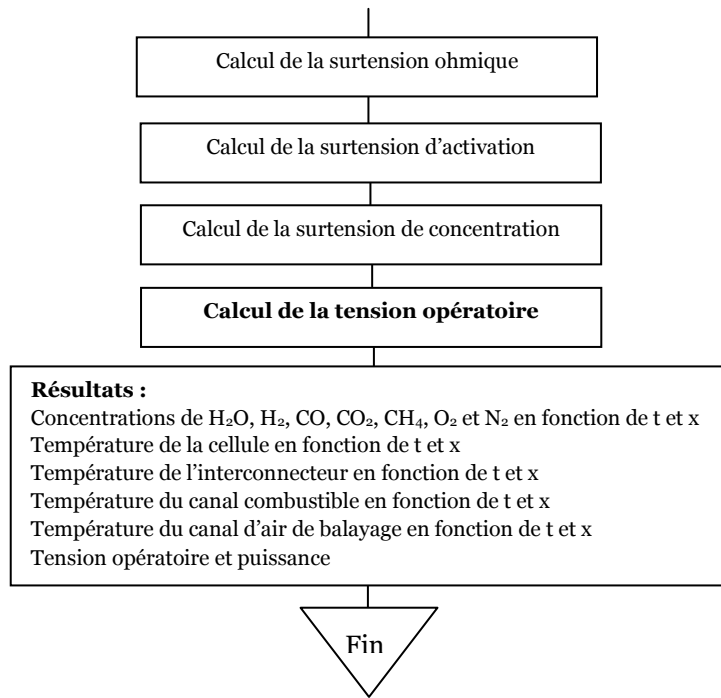


Figure 80: L'organigramme du code de calcul

2.4. Validation du modèle dynamique du RSOC

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

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

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

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

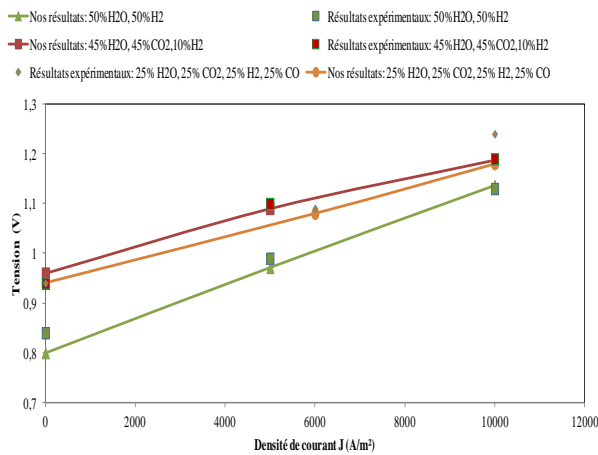


Figure 81 : Résultats de notre modèle comparés aux résultats expérimentaux de (Graves, 2010)

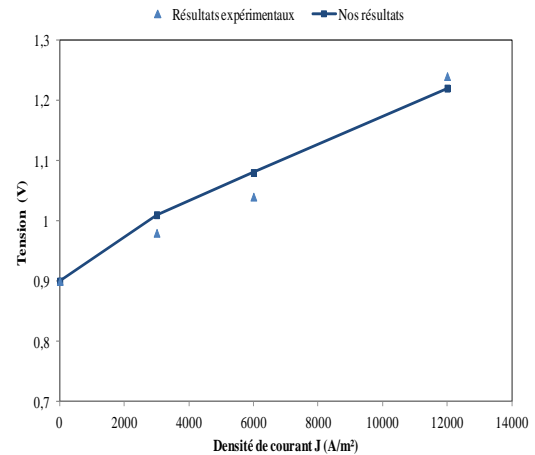


Figure 82 : Résultats de notre modèle comparés aux résultats expérimentaux de (Zhan, et al., 2009)

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

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

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

La Figure 83 présente la variation de la tension en fonction du temps en imposant un changement de densité de courant de 2000 A/m² à 5000 A/m² pour les modèles de (Qi, et al., 2006), (Albrecht, 2013) et notre modèle.

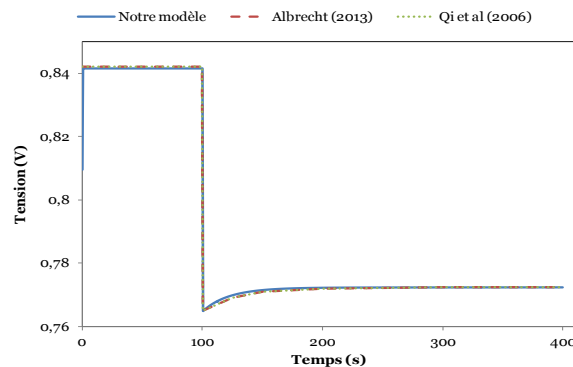


Figure 83 : Comparaison entre la tension calculée par notre modèle et celle calculée par (Qi, et al., 2006) et (Albrecht, 2013) pour une variation de densité de courant appliquée de 2000A/m² à 5000 A/m²

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

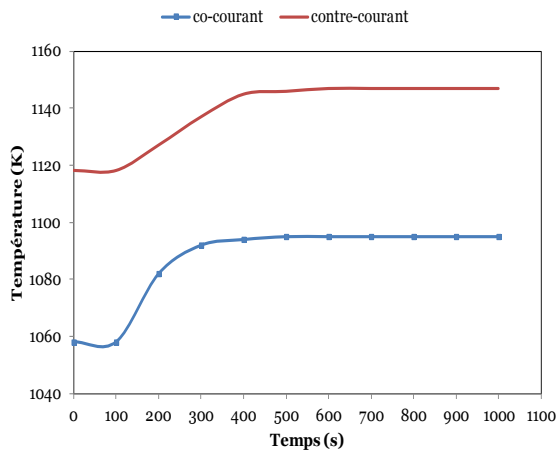


Figure 84 : Comparaison entre les deux configurations co-courant et contre courant réalisé par (Albrecht, 2013)

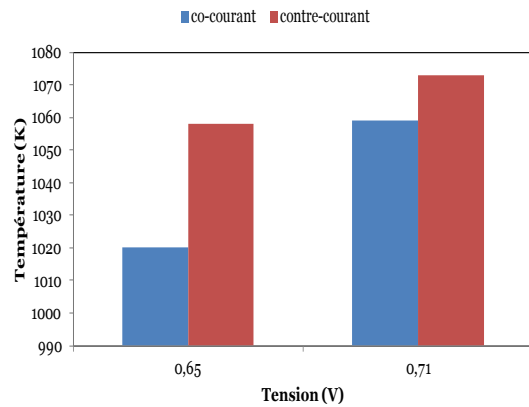


Figure 85 : Comparaison entre les deux configurations co-courant et contre courant réalisé par (Braun, 2002)

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

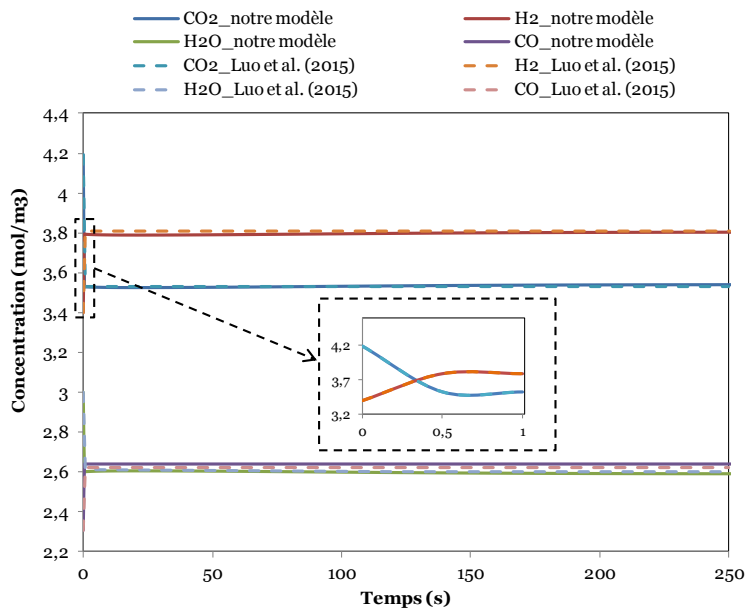


Figure 86 : Composition du gaz dans le canal à combustible en fonction du temps

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

3. Modélisation dynamique de l'unité de méthanation

3.1. Description du modèle dynamique de méthaneur

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

(Jürgensen, et al., 2015) ont développé un modèle dynamique d'un réacteur de méthanation multitube et isotherme sous Aspen plus Dynamic. Ils ont étudié la faisabilité de la production de SNG à partir du biogaz et H₂. Les résultats dynamiques étaient limités à un profil de fraction molaire d'H₂ en fonction de temps afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire.

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

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

(Sudiro, et al., 2010) ont développé un modèle dynamique 1D d'un réacteur multitube isotherme. Les équations sont dynamiques mais les résultats sont limités à des profils de température et de composition en fonction de la longueur du réacteur à l'état stationnaire. Les modèles développés dans la littérature sont basés sur des bilans matière et d'énergie et présentent des résultats concernant le changement de charge ou de température à l'entrée en imposant les perturbation sans présenter l'évolution de la composition en fonction du temps avant d'atteindre le régime stationnaire et encore moins la distribution de la température dans le lit catalytique. (Schaad, et al., 2012) ont présenté des résultats expérimentaux dynamiques d'un réacteur adiabatique de méthanation de CO₂. Ils ont présenté l'évolution de la composition et de la température du catalyseur en fonction du temps. A cause de l'inertie thermique, le catalyseur a besoin de plus de temps pour atteindre le régime stationnaire.

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

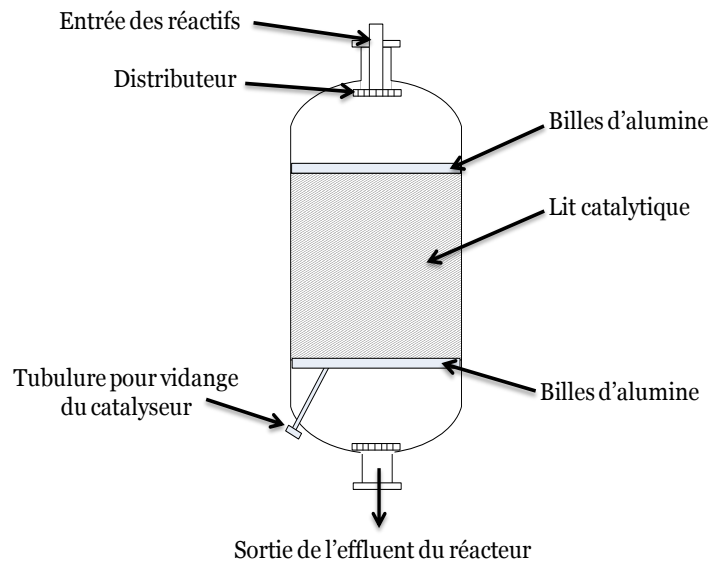


Figure 87 : Réacteur de méthanation

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

Tableau 27 : Dimensions des réacteurs de méthanation

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

3. Modélisation dynamique de l'unité de méthanation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avec

λ_e : est la conductivité thermique effective du lit catalytique (W/m K)

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

λ_f : est la conductivité thermique du mélange gazeux (W/m K)

$f_0=0,8$

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

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

$$\log(\alpha_o) = 1,084 - 6,778(\varepsilon - 0,298) \quad 0,298 \leq \varepsilon \leq 0,580 \quad (156)$$

Le coefficient de transfert de chaleur par convection ($k_{\text{gaz-cat}}$) est calculé à partir du nombre adimensionnel Nusselt dont l'expression dépend du régime de l'écoulement et du diamètre dit équivalent ($D_{\text{eq}} = D \times \varepsilon$). Les corrélations utilisées sont présentées dans l'annexe G. Comme les réacteurs sont à haute pression (15 bar), la corrélation de Stiel et Thodos (Poling, et al., 2000) prenant en compte les hautes pressions est utilisée pour calculer la conductivité thermique du mélange gazeux.

$$(\lambda_{\text{gaz}} - \lambda_o) \Gamma Z_c^5 = 1,22 \times 10^{-2} [\exp(0,535\rho_r) - 1] \quad \rho_r < 0,5 \quad (157)$$

$$(\lambda_{\text{gaz}} - \lambda_o) \Gamma Z_c^5 = 1,14 \times 10^{-2} [\exp(0,67\rho_r) - 1,069] \quad 0,5 < \rho_r < 2 \quad (158)$$

$$(\lambda_{\text{gaz}} - \lambda_o) \Gamma Z_c^5 = 2,6 \times 10^{-3} [\exp(1,155\rho_r) + 2,016] \quad 2 < \rho_r < 2,8 \quad (159)$$

Où:

λ_o est la conductivité thermique du mélange gazeux à pression atmosphérique décrite dans l'équation (113).

$$\Gamma = 210 \left(\frac{T_{\text{cm}} M_m^3}{P_{\text{cm}}^4} \right)^{1/6} \quad (160)$$

$$\rho_r = \frac{V_{\text{cm}}}{V} \quad (161)$$

Avec V est le volume molaire du mélange gazeux (cm^3/mol). $P_{\text{cm}}, T_{\text{cm}}, V_{\text{cm}}, M_m$ sont la pression critique, la température critique, le volume critique et la masse molaire du mélange respectivement calculés avec la méthode de Stiel et Thodos (Poling, et al., 2000).

$$T_{\text{cm}} = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j V_{\text{cij}} T_{\text{cij}}}{V_{\text{cm}}} \quad (162)$$

$$V_{\text{cm}} = \sum_i \sum_j y_i y_j V_{\text{cij}} \quad (163)$$

$$\omega_m = \sum_i y_i \omega_i \quad (164)$$

$$Z_{\text{cm}} = 0,291 - 0,08 \omega_m \quad (165)$$

$$P_{\text{cm}} = Z_{\text{cm}} R T_{\text{cm}} / V_{\text{cm}} \quad (166)$$

$$M_m = \sum_i y_i M_i \quad (167)$$

$$T_{cii} = T_{ci} \quad (168)$$

$$V_{cii} = V_{ci} \quad (169)$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (170)$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^{1/2}}{8} \quad (171)$$

Les températures, les volumes critiques et le facteur acentrique ω pour chaque élément sont décrits dans le Tableau E-1 de l'annexe E. Les chaleurs spécifiques, enthalpies, entropies et masse volumiques pour les hautes pressions sont importés de la bibliothèque de Dymola. Nous avons résolu numériquement les équations aux dérivées partielles (dérivée première et dérivée seconde en fonction de l'espace) en utilisant une approximation par différences finies. Le domaine de calcul a été discrétisé en n intervalles en divisant la longueur du réacteur L en subdivision de pas Δx . Pour les équations aux dérivés partielles en temps, une fonction intégrée sous dymola qui fait appel à la méthode d'intégration de Runge Kutta implicite (solveur Esdirk dans Dymola) a été utilisée. Ces méthodes classiques de résolution sont détaillées dans (Necati, 1994).

3.2. Validation du modèle du réacteur de méthanation

Nous avons vérifié que les modèles développés sous Dymola, fournissaient un état stationnaire équivalent (profil de température et la composition molaire du mélange gazeux) à celui du modèle statique réalisé sous Aspen. Pour le premier réacteur avec recyclage, les résultats des deux modèles sont présentés dans les Figure 88 et Figure 89.

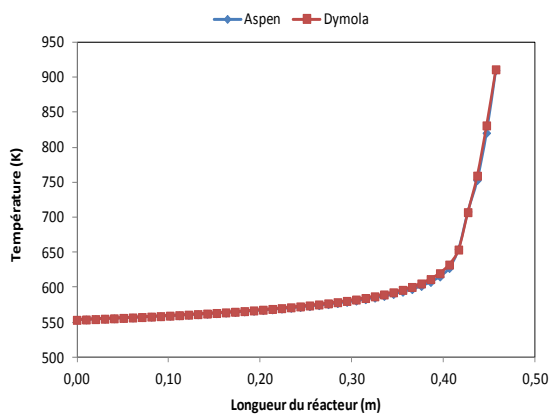


Figure 88 : Profil de la température en fonction de la longueur du premier réacteur

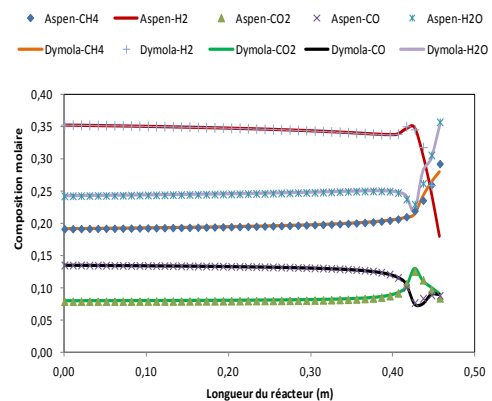


Figure 89 : Profil de la composition du mélange gazeux en fonction de la longueur du premier réacteur

Pour une même longueur, le diamètre calculé par Dymola est de 0,1059 m qui est proche de celui calculé par Aspen (0,1062 m). A la fin du réacteur, il y a d'abord une légère production de CO_2 à cause de la WGS, ensuite et à cause de l'augmentation de la température cette réaction s'inverse permettant la production de CO et H_2O en consommant d'avantage le H_2 . Pour le deuxième réacteur la comparaison entre les deux modèles est présentée dans la Figure 90 et Figure 91.

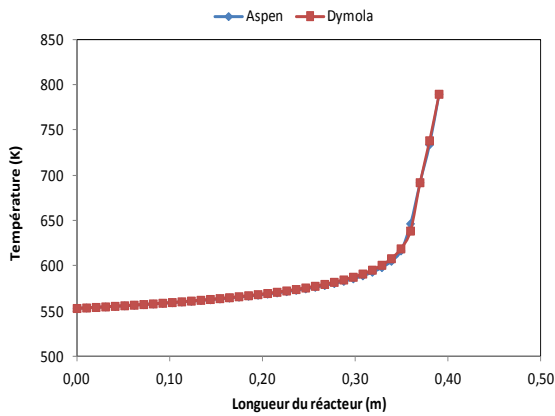


Figure 90 : Profil de la température en fonction de la longueur du deuxième réacteur

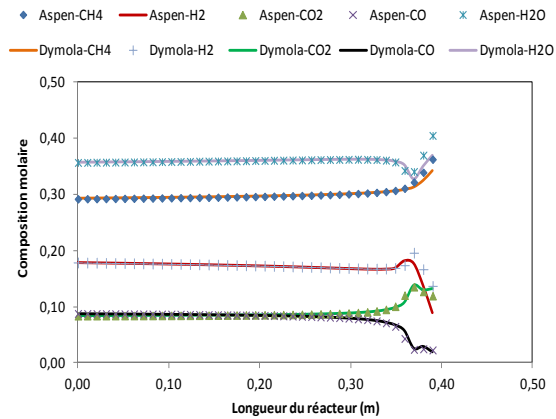


Figure 91 : Profil de la composition du mélange gazeux en fonction de la longueur du deuxième réacteur

Pour le deuxième réacteur, les résultats des deux logiciels sont superposés. Le diamètre calculé par Dymola est 0,0894 m qui également proche de celui calculé par Aspen (0,0899 m). Ce réacteur se comporte d'une manière similaire à celle du premier réacteur. Quand la température augmente significativement, l'équilibre de la réaction de WGS affecte la composition du mélange gazeux. Le dernier réacteur montre aussi une bonne concordance entre les deux logiciels (voir Figure 92 et Figure 93). Son diamètre est de 0,157 m ce qui est en accord avec les calculs d'Aspen (0,161 m). Dans ce réacteur, la quantité des réactifs est faible ce qui limite l'augmentation de la température et par conséquent la WGS ne s'inverse pas. La réaction de méthanation est prépondérante.

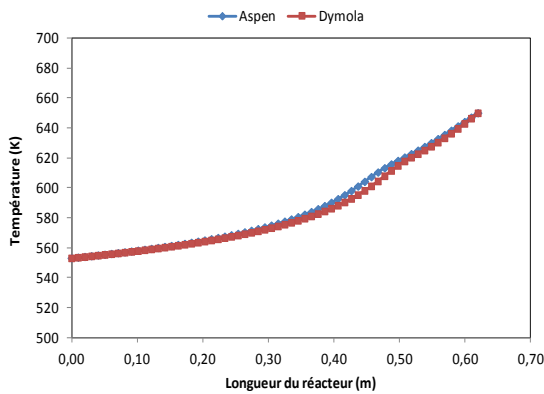


Figure 92 : Profil de la température en fonction de la longueur du troisième réacteur

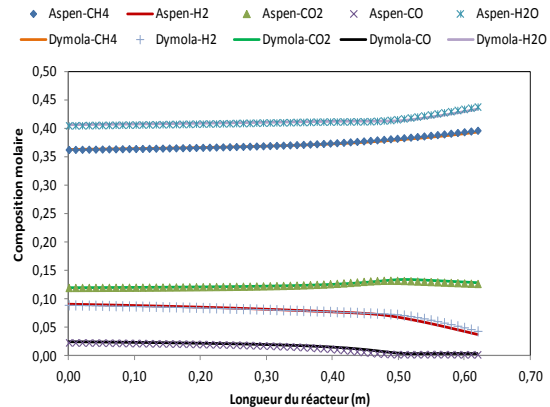


Figure 93 : Profil de la composition du mélange gazeux en fonction de la longueur du troisième réacteur

Comme il n'existe pas dans la littérature ouverte des données ou des résultats sur la réponse dynamique du réacteur de méthanation (l'hydrogénation de CO) (modèles ou expériences) pour valider notre modèle en régime transitoire, les modèles développés sous Dymola sont validés en vérifiant la composition et la température en régime stationnaire et en analysant physiquement les résultats obtenus en régime transitoire dans la partie 6.3. (Etogas, 2013) ont publié dans un document présentant leur projet IWES (Fraunhofer Institute for Wind Energy and Energy System Technology) une figure qui présente le profil des gaz (CH₄, CO₂ et H₂) et de la température en fonction du temps dans un réacteur de méthanation (hydrogénation de CO₂). D'après cette figure, le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire est 6 minutes. Ceci est utilisé comme un ordre de grandeur à vérifier dans les résultats de simulation qui seront présentés dans la partie 6.3.

4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

Dans la suite, la simulation dynamique permettra de définir le temps de chauffage et de démarrage, de prédire les comportements thermo-fluidiques de RSOC et des lits catalytiques et d'évaluer leurs réponses aux perturbations qu'ils peuvent subir.

4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

Le choc thermique au cours des opérations transitoires telles que le chauffage, le démarrage ou le refroidissement peut causer une défaillance au niveau de la cellule car elle va subir une variation de température comprise entre 20 et 800°C. Ainsi pendant ces opérations, les procédés de chauffage et de refroidissement doivent être manipulés méticuleusement. Pour un chauffage optimal, le temps doit être minimisé tout en maintenant un gradient de température tolérable. Ces paramètres doivent être pris en compte pour le chauffage du RSOC de la température ambiante 20°C à celle opératoire qui est comprise entre 600 et 800°C afin d'éviter la détérioration des cellules.

A l'échelle laboratoire, la température préconisée est 5°C/min avec la circulation d'un gaz inerte (azote) sachant que la température est homogénéisée grâce à un four pour atteindre la température de réduction qui, en général, dépend de chaque cellule mais qui est souvent de l'ordre de 800°C. Une fois cette température atteinte, un mélange gazeux de (9% H₂ et 91% N₂) est envoyé pour réduire la cellule (Graves, 2010). La réduction à froid de la cellule est déconseillée car sa microstructure en dépend. Actuellement, il y a un manque d'informations dans la littérature ouverte qui traite de l'effet thermomécanique de la température sur la cellule au cours du temps et de la mise en chauffe. Une vitesse de montée en température de 5°C/min est préconisée par défaut pour éviter tout risque d'endommagement.

Dans une approche à plus grande échelle, la vitesse de montée en température dépend des conditions et de la méthode de chauffage. (Apfel, et al., 2006) ont chauffé un stack de SOFC de 5 kW avec les fumées à la sortie d'un brûleur avec une vitesse de montée en température de 200°C/min. Au bout de 6 minutes, le système a atteint le régime stationnaire. Le gradient thermique tolérables au long de la cellule n'a pas été pris en compte. (Chen et Jiang, 2011) ont utilisé la même méthode de chauffage; des fumées composées de N₂, CO, CO₂ et H₂O côté canal à combustible et l'air côté canal à oxygène. Un échangeur de chaleur avant la SOFC a été utilisé pour chauffer l'air tout en refroidissant les fumées à la température d'entrée. Une différence de température maximale entre le gaz chauffant et la cellule de 100°C a été imposée afin d'éviter un choc thermique trop fort et des gradients de température variant entre 10 °C/cm et 12 °C/cm ont été respectés. La vitesse de montée en température est de 54,5 °C/min ce qui a permis d'atteindre la température désirée en 11 minutes en considérant une vitesse du gaz chauffant de 10 m/s. Ceci est en concordance avec les résultats expérimentaux de (Mathiesen, et al., 2013) et (Cheekatamarla, et al., 2008) qui sont de 12 minutes et une vitesse de montée comprise entre 50 et 60 °C/min pour la même vitesse des gaz chauffants. Ils ont également constaté que le temps de chauffage en utilisant seulement un seul canal était 2,7 fois plus grand que les deux canaux.

(Bossel, 2012) a chauffé un stack SOFC composé de 16 cellules planaires par une intégration innovante des chauffants électriques aux plaques bipolaires. L'énergie nécessaire est de 7Wh par cellule pour atteindre 700°C, ensuite la pile est lancée. La vitesse de montée de la température dans le stack varie entre 200 et 400°C par minutes en fonction de la puissance appliquée aux chauffants électriques. Cette méthode permet un démarrage rapide de 5 minutes. D'autres études ont utilisé le chauffage avec l'air. (Milewski et Lewandowski, 2013) ont chauffé la SOFC avec de l'air chaud jusqu'à la température opératoire, ensuite, ils ont démarré la pile pour chauffer avec les réactions exothermiques en ajustant le débit et la température de l'air de balayage en fonction de la température de la cellule. Afin d'éviter le choc thermique, une différence de température entre le

fluide de chauffage et la cellule de 90°C a été retenue. Une différence de 45°C entre la température d'entrée et de sortie du fluide chauffant a été également respectée. (Ki et Kim, 2010) ont calculé la consommation énergétique du chauffage d'une SOFC de 1 kW avec l'air. Le débit de ce dernier a été contrôlé afin d'éviter un gradient thermique élevé. Le chauffage permettant d'atteindre une température de 800°C nécessite une durée de 2 heures et consomme 1,88 kWh. Dans une unité en démonstration de 10 kW utilisant un stack SOFC planaire, un chauffage, dit standard, avec 96% de N₂ et 4% de H₂ est utilisé en consommant 5 bouteilles de 50 litres à 200 bar (Halinen, et al., 2014). Les études qui traitent l'approche système utilisent les gaz à la sortie du brûleur (après combustion du méthane) pour chauffer l'électrode côté combustible et l'air pour l'électrode côté oxygène. Les paramètres qui ont une grande influence sur la stratégie de chauffage sont, la vitesse et la nature du gaz chauffant, la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule et le gradient de température tolérable au long de la cellule. Les travaux cités précédemment étudient l'influence de ces paramètres sur le temps de chauffage ou la consommation énergétique sans proposer une stratégie optimale ou une méthode qui peut être adaptée aux contraintes industrielles. Il est nécessaire de réaliser des expériences et des études concernant l'effet thermomécanique de la variation de la température sur la cellule et sur la durabilité en présence des composés carbonés tels que le CO et le CO₂ durant la phase de chauffage.

Dans notre étude et en l'absence d'informations concernant la tolérance de la cellule aux impuretés, les gaz de combustion ne seront pas utilisés car le gaz naturel contient des impuretés qui peuvent dégrader la cellule et les fumées doivent être traitées avant utilisation dans le RSOC. Un chauffage avec un inerte tel que N₂ sera plus approprié. Après l'atteinte de la température opératoire, l'H₂ sera ajouté à l'azote afin de réduire la cellule (Les cellules sont supposées non réduites à la réception de l'équipement). Trois stratégies de chauffage peuvent être envisagées:

- **Chauffage avec l'azote pur** (voir Figure 94): Un flux de N₂ sera réchauffé par un brûleur jusqu'à la température d'entrée du RSOC (800°C) puis il sera divisé en deux courants équimolaires alimentant la cathode et l'anode. La température d'entrée (T_{in}) sera définie en fonction de la température minimale dans la cellule (T_{min}). Une différence de température (ΔT) entre le gaz N₂ et la cellule de 100 °C sera respectée pour éviter le choc thermique: T_{in} = T_{min} + ΔT. Ensuite, à la température opératoire, les cellules seront réduites avec un flux de 96% de N₂ et 4% de H₂. Un mélange gazeux composé de H₂, H₂O et N₂ sera récupéré à la sortie de l'électrode à combustible et N₂ pur sera récupéré à la sortie de l'électrode à oxygène.

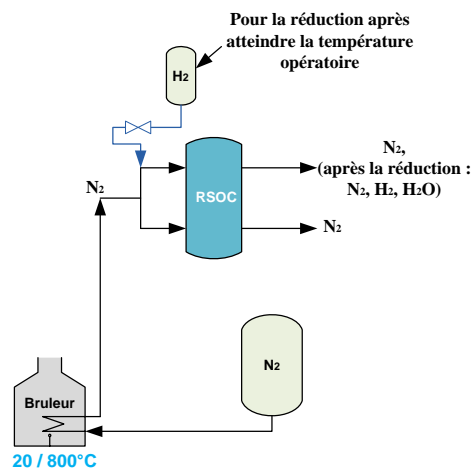


Figure 94 : Stratégie n°1 : Chauffage avec l'azote

4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

- **Chauffage avec la SOFC** (voir Figure 95): Comme il s'agit d'un co-électrolyseur réversible, le chauffage peut également être réalisé en actionnant la pile d'abord et ensuite inverser l'équipement pour démarrer la SOEC. Cette stratégie sera réalisée en deux étapes. La première consiste à chauffer le RSOC jusqu'à 600°C avec l'azote pur en respectant un $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ et la deuxième à réduire les cellules avec un mélange gazeux de 96% de N_2 et 4% de H_2 . Comme pour la première stratégie après la réduction un flux de H_2 , H_2O et N_2 sera récupéré à la sortie de l'électrode à combustible et N_2 pur sera récupéré à la sortie de l'électrode à oxygène. La deuxième étape est le démarrage de la SOFC en l'alimentant avec 97% H_2 et 3% H_2O côté électrode à combustible et de l'air côté électrode à oxygène afin de continuer le chauffage jusqu'à 800°C en exploitant l'exothermicité des réactions mises en jeu et l'effet de joule. Les gaz produits seront envoyés vers une torche.

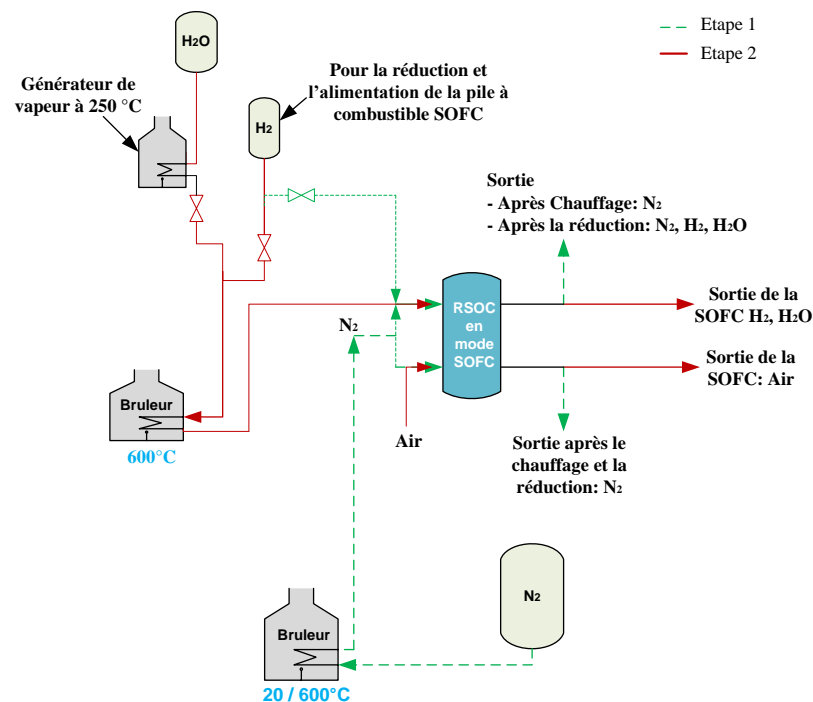


Figure 95 : Stratégie n°2: Chauffage avec la SOFC

- **Chauffage avec un fonctionnement exotherme de la SOEC** (voir Figure 96): Cette stratégie passe également par deux étapes. D'abord, il faut chauffer le RSOC avec l'azote pur jusqu'à 600°C ensuite le réduire avec 96% de N_2 et 4% de H_2 . De la même manière que les deux autres stratégies après la réduction un flux de H_2 , H_2O et N_2 sera récupéré à la sortie de l'électrode à combustible et N_2 pur sera récupéré à la sortie de l'électrode à oxygène. Puis le RSOC en mode SOEC sera démarrée en appliquant une tension opératoire supérieure à celle correspondant au thermoneutre afin d'assurer un fonctionnement exotherme et d'exploiter la chaleur dégagée par les irréversibilités jusqu'à atteindre la température opératoire 800°C.

Les stratégies de chauffage seront détaillées ci-après en précisant les points de fonctionnement. Le modèle thermique de RSOC décrit dans la partie 2.2.2 a été modifié pour l'adapter aux simulations des stratégies de chauffage. Les termes des réactions chimiques et électrochimiques ont été éliminés dans les équations de température de combustible et de la cellule. Par contre, les termes de convection, advection, conduction et rayonnement ont été conservés.

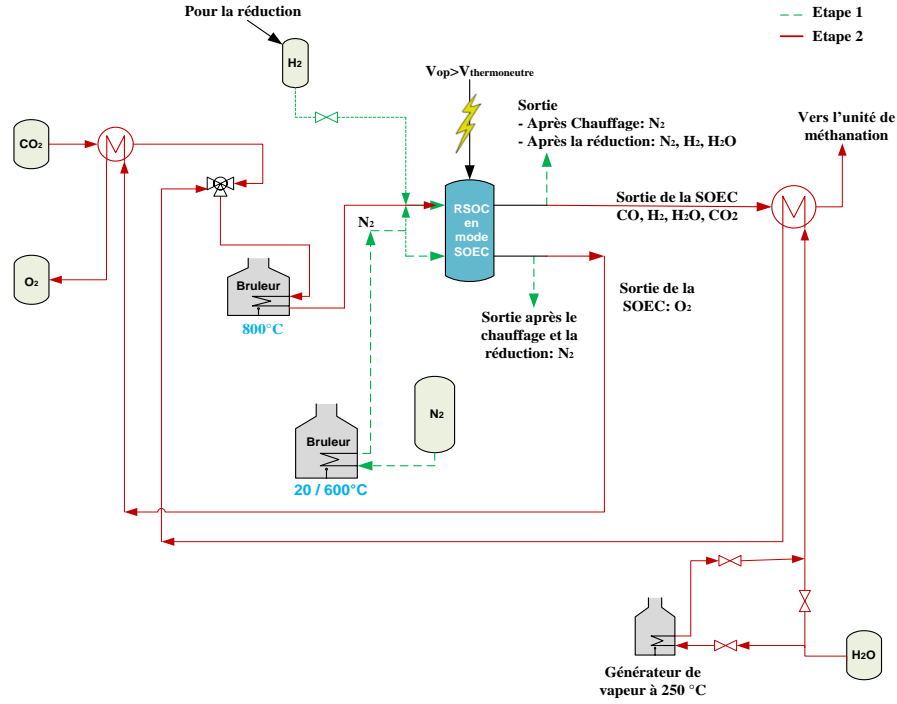


Figure 96 : Stratégie n°3: Chauffage avec un fonctionnement exotherme de la SOEC

Les pertes liées à la chaleur dissipée dans les parois du RSOC ont été ajoutées dans l'équation de la température de la cellule (Eq. (172)). Elles sont dépendante de la conductivité thermique du matériau de l'isolation thermique ($\lambda_i(T)$), la surface du RSOC (S_{RSOC}), l'épaisseur de l'isolation ($e_{isolation}$), la température de la cellule (T_{CELL}) et la température ambiante (T_{amb}). L'isolation thermique considérée est réalisée dans un matériel microporeux d'isolation à haute température Microtherme 240 kg/m³ (Microtek International Ltd), dont la conductivité thermique est exprimée en fonction de la température donnée par l'équation (173) qui est un ajustement polynomial de données recueillies entre 273 K et 1273 K par (Petipas, et al., 2013). T_f et T_a sont respectivement les températures du gaz chauffant dans le canal à combustible et le canal à air.

$$P_{pertes} = \frac{\lambda_i((T_{CELL}+T_{amb})/2)}{e_{isolation}} S_{RSOC} (T_{CELL} - T_{amb}) \quad (172)$$

$$\lambda_i(T) = 2,09 \times 10^{-2} - 4,07 \times 10^{-6} T + 1,3 \times 10^{-8} T^2 \quad (173)$$

$$\rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} = -u_f \rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial x} + k_{f,CELL} (T_{CELL} - T_f) \frac{1}{H_f} + k_{f,I} (T_I - T_f) \frac{1}{H_f} \quad (174)$$

$$\rho_a C_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial t} = -u_a \rho_a C_{p,a} \frac{\partial T_a}{\partial x} + k_{a,CELL} (T_{CELL} - T_a) \frac{1}{H_a} + k_{a,I} (T_I - T_a) \frac{1}{H_a} \quad (175)$$

$$\rho_{CELL} C_{p,CELL} \frac{\partial T_{CELL}}{\partial t} = \lambda_{CELL} \frac{\partial^2 T_{CELL}}{\partial x^2} - k_{f,CELL} (T_{CELL} - T_f) \frac{1}{H_{CELL}} - k_{a,CELL} (T_{CELL} - T_a) \frac{1}{H_{CELL}} + \left[\frac{\sigma(T_f^4 - T_{CELL}^4)}{\frac{1}{\epsilon_f} + \frac{1}{\epsilon_{CELL}} - 1} \right] \frac{1}{H_{CELL}} - \frac{P_{pertes} \times 10^{-3}}{V_{RSOC}} \quad (176)$$

$$\rho_I C_{p,I} \frac{\partial T_I}{\partial t} = \lambda_I \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} - k_{f,I} (T_I - T_f) \frac{1}{\tau_I} - k_{a,I} (T_I - T_a) \frac{1}{\tau_I} - \left[\frac{\sigma(T_I^4 - T_{CELL}^4)}{\frac{1}{\epsilon_I} + \frac{1}{\epsilon_{CELL}} - 1} \right] \frac{1}{\tau_I} \quad (177)$$

4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

Le calcul de la surface (S_{RSOC}) et du volume (V_{RSOC}) de RSOC est basé sur le nombre de cellule (N_{cell}) et des paramètres géométriques supplémentaires tels que : l'épaisseur de la partie inférieure et supérieure du stack (e_{end_plate}), l'épaisseur de la cellule (H_{cell}), la longueur de la cellule (L_{cell}) et la longueur du stack (L_{stack}). Autour de la cellule, un espace additionnel de 0,02 m occupé par les collecteurs est considéré, ainsi la longueur du stack est $L_{cell} + 0,02$. Le Tableau E-2 dans l'annexe E présente ces paramètres.

$$V_{RSOC} = L_{stack}^2(N_{cell}H_{cell} + 2e_{end_plate}) \quad (178)$$

$$S_{RSOC} = 4\sqrt{N_{stack}}L_{stack}(N_{cell_stack}H_{cell} + 2e_{end_plate}) + 2N_{stack}(L_{stack})^2 \quad (179)$$

$$N_{stack} = \text{round}\left(\frac{\sqrt[3]{V_{RSOC}}}{L_{stack}}\right)^2 \quad (180)$$

4.1. Chauffage avec l'azote

Cette stratégie consiste en l'utilisation d'un gaz inerte N_2 pour chauffer le RSOC jusqu'à 800°C en alimentant en deux courants équimolaires les canaux côté électrode à combustible et côté électrode à oxygène. Avant de calculer le temps de chauffage et la consommation énergétique de cette méthode, une étude paramétrique a été réalisée afin de définir les conditions opératoires et les contraintes à imposer. Il y a deux paramètres importants à évaluer: La vitesse du gaz chauffant (N_2) en contrôlant son débit et la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule.

4.1.1. Influence de la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule

L'influence de la différence de température entre le gaz chauffant et la cellule (ΔT) sur le temps de chauffage et le gradient de température a été étudiée. Pour une vitesse de gaz de 10 m/s, ΔT a été varié de 50 K à 300K. Cette vitesse a été choisie pour pouvoir également vérifier la validité du modèle en le comparant avec les résultats expérimentaux de (Cheekatamarla, et al., 2008). Les Figure 97 et Figure 98 représentent la variation de la température et du gradient de température en fonction du temps pour différentes ΔT .

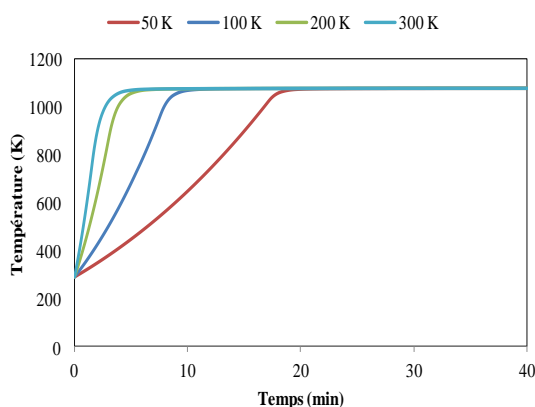


Figure 97 : La température de la cellule en fonction du temps pour différente ΔT à une vitesse de gaz chauffant (N_2) de 10 m/s

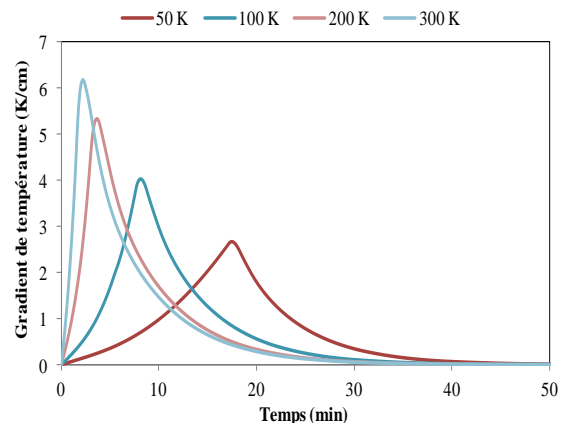


Figure 98 : Le gradient de température en fonction du temps pour différente ΔT à une vitesse de gaz chauffant (N_2) de 10 m/s

D'après la Figure 97, Le temps de chauffage augmente quand le ΔT est plus grand. Pour un ΔT de 100 K, 11 minutes sont nécessaires pour chauffer la cellule jusqu'à 800°C avec une vitesse de montée en température de 60 K/min ce qui correspond aux résultats expérimentaux de Cheekatamarla et al. Un ΔT important permet de chauffer rapidement la cellule certes, mais il augmente le gradient de température au long de la cellule. Il est à souligner que la température au début de la cellule est plus importante qu'à la fin.

4.1.2. Influence de la vitesse du gaz chauffant N_2

Le débit de l'azote et sa vitesse ont un effet important sur le temps de chauffage et le gradient de température. Pour différentes vitesses, le temps de chauffage et le gradient de température ont été examinés dans les Figure 99 et Figure 100 respectivement.

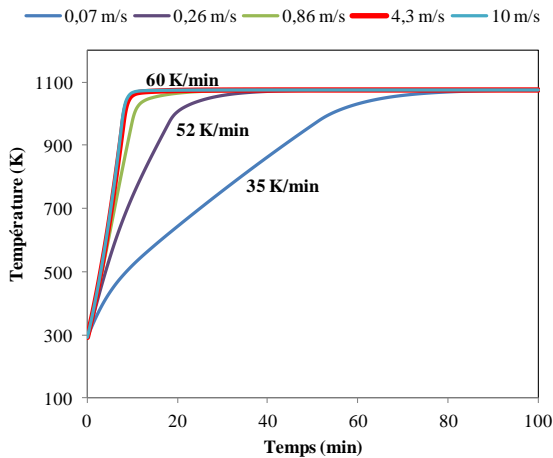


Figure 99 : La température de la cellule en fonction du temps pour différentes vitesses de N_2 . ($\Delta T = 100K$)

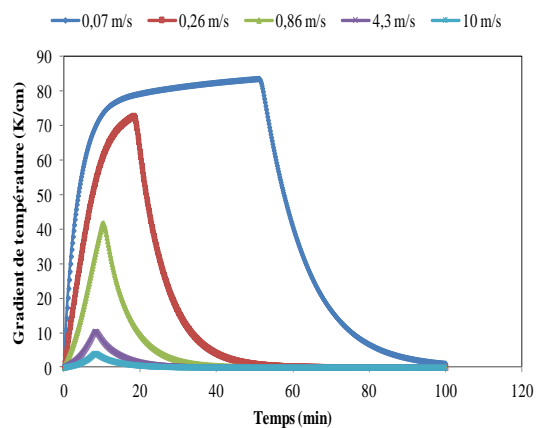


Figure 100 : Le gradient de température en fonction du temps pour différentes vitesses de N_2 , ($\Delta T = 100K$)

D'après la Figure 99, l'augmentation de la vitesse du gaz chauffant permet un chauffage plus rapide avec des vitesses de montée en température plus conséquentes. A partir de 4,3 m/s (ce qui correspond à 6000 mol/s de N_2), la variation du temps de chauffage et de la vitesse de montée en température sont négligeables. Par contre, l'augmentation du débit de l'azote permet de réduire le gradient de température puisque le transport de chaleur devient plus important (voir Figure 100).

4.1.3. Consommation énergétique et temps de chauffage

D'après l'étude paramétrique réalisée (voir résultats dans Figure 97, Figure 98, Figure 99, Figure 100), nous constatons qu'en diminuant le ΔT et en augmentant le débit de N_2 , le gradient de température dans la cellule diminue. D'après (Nakajo, et al., 2009) 10 K/cm est le gradient tolérable pour éviter la détérioration de la cellule. Cette valeur a été respectée dans toutes les évaluations de notre étude. Pour deux valeurs de ΔT : 100 K et 15 K, le débit de l'azote permettant de ne pas dépasser 10 K/cm a été calculé. La consommation énergétique et le temps de chauffage pour atteindre 800°C ont été ensuite déterminés pour les deux cas.

4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

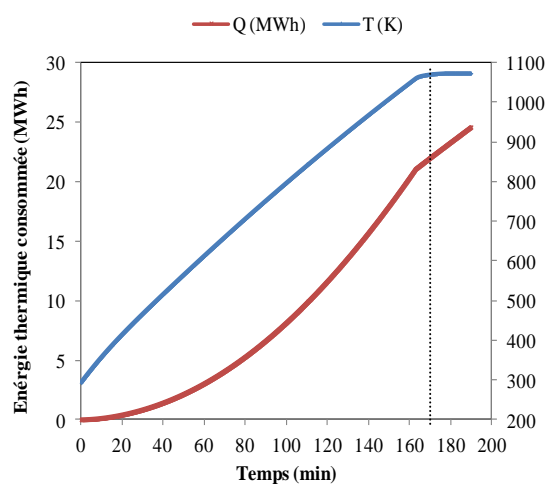


Figure 101 : L'énergie thermique consommée par le brûleur et la température de la cellule pour un débit molaire total de N_2 de 300 mol/s et $\Delta T = 15$ K

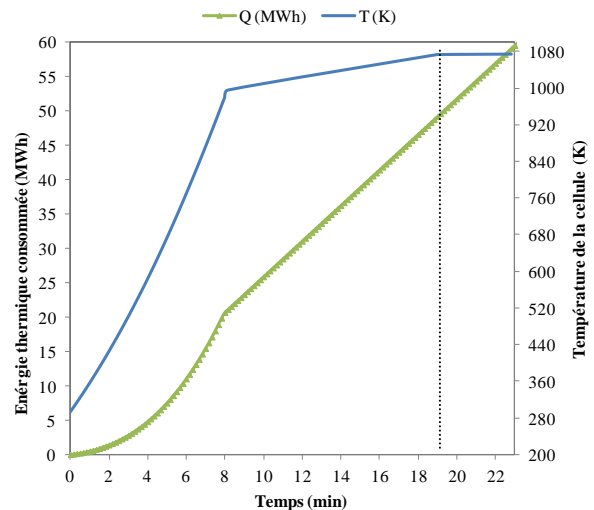


Figure 102 : L'énergie thermique consommée par le brûleur et la température de la cellule pour un débit molaire total de N_2 de 6000 mol/s et $\Delta T = 100$ K

La Figure 101 représente l'évolution de l'énergie thermique consommée par le brûleur et de la température de la cellule en fonction du temps pour un ΔT de 15 K. Dans ce cas, le temps de chauffage est de 3 heures et le brûleur consomme 22 MWh pour un débit de 300 mol/s. Pour le deuxième cas avec un ΔT de 100 K qui est illustré par la Figure 102, le temps de chauffage est de 19 minutes et la consommation énergétique est de 43 MWh. L'azote est réchauffé jusqu'à 800°C, il n'y a pas besoin de le chauffer au-delà de cette valeur grâce à l'inertie thermique de la cellule.

Pour la configuration suggérée dans cette étude pour le chauffage avec l'azote, on constate que dans le deuxième cas, le temps de chauffage est rapide, toutefois, il y a besoin d'un débit très important d'azote et 2 fois plus d'énergie thermique dépensée dans le brûleur que dans le premier cas. Ainsi, pour la première stratégie de chauffage, un $\Delta T = 15$ K avec un débit molaire de N_2 de 300 mol/s est retenu car il permet un stockage de N_2 moins important tout en consommant moins d'énergie thermique. Toutefois, pour les produits commerciaux, cette approche est déconseillée, en raison des grandes quantités de gaz nécessaires pour le chauffage durant plusieurs heures. Les conteneurs de gaz nécessitent de l'espace supplémentaire et augmentent le coût de l'installation et l'entretien du système (Halinen, et al., 2014) (Halinen, et al., 2011).

4.2. Chauffage avec la SOFC

Cette méthode de chauffage permet d'utiliser la réversibilité du co-électrolyseur en démarrant le RSOC en mode pile à combustible d'abord puis en l'inversant en mode SOEC quand la température opératoire de 800°C sera atteinte. Cependant, la SOFC ne peut pas démarrer à froid faute des pertes ohmiques qui engendrent une augmentation de température très importante qui endommage les cellules. Le gradient de température dans les cellules a été évalué en fonction de la température initiale de la SOFC. La densité de courant appliquée est celle qui permet le minimum de gradient de température pour chaque température d'entrée. La Figure 103 représente le gradient de température en fonction du temps pour différentes températures initiales de la SOFC.

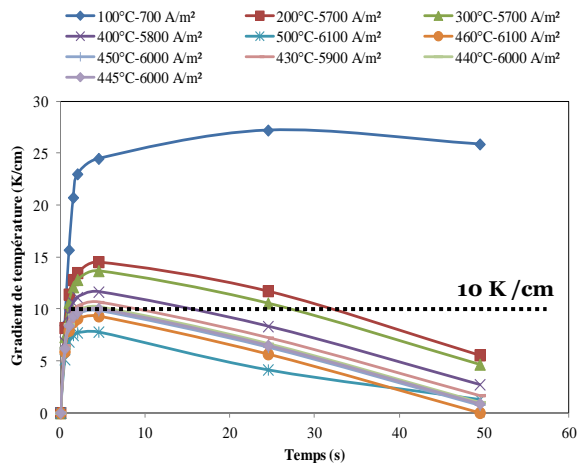


Figure 103 : Gradient de température en fonction du temps pour différentes température initiale de la SOFC

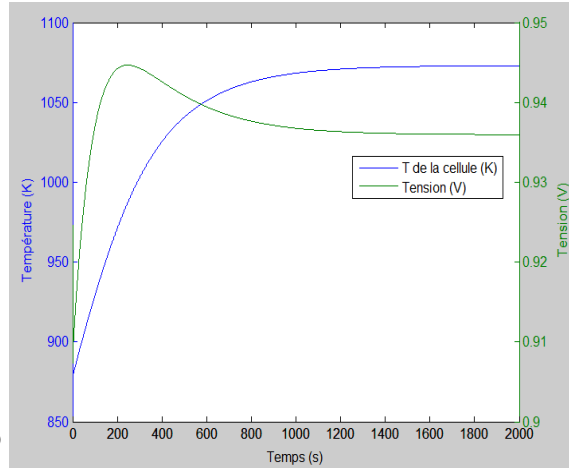


Figure 104 : Température de la cellule et la tension en fonction du temps après le démarrage de la SOFC

On remarque d'après la Figure 103 que le gradient de température augmente en diminuant la température initiale de la SOFC car la température augmente d'une manière incontrôlée à cause des surtensions ohmiques. A partir de 445°C, le gradient de température est tolérable. Toutefois, les pertes ohmiques ne sont limitées qu'à partir de 600°C. La température opératoire de la SOFC dépend de l'épaisseur de l'électrolyte (En diminuant l'épaisseur, la température opératoire diminue). Il existe trois types de SOFC : Haute température (900-1000°C), moyenne température (600-800°C) et basse température (600°C). Ces catégories sont déterminées en fonction du choix du matériau et de l'épaisseur de l'électrolyte (Rajendra, 2007). Pour une épaisseur d'électrolyte comprise entre 1 et 10 μm , la température opératoire est de 600°C (Weber et Ivers-Tiffée, 2004). Dans notre travail, l'électrolyte de la cellule utilisée est de 5 μm .

Le RSOC est d'abord chauffé jusqu'à 600°C avec l'azote pur, puis il est réduit avec le mélange gazeux 96% de N_2 et 4% de H_2 . Ensuite la SOFC est lancée. Comme la raison du fonctionnement en pile à combustible est le chauffage du RSOC, elle ne sera pas alimentée par le gaz de synthèse car il faut démarrer le tri-reformeur avant et consommer le gaz naturel, H_2O , CO_2 et O_2 . Pour ce faire, la SOFC sera alimentée avec 20 mol/s d'un mélange gazeux de 97% de H_2 et 3% de H_2O côté électrode à combustible et 50 mol/s d'air de balayage côté électrode à oxygène pour fournir l'oxygène nécessaire à la réaction électrochimique. Les gaz sont envoyés vers les électrodes à 600°C pour ne pas refroidir la SOFC. La Figure 104 présente l'évolution temporelle de la température et de la tension avec une température initiale de 600°C. Le temps nécessaire pour chauffer la cellule de 600°C à 800°C est 27 minutes. Une puissance électrique de 1,12 MW est produite (0,93 V). Les gaz produits de la SOFC sont envoyés vers une torche car ils ne seront pas utilisés dans le procédé.

La Figure 105 présente l'énergie thermique du brûleur et le temps de chauffage jusqu'à 600°C avec l'azote. Le temps nécessaire pour chauffer la cellule de 20°C à 600°C avec une différence de température entre le gaz chauffant et la cellule de 15°C et 160 mol/s de N_2 est 3 heures et 20 minutes. Ce qui donne un temps de chauffage en utilisant la deuxième stratégie de 3 heures et 47 minutes. La consommation énergétique pour le chauffage de 20°C à 800°C comprend celle du brûleur pour chauffer N_2 jusqu'à 600°C (10 MWh) et le compresseur pour l'air de balayage pour compenser les pertes de charge (97 kWh). La consommation totale est 10,1 MWh. Comme la SOFC produit une énergie électrique de 504 kWh qui peut être utilisée pour le fonctionnement du compresseur, la consommation est réduite à 9,6 MWh.

4. Chauffage de l'unité de co-électrolyse

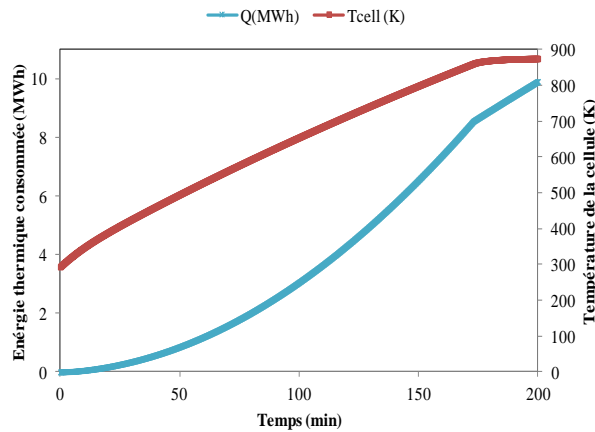


Figure 105 : Energie thermique consommée et température de la cellule en fonction du temps ($F_{N_2} = 160 \text{ mol/s}$, $\Delta T = 15 \text{ K}$)

4.3. Chauffage avec un fonctionnement exotherme de la SOEC

Dans cette stratégie, il faut appliquer une tension supérieure à celle correspondant au thermoneutre afin de générer la chaleur par les irréversibilités ce qui permettra de chauffer la cellule. Ceci ne peut être réalisé à froid car les surtensions ohmiques sont très importantes ce qui provoque des points chauds dans la cellule et des gradients de température très importants. La Figure 106 représente les gradients de température dans le RSOC en mode SOEC pour différentes températures initiales.

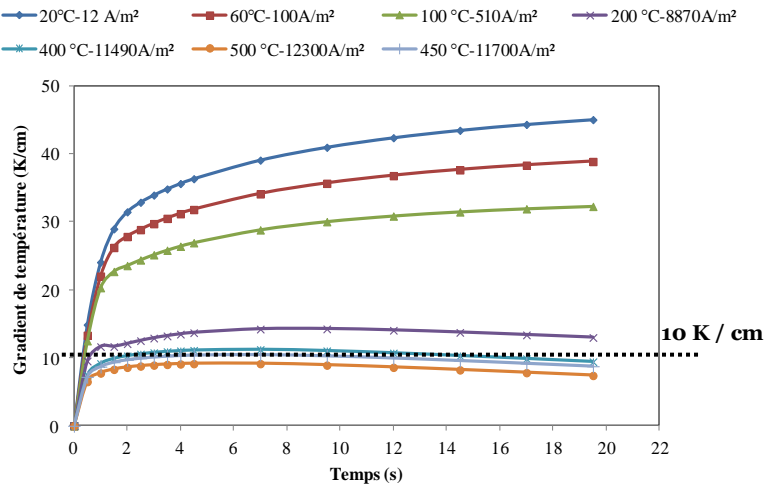


Figure 106 : Gradient de température le long de la cellule en fonction du temps pour différentes température initiale de la cellule

A partir d'une température initiale de la cellule de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, le gradient de température devient tolérable. Cependant à cette température les pertes irréversibles sont encore grandes ce qui se traduit par une consommation d'électricité conséquente et une tension très importante (2 V/cellule) qui est supérieure à la tension du réseau. D'où une augmentation de la température initiale jusqu'à 600°C pour réduire la tension à $1,8\text{V}$. Le RSOC sera donc chauffé avec l'azote jusqu'à cette température ensuite les cellules seront réduites avec le même mélange gazeux utilisé dans les stratégies précédentes. Le RSOC peut démarrer en mode SOEC en appliquant une tension

de 1,8 V ce qui correspond à une densité de courant de 11900 A/m² et en l'alimentant avec le débit opératoire de H₂O et CO₂ du procédé Power To Gas. Quand la température de 800°C sera atteinte, la tension sera réduite à celle du thermoneutre. Cette stratégie conduit à une production du gaz de synthèse qui sera envoyé vers l'unité de méthanation. Les Figure 107 et Figure 108 présentent la température de l'unité de cellule et la tension en fonction du temps respectivement.

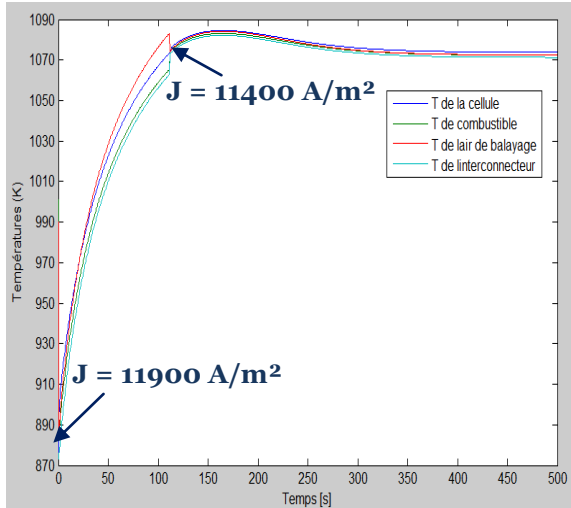


Figure 107 : L'évolution dynamique de la température en fonction du temps

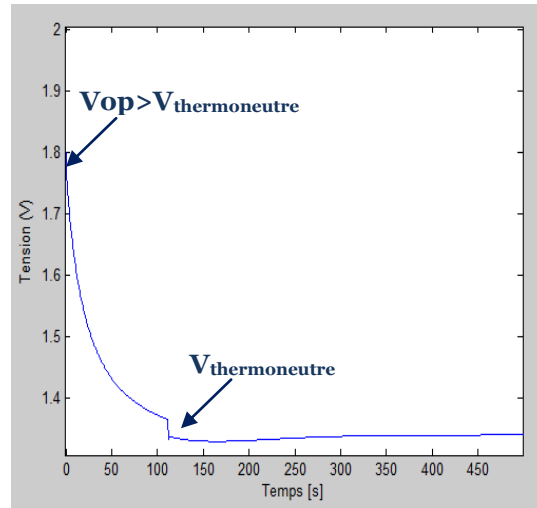


Figure 108 : La tension opératoire en fonction du temps

D'après la Figure 107, le RSOC est chauffé jusqu'à 800°C en 2 minutes et 30 secondes, ensuite en appliquant la tension thermoneutre qui est de 1,33 V, le système atteint le régime stationnaire au bout de 7 minutes. La consommation énergétique en utilisant cette stratégie se limite à celle du brûleur pour chauffer l'azote jusqu'à 600°C car l'énergie électrique consommée pour démarrer la SOEC permet de produire de la matière (gaz de synthèse) qui sera convertie en substitut de gaz qui sera stocké. Ainsi cette méthode de chauffage consomme 10 MWh (voir Figure 105) et 160 mol/s de N₂. Le temps de chauffage est de 3 heures et 20 minutes.

4.4. Conclusion

En considérant une différence de température entre le gaz chauffant et la cellule de 15 K, le temps de chauffage devient plus important pour les trois stratégies étudiées: avec l'azote pur, avec la SOFC et avec un fonctionnement exotherme de la SOEC. La Figure 109 présente une comparaison entre les trois stratégies de chauffage.

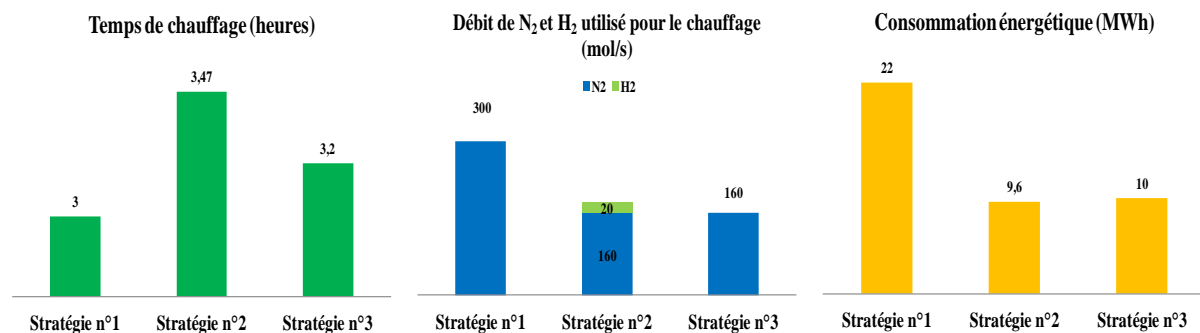


Figure 109 : Comparaison entre les trois stratégies de chauffage

Le temps de chauffage de la première stratégie est le plus rapide car la vitesse du gaz chauffant est plus importante. Toutefois, elle nécessite un stockage plus important et consomme 2 fois plus d'énergie que les autres stratégies. Cette approche est contraignante d'un point de vue industriel car elle demande plus d'espace et de coût d'installation mais pourrait être améliorée par la mise en place d'un échangeur de récupération en sortie du RSOC. La deuxième et la troisième stratégie ont la même consommation énergétique et utilisent le même débit d'azote mais le temps de chauffage est plus important en utilisant la SOFC. De plus, la troisième stratégie permet non seulement de chauffer la cellule de 600°C jusqu'à 800°C mais elle permet aussi de démarrer le procédé Power To Gas en produisant le mélange gazeux qui alimente l'unité de méthanation et chauffe les flux gazeux à l'entrée de l'unité de co-électrolyse.

L'énergie consommée et la quantité de N₂ dans les deux dernières stratégies peuvent être réduites si la technologie permettait leur démarrage à plus basse température. Ceci dépend du développement des matériaux du RSOC et de nouvelles techniques de fabrication pour diminuer l'épaisseur de l'électrolyte et donc de la résistivité. Dans cette étude, la consommation énergétique et la quantité du gaz chauffant à utiliser étaient les critères de comparaison les plus importants au détriment du temps de chauffage. Les points de fonctionnement et le ΔT ont été déterminés pour minimiser ces paramètres. En outre, pour avoir un temps de chauffage plus petit, il est nécessaire d'augmenter la quantité du gaz chauffant et le ΔT . Dans le cas de l'utilisation du RSOC dans les moyens de transport, sa performance doit être vérifiée pour une tolérance des impuretés, une performance stable à long terme et un temps de chauffage rapide.

5. Chauffage de l'unité de méthanation

Le chauffage d'un réacteur catalytique de la température ambiante à celle opératoire est réalisé en utilisant l'azote pur jusqu'à atteindre la température de réduction qui est comprise entre 200 et 500°C (Harriott et Ho, 1980). Les catalyseurs contenant du Nickel ne doivent pas être chauffés avec des gaz carbonés à des températures inférieures à 200°C afin d'éviter la formation du Nickel carbonyle (Doesburgs, et al., 1977). Pendant les opérations de chauffage, démarrage et arrêt, le catalyseur doit être purgé avec l'azote jusqu'à atteindre la température critique de formation du Nickel carbonyle.

L'activité et la sélectivité du catalyseur dépendent de la température de réduction car elle est associée à la formation massive des cristallites de nickel (Chareonpanich, et al., 2008). En effet, la réduction à des hautes températures (200°C - 500°C) avec de l'hydrogène pur permet une meilleure dispersion de Ni et des sites actifs. Comme il y a une production de H₂O après la réduction, le catalyseur est purgé avec le N₂ afin d'éliminer le H₂O qui peut être absorbé et qui peut réduire la surface active.

La montée en température pendant le chauffage est comprise entre 3°C/min et 10°C/min (Alihosseinzadeh, et al., 2015), (Chettibi, et al., 2009). Cette contrainte est recommandée afin d'éviter que les particules métalliques ne forment des agrégats. De plus, une grande vitesse de montée peut provoquer une lente transformation structurelle de l'espèce catalytique et une croissance de micro-cristallites conduisant à une diminution du nombre de sites actifs ce qui revient à une réduction de surface active (Morris et Bartholomew, 2015).

5.1. Description de la stratégie de chauffage

Les réacteurs de méthanation sont chauffés avec un flux d'azote pur. Ce dernier est réchauffé dans un brûleur de la température ambiante jusqu'à la température d'entrée de chaque réacteur puis il est divisé en 3 flux. Le débit de N₂ alimentant chaque réacteur dépend de la taille du lit catalytique. Les vannes en aval des réacteurs sont fermées. Ainsi, les réacteurs ne communiquent

pas. Comme pour le chauffage du RSOC, la température d'entrée (T_{in}) sera définie en fonction de la température minimale du solide ($T_{in} = T_{min} + \Delta T$). Le N_2 est récupéré à la sortie de chaque réacteur pour être recirculer vers le brûleur. Ensuite, quand la température opératoire (280°C) est atteinte, les lits catalytiques sont réduits avec un flux d' H_2 pur. Un mélange gazeux composé de H_2 , H_2O est produit dans chaque réacteur. A la fin de la réduction, les catalyseurs sont purgés avec N_2 pur afin d'éliminer le H_2O qui peut être absorbé. La Figure 110 décrit la stratégie de chauffage des réacteurs de l'unité de méthanation. Les points de fonctionnement du chauffage sont déterminés par la suite en respectant une montée en température qui ne dépasse pas $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

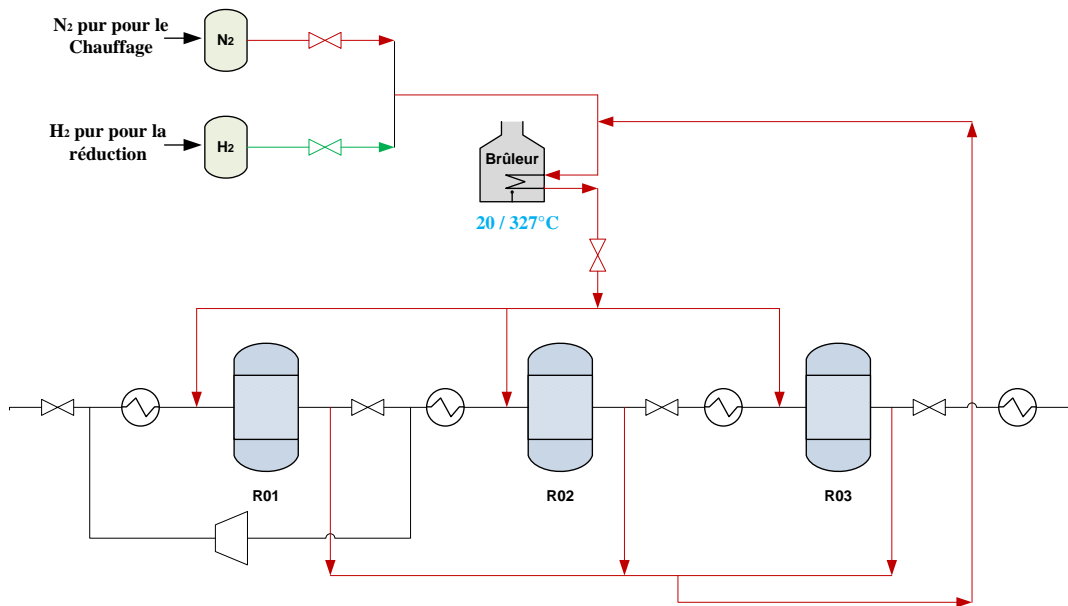


Figure 110: Stratégie de chauffage des réacteurs de l'unité de méthanation

Pour réaliser les simulations de chauffage des réacteurs, le modèle thermique mis au point précédemment (Voir 3.1 de la partie III) pour le calcul des températures du gaz et du catalyseur a été modifié. Les pertes liées à la chaleur dissipées dans les parois du réacteur ont été ajoutées dans l'équation de la température du catalyseur (Eq.(152)). L'équation (172) a été utilisée pour calculer les pertes liées à la paroi. Elle est en fonction de la conductivité thermique du matériau de construction du réacteur de méthanation, de sa surface transversale et de son épaisseur. Le matériau de construction des réacteurs a été choisi en fonction des contraintes opératoires au cours de leur fonctionnement.

Les matériaux constitutifs des réacteurs chimiques doivent donc supporter des contraintes thermiques (variation de température), mécaniques (pression opératoire) et chimiques (corrosion). Comme les réacteurs de méthanation considérés dans cette étude atteignent des hautes températures (632°C) et une pression qui ne dépasse pas 15 bar, le matériau choisi est l'acier austénitique au Cr et Ni (Trambouze, et al., 1984). La conductivité thermique de ce matériau (λ_m) est calculée en utilisant la corrélation de (Karditsas et Baptiste, 1995) qui utilise la température moyenne entre celle du catalyseur et celle ambiante ($(T_{cat}+T_{amb})/2$) (voir Eq. (181)).

$$\lambda_m = 9,0109 + 1,5298 \times 10^{-2} T \quad (181)$$

Pour calculer l'épaisseur de chaque réacteur, l'équation (182) est utilisée. Elle prend en compte les propriétés mécaniques du matériau de construction (contrainte maximale admissible par le

5. Chauffage de l'unité de méthanation

matériau (t_m) et le coefficient de soudure (α) qui est de 0,9), le rayon intérieur du réacteur (R) et la pression opératoire maximale (P). 3 mm de surépaisseur de corrosion (C) sont ajoutés.

$$e = \frac{PR}{\alpha t_m - 0,6P} + C \quad \text{Pour } P < 0,385 \alpha t \quad (182)$$

La contrainte maximale admissible par le matériau est calculée en fonction de la résistance de traction (S_{ut}) et un facteur de sécurité (N_f) de 4 (Nikunj et Bhabhor, 2013). S_{ut} est comprise entre 460 et 860 MPa (AKSteel, 2007), une valeur moyenne a été retenue.

$$t_m = \frac{S_{ut}}{N_f} \quad (183)$$

5.2. Calcul de la consommation énergétique et du temps de chauffage des réacteurs de méthanation

Afin de calculer la consommation énergétique et le temps de chauffage des réacteurs, le débit de N_2 et la différence entre la température du gaz chauffant et le solide ont été calculés en tenant en compte de la vitesse de montée en température qui ne doit pas dépasser $10^\circ\text{C}/\text{min}$. L'influence des pertes de chaleur liées à la paroi a été d'abord étudiée. La Figure 111 présente la variation de la température du catalyseur avec et sans le terme des pertes de la chaleur en fonction du temps pour le même débit de N_2 de (145 mol/s) et le même ΔT de 50 K. La température finale de N_2 permettant d'atteindre la température opératoire est calculée pour les deux cas.

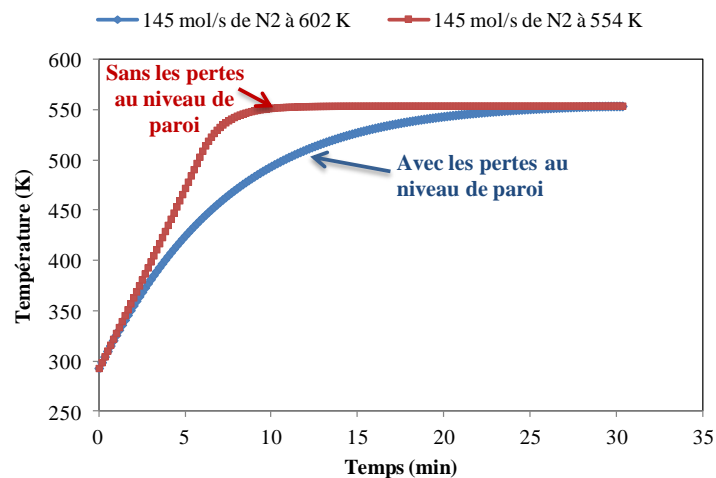


Figure 111 : Variation de la température du catalyseur en fonction du temps pour un $\Delta T = 50$ K

D'après la Figure 111, en considérant les pertes, le temps de chauffage devient plus important et la température de gaz N_2 est plus grande (601,15 K au lieu de 553,15 K). En effet, avec le matériau considéré et l'épaisseur calculée, la paroi absorbe beaucoup de chaleur au cours du chauffage ce qui pénalise la consommation énergétique. Ces pertes peuvent être réduites en ajoutant une isolation thermique. Ainsi le débit de N_2 sera également réduit à 50 mol/s préchauffé jusqu'à 553,15 K pour la même vitesse de montée en température. Afin de définir le ΔT et le débit de N_2 nécessaire pour chauffer le premier réacteur, l'effet de changement de ΔT a été évalué (Figure 112).

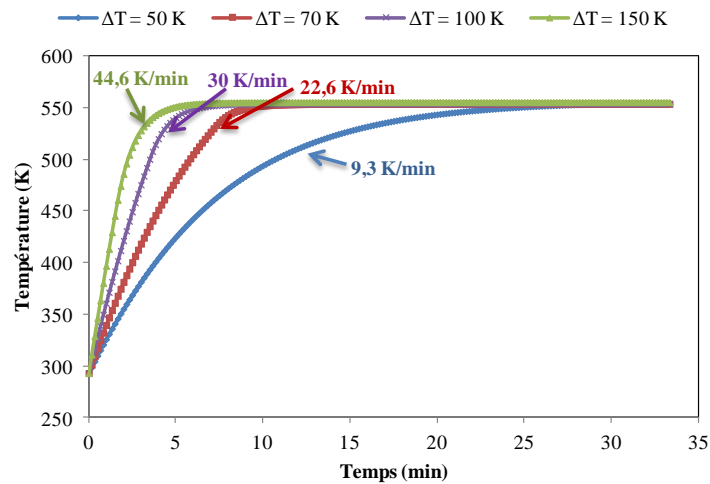


Figure 112 : Variation de la température du catalyseur en fonction du temps pour différents ΔT ($F_{N_2} = 145 \text{ mol/s}$)

On remarque que le temps de chauffage augmente en diminuant le ΔT . Par contre, la montée en température diminue. Le ΔT qui permet d'éviter la détérioration du catalyseur est de 50°C . Le débit de N_2 calculé (145 mol/s) est le minimum dont on a besoin pour atteindre la température opératoire. Le chauffage du premier réacteur nécessite 28 minutes. Le même ΔT a été conservé pour les deux autres réacteurs en ajustant le débit de N_2 permettant d'atteindre la température opératoire de 280°C tout en respectant une vitesse de montée en température qui ne dépasse pas 10°C/min . Les Figure 113 et Figure 114 présentent respectivement la variation de la température en fonction du temps pour différents débit molaire de N_2 pour le deuxième et le troisième réacteur.

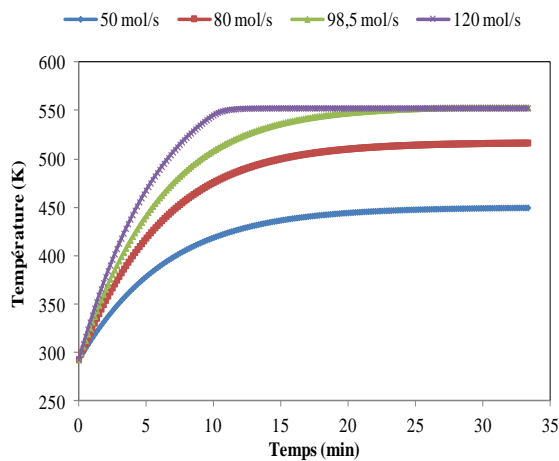


Figure 113: Variation de la température du lit catalytique du deuxième réacteur en fonction du temps pour différents débit de N_2 ($\Delta T = 50 \text{ K}$)

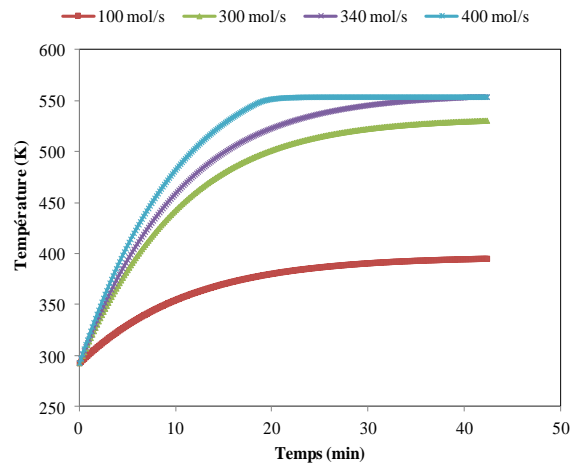


Figure 114: Variation de la température du lit catalytique du troisième réacteur en fonction du temps pour différents débit de N_2 ($\Delta T = 50 \text{ K}$)

Le débit de N_2 et le temps de chauffage dépendent de la taille de chaque réacteur. D'après la Figure 113, le débit minimal pour chauffer le catalyseur du deuxième réacteur est de $98,5 \text{ mol/s}$ pour atteindre la température opératoire en 28 minutes. Le troisième réacteur, et compte tenue de sa taille plus importante, nécessite plus de débit de N_2 et de temps de chauffage que les deux autres réacteurs: 340 mol/s de N_2 et 40 minutes. Les quantités d'azote utilisées peuvent être réduites en augmentant le ΔT ce qui revient à développer des catalyseurs qui sont plus stables et qui résistent à

5. Chauffage de l'unité de méthanation

des augmentations de température élevées. Les Figure 115 et Figure 116 illustrent la consommation énergétique et le temps de chauffage de chaque réacteur.

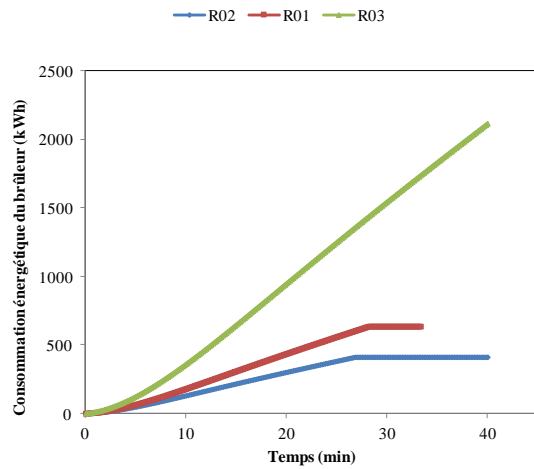


Figure 115 : Variation de la consommation énergétique du brûleur en fonction du temps pour les trois réacteurs

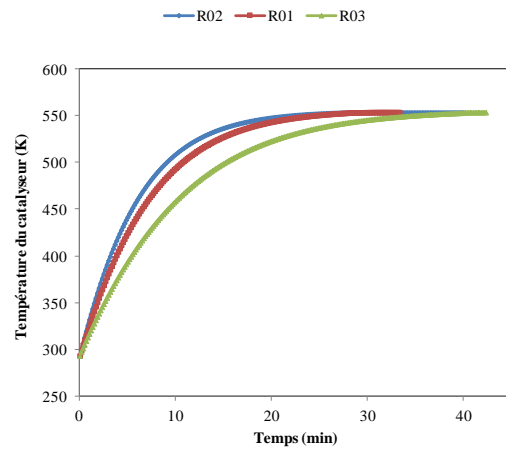


Figure 116 : Variation de la température du catalyseur en fonction du temps pour les trois réacteurs

La consommation énergétique du brûleur et le temps de chauffage augmentent en augmentant la taille du réacteur. Le premier, le deuxième et le troisième réacteur consomment respectivement 635,5 kWh, 411,3 kWh et 2,1 MWh. Le dernier réacteur consomme plus d'énergie car il a besoin de 2,5 fois plus de N_2 que le premier réacteur et 3,5 fois plus que le deuxième. Il atteint la température opératoire au bout de 40 minutes soit deux fois plus que le temps de chauffage des deux autres réacteurs étant de 28 minutes.

5.3. Conclusion

Afin de chauffer le lit catalytique sans engendrer des altérations conduisant à une dégradation de ses propriétés physico-chimiques, une montée en température ne dépassant pas $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a été respectée. Le débit de N_2 et la différence de température entre le gaz chauffant (N_2) et le catalyseur minimaux ont été calculés. La Figure 117 rassemble les résultats en termes de consommation énergétique, temps de chauffage et de débit de N_2 pour le chauffage des réacteurs de méthanation.

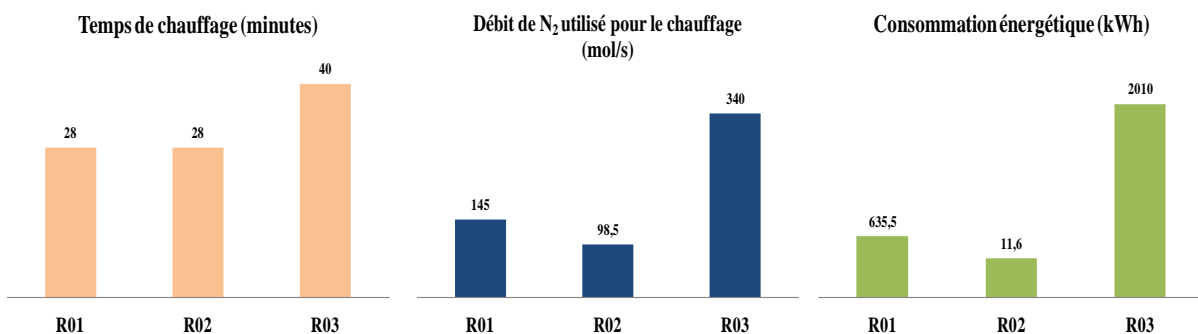


Figure 117 : Consommation énergétique, débit de N_2 et temps de chauffage des réacteurs de méthanation

Le chauffage des réacteurs adiabatiques de l'unité de méthanation nécessite $583,5 \text{ mol/s}$ d'azote pur préchauffé progressivement en considérant un ΔT de 50°C jusqu'à une température maximale de 329°C consommant ainsi une énergie totale de 2,66 MWh. Par ailleurs, les pertes liées à la chaleur dissipée au niveau de la paroi à cause du matériau de construction des réacteurs

engendrent une consommation excessive de N_2 et par conséquent de l'énergie. L'ajout d'une isolation thermique est judicieux car elle permettra de réduire les pertes de la chaleur au niveau de la paroi des réacteurs. La température et la quantité de N_2 seront ainsi réduites. L'amélioration de la stabilité des catalyseurs à base de nickel favorisera, également, un chauffage plus rapide et un débit moins important de N_2 .

6. Démarrage des unités de co-électrolyse et de méthanation

6.1. Description de la procédure de démarrage

Après avoir chauffé le RSOC et les réacteurs de méthanation, les deux unités peuvent démarrer. Pour ce faire, des équipements supplémentaires sont ajoutés (brûleur et générateur de vapeur) afin de préchauffer les réactifs. Dans le procédé Power To Gas en opération continue, la vapeur d'eau alimentant l'unité de co-électrolyse est produite au niveau de l'unité de méthanation. Au démarrage, il n'y a aucune production de chaleur, le réseau de vapeur d'eau des deux unités est séparé donc par une vanne (V-01) qui est fermée au départ (Voir Figure 118). De l'eau à 20°C et 3 bar est injectée dans un générateur de vapeur afin de produire de la vapeur d'eau à 250°C. Celle-ci est mélangée avec le dioxyde de carbone puis les gaz sont préchauffés dans un brûleur jusqu'à 800°C. Les chauffants électriques qui chauffent de 750°C à 800°C sont éteints. La charge est envoyée dans le co-électrolyseur chauffé jusqu'à 600°C. Comme a été décrit dans la partie 4.3, la SOEC démarre à cette température en appliquant une tension de fonctionnement exotherme permettant ainsi un chauffage jusqu'à la température opératoire (800°C) et une production du gaz de synthèse. Ce dernier sert à réchauffer la vapeur d'eau sortante du générateur de vapeur puis l'eau circulant dans le réseau de méthanation et permet de démarrer les réacteurs. L'oxygène chaud réchauffe le dioxyde de carbone. Progressivement, le besoin en chaleur diminue et l'utilisation du brûleur est réduite. Dans l'unité de méthanation, la charge réagit en produisant de la vapeur d'eau qui est rejetée tant qu'elle ne satisfait pas la demande de l'unité de co-électrolyseur. Cette vapeur est éliminée jusqu'à ce qu'elle atteigne la bonne température et le bon débit. A ce moment, la vanne V-01 est ouverte et le générateur de vapeur est arrêté. Les deux unités sont donc connectées et en marche continue. La Figure 118 schématise la procédure de démarrage.

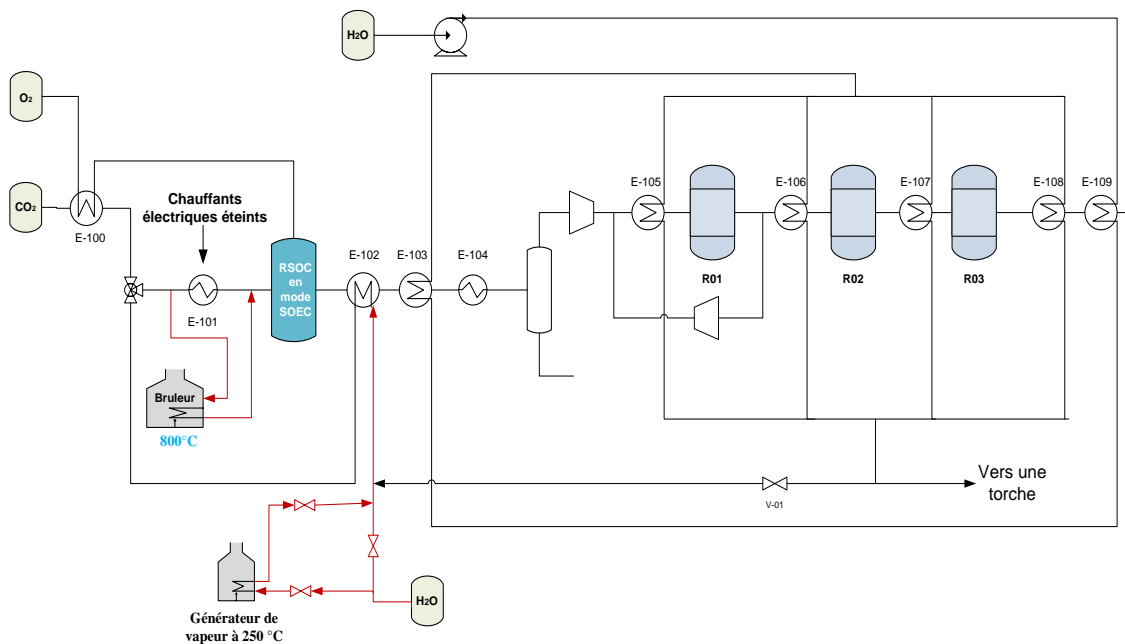


Figure 118: Schéma descriptif de la procédure de démarrage

6.2. Démarrage de l'unité de co-électrolyse

La simulation dynamique du démarrage de l'unité de co-électrolyse permettra de déterminer le temps nécessaire pour arrêter l'utilisation du brûleur et mettre en marche les chauffants électriques ainsi que l'établissement de l'état stationnaire en fonction de la production du gaz de synthèse et de l'oxygène. Comme il a été analysé précédemment, le chauffage peut avoir lieu selon trois stratégies. Les deux premières (chauffage avec l'azote ou avec SOFC) permettent un démarrage à 800°C alors que la troisième permettra un démarrage à 600°C en lançant la SOEC avec un fonctionnement exotherme puis réduire la tension pour un fonctionnement thermoneutre. Cette dernière stratégie a été retenue puisqu'elle consomme moins d'énergie et d'azote tout en produisant le gaz de synthèse et l'oxygène qui permettent de réchauffer les réactifs et d'envoyer un flux gazeux pour démarrer l'unité de méthanation. Le comportement des cellules dans le RSOC pour un démarrage à 600°C a été évalué.

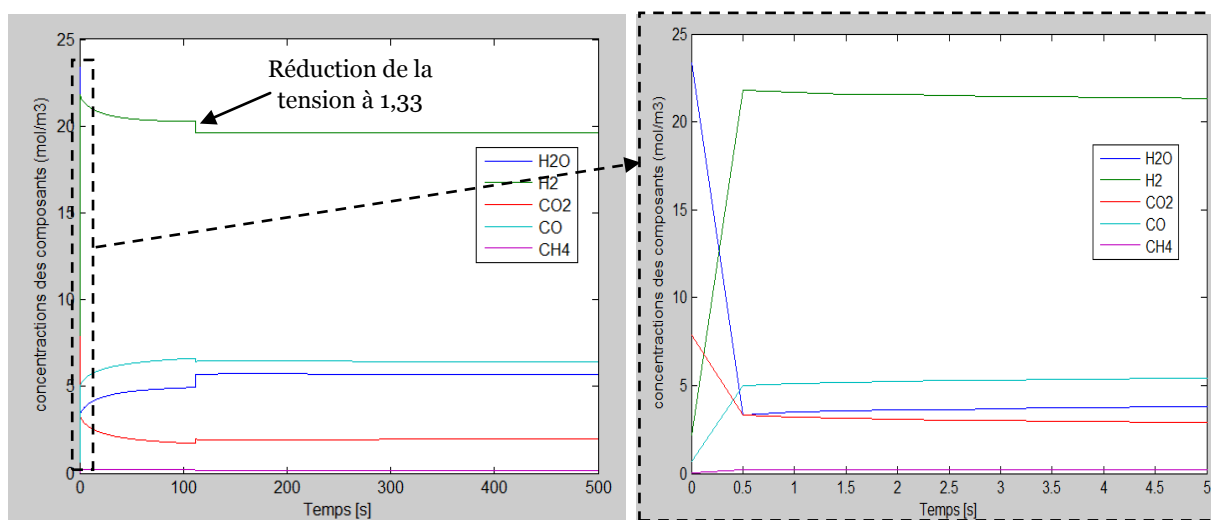


Figure 119 : Concentration des gaz H₂, H₂O, CO, CO₂ et CH₄ en fonction du temps

La Figure 107 présentée dans la partie 4 illustre un démarrage à 600°C et 1,8V. Le régime stationnaire est atteint en 7 minutes. La production du gaz de synthèse est presque instantanée puisque les réactions chimiques atteignent l'équilibre en 0,5 s (Voir Figure 119). La température augmente à cause du surplus de chaleur dégagée par les irréversibilités. La réduction de la tension à 1,33 V engendre une légère production rapide de CO et H₂O en consommant H₂ et CO₂ accompagnée d'une légère baisse de la température de 1°C. Il s'agit de la réaction de RWGS qui a lieu à cause de la composition des gaz et la réduction de la puissance appliquée. D'après la réponse dynamique de la cellule, nous observons également à ce point qu'une augmentation de la température de 10°C apparaît jusqu'à ce qu'un pic est atteint. Ensuite, la température diminue jusqu'à l'établissement du régime stationnaire. Cette évolution a été étudiée afin d'élucider les phénomènes qui sont à l'origine de ce profil de température en régime dynamique. La Figure 120 représente la variation de la température et de la densité énergétique en fonction de temps.

D'après la Figure 120, quand l'enthalpie de la réaction endothermique devient minimale et la puissance appliquée devient maximale, l'allure de la température change car l'écart entre ces deux paramètres est suffisamment grand pour augmenter la température. Ensuite, quand la température atteint le pic, l'écart entre la densité d'énergie et l'enthalpie de la réaction électrochimique devient minimal et par conséquent, la variation de la température nécessite un temps long pour répondre à la variation de la puissance appliquée. Ceci est dû à l'inertie thermique de la cellule qui résiste au

changement de la perturbation thermique jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment importante pour rompre cette résistance.

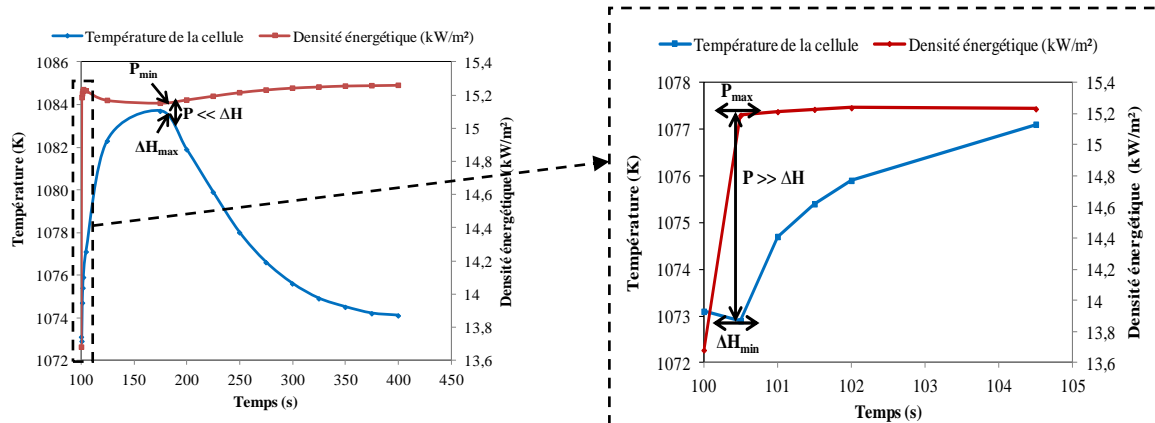


Figure 120 : Profil de la température et de la puissance en fonction du temps

L'inertie thermique se manifeste par la lenteur avec laquelle le nouveau point de l'équilibre est atteint. Elle dépend de la diffusivité thermique du matériau (Eq. (184)) qui dépend de la capacité du matériau à conduire la chaleur (sa conductivité thermique (λ)) et de sa capacité à accumuler la chaleur (capacité thermique (C_p)) ainsi que sa masse volumique (ρ).

$$D_{th} = \frac{\lambda}{C_p \rho} \quad (184)$$

La Figure 121 montre l'influence de la diffusivité thermique sur la réponse dynamique de la température. En augmentant la diffusivité thermique, la résistance à la perturbation appliquée diminue et la température suit l'évolution de la densité énergétique et vice versa. Le développement de nouveaux matériaux qui ont une conductivité thermique plus importante et une masse volumique plus faible permettra de réduire le temps du régime transitoire.

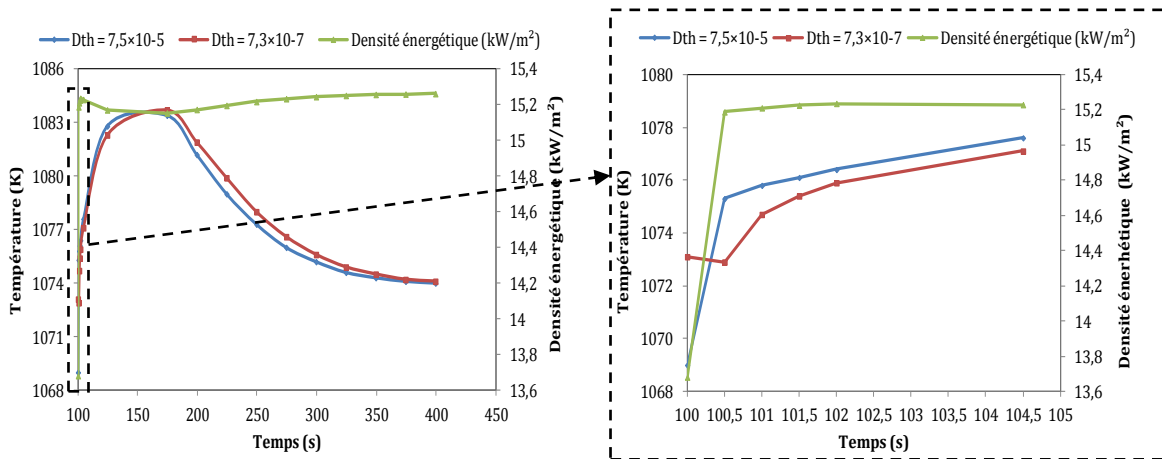


Figure 121 : Profil de la température et de la puissance en fonction du temps pour deux diffusivités thermiques

Les profils de concentration et de la température tout au long de la cellule sont illustrés dans les Figure 122 et Figure 123 respectivement. La concentration de H_2O diminue permettant ainsi de produire H_2 . Ensuite, le CO est produit par la réaction inverse de la WGS. Des traces de méthane sont aussi produites par la réaction de méthanation. Cette production augmente en augmentant la

6. Démarrage des unités de co-électrolyse et de méthanation

pression opératoire. Dans la cellule, le gradient de température est de 2,6 K/cm. Nous observons que la température diminue d'une manière significative quand il y a une production de H_2 et CO à cause de l'endothermicité des réactions ensuite le besoin en chaleur est compensée par l'augmentation de la tension opératoire et par conséquent la densité énergétique au long de la cellule ce qui explique une température maximale à la fin de la cellule.

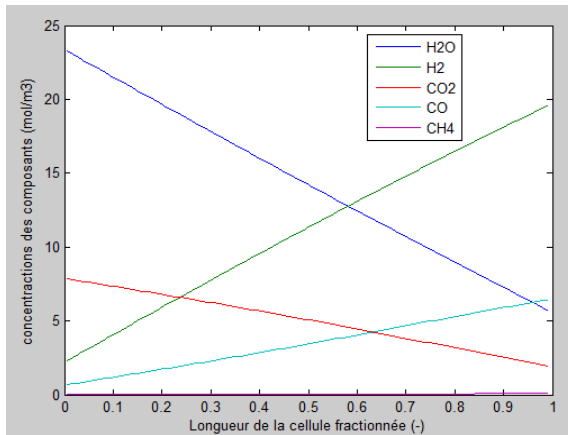


Figure 122: Profil des concentrations des composants en fonction de la longueur de la cellule

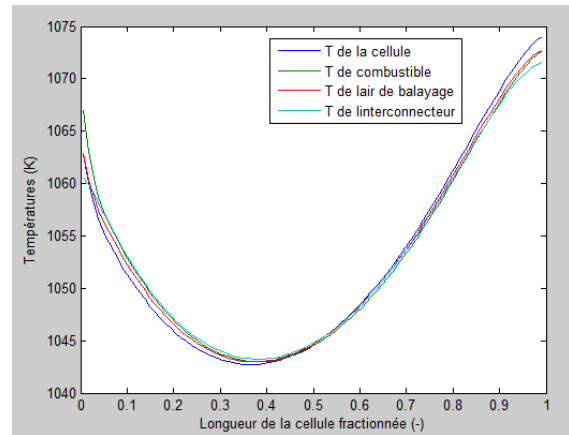


Figure 123: Profil de la température en fonction de la longueur de la cellule

Une fois la production débutée, les échangeurs E-102 et E-100 (Figure 118) sont en marche favorisant ainsi le réchauffage des réactifs. La surface d'échange et le coefficient d'échange thermique global ont été d'abord déterminés pour chaque échangeur en utilisant le logiciel Exchanger Design and Rating (Aspen EDR) qui permet la conception des échangeurs de chaleur en définissant le matériau et la géométrie détaillée ainsi que le dessin industriel correspondant. Au fur et à mesure que la température des combustibles et de l'oxygène produits augmente à la sortie du RSOC, la puissance du brûleur est réduite. La Figure 124 présente cette évolution en fonction du temps. Le brûleur sera utilisé pendant 7 minutes en consommant 10,2 kWh. L'unité de co-électrolyse sera donc opérationnelle au bout de 7 minutes. Par ailleurs le couplage entre cette unité et celle de méthanation par le biais du réseau de vapeur est indispensable pour arrêter le générateur de vapeur. La simulation dynamique des réacteurs de méthanation et des échangeurs du réseau de vapeur sera réalisée afin de définir le temps nécessaire pour connecter les deux unités.

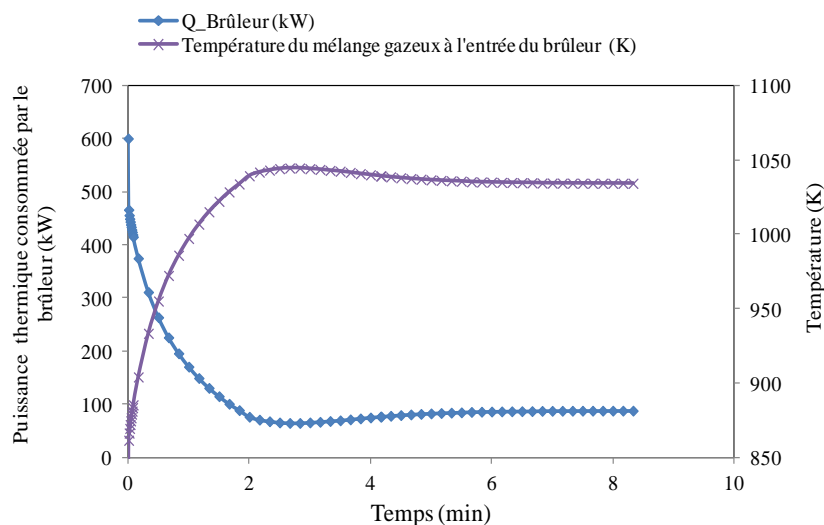


Figure 124: Puissance du brûleur et la température des réactifs à l'entrée du RSOC en fonction du temps

6.3. Démarrage de l'unité de méthanation

Le flux quittant le RSOC est envoyé vers trois échangeurs pour baisser la température jusqu'à 303,15 K afin de condenser l'eau. Ensuite il est comprimé jusqu'à 15,4 bar et introduit dans le premier réacteur. Au démarrage, il n'y a pas de recyclage pour diluer le courant. Comme le réacteur de méthanation a été dimensionné en tenant compte de 75% de recyclage, il existe un risque d'emballement thermique (voir 3.2.3 dans Partie II). En effet, sans recyclage, le débit est plus faible et avec les mêmes dimensions calculées auparavant, la vitesse est également plus faible ce qui augmente l'advection thermique qui provoque un emballement thermique et une température de 825°C. Pour une température de 636 °C dans un réacteur sans recyclage définie dans la partie II, un diamètre de 0,04 m a été calculé pour la même longueur. Ainsi, on propose de mettre deux réacteurs adiabatiques de même longueur et de diamètres différents disposés en parallèle. Au démarrage, le premier réacteur (R01_1) sera en marche alors que le deuxième (R01_2) sera en arrêt jusqu'à ce qu'il y ait une production. Ensuite, 75% du courant sortant sera recyclé. 13% sera envoyé vers le petit réacteur et le reste vers le deuxième. Cette répartition est définie de telle sorte que la température et la composition soient identiques à la sortie des deux réacteurs afin de conserver les mêmes conditions à l'entrée des autres méthaneurs.

En mettant en œuvre cette solution, le premier jet à la sortie du premier réacteur R01_1 sera envoyé vers les deux autres réacteurs et comme le débit est faible et compte tenu des dimensions prédéfinies, il existe un risque d'emballement thermique. Pour palier à ce problème, un stockage tampon sera installé après la sortie des deux premiers réacteurs (R01_1 et R01_2) pour stocker la première production, ensuite, et après le recyclage, 5% du mélange gazeux stocké alimentera le deuxième réacteur et 95% alimentera le troisième. Cette répartition a été ajustée pour éviter toute augmentation de température incontrôlable. La Figure 125 présente la stratégie de démarrage de l'unité de méthanation. Une autre solution peut être envisagée. La première production du premier étage de l'unité de méthanation peut être envoyée vers une torche et alimenter ainsi les deux autres réacteurs (R02 et R03) par le gaz produit après recyclage sans avoir recours au stockage tampon.

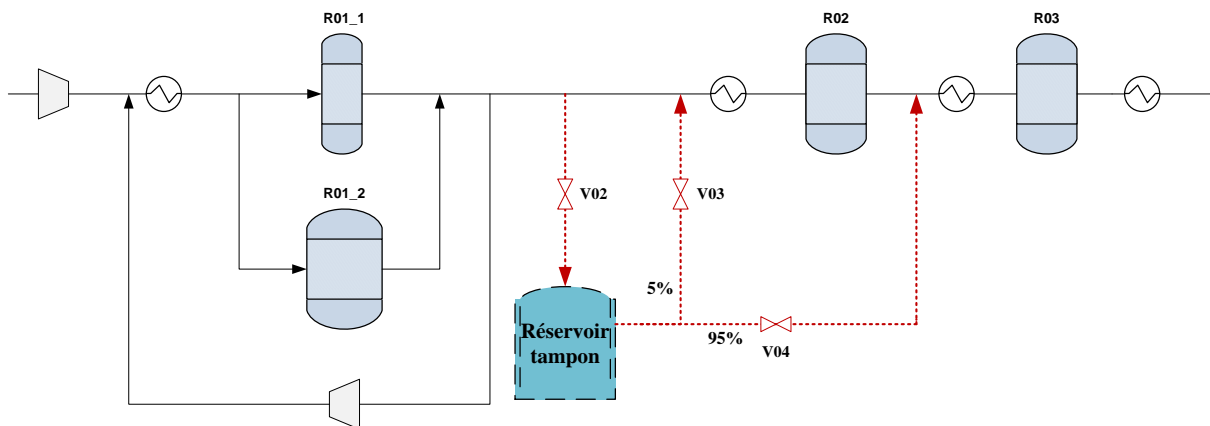


Figure 125 : Stratégie de démarrage de l'unité de méthanation

Les Figure 126 et Figure 127 représentent le profil de température et des fractions molaires à la sortie des deux premiers réacteurs en fonction du temps. R01_1 et R01_2 ont les mêmes profils de composition des gaz et de température. D'après la Figure 126, les températures de gaz et du catalyseur atteignent l'équilibre après 2,5 minutes. La température du catalyseur augmente jusqu'à 750 K. Les concentrations des gaz se stabilisent également au même temps. Dans les 0,5 premières secondes, la température du gaz subit des variations à cause de la réaction de WGS qui s'inversent à haute température. Elle passe par un pic à 850 K accompagné d'une production de CH₄ durant les 15 premières secondes ensuite elle diminue à cause de la consommation importante de CO₂ et de H₂

6. Démarrage des unités de co-électrolyse et de méthanation

par la réaction de RWGS produisant H_2O et CO (voir Figure 127). Ensuite la réaction de WGS a lieu à cause de la température qui a diminué et de la quantité de H_2 et CO_2 présente dans le milieu (loi de Le Chatelier). Après cette activité, la réaction de WGS devient prédominante favorisant ainsi une augmentation de la température à 909,15 K et une production de H_2 et CO_2 .

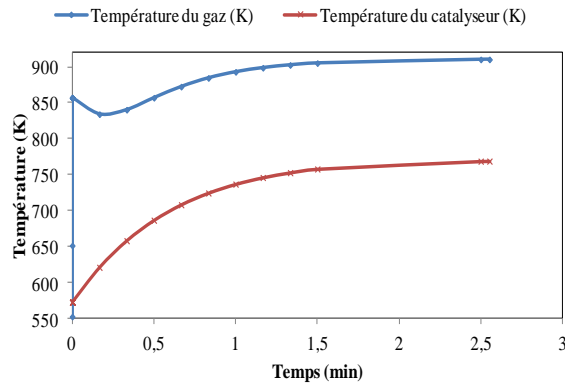


Figure 126 : Profil de la température dans le premier réacteur en fonction du temps

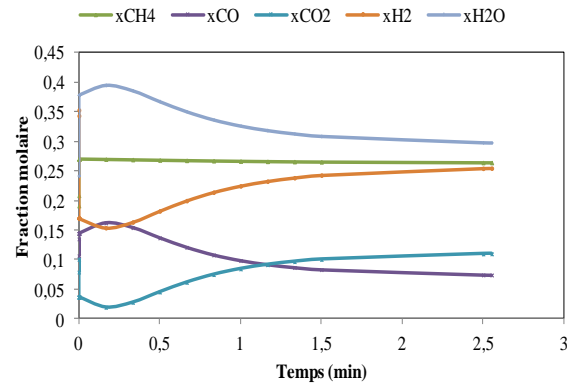


Figure 127 : Profil des fractions molaires dans le premier réacteur en fonction du temps

Les profils de températures à la sortie du deuxième et du troisième réacteur avec le stockage tampon en fonction du temps sont illustrés dans les Figure 128 et Figure 129 respectivement.

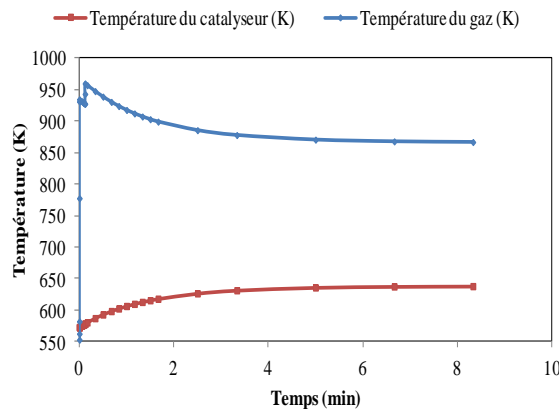


Figure 128 : Profil de la température dans le deuxième réacteur avec le stockage tampon en fonction du temps

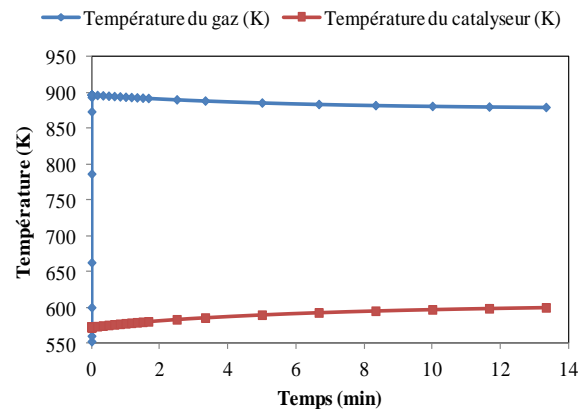


Figure 129 : Profil de la température dans le troisième réacteur avec le stockage tampon en fonction du temps

En alimentant les deux derniers réacteurs avec le stockage tampon qui contient le mélange gazeux produit dans le réacteur RO1_1 (voir Figure 125) avant le recyclage composé de 6,5% de CH_4 , 53% de H_2 , 3% de CO_2 , 24% de CO et 14% de H_2O et qui est dilué dans 25% du flux quittant le premier étage de la cascade des réacteurs (75% du flux est recyclé). Les réactions de méthanation et de WGS prédominent et provoquent une augmentation de la température qui atteint un pic de 952 K pour le deuxième réacteur et 903 K pour le troisième en quelques secondes. Après 5 minutes, la température des gaz se stabilise à 865 K (deuxième réacteur) et 875 K (troisième réacteur) et le catalyseur atteint une température maximale de 605 K (deuxième réacteur) et 638 K (troisième réacteur). Les vannes connectées au réservoir tampon sont ensuite fermées et les deux derniers réacteurs ne sont alimentés qu'avec le courant à la sortie du premier étage de l'unité de méthanation. La température et la composition en fonction du temps dans le deuxième réacteur sont présentées respectivement dans la Figure 130 et Figure 131.

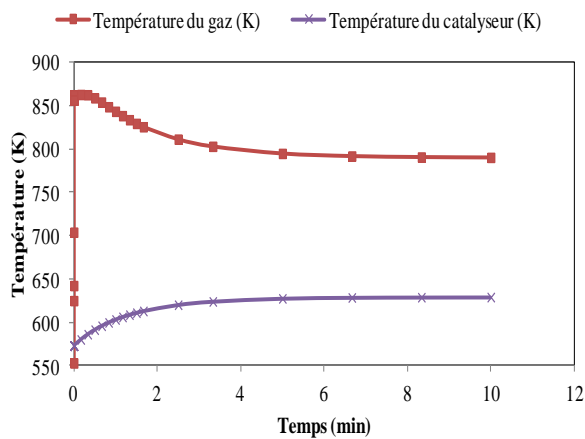


Figure 130 : Profil de la température du deuxième réacteur sans le stockage tampon

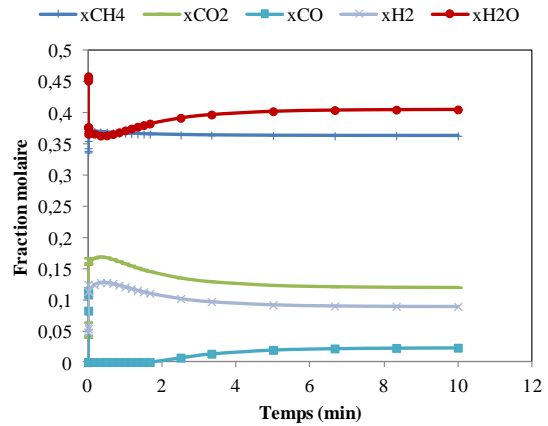


Figure 131 : Profil de la composition du gaz dans le deuxième réacteur sans le stockage tampon

Au début, la température augmente jusqu'à atteindre un pic de 853 K à cause de la réaction de méthanation et de WGS permettant la production de CH_4 , H_2 et CO_2 . Ces conditions favorisent l'inversion de la WGS d'où la production de CO et H_2O avant l'établissement du régime stationnaire à 4,5 minutes. Les deux premiers réacteurs ont des comportements similaires quant au changement de la composition en fonction de l'équilibre de la réaction de WGS. La réponse dynamique du troisième réacteur est décrite par les Figure 132 et Figure 133.

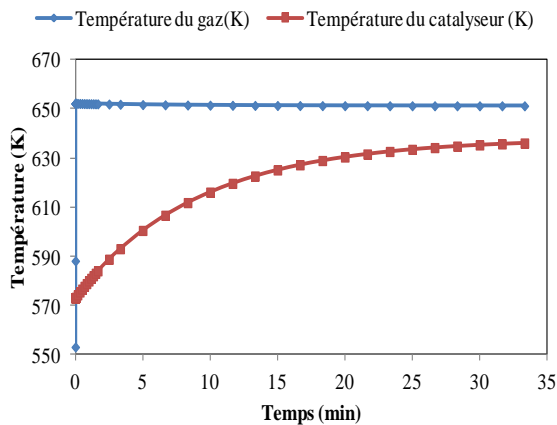


Figure 132 : Profil de la température du troisième réacteur sans le stockage tampon

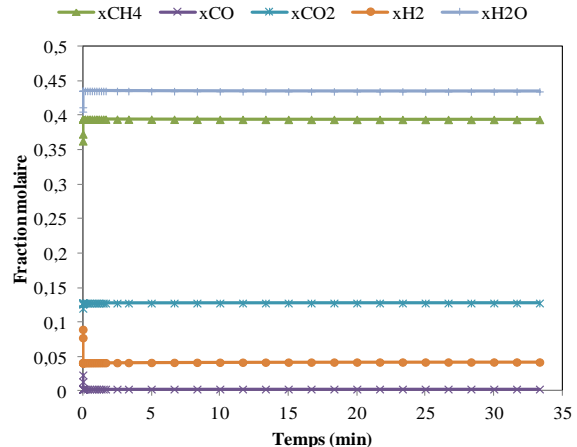


Figure 133 : Profil de la composition du gaz dans le troisième réacteur sans le stockage tampon

Le dernier réacteur est alimenté par un flux fortement dilué en produits (CH_4 et H_2O) et une faible quantité de réactifs (11% de H_2 et 8% de CO) ce qui justifie sa grande taille. En effet, les réactions ont besoin d'un temps de séjour plus important. A l'inverse des deux autres étages, la réaction de méthanation est dominante. La température des gaz augmente instantanément (0,27 secondes) pour atteindre 654 K puis diminue légèrement jusqu'à ce qu'elle se stabilise à 650 K après 20 minutes. En outre, la température du catalyseur atteint l'état stationnaire lentement et se stabilise après 33 minutes à cause de l'inertie thermique du catalyseur. Le temps nécessaire pour atteindre le régime stationnaire dans les réacteurs est de l'ordre de minutes ce qui est cohérents avec les résultats fournis par Etogas dans le cadre du projet Allemend IWES qui utilise également un réacteur à lit fixe avec un catalyseur à base de Nickel (Rieke, 2013).

6.4. Démarrage du réseau de vapeur

Avant de connecter le réseau des échangeurs entre les unités de co-électrolyse et de méthanation, il faut que la vapeur générée dans le poste de méthanation réponde aux spécifications du poste de co-électrolyse qui sont un débit de 3778,6 kg/h et une température de 250°C. Il est, donc, judicieux de déterminer le temps nécessaire pour obtenir la qualité désirée qui dépend du temps de retard des échangeurs E103, E105, E106, E107, E108 et E109 dans le réseau de vapeur (voir Figure 118) et de la variation du débit d'eau pendant le démarrage. En outre, un modèle dynamique 1D d'un échangeur tube-calandre à une seule passe type E a été réalisé sous Dymola. Il permet de suivre l'évolution de la température des fluides chaud et froid ainsi que la paroi en fonction des perturbations que peut subir les échangeurs telles que la variation du débit d'eau (ou de la vapeur) ou celle de la température.

Ce modèle est basé sur une approche bi-tube (Varbanov, et al., 2011), (Bunce et Kandlikar, 1995), (Gvozdenac, 2012), (Boultif, et al., 2009) et prend en compte des caractérisations géométriques de l'échangeur (Longueur, nombre de tube, diamètres des tubes et de la calandre, les chicanes et le nombre de passe côté tube). Cette approche permet de décrire le plus fidèlement possible le comportement d'un échangeur en régime instationnaire. Ensuite, il a été adapté au cas d'un échangeur à plusieurs tubes de géométrie plus complexe. Des paramètres concernant la surface transversale, volume, diamètre hydraulique ont été modifiés pour tenir en compte de la présence de chicanes, la disposition des tubes, le nombre de passe côté tube et la distance entre les tubes. Les échangeurs de chaleur étudiés ont été d'abord dimensionnés en utilisant le logiciel Exchanger Design and Rating (EDR). Ce dernier permet la conception et la simulation optimales de plusieurs types d'échangeurs : tube et calandre et à plaques. Il fournit toutes les informations sur la géométrie, les matériaux et le coût pour des échangeurs à plusieurs applications : condenseurs, rebouilleurs thermosiphon, évaporateurs à film tombant.... La Figure 134 et Figure 135 décrivent respectivement l'échangeur modélisé et la disposition des tubes qui sont à pas triangulaire à 30 degrés par rapport à l'écoulement du fluide côté calandre. Le Tableau F-1 dans l'annexe F présente les dimensions des six échangeurs du réseau de vapeur.

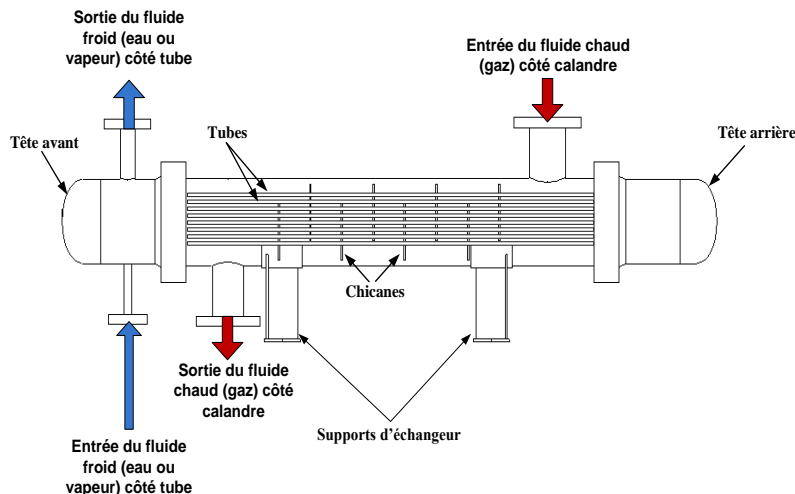


Figure 134 : Schéma descriptif de l'échangeur considéré

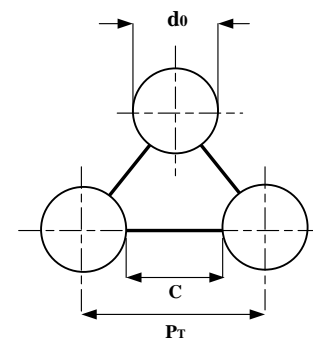


Figure 135 : Disposition des tubes

Les hypothèses relatives à notre modèle sont les suivantes :

- Le coefficient de transfert convectif est calculé localement le long de l'axe de l'échangeur et varie en fonction des propriétés thermo-physiques locales du fluide et des données d'entrée ;

- Les propriétés thermo-physiques des fluides utilisés varient en fonction de la température tout au long de l'échangeur ;
- La conduction longitudinale dans les parois n'est pas prise en compte ;
- Le fluide chaud circule côté calandre et le fluide froid circule côté tube ;
- La surface externe de l'échangeur est supposée totalement isolée et il n'y a aucun échange avec l'air ambiant ;
- La température selon la direction radiale est supposée uniforme ;

L'inertie du matériau de construction des tubes qui est l'acier carboné est pris en compte en considérant la chaleur spécifique et la masse volumique du matériau. Le modèle est constitué de trois équations aux dérivées partielles de premier ordre basées sur un bilan enthalpique pour chaque élément du système étant discrétisé en n nœuds en divisant la longueur de l'échangeur L par le pas Δx . Il prend en compte les deux configurations: co-courant et contre courant en changeant le sens d'écoulement des fluides. Les équations (185) et (186) permettent de calculer les températures des deux fluides chaud et froid. Elles sont composées d'un terme de transport de la chaleur tout au long de l'échangeur et d'un terme de transfert par convection qui fait intervenir les coefficients convectifs k_{w_hot} et k_{w_cold} , la surface d'échange (S_{hot} et S_{cold}) et le volume de la calandre et des tubes (V_{hot} et V_{cold}). L'équation (187) permet de calculer la température de la paroi en fonction de la convection des deux côtés et en faisant appel à l'inertie du matériau de construction de l'échangeur. Les propriétés thermo-physiques ont été importées de la base de données de Dymola.

$$C_{p_hot}\rho_{hot} \frac{\partial T_{hot}}{\partial t} = -u_{hot}C_{p_hot}\rho_{hot} \frac{\partial T_{hot}}{\partial x} + \frac{k_{w_hot}S_{hot}}{V_{hot}} (T_w - T_{hot}) \quad (185)$$

$$C_{p_cold}\rho_{cold} \frac{\partial T_{cold}}{\partial t} = -u_{cold}C_{p_cold}\rho_{cold} \frac{\partial T_{hot}}{\partial x} + \frac{k_{w_cold}S_{cold}}{V_{cold}} (T_w - T_{cold}) \quad (186)$$

$$C_{p_w}\rho_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{k_{w_hot}S_{hot}}{V_w} (T_{hot} - T_w) + \frac{k_{w_cold}S_{cold}}{V_w} (T_{cold} - T_w) \quad (187)$$

Les vitesses des fluides côtés calandre et côté tube sont calculées en fonction du débit volumique (F_{v_hot} et F_{v_cold}) et de la surface transversale (A_{hot} et A_{cold}) selon la méthode de Kern (Kakaç et Liu, 1998).

$$u_{hot} = \frac{F_{v_hot}}{A_{hot}} \quad (188)$$

$$A_{hot} = \frac{D_s C B}{P_T} \text{ avec } C = P_T - d_o \quad (189)$$

$$u_{cold} = \frac{F_{v_cold}}{A_{cold}} \quad (190)$$

$$A_{cold} = \frac{\pi d_i^2 N_t}{4N_p} \quad (191)$$

La surface transversale côté calandre dépend du diamètre de la calandre (D_s), de la distance entre les tubes (P_T), de l'espacement entre les chicanes (B) et du diamètre extérieur des tubes (d_o). Comme les tubes sont disposés à pas triangulaire à 30 degrés, P_T est multiplié par un facteur de 0,77 (Kuppan, 2000). Les coefficients de transfert convectifs sont calculés en fonction du nombre adimensionnel Nusselt et du diamètre hydraulique pour chaque côté (D_h).

$$\text{Côté calandre : } D_h = \frac{4(P_T^2 - \pi d_0^2/4)}{\pi d_0} \quad (192)$$

$$\text{Côté tube : } D_h = d_i \quad (193)$$

Compte tenu du débit du mélange gazeux côté calandre, le Reynolds dans les échangeurs modélisés est supérieur à 10^4 et donc le régime est turbulent. La corrélation utilisée pour le calcul de Nusselt côté calandre est celle proposée par Kern (Kakaç et Liu, 1998). Elle est fonction des nombres adimensionnels Reynolds, Prandtl et de la viscosité du fluide dans la calandre (μ_b) et sur la paroi (μ_w). La corrélation est présentée dans l'annexe G.

Pour le côté tube, le Nusselt est calculé en fonction du régime de l'écoulement. Pour le régime laminaire ($Re < 2300$), la corrélation de Sieder et Tate est utilisée (Kakaç et Liu, 1998). Dans le cas où le régime est transitoire ($2300 < Re < 10^4$) ou turbulent ($Re > 10^4$), le Nu est calculé en fonction de Reynolds et Prandtl en utilisant la corrélation de Gnielinski (Rohsenow, et al., 1998) qui est applicable pour un intervalle de Re et Pr plus large que celui de la corrélation de Dittus-Boelter utilisée dans les modèles de RSOC et du réacteur de méthanation. Les corrélations de Nusselt utilisés sont présentées dans l'annexe G.

Le modèle dynamique de l'échangeur a été validé en comparant les résultats de la simulation avec ceux expérimentaux réalisés par (Bagui, et al., 2004) sur un échangeur eau-eau dont les paramètres géométriques et physiques sont présentés dans Tableau 28. La Figure 136 présente la température du fluide chaud prédite par le modèle et celle mesurée par Bagui et al. au milieu de l'échangeur. Le fluide froid entre à une température de 10°C et un débit constant de $0,25\text{ kg/s}$. Le fluide chaud a également une température constante à l'entrée de 65°C mais le débit varie en fonction du temps. De 0 à 100 s le débit massique du fluide chaud est $0,065\text{ kg/s}$, de 110 à 260 s il diminue à $0,045$ et de 260 à 400 s il augmente à $0,06\text{ kg/s}$. D'après la Figure 136, on remarque que le modèle dynamique de l'échangeur prédit la température du fluide chaud en fonction du temps et de la variation du débit avec une erreur qui ne dépasse pas 1°C . Après avoir évalué la validité de notre modèle, les températures à la sortie de chaque échangeur considéré dans cette étude à l'état stationnaire ont été vérifiées en les comparant avec celles calculées précédemment dans la partie II.

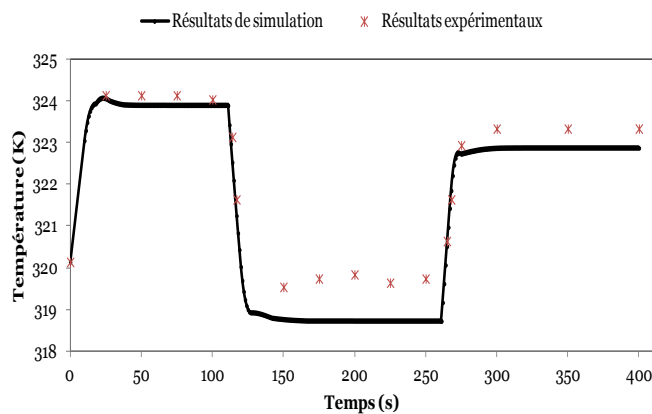


Figure 136 : Température du fluide chaud prédite par notre modèle comparée à celle mesurée par (Bagui, et al., 2004)

Paramètres		Valeurs
Paramètres physiques de la paroi	λ (W/K m)	384
	Cp(J/kg K)	394
	ρ (kg/m ³)	8900
Diamètre du tube intérieur (m)		0,02
Diamètre du tube extérieur (m)		0,04
Epaisseur du tube intérieur (m)		0,001
Longueur de l'échangeur (m)		4,5

Tableau 28 : Paramètres géométriques et physiques de l'échangeur

Au démarrage, l'échangeur E109 n'est pas en marche car il n'y a pas encore de production et donc l'eau qui est à 20°C alimentera directement l'échangeur E103 qui est à l'entrée du poste de méthanation et qui est alimenté normalement par 3778,5 kg/h d'eau à 158°C et 20 bar. Par conséquent, la température de l'eau à la sortie de cet échangeur ne permet pas d'obtenir la température opératoire des réacteurs qui est de 280°C. Ainsi le débit d'eau a été réduit de telle manière à obtenir la bonne température à l'entrée des réacteurs. Un échelon est donc envoyé à l'échangeur E103 afin de respecter cette contrainte (voir Figure 137). Le temps nécessaire pour rétablir le bon débit d'eau est équivalent au temps de passage des gaz dans les réacteurs et les échangeurs de l'unité de méthanation. Il est calculé en fonction de la vitesse dans chaque équipement et de leurs longueurs. Il est de 1 minute et 50 secondes. Par contre, le temps de passage dans les conduites n'est pas pris en compte car ceci nécessite un dimensionnement qui ne fait pas l'objet de cette étude.

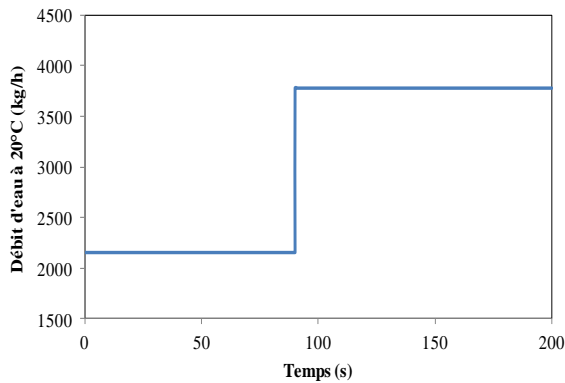


Figure 137 : variation du débit d'eau au démarrage

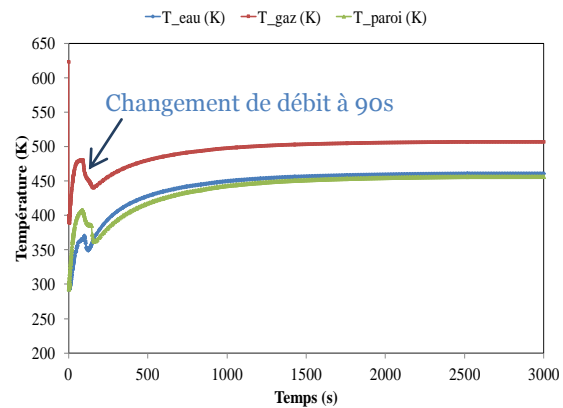


Figure 138 : Température de sortie des fluides chaud et froid de l'échangeur E103

Les échangeurs modélisés sont connectés sous Dymola et l'échelon du débit d'eau est imposé comme une donnée d'entrée de ce réseau afin de prédire la réponse transitoire de chaque échangeur subissant des perturbations liées aux changements de la charge et de la température. La variation de la température de 600°C à 800°C à la sortie du RSOC pendant les deux premières minutes (Figure 107) n'a pas été considéré comme une source de perturbation car l'inertie des échangeurs est très importante et une variation rapide a une influence négligeable sur leurs réponses dynamiques. La Figure 138 illustre la variation de la température des fluides chauds et froids ainsi que la paroi dans l'échangeur E103. La température de sortie de l'eau représente l'entrée des échangeurs E105, E106, E107 et E108.

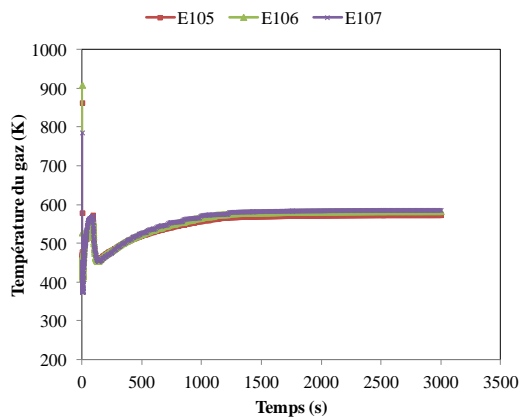


Figure 139 : Température du mélange gazeux à l'entrée des réacteurs de méthanation

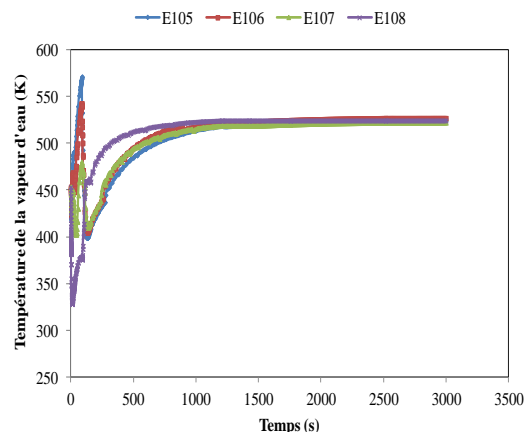


Figure 140 : Température de la vapeur d'eau à la sortie des échangeurs E105, E106, E107 et E108

Dans les 90 premières secondes, l'eau atteint 100°C à la sortie de l'échangeur E103 permettant de refroidir les gaz à l'entrée des réacteurs à 280°C (Voir Figure 139). Ensuite, quand il y a une production à la sortie du réacteur 3, E108 et E109 sont mis en marche ce qui modifie le débit et la température à l'entrée des autres échangeurs. La température opératoire des autres fluides est atteinte après 34 minutes. La Figure 140 présente la température de la vapeur générée dans l'unité de méthanation en fonction du temps. On remarque qu'à partir de 25 minutes, la vapeur avec les bonnes spécifications est produite. Elle peut donc alimenter l'unité de co-électrolyse et le générateur de vapeur peut être arrêté. Ce dernier consomme une puissance de 1,9 MW pendant 30 minutes (5 minutes (le temps de la production du gaz de synthèse qui alimente l'unité de méthanation) et 25 minutes (le temps pour produire la bonne qualité de la vapeur)) ce qui est équivalent à 0,95 MWh.

L'évolution temporelle des températures des fluides chaud et froid dans les échangeurs E108 et E109 est décrite dans les Figure 141 et Figure 142 respectivement. L'échangeur E109 est le plus grand et a une inertie plus importante. Par conséquent, la variation de la température dans l'échangeur E108 n'a pas influencé la température de ses fluides. A partir de 42 minutes, le régime stationnaire est établi.

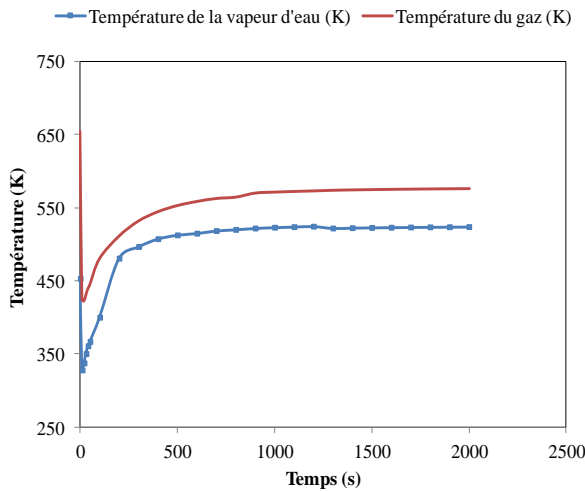


Figure 141 : Températures de la vapeur d'eau et du mélange gazeux à la sortie de l'échangeur E108

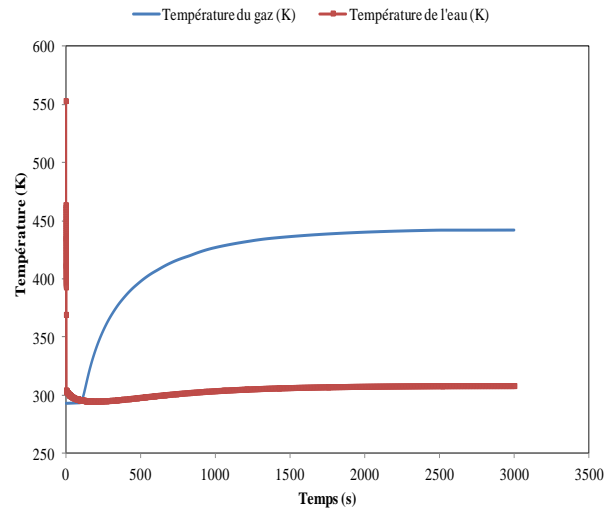


Figure 142 : Températures de la vapeur d'eau et du mélange gazeux à la sortie de l'échangeur E109

6.5. Consommation énergétique et temps de démarrage

Le démarrage des deux unités est effectué en deux étapes ; le chauffage du RSOC et des méthaneurs et ensuite la mise en marche de tous les équipements y compris les échangeurs. Lors de cette opération, la consommation énergétique comprenant celle due au brûleur ($Q_{\text{brûleur}}$) et au générateur de vapeur (Q_{gen}) ainsi que l'énergie nécessaire pour le chauffage ($Q_{\text{RSOC}} + Q_{\text{methaneur}}$) est calculée en utilisant l'équation (194).

$$\text{Energie consommée pour le démarrage} = Q_{\text{brûleur}} + Q_{\text{gen}} + Q_{\text{RSOC}} + Q_{\text{methaneur}} \quad (194)$$

Un temps de démarrage est nécessaire avant la mise en marche continue du procédé. Il est déterminé en fonction du temps de production du gaz de synthèse (t_p), le temps maximal de chauffage (t_c) et le temps de génération de la vapeur avec les bonnes spécifications (t_{vap}).

$$\text{Temps de démarrage} = t_p + t_c + t_{\text{vap}} \quad (195)$$

Au final, le démarrage des deux unités dure 3 heures et 42 minutes et consomme 14,017 MWh.

7. Conclusion

Les modèles dynamiques unidimensionnels du RSOC, des réacteurs de méthanation et des échangeurs ont été développés afin d'évaluer leurs comportements en régime transitoire pendant les opérations de chauffage et de démarrage. Des stratégies de chauffage ont été proposées et étudiées afin d'optimiser la consommation énergétique. De plus des modifications ont été apportées à l'architecture du procédé pour assurer le démarrage. La stratégie retenue pour le chauffage du RSOC consiste en l'utilisation de 160 mol/s d'azote pour augmenter la température de 20 à 600°C, ensuite une tension pour un fonctionnement exotherme est appliquée permettant ainsi de démarrer la production du gaz de synthèse et de compléter le chauffage jusqu'à 800°C. Le même gaz (N₂) est utilisé pour le chauffage des réacteurs avec un débit total de 583,5 mol/s. Les unités de co-électrolyse et de méthanation démarrent en 3 heures et 42 minutes en consommant 14,017 MWh. Les Figure 143 et Figure 144 illustrent la répartition de la consommation énergétique et du temps nécessaire pour le démarrage.

■ Q_brûleur ■ Q_RSOC ■ Q_Methaneur1
 ■ Q_Methaneur2 ■ Q_Methaneur3 ■ Q_gen

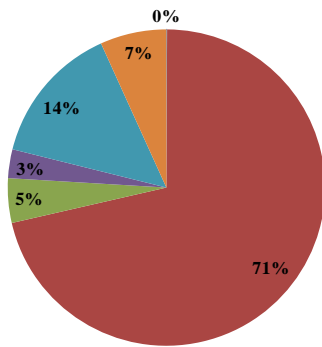


Figure 143 : Consommation énergétique pendant le démarrage

■ Temps chauffage du méthaneur1 ■ Temps chauffage du méthaneur2
 ■ Temps chauffage du méthaneur3 ■ Temps chauffage du RSOC
 ■ Temps de production du gaz ■ Temps de génération de la vapeur

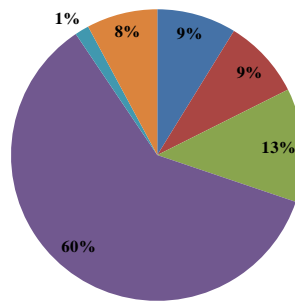


Figure 144 : Temps de démarrage

Nous constatons que le RSOC est le composant qui consomme le plus d'énergie (71% de l'énergie totale) et de temps (60% du temps total). Ceci est du principalement à la quantité de N₂ utilisée pour le chauffage et le temps important qu'il faut respecter afin d'assurer une augmentation en température progressive qui évite la détérioration des cellules. Compte tenu de sa taille, le troisième réacteur consomme 14% d'énergie et 13% de temps. Néanmoins, les équipements supplémentaires à savoir le brûleur et le générateur de la vapeur ont une consommation moins importante voire négligeable comparée aux autres éléments.

Conclusion Générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était l'étude de faisabilité technique et le développement des outils permettant l'évaluation du comportement en régime transitoire d'une unité de stockage/déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse au moyen d'un co-électrolyseur réversible. L'unité est reliée en amont à la source d'ENR via le réseau éventuellement et en aval au réseau du gaz naturel. Il s'agit de modéliser les principales unités composant le procédé afin de réaliser une simulation fluide et énergétique globale stationnaire et ensuite dynamique. L'originalité de ces travaux résidait dans la conception d'un système stockage/déstockage qui implique des composants capitalistiques et en partie au stade de développement et d'investiguer des stratégies de chauffage et de démarrage du schéma procédé proposé.

L'état de l'art nous a conduits à évaluer le niveau de maturité ainsi que la faisabilité de ce type de système. Actuellement, ce système n'est pas déployé commercialement, il n'y a qu'une seule installation pilote Etogas d'une capacité de 6,3 MW. Elle utilise un électrolyseur alcalin avec un rendement de la conversion de l'énergie électrique en méthane de 61%. Une deuxième unité DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches) est en cours de développement. Elle utilise l'électrolyseur PEM qui permet un rendement de la conversion de l'énergie électrique en méthane de 63,6%. Les procédés utilisant l'électrolyse à haute température (SOEC) sont au stade de la recherche et la première unité pilote est prévue pour 2017. Ce type de technologie offre une efficacité plus intéressante (80%) que celle de l'électrolyse alcaline ou PEM (50-70%). Dans ces procédés, l'électricité est restituée par le procédé classique (Le cycle combiné au gaz naturel). Le CO₂ capté en aval de CCGN est donc recyclé vers l'unité de méthanation. Dans ces procédés, l'électrolyse ne prend pas en compte les produits carbonés et le réacteur de méthanation est alimenté par l'hydrogène et le dioxyde de carbone. En outre, l'utilisation d'un co-électrolyseur réversible (RSOC) a été envisagée uniquement par (Bierschenk, et al., 2011). Ils ont présenté des résultats d'une simulation grossière d'un procédé réversible à base d'un co-électrolyseur réversible qui se limitait à deux unités: co-électrolyse et méthanation en phase de stockage et à l'utilisation de la SOFC avec un reformage interne totale en phase de déstockage. Il a été conclu que le rendement de la conversion de l'énergie électrique en méthane dans ces conditions est de 64,6% et que les pertes sont liées principalement à la compression, au pompage et à la consommation d'énergie thermique en mode électrolyse. L'évaluation du coût de production du méthane par des installations Power To Gas est de l'ordre de 180 €/MWh_{PCS} en considérant la valorisation de l'oxygène produits et de la chaleur. Néanmoins, quand la réversibilité est introduite dans le concept PTG, le coût de production est considérablement plus important valant 537 €/MWh_{PCS}.

Plusieurs travaux ont évoqué le Power To Gas mais moins d'intérêt a été porté sur le Gas To Power en utilisant une technologie de conversion telle que la pile à combustible à haute température vu que le CCGN permettant de produire de l'électricité est déjà mature. Le système de PTG/GTP a été envisagé certes, mais n'a pas donné lieu à une évaluation de faisabilité technique ou du comportement en régime transitoire. La conception et la simulation stationnaire de ce système pour une capacité de 10 MW a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. Nous avons veillé dans cette étude à utiliser des composants opérationnels à l'échelle commerciale pour fournir une

installation de référence réalisable à court terme sous réserve de développement de la technologie du RSOC et de sa viabilité économique comparée aux technologies qui fonctionnent à plus basse température.

Le co-électrolyseur alimenté par la vapeur d'eau, le CO₂ et l'électricité permet de produire un gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO=3 en fonctionnement thermoneutre à 800°C. Ce mélange gazeux est converti en méthane et vapeur d'eau dans une unité de méthanation composée de 3 étages de réacteurs adiabatiques avec recyclage au premier réacteur et refroidissement intermédiaire jusqu'à la température opératoire des méthaneurs qui est de 280°C. Le gaz produit ne peut être injecté dans le réseau dans son état, il doit être mis aux spécifications afin d'atteindre la qualité du gaz de type H. Pour ce faire, des unités de captage de CO₂ par absorption chimique et de séchage avec TEG ainsi qu'une membrane pour l'élimination de l'hydrogène ont été ajoutées. Des analyses de sensibilité ont accompagné cette étude afin d'optimiser les conditions de fonctionnement. Le procédé Power To Gas produit 775,6 Nm³/h de SNG pour stocker 11,8 MW (AC) avec une efficacité de 67,2% (PCS) qui est plus intéressante que celle des autres procédés à base de l'électrolyse à basse température disponibles dans la littérature. Le système a été optimisé énergétiquement. Un excès d'eau a été utilisé pour récupérer l'énergie thermique produite dans le poste de méthanation. 65% a permis de répondre aux besoins de l'unité de co-électrolyse et 16% ont satisfait l'énergie requise pour les rebouilleurs des colonnes de régénération dans les unités de captage de CO₂ et de séchage avec TEG. Les 19% restants ont été utilisés pour produire de l'électricité. Les pertes ont été quantifiées et évaluées à 32,8%. Les 2% sont dues à la chaleur qui est à une température inférieure à 170°C et donc inexploitée et les 30,8% sont causées par les étapes de conversion relatives principalement aux transformateurs, redresseurs, co-électrolyseur et méthaneur.

Pour restituer l'électricité, le procédé PTG est inversé. Un tri-reformeur alimenté par la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'oxygène et le SNG est utilisé pour produire le gaz de synthèse. Ce dernier est converti dans le RSOC en mode SOFC en CO₂ et H₂O. L'hydrogène et le monoxyde de carbone qui n'ont pas réagi ont été éliminés dans une chambre de combustion. Le CO₂ produit est déshydraté puis stocké dans les conditions qui correspondent au mode de stockage. Un cycle de Rankine a été utilisé pour maximiser la production d'électricité. L'efficacité de ce procédé est de 40% (PCS). Bien que le procédé soit autonome énergétiquement, il produit beaucoup de chaleur inexploitée à une température inférieure à 400°C. 29,3% des pertes sont dues aux étapes de conversion y compris celles relatives aux convertisseurs DC/AC et aux transformateurs AC/AC. L'efficacité du procédé Gas To Power peut être améliorée à 67% (PCS) en utilisant la chaleur récupérée dans une unité de cogénération, dans les circuits de chauffage urbain ou la production de l'eau chaude sanitaire. Le procédé réversible PTG/GTP a un rendement électrique de 42,5%. Ce système représente également une voie de valorisation de CO₂ puisqu'il consomme ce gaz à effet de serre dans les deux sens et assure un échange mutuel de ses réserves entre les deux procédés. Bien que la réversibilité peut améliorer la durée de vie de SOEC/SOFC comme a été reporté dans les travaux de (De Saint Jean, 2014), le coût engendré (537 €/MWh_{PCS}) n'est pas encourageant.

La dernière partie de cette thèse traitait de la simulation dynamique du procédé Power To Gas. Compte tenu de la pertinence et du stade de développement de la co-électrolyse et de la méthanation, l'étude dynamique a priorisé ces deux unités. Des modèles 1D des équipements RSOC, réacteurs de méthanation et échangeurs ont été d'abord réalisés. Ces modèles prennent en compte l'isolation thermique et la nature des matériaux de construction. Des stratégies ont été ensuite proposées pour le chauffage du co-électrolyseur. La première consistait en l'utilisation du gaz N₂ pur pour chauffer les cellules de la température ambiante à celle opératoire 800°C en alimentant à courant équimolaire les deux canaux côté électrode à combustible et côté électrode à oxygène. Pour éviter le choc thermique et la détérioration des cellules, l'influence de la différence

de température entre le gaz chauffant et la cellule (ΔT) et l'influence de la vitesse du gaz chauffant ont été analysées. Un ΔT important permet de chauffer rapidement les cellules au détriment du gradient de température le long de la cellule. L'augmentation du débit et par conséquent la vitesse permet un chauffage rapide engendrant des vitesses de montée en température plus conséquente. Par contre, l'augmentation du débit du gaz permet de réduire les gradients de température. A la lumière de cette étude paramétrique et en imposant une contrainte consistant à ne pas dépasser 10 °C/cm (gradient de température tolérable pour éviter la détérioration des cellules), le ΔT a été défini et le débit d'azote a été calculé. Ainsi pour un ΔT de 15°C et un débit de 300 mol/s, 22 MWh est consommé pour une durée de trois heures. Néanmoins, cette approche est déconseillée en raison du gaz nécessaire pour le chauffage, ce qui nécessite de l'espace supplémentaire et augmente le coût de l'installation.

La deuxième stratégie porte sur la réversibilité du co-électrolyseur. Le RSOC en mode pile à combustible SOFC alimenté par 97% de H₂ et 3% de H₂O démarre d'abord afin d'utiliser la chaleur générée par les irréversibilités pour chauffer jusqu'à 800°C ensuite le RSOC est inversé en mode SOEC. Comme la SOFC ne peut pas démarrer à froid à cause des pertes ohmiques qui engendrent une augmentation de température très importante qui détériore les cellules, l'azote est utilisé pour la chauffer jusqu'à 600°C. Avec cette stratégie, nous avons besoin de 160 mol/s de N₂ et 3,47 heures pour le chauffage en consommant 9,6 MWh. Concernant la troisième stratégie, elle consiste en le démarrage du RSOC en mode SOEC en appliquant une tension opératoire supérieure à celle correspondant au thermoneutre pour assurer un fonctionnement exotherme. Ceci ne peut être réalisé à froid, les cellules sont d'abord chauffées avec le N₂ jusqu'à 600°C. Une fois la température opératoire est atteinte, la tension appliquée est réduite à 1,33 (tension correspondant au fonctionnement thermoneutre). Cette stratégie permet un chauffage en 3,20 heures en consommant 10 MWh et 160 mol/s de N₂. La deuxième et la troisième stratégie ont la même consommation énergétique et utilisent le même débit d'azote. Cependant, le temps de chauffage est plus important quand la SOFC est utilisée. De plus, la troisième stratégie permet de produire un mélange gazeux qui permet de démarrer le poste de méthanation et par conséquent la production de la vapeur. La consommation énergétique peut être réduite si la technologie SOEC/SOFC permet un démarrage à plus basse température. Ceci revient au développement des matériaux et des nouvelles techniques de fabrication afin de diminuer la résistivité.

Pour le chauffage des réacteurs, une montée en température ne dépassant pas 10°C/min a été respectée afin d'éviter une dégradation des propriétés physico-chimiques des lits catalytiques. En tenant en compte de cette contrainte, la différence de température entre le gaz chauffant (N₂) et le lit catalytique et le débit total de N₂ ont été calculés. Pour un ΔT de 50°C, un débit d'azote de 583,5 mol/s pur préchauffé progressivement a été utilisé engendrant une consommation énergétique de 2,66 MWh pendant 40 minutes. Ces résultats ont été obtenus en considérant qu'il n'y a pas d'isolation thermique et par conséquent les pertes liées à la chaleur dissipée au niveau de la paroi à cause du matériau de construction sont très importante. L'ajout d'une isolation thermique sera donc judicieux afin de réduire la consommation énergétique et la quantité de N₂ utilisée.

Après le chauffage, une procédure de démarrage a été mise en place. Des équipements supplémentaires et des modifications au niveau de l'architecture du procédé Power To Gas prédéfinie ont été apportés. Un générateur de vapeur a été installé en attendant la production de la vapeur dans le poste de méthanation et un brûleur a été placé avant le co-électrolyseur pour chauffer les gaz entrants. Comme la réaction de méthanation est exothermique et compte tenue des dimensions déjà définies dans les conditions stationnaires, il existe un risque d'emballement thermique à cause de la diminution de la charge pendant le démarrage. Pour palier à ce problème, deux réacteurs disposés en parallèle ont remplacé le premier réacteur et un réservoir tampon est placé en amont des deux autres. Le temps nécessaire pour démarrer le procédé Power To Gas est 3

heures et 42 minutes en consommant 14,017 MWh. Nous avons constaté que le RSOC est le composant qui est le plus lent à démarrer et qui consomme 71% de l'énergie totale. Les équipements supplémentaires ajoutés ont une consommation moins importante voire négligeable comparée à celle des autres équipements.

En perspective, ces travaux doivent être complétés par :

- Une évaluation économique afin de rationaliser les réponses apportées par cette étude ;
- Une étude dynamique pour évaluer la variation de charge, la réversibilité et le Stand-by ;
- L'ajout des contrôleurs PID (Proportionnel, Intégral et dérivé) et l'optimisation de leurs paramètres afin de contrôler le débit en fonction de la température de sortie du RSOC pour gérer l'intermittence des EnR;
- Pour la réversibilité, un modèle dynamique du tri-reformeur est indispensable pour calculer le temps nécessaire pour passer d'un mode de fonctionnement à un autre. Le modèle du méthaneur peut servir comme base en changeant les expressions cinétiques et les paramètres du catalyseur.
- Des tests expérimentaux pour valider en vigueur le comportement en régime transitoire du RSOC et des réacteurs de méthanation.

Finalement cette étude a fourni une première vision des verrous technologiques d'une unité DEMETER et a permis de développer des outils pour réaliser des simulations en régime stationnaire et dynamique qui serviront de base pour une évaluation économique et l'établissement d'un cahier des charges pour le développement d'une unité pilote répondant aux attentes des industriels.