

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. PIERRE PARDO

le lundi 9 décembre 2013

Titre :

DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE HAUTE TEMPERATURE PAR VOIE THERMOCHIMIQUE.

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. MICHEL CABASSUD

Rapporteurs :

M. GILLES FLAMANT, CNRS FONT ROMEU

M. JEAN-PIERRE LECLERC, UNIVERSITE DE LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. JEAN-JACQUES BEZIAN, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Président

M. GUILLAUME DE COMBARIEU, AREVA AIX EN PROVENCE, Membre

Mme ZOE MINVIELLE-ANXIONNAZ, CEA GRENOBLE, Membre

M. MICHEL CABASSUD, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Présentée par :

Pierre PARDO

Titre :

Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique

---

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des Procédés et Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire des systèmes thermiques LETh – CEA Grenoble/LITEN/DTS

Directeur de thèse :

M. Michel CABASSUD

Jury :

M. Gilles FLAMANT (Rapporteur)
M. Jean-Pierre LECLERC (Rapporteur)
M. Jean Jacques BEZIAN (Examinateur)
M. Guillaume DE COMBARIEU (Examinateur)
Mme Zoé MINVIELLE-ANXIONNAZ (Encadrante de thèse)
Mme Sylvie ROUGÉ (Co-Encadrante de thèse)
M. Patrick COGNET (Invité)

Remerciements

Trois belles années viennent de se terminer, c'est un soulagement et à la fois un manque … En tout cas, elles auront été très enrichissantes au niveau professionnel mais aussi au niveau personnel.

Dans un premier temps, je souhaite remercier chaleureusement mes deux encadrantes, Zoé MINVIELLE et Sylvie ROUGÉ pour m'avoir suivi et encouragé au quotidien dans mon travail. Il m'est quasiment impossible d'exprimer tout ce que je vous dois en quelques mots. Ce travail n'aurait certainement pas abouti sans votre soutien inconditionnel et l'ensemble de vos conseils. Ce fut un honneur de traverser ces trois années de thèse en votre compagnie et nos discussions plus ou moins scientifiques me manqueront.

Je tiens également à remercier Michel CABASSUD, mon directeur de cette thèse, et Patrick COGNET. Vous m'avez formé durant mes études, fait confiance pour mener à bien ce projet de thèse et apporté le recul nécessaire sur mes travaux. Encore merci, sans vous je n'en serais pas arrivé là !

Je souhaite remercier mon jury de thèse pour avoir accepté de poser un regard critique sur mon travail, en commençant par Jean Jacques BEZIAN qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse, merci à Gilles FLAMANT et Jean Pierre LECLERC pour leur travail de rapporteur, pour le temps qu'ils y ont consacré, et enfin à Guillaume DE COMBARIEU pour son regard industriel.

Je tiens à remercier Patrice TOCHON de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir donné tous les moyens nécessaires pour mener à bien cette thèse.

Je voudrais également remercier l'ensemble du personnel du LETh qui m'a accompagné durant toutes ces années, Monique SABATE pour tous mes problèmes administratifs, Jean François FORMIGUE pour son aide lors de la modélisation, Raphaël COUTURIER, Arnaud BRUCH, Olivier SORIANO, Amélie MAISSE, Bruno BADOR, Anton GRUSS, Philippe BANDELIER, Jérôme POUVREAU, Jérôme BENTIVOGLIO, Frank CHIARUCCI, Stéphane COLASSON, Mathieu MARIOTTO, Alain MEMPONTEIL, Nadia CANET, Philippe MARTY, Sébastien FERROUILLAT, Patrice CLEMENT, Pierre GARCIA, François ROUSSET, Fiona SOTERAS et bien sûr Frank PRA pour ses cafés revigorants et les pauses clopes, Alexandre DEYDIER pour son aide, nos discussions et nos apéros et Fabrice TESTA pour son accent ! Vous allez vraiment tous me manquer…

Je ne saurai oublier mes collègues de bureau Martin LONGEON, Clément MAGALLON et Charles-Victor HEMERY ainsi que tous les thésards, ex-tésards ou postdocs du labo, Rémi DINSENMEYER, Odin BULLIARD-SAURET, Davy KHAOPHONE, Adèle SOUPART, Marion RATEL, Tristan DESRUES et Tien-dat CHU.

Merci à mes amis pour ces années passées à vos côtés. Merci à mes deux colocs Dodo et Etienne, Chouille, Miaousse, Florie, Thom, Obi, Mr Edgard, Claire, Narmix, Islu, Sarah, Clé, Vik, Jack Lou, Marie

et Céline, p'tite Céline, Pinpin, Manue et Marius, Davido et Lilou, Sév et Brice, les Sadoux et les autres que j'oublie… Merci les copains !

Enfin, un clin d'œil à ma famille pour leur présence et un grand merci à Marion pour ton soutien et pour le reste !

Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique.

Les travaux présentés dans cette thèse concernent le développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique en vue d'une application dans une centrale solaire à concentration.
Un état de l'art des technologies de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique a permis de définir le couple réactionnel et la technologie les mieux adaptés au procédé. Ainsi, la réaction réversible $Ca(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ est mise en œuvre dans un réacteur à lit fluidisé. Une étude expérimentale a permis de démontrer la faisabilité du procédé en stockant et en déstockant l'énergie à une même température et en mettant en œuvre 50 cycles de charge/décharge de l'énergie sans perte de réversibilité. L'utilisation d'un modèle monodimensionnel couplant les phénomènes chimiques, thermiques et hydrodynamiques à l'intérieur du réacteur a permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur les performances du système.
Les premiers pas vers une extrapolation industrielle font l'objet de la dernière partie de ces travaux, en présentant l'analyse énergétique d'une centrale solaire à concentration intégrant le procédé de stockage développé et en présentant une étude expérimentale mettant en œuvre un solide de type industriel dans le réacteur.

Mots clés : Stockage d'énergie thermique, Thermochimie, $CaO/Ca(OH)_2$, Lit fluidisé, Modélisation.

Development of a high temperature thermochemical heat energy storage process.

This PhD thesis concerns the development of a high temperature thermochemical heat energy storage process for an application in concentrated solar power plants.
A literature review allows the identification of both the best reaction couple and technology to operate the process. Thus, the $Ca(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ reversible reaction is carried out in a fluidized bed reactor. The experimental study demonstrated the process feasibility. Thermal energy has been charged and discharged at the same temperature and 50 cycles have been performed without any loss of reversibility. A 1D model coupling the chemical, thermal and hydrodynamic phenomena inside the reactor has been developed to study the operating parameter effects on the process performance.
The last section of this work deals with the first steps towards an industrial scale-up. An energetic analysis of a concentrated solar power plant integrating the developed storage process is detailed as well as the reactions implementation with an industrial solid.

Key-words : Thermal energy storage, Thermochemical, $CaO/Ca(OH)_2$, Fluidized bed, Modeling.

Nomenclature _____ *xi*

Introduction _____ *1*

I. Chapitre I/ Étude bibliographique _____ *5*

1. Centrales solaires thermodynamiques _____ **5**

1.1. Fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques _____ 5

1.2. Les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques _____ 6

2. Stockage d'énergie thermique _____ **9**

2.1. Intérêt d'un système de stockage dans les centrales solaires thermodynamiques _____ 9

2.2. Fonctionnement d'un procédé de stockage d'énergie thermique _____ 11

2.3. Classification des systèmes de stockage _____ 12

2.4. Critères de choix et de conception d'un système de stockage _____ 13

2.5. Stockage d'énergie thermique par chaleur sensible _____ 13

2.6. Stockage d'énergie thermique par chaleur latente _____ 15

2.7. Stockage d'énergie thermique par voie thermochimique _____ 18

2.8. Comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique _____ 20

3. État de l'art du stockage de l'énergie thermique par voie thermochimique _____ **22**

3.1. Intérêt scientifique porté au stockage par voie thermochimique depuis 1900 _____ 22

3.2. Comment développer un procédé de stockage par voie thermochimique ? _____ 23

3.3. Définitions des paramètres _____ 24

3.4. Revue des différents systèmes de stockage par voie thermochimique à moyennes et hautes températures (300 - 1000°C) _____ 26

3.5. Synthèse de l'état de l'art _____ 51

4. Choix de la réaction _____ **57**

4.1. Critères du cahier des charges _____ 57

4.2. Critères de sélection des réactions réactualisés _____ 57

4.3. Croisement entre les critères et les réactions _____ 59

5. Choix de la technologie de réacteur _____ **61**

5.1. Configurations et réacteurs étudiés dans la littérature _____ 61

5.2. Réacteurs solide/gaz _____ 63

6. Synthèse de l'étude bibliographique _____ **68**

II. Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux _____ *69*

1. Choix des matériaux _____ **69**

2. Caractérisation des propriétés physiques _____ **70**

2.1. Granulométrie et facteur de forme _____ 70

2.2. Analyse au microscope à balayage électronique (MEB) _____ 72

2.3. Porosité et densité 73
2.4. Diffraction par rayons X (DRX) 74
2.5. Chaleur spécifique 75
2.6. Conductivité thermique 76

3. Caractérisation chimique de la réaction 77
3.1. Équilibre chimique 77
3.2. Enthalpie de réaction 79
3.3. Cyclabilité de la réaction 79
3.4. Étude cinétique de la réaction réversible 80

4. Synthèse de l'étude de caractérisation physico-chimique 100

III. Chapitre III/Maquette froide : Fluidisation 103

1. Fluidisation 103
1.1. Phénomène de fluidisation 103
1.2. Pertes de charge et vitesses minimales de fluidisation et de transport 105
1.3. Classification de Geldart 106

2. Poudres cohésives et phénomènes inter-particulaires 107
2.1. Phénomènes inter-particulaires 108
2.2. Solutions pour fluidiser une poudre cohésive 109

3. Boucle expérimentale : Maquette froide 113
3.1. Description détaillée de l'installation 114
3.2. Protocole expérimental 117
3.3. Exploitation des mesures expérimentales 117
3.4. Choix et caractéristiques des particules facilement fluidisables 118

4. Résultats expérimentaux 119
4.1. Fluidisation des produits purs 119
4.2. Fluidisation des mélanges 121
4.3. Discussions 124

5. Synthèse de l'étude de fluidisation de l'hydroxyde de calcium 125

IV. Chapitre IV/ Boucle CaStoRRe : Réaction 127

1. Boucle CaStoRRe (Hydroxyde de Calcium pour le Stockage par Réaction Réversible) 127
1.1. Objectifs 127
1.2. Description détaillée de l'installation 127
1.3. Protocole expérimental 137
1.4. Traitement des résultats 142

2. Résultats expérimentaux 148

2.1. Fluidisation du mélange 30%w $Ca(OH)_2$/70%w Al_2O_3 148
2.2. Déshydratation et hydratation à la même température 149
2.3. Étude de cyclabilité 153
2.4. Étude paramétrique 159

3. Synthèse de l'étude expérimentale des réactions 176

V. Chapitre V/ Modélisation du réacteur 179

1. Phénomènes physiques rencontrés dans les lits fluidisés bouillonnants 179
1.1. Hydrodynamique du lit fluidisé 179
1.2. Transferts thermiques 182

2. Recensement des modèles de lit fluidisé de la littérature 185
2.1. Modèles de la littérature 185
2.2. Choix du modèle 186

3. Modélisation du réacteur de la boucle CaStoRRe 187
3.1. Paramètres du modèle 189
3.2. Équations constitutives 192
3.3. Discrétisation des équations 198
3.4. Résolution numérique du système 198
3.5. Calcul du débit d'eau sortant du réacteur 199
3.6. Influence des pas d'espace et de temps 200

4. Comparaison du modèle et des résultats expérimentaux 202
4.1. Déshydratation 203
4.2. Hydratation 206
4.3. Conclusion 209

5. Etude paramétrique 209
5.1. Déshydratation 210
5.2. Hydratation 214

6. Synthèse de la modélisation du réacteur 218

VI. Chapitre VI/ Perspectives industrielles 221

1. Analyse énergétique du procédé de stockage 221
1.1. Intégration du procédé de stockage dans une centrale solaire thermodynamique 221
1.2. Bilan de matière 225
1.3. Bilan thermique 229
1.4. Résolution du système 232
1.5. Résultats 233

2. Perspectives d'amélioration du procédé 242

2.1. Étude de cyclage ____ 243
2.2. Comparaison modèle/expérience ____ 249
2.3. Analyse énergétique ____ 252

3. Synthèse des perspectives industrielles ____ 254

Conclusion ____ ***257***

Références ____ ***261***

Annexes ____ ***i***

1. Annexe Chapitre III, N°1 : Évolution des pertes de charge normalisées des différents mélanges testés ____ **i**

2. Annexe Chapitre IV, N°1 : Pertes thermiques ____ iv

3. Annexe Chapitre IV, N°2 : Décolmatage ____ vi

4. Annexe Chapitre IV, N°3 : Nettoyage de la section d'essais ____ viii

5. Annexe Chapitre V, N°1 : Paramètres du modèle ____ ix

6. Annexe Chapitre V, N°2 : Paramètres d'entrée du modèle et initialisation ____ xi

7. Annexe Chapitre V, N°3 : Discrétisation des équations ____ xii

8. Annexe Chapitre V, N°4 : Méthode de résolution Newton-Raphson ____ xv

9. Annexe Chapitre V, N°5 : Comparaisons modèle/expérience ; Réaction de déshydratation __ xvii

10. Annexe Chapitre V, N°6 : Comparaisons modèle/expérience : Réaction d'hydratation ____ xxi

11. Annexe Chapitre VI, N°1 : Bilan de matière ____ xxv

Nomenclature

a_s	Aire spécifique,	$m^2.m^{-3}_{solide}$
A	Réactif A,	[-]
A_0	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius,	min^{-1}
ACC	Accumulation,	mol
Ar	Nombre d'Archimède,	[-]
B	Réactif B,	[-]
C	Réactif C,	[-]
C_{Dt}	Coefficient de trainée,	[-]
C_p	Chaleur spécifique,	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
CRT	Critère global à minimiser,	[-]
d_b	Diamètre des bulles,	m
d_p	Diamètre des particules,	m
D	Débit massique,	$kg.s^{-1}$
D_g	Coefficient de diffusion du réactif gazeux,	$m^2.s^{-1}$
D_m	Densité énergétique massique,	$kWh.kg^{-1}$
D_{th}	Diffusivité thermique,	$m^2.s^{-1}$
D_v	Densité énergétique volumétrique,	$kWh.m^{-3}$
E	Énergie,	J
Ea	Énergie d'activation,	$J.mol^{-1}$
$E_{cinétique}$	Rapport des temps caractéristiques (t (X = 0,7)),	[-]
$E_{débit}$	Écart relatif de débit,	%
$E_{température}$	Écart relatif de température,	%
$f_{correctif}$	Facteur correctif,	[-]
F	Débit molaire,	$mol.s^{-1}$
F_{vw}	Force de Van der Walls,	N
g	Accélération de la pesanteur,	9,81 $m^2.s^{-1}$
h_{sg}	Coefficient de transfert de chaleur entre les particules solides et le gaz,	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_p	Coefficient de transfert de chaleur entre les le lit et la paroi,	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{pg}	Coefficient de transfert de chaleur par convection gazeuse,	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{ps}	Coefficient de transfert de chaleur par convection particulaire,	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_r	Coefficient de transfert de chaleur radiatif,	$W.m^{-2}.K^{-1}$
H	Hauteur,	m
H_{be}	Coefficient de transfert de chaleur entre le gaz présent dans les bulles et l'émulsion,	$W.m^{-3}_{bulle}.K^{-1}$
K_{be}	Coefficient de transfert de matière entre le gaz présent dans les bulles et l'émulsion,	$m^3_g.m^{-3}_{bulle}.s^{-1}$
K_p	Constante d'équilibre	[-]
l	Largeur,	m
L	Longueur,	m
m	Masse,	kg
M	Masse molaire,	$kg.mol^{-1}$
n	nombre de moles,	mol

$n_{Hyd\ ou\ Dehyd}$	Exposant traduisant l'influence de la pression partielle en eau dans la cinétique,	[-]
Nl	Nombre de maille,	[-]
P	Pression,	Pa
P_{H2O}	Pression partielle en eau,	Pa
Pr	Nombre de Prandtl,	[-]
P_{sat}	Pression de vapeur saturante,	Pa
P_{tot}	Pression totale,	Pa
Q	Puissance,	W
R	Constante des gaz parfaits,	8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds,	[-]
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire,	[-]
S	Surface,	m^2
t	Temps,	s
$t_{séjour}$	Temps de séjour dans le réacteur,	s
T	Température,	°C
u	Vitesse,	$m.s^{-1}$
u_0	Vitesse superficielle en entrée de section d'essais,	$m.s^{-1}$
u_t	Vitesse de transport,	$m.s^{-1}$
$v_{apparente}$	Vitesse de réaction apparente,	min^{-1}
V	Volume,	m^3
$\dot{V}$	Débit volumique,	$m^3.s^{-1}$
Y	Humidité spécifique,	$kg_{eau}.kg_{gaz_sec}^{-1}$
x	Fraction molaire,	[-]
X	Taux de conversion,	[-]

Symboles grecs

γ	Rapport entre la chaleur spécifique du gaz à pression constante et à volume contant,	[-]
δ	Fraction de bulle dans le lit fluidisé,	$m^3_{bulle}.m^{-3}_{lit}$
ε	Porosité,	[-]
λ	Conductivité thermique,	$W.m^{-1}.K^{-1}$
η	Rendement,	[-]
μ	Viscosité,	Pa.s
ρ	Masse volumique,	$kg.m^{-3}$
ρ_b	Masse volumique en vrac,	$kg.m^{-3}$
ρ_{app}	Masse volumique apparente,	$kg.m^{-3}$
$ø$	Sphéricité des particules,	[-]
ΔHr	Enthalpie de réaction,	$J.mol^{-1}$
ΔH_{vap}	Enthalpie de vaporisation,	$J.mol^{-1}$
ΔL	Enthalpie de changement de phase,	$J.mol^{-1}$
ΔP	Pertes de charge,	Pa
ΔP^*	Pertes de charge normalisées,	[-]
ΔS	Entropie de réaction,	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

Indices et exposants

b	Relatif à la phase de bulle
charge et C	Relatif à l'étape de charge
compresseur	Relatif au compresseur
décharge et D	Relatif à l'étape de décharge
Dehyd	Relatif à la déshydratation
dist	Relatif au distributeur
e	Relatif à la phase d'émulsion
éch	Relatif au échangeur
éq	Relatif à l'équilibre
endo	Relatif à la réaction endothermique
exo	Relatif à la réaction exothermique
fb	Relatif à la fluidisation bouillonnante
g	Relatif au gaz
gaz_sec	Relatif au gaz sec
Hyd	Relatif à l'hydratation
initial	Relatif aux conditions initiales
lit	Relatif au lit de particules
m	Relatif à une maille
max	Relatif à la valeur maximale
mél_gaz	Relatif au mélange de gaz
mf	Relatif au minimum de fluidisation
mod	Relatif au modèle
p	Relatif à la paroi
R	Relatif à la réaction
réacteur	Relatif au réacteur
s	Relatif au solide
stockage	Relatif à l'étape de stockage
SE	Relatif à la section d'essais
Al_2O_3	Relatif à l'alumine
CaO	Relatif à l'oxyde de calcium
$Ca(OH)_2$	Relatif à l'hydroxyde de calcium
N_2	Relatif à l'azote

Introduction

L'accroissement considérable de la population mondiale et de la consommation matérielle des pays industrialisés au cours du dernier siècle a radicalement changé la nature des problèmes géopolitiques posés par l'approvisionnement des hommes en nourriture, en eau, en énergie, par la pollution des sols ou de l'air, par la disparition de certaines espèces animales et végétales, par l'exploitation des matières premières, … Nous avions hérité au XIXème siècle de l'idée que la nature était inépuisable, or aujourd'hui nous nous heurtons à la constatation que nos ressources sont tarissables et que nos actions peuvent modifier la Terre sur laquelle nous vivons.

Le développement de procédés permettant d'utiliser les énergies renouvelables est aujourd'hui un des enjeux majeurs de notre société. Parmi ces énergies, l'énergie solaire montre une attractivité spécifique puisqu'elle est en abondance sur Terre et inépuisable. Le flux d'énergie moyen reçu au niveau de la Terre est de l'ordre de 1300 W.m^{-2} (ciel dégagée). L'atmosphère en réfléchit et en absorbe une partie et, en moyenne, la Terre reçoit au niveau du sol 1000 W.m^{-2}. Pour donner un ordre de grandeur, 1 km^2 de désert (Sahara) pourrait développer une puissance de 50 MW_e et éviter le dégagement de 200 000 tonnes de CO_2 par an. Pour la comparaison, la puissance d'un réacteur d'une centrale nucléaire française est comprise entre 900 et 1450 MW_e (24 heures sur 24 h).

Le solaire thermique thermodynamique est une des technologies les plus efficaces pour valoriser cette ressource. C'est au milieu des années 1970 que le concept de centrales solaires thermodynamiques commence à éveiller l'intérêt de centres de recherche nationaux et de grands groupes industriels. Dans les années 1980, des plateformes expérimentales sont développées aux États-Unis (Albuquerque et Barstow Solar One), en Espagne (plateforme solaire d'Almería aujourd'hui utilisée par le « Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt », DLR et le « Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas », CIEMAT) et en France (centrale solaire THEMIS à Targasonne et le four d'Odeillo). À l'issue du deuxième choc pétrolier de 1979, le gouvernement des États-Unis propose des crédits d'impôts aux investisseurs sur des projets de centrales solaires, impose l'obligation de rachat de l'électricité solaire à un tarif incitatif et le garantit à long terme (*Garcia, 2007*). Entre 1984 et 1990, neuf centrales cylindro-paraboliques commerciales sont construites en Californie par la société Luz (Solar Energy Generating System I à IX (SEGS)). Au début des années 90, ces aides diminuent en même temps que le prix des énergies fossiles chute. Dans les années qui suivent, seuls quelques pays comme les États-Unis, l'Espagne et l'Allemagne continuent à mener des recherches sur la production d'électricité par voie solaire concentrée.

En 2006, après 15 années sans nouveaux projets, l'entreprise Abengoa Solar construit la centrale Planta Solar 10 (PS10) dans la région de Sanlucar Mayor en Espagne suivie par l'entreprise Acciona Energìa

avec la construction de la centrale solaire Nevada Solar One aux USA (*National Renewable Energy Laboratory, NREL*). Dans les années qui suivent, une quantité importante de projets de construction de centrales solaires sont initiés. Aujourd'hui, on compte environ 115 centrales solaires de tous types, en arrêt, en fonctionnement ou en construction dans 15 pays. Les pays pionniers dans la discipline restent les États-Unis et l'Espagne, puisqu'ils regroupent à eux deux environ 74 % des projets de centrales solaires existantes ou en construction. La Figure 1 présente la répartition des centrales solaires thermodynamiques dans le monde.

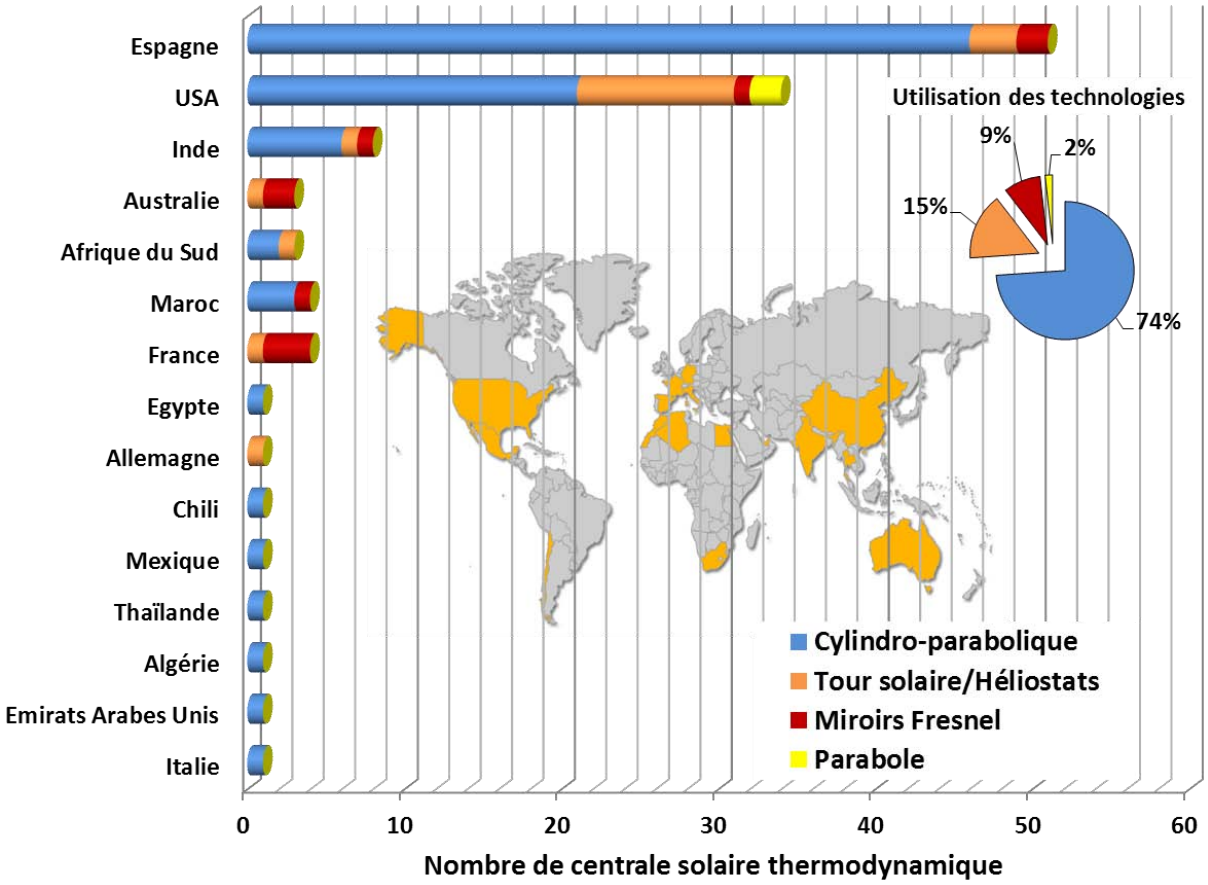


Figure 1 : Répartition des centrales solaires thermodynamiques à la surface du globe (NREL).

En France, le solaire thermodynamique est lui aussi en plein essor depuis 2008. Les acteurs majeurs de cette filière sont représentés par une dizaine d'industriels : Schneider Electric, Total, Electricité de France Energies Nouvelles (EDF EN), Areva, Solar Euromed, Constructions industrielles de la Méditerranée (CNIM), Saint-Gobain, Thermodyn-GE, Exosun, Bertin Technologies et Sophia Antipolis Energie Développement (SAED) ; trois organismes de recherche : le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) avec l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES), le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) avec le laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES) et l'université de Pau avec le LAboratoire de Thermique Énergétique et Procédés (LATEP) et un organisme public : le ministère du développement durable (*Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), feuille de route solaire thermodynamique, 2010*).

Malgré le potentiel indéniable des centrales solaires thermodynamiques à produire une énergie « propre » et renouvelable, leur fonctionnement est actuellement fortement contraint par le caractère intermittent de l'énergie solaire. En effet, cette ressource est, de par sa nature, intermittente (jour/nuit), aléatoire (passages nuageux), diluée et décalée par rapport à la demande énergétique quotidienne ou saisonnière. Pour que la production d'électricité soit efficace et optimisée, il faut nécessairement développer une solution de stockage. Les centrales solaires thermodynamiques présentent l'avantage de pouvoir stocker l'énergie sous forme thermique, ce qui est bien moins onéreux que le stockage d'énergie sous forme électrique (*IEA, Energy Storage Technology, 2010*). Actuellement, trois procédés de stockage permettent de stocker de la chaleur : par chaleur sensible, par chaleur latente et par voie thermochimique. Le stockage de chaleur par voie thermochimique est le procédé de stockage thermique le moins mature, pourtant celui-ci offre plusieurs avantages par rapport aux deux autres systèmes :

- la densité énergétique ($100 – 500\ kWh.m^{-3}$ ou $0,5 – 1\ kWh.kg^{-1}$) est respectivement 5 à 10 fois plus importante que pour des systèmes de stockage par chaleur latente ou par chaleur sensible ;
- la restitution de la chaleur peut se faire à température constante ;
- la durée de stockage et la distance de transport des réactifs sont théoriquement illimitées, puisque les produits peuvent être stockés à température ambiante (aucune perte thermique). C'est le seul procédé de stockage de chaleur qui permet de réaliser un stockage « inter-saisonnier », c'est-à-dire, stocker l'énergie l'été pour la restituer l'hiver.

Aujourd'hui, développer un tel système reste un défi technologique. L'objectif de la thèse est donc de développer un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique et d'en démonter sa faisabilité. Les différents points traités s'articulent selon le plan suivant :

Le chapitre I est une introduction à la problématique du stockage d'énergie thermique dans les centrales solaires thermodynamiques. L'objet de ce chapitre est de présenter le contexte de l'étude et de sélectionner la réaction réversible et la technologie de réacteur les plus adaptées à la mise en œuvre du procédé de stockage. Pour cela, quelques généralités sur le principe de fonctionnement et sur les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques sont présentées. Ensuite, les différents types de stockage d'énergie thermique sont décrits et comparés. Enfin, un état de l'art des procédés de stockage d'énergie thermique haute température (300-1000°C) par voie thermochimique est présenté. À l'issue de cette étude, la réaction réversible de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium a été choisie.

L'objectif du chapitre II est de caractériser les matériaux et la cinétique de la réaction réversible. Dans un premier temps, les caractéristiques physiques du produit telles que : la granulométrie, la porosité, les masses volumiques apparente et du squelette, la chaleur spécifique et la conductivité sont déterminées. Puis, les cinétiques intrinsèques des réactions de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium, sont présentées au travers d'une analyse thermogravimétrique.

Le chapitre III est consacré à l'étude de la fluidisation de l'hydroxyde de calcium. La poudre commerciale d'hydroxyde de calcium utilisée dans ces travaux, est une poudre de classe C de la classification de Geldart (d_p = 5,85 µm et ρ_{app} = 646,4 kg.m^{-3}), elle est cohésive. Sa fluidisation a donc été testée et optimisée, dans une maquette expérimentale froide, en y ajoutant des particules inertes facilement fluidisables.

L'objectif du chapitre IV est de présenter la mise en œuvre de la réaction réversible, $Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$, à haute température (350 - 520 °C), afin de prouver la faisabilité du procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique dans une technologie de réacteur à lit fluidisé. Pour cela, une étude de cyclage ainsi qu'une étude paramétrique ont été réalisées.

Le chapitre V est consacré à la modélisation du réacteur chimique. Une première partie bibliographique décrit les phénomènes hydrodynamiques et thermiques rencontrés dans les lits fluidisés bouillonnants ainsi que les modèles théoriques permettant de les modéliser. Le modèle dynamique 1D développé est ensuite présenté. Les hypothèses réalisées, les équations constitutives et la méthode de résolution sont détaillées. La suite des travaux présente la validation du modèle numérique et une étude paramétrique sur les conditions opératoires des réactions.

L'objet du chapitre VI est de démontrer le potentiel du système à échelle industrielle. Pour cela, une analyse énergétique du procédé de stockage par voie thermochimique est réalisée et des perspectives d'amélioration du procédé sont proposées. La plus prometteuse est d'utiliser des particules d'oxyde de calcium se fluidisant sans l'ajout d'agent inerte. Cette piste est partiellement validée au travers d'une étude expérimentale complémentaire.

Chapitre I/ Étude bibliographique

Dans ce chapitre d'étude bibliographique, plusieurs points vont être abordés afin de bien comprendre les choix des matériaux et des technologies effectués dans ce travail de thèse. Tout d'abord quelques généralités sur le principe de fonctionnement et sur les différentes technologies de centrale solaire thermodynamique vont être présentées. Ensuite, les différents types de stockage d'énergie thermique seront décrits et comparés.

La seconde partie de l'étude bibliographique se focalisera sur l'état de l'art des procédés de stockage d'énergie thermique haute température (300-1000°C) par voie thermochimique. Cet état de l'art permettra de faire le point sur les réactions qui sont ou qui ont été étudiées et sur les technologies de réacteur utilisées. Des critères de sélection seront présentés et confrontés aux réactions afin de choisir la plus prometteuse. Par la suite, la technologie de réacteur la mieux adaptée pour mettre en œuvre la réaction réversible sera sélectionnée.

1. Centrales solaires thermodynamiques

1.1. Fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques

Les centrales solaires thermodynamiques recouvrent l'ensemble des techniques qui visent à transformer l'énergie radiative du soleil en chaleur à température élevée, puis à convertir cette chaleur en énergie mécanique et électrique au moyen d'un cycle thermodynamique couplé à une génératrice électrique (*Ferrière, TI BE 8903*). Les centrales thermodynamiques se basent sur deux modes de fonctionnement : à génération directe ou indirecte de l'électricité. Dans le cas de la génération directe, le fluide qui circule dans le champ solaire est le même que celui qui actionne la turbine. Dans le cas de la génération indirecte, le fluide caloporteur circulant dans le champ solaire réchauffe un fluide de travail qui alimente la turbine. Ce transfert de chaleur se fait par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur. Un schéma simplifié de centrale solaire thermodynamique à génération indirecte d'électricité est présenté sur la Figure I-1.

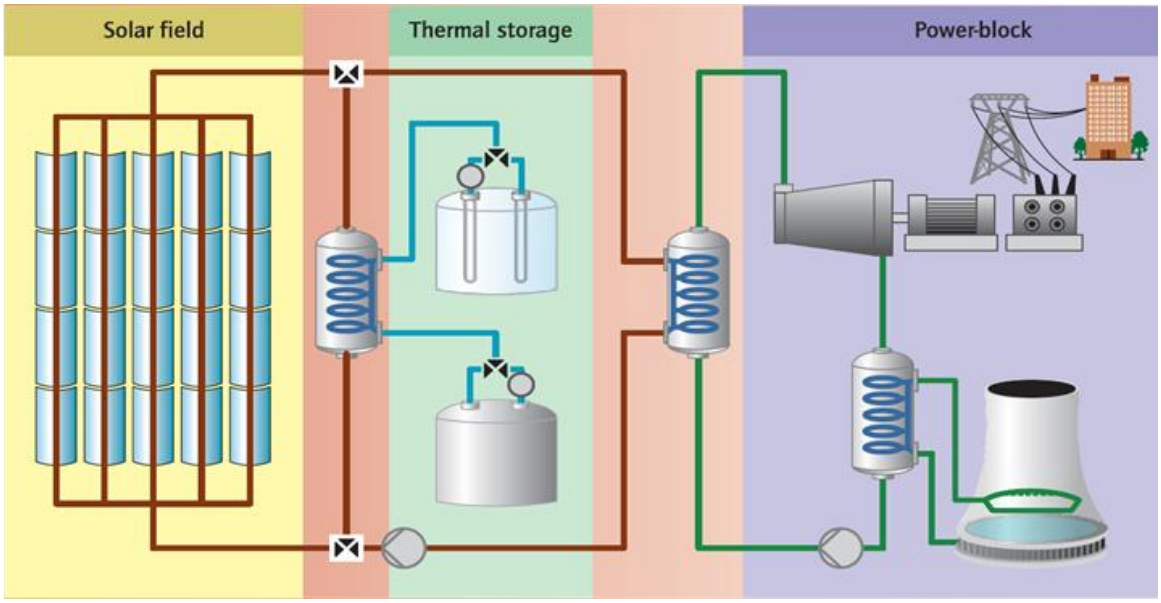


Figure I-1 : Schéma de principe d'une centrale solaire thermodynamique à génération indirecte (OECD/International Energy Agency (IEA), technology roadmap, concentrating solar power, 2010).

Une centrale solaire thermodynamique est généralement composée de trois blocs (cf. Figure I-1) :

- le premier bloc est un système de captation solaire constitué d'un réflecteur/concentrateur, communément appelé champ solaire. Il capte les radiations solaires directes et les concentre sur un récepteur dans lequel s'écoule un fluide caloporteur. Durant cette étape, le rayonnement solaire est converti en puissance thermique ;
- le second bloc est un système de stockage et de restitution d'énergie thermique qui permet de décorréler la production d'électricité de la ressource solaire et de pallier ainsi à son intermittence (cf. paragraphe 2.5.) ;
- le troisième bloc est un système de conversion thermodynamique composé de deux éléments : l'élément principal est une turbine qui transforme l'énergie thermique du fluide de travail en énergie mécanique. La turbine couplée à un générateur électrique transforme l'énergie mécanique en électricité. L'électricité ainsi produite peut être injectée sur le réseau électrique de transport et de distribution.

1.2. Les différentes technologies de centrales solaires thermodynamiques

Trois sous-ensembles sont nécessaires pour produire de l'électricité grâce aux radiations solaires : la captation du flux solaire, le stockage de l'énergie thermique et la conversion thermodynamique. Pour chacun d'eux, différentes technologies ont été développées à l'échelle industrielle. Un rapide aperçu de ces technologies est présenté ci-dessous.

1.2.1. Captation du flux solaire

Pour produire de l'électricité, seul le rayonnement solaire direct est exploitable car le rayonnement diffus ne peut pas être focalisé. Les centrales solaires thermodynamiques ne peuvent donc fonctionner que lorsque le ciel est clair et sec. La Figure I-2 présente quatre technologies de récepteurs, fixes ou mobiles, linéaires ou ponctuels qui concentrent plus ou moins les rayons incidents. L'unité utilisée pour quantifier la concentration des rayons incidents est le soleil (rapport de la surface collectrice des miroirs sur la surface du récepteur).

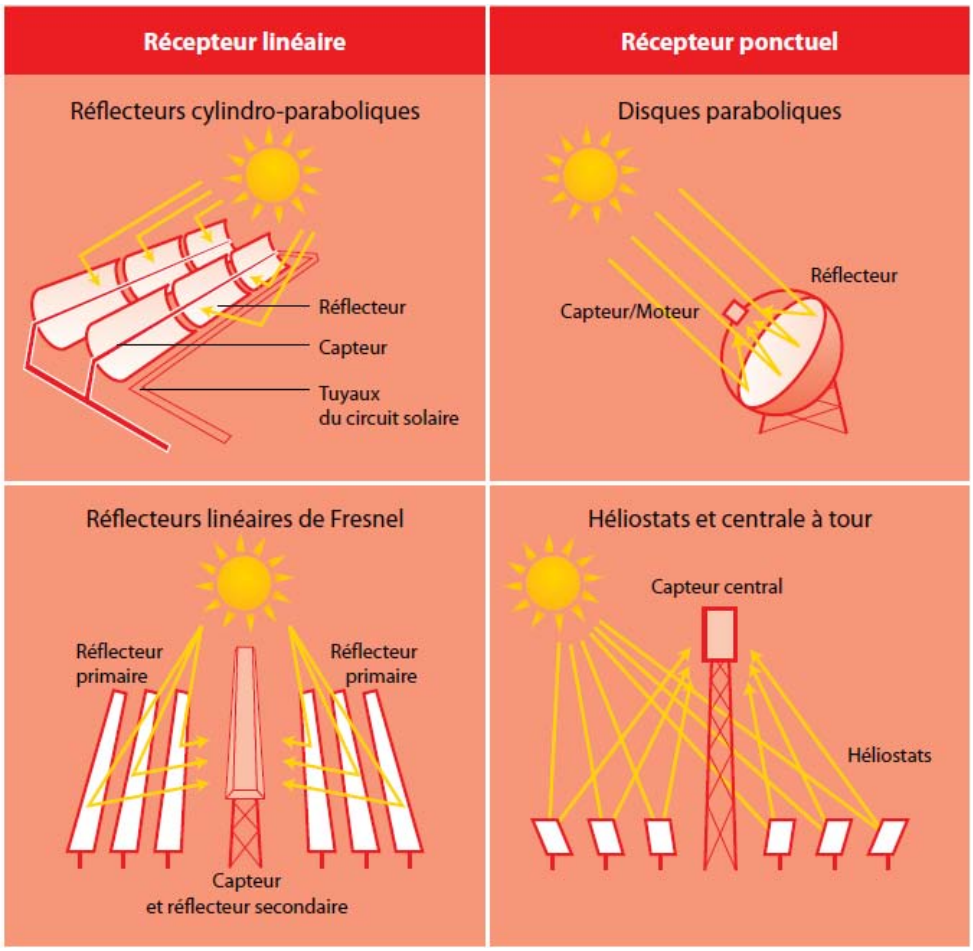


Figure I-2: Description schématique des différentes technologies de récepteurs solaires (ADEME feuille de route solaire thermodynamique, 2010).

1.2.1.1. Réflecteurs cylindro-paraboliques

C'est la technologie la plus éprouvée (74% des centrales solaires thermodynamiques). Les réflecteurs suivent la course du soleil et concentrent le flux solaire sur des tubes horizontaux fixés aux récepteurs. Un fluide caloporteur circule dans les tubes. Les températures pouvant être atteintes avec ce type de capteur sont comprises entre 270 et 450°C (*Ferrière, TI BE 8903*).

1.2.1.2. Réflecteurs linéaires de Fresnel

Les réflecteurs Fresnel utilisent des miroirs plans pour concentrer le flux solaire sur un tube (9% des centrales solaires thermodynamiques). La forme parabolique du collecteur est reproduite par une succession de miroirs plans, moins coûteux que les miroirs paraboliques. Chaque rangée de miroir peut pivoter et suivre la course du soleil. Comme précédemment, un fluide caloporteur circule dans le tube et les températures pouvant être atteintes avec ce type de capteur sont comprises entre 270 et 450°C (*Ferrière, TI BE 8903*).

1.2.1.3. Héliostats et tours à concentrations

Les héliostats sont des réflecteurs dotés d'un système de suivi du soleil sur deux axes, les rayons solaires sont ensuite concentrés en haut d'une tour fixe (15% des centrales solaires thermodynamiques). Les températures pouvant être atteintes dans l'absorbeur en haut de la tour sont de l'ordre de 450 à 1000°C (*Ferrière, TI BE 8903*).

1.2.1.4. Miroirs paraboliques

Ces miroirs suivent la course du soleil selon deux axes et concentrent le flux solaire en un point focal (2% des centrales solaires thermodynamiques). Chaque coupole fonctionne de façon autonome et s'oriente automatiquement. Au point focal, une enceinte fermée remplie de gaz reçoit les rayons concentrés. L'échauffement du gaz entraîne un moteur de type Stirling. Les températures pouvant être atteintes au point focal sont de l'ordre de 600 à 1200°C (*Ferrière, TI BE 8903*).

Les deux premières technologies de réflecteurs, cylindro-paraboliques et linéaires de Fresnel, permettent d'atteindre des facteurs de concentration jusqu'à 100 soleils et donc des températures d'environ 450°C. L'intérêt d'utiliser ces réflecteurs est la flexibilité du système qu'ils apportent par rapport aux capteurs ponctuels. Les capteurs ponctuels permettent quant à eux d'atteindre des facteurs de concentration de 200 à 1000 soleils et donc des températures de 500 à 1000°C.

1.2.2. Conversion thermodynamique

1.2.2.1. Fluides caloporteurs et fluides de travail

Pour transporter la chaleur issue du champ solaire jusqu'à la turbine, un fluide caloporteur et/ou un fluide de travail sont utilisés. Le choix du fluide dépend de la température atteinte lors de la concentration du flux solaire, du type de méthode de fonctionnement (génération direct/indirect) et du type de stockage utilisé. Le Tableau I-1 répertorie les fluides les plus couramment utilisés.

Tableau I-1 : Quelques fluides caloporteurs.

Fluide/exemple	Température de fonctionnement du caloporteur	Type de captation	Type de fluide
Sels fondus ($NaNO_3/KNO_3$)	350 à 565°C	Cylindro-paraboliques/Fresnel/ Héliostats et centrales à tours	Fluide caloporteur
Huiles thermiques (Therminol VP1 ; Downterm A)	~ 350°C	Cylindro-paraboliques/Fresnel	Fluide caloporteur
Eau et vapeur d'eau	40 à 450°C	Cylindro-paraboliques/Fresnel	Fluide caloporteur/de travail
Air	500 à 1200°C	Héliostats et centrales à tours/ Miroirs paraboliques	Fluide caloporteur/de travail

1.2.2.2. Génération d'électricité

Différentes technologies existent pour convertir l'énergie thermique en électricité. Le choix d'un système de conversion thermodynamique dépend de la température du fluide de travail. Les principales technologies sont : les cycles vapeur conventionnel ; les ORC (Organic Rankine Cycle) ; les cycles de Rankine ; les cycles à gaz hautes températures, type Stirling et Brayton.

Aujourd'hui, les problèmes majeurs des centrales solaires thermodynamiques concernent les impossibilités de produire de l'électricité en continu, de gérer les pics de production et d'adapter la production à la demande. Pour les résoudre, il est nécessaire de développer des systèmes de stockage de l'énergie thermique. Les paragraphes suivants vont présenter les principes et les différentes technologies de stockage d'énergie thermique.

2. Stockage d'énergie thermique

2.1. Intérêt d'un système de stockage dans les centrales solaires thermodynamiques

Quelle que soit leur technologie, le fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques est fortement contraint par le caractère intermittent de l'énergie solaire. Pour que la production d'électricité soit efficace et optimisée, il faut nécessairement développer une solution de stockage. Les centrales solaires thermodynamiques présentent l'énorme avantage d'avoir la possibilité de stocker de l'énergie thermique, ce qui est, a priori, bien moins onéreux que le stockage d'énergie électrique. Il existe par exemple un facteur 20 au minimum entre le coût des batteries lithium/ion, estimé à 1000 €/kWh et celui des solutions de stockage d'énergie thermique par matériaux à changement de phase (actuellement les plus onéreuses se situant vers 50 €/kWh), comme l'illustre la Figure I-3.

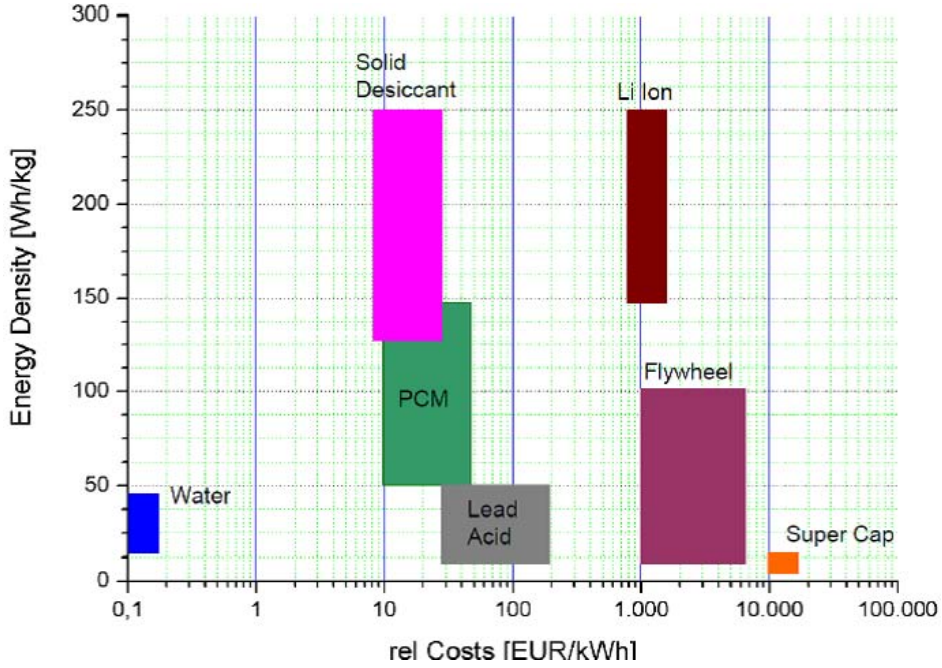


Figure I-3 : Coûts relatifs selon les différentes solutions de stockage de l'énergie électrique, mécanique et thermique (IEA, Energy Storage Technology, 2010).

L'objectif d'un système de stockage est de découpler la production d'électricité de la ressource énergétique. Deux échelles de temps apparaissent, les systèmes de stockage à court terme (< 1 h) qui ont pour objectif de :

- maintenir la production constante pendant les passages nuageux ;
- diminuer le nombre de phases de démarrage et d'arrêt des turbines.

Et, les systèmes de stockage de masse (> 1 h) qui ont pour objectif de :

- optimiser le fonctionnement des turbines ;
- adapter au maximum la production à la demande ;
- augmenter la capacité de la centrale.

Les systèmes de stockage d'énergie thermique ont généralement des temps de réponse assez longs et seront donc plus efficaces s'ils sont utilisés en tant que systèmes de stockage de masse.

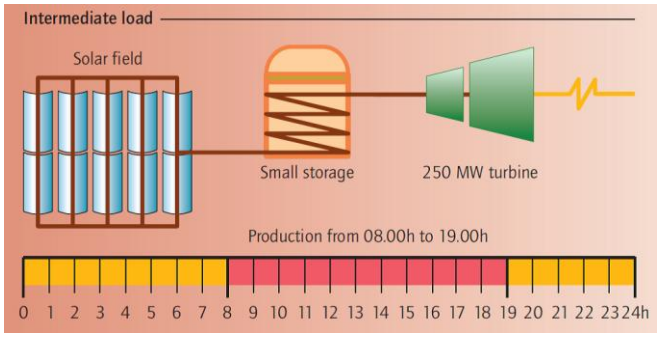
2.2. Fonctionnement d'un procédé de stockage d'énergie thermique

Le procédé de stockage de l'énergie thermique se déroule en trois étapes :

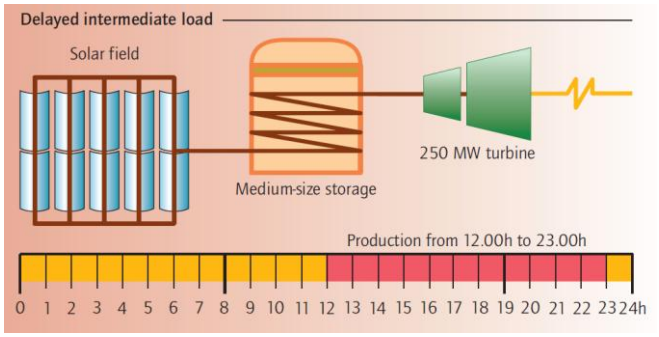
i. la charge, durant laquelle l'énergie thermique issue du champ solaire est emmagasinée ;
ii. le stockage de la chaleur, de durée plus ou moins longue selon les besoins et/ou le procédé de mise en œuvre ;
iii. la décharge qui correspond à la phase de restitution de l'énergie thermique pour produire de l'électricité.

Différentes options de pilotage d'une unité de stockage thermique peuvent être mises en œuvre selon les variations journalières et annuelles de l'ensoleillement et de la demande en électricité. Les principaux modes d'utilisation d'un procédé de stockage d'énergie thermique sont répertoriés ci-dessous et représentés sur la Figure I-4.

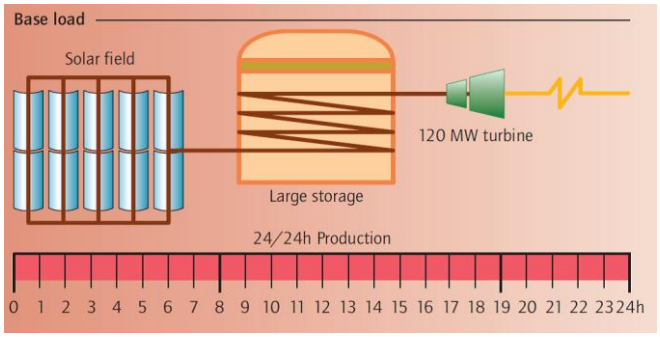
- Le **« lissage des transitoires de la puissance thermique issue du champ solaire dus aux variations de l'ensoleillement (passage de nuage d'au moins 1 h) »** (cf. Figure I-4 (a)). Ce fonctionnement permet de maintenir une efficacité élevée de la machine de conversion électrique en évitant les fonctionnements à charge partielle. Un stockage de petite taille (typiquement 1 h maximum à pleine charge) est nécessaire ;
- le **« déplacement de la période de production électrique »** (cf. Figure I-4 (b)). L'énergie thermique collectée dans le champ solaire durant la journée est envoyée au stockage. La production électrique est décalée dans le temps pour correspondre aux périodes de fortes demandes et de tarifs élevés. Les tailles typiques de stockage associées sont de l'ordre de 3 à 6 h à pleine charge;
- l' **« extension de la période de production électrique »** (cf. Figure I-4 (c)). Ce type de fonctionnement suppose un stockage de grande taille (typiquement de 3 à 12 h à pleine charge) et une petite turbine ;
- la **« concentration de la production électrique aux heures de pointe »** (cf. Figure I-4 (d)). La production électrique est exclusivement limitée aux périodes de forte demande et de tarifs élevés. Ce type de fonctionnement suppose un très grand stockage et une grosse turbine. Il permet d'obtenir les meilleures conditions de rachat de l'électricité.



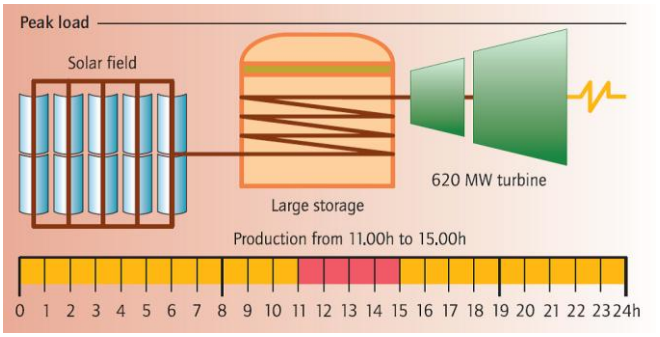
a) Lissage des transitoires



b) Déplacement de la période de production électrique



c) Extension de la période de production



d) Concentration de la production électrique

Figure I-4 : Illustration des différents modes d'utilisation d'une unité de stockage thermique dans une centrale solaire (OECD/IEA, technology roadmap, concentrating solar power, 2010).

2.3. Classification des systèmes de stockage

Dans les centrales solaires thermodynamiques, les systèmes de stockage d'énergie thermique peuvent être classés en deux catégories : actifs ou passifs. Le terme de stockage actif est utilisé dans le cas où le matériau de stockage circule dans la centrale. Ce type de stockage se sous divise encore en deux catégories :

- le stockage actif direct quand le matériau circule dans le champ solaire ;
- le stockage actif indirect dans le cas contraire.

À l'opposé, dans le cas d'un système de stockage d'énergie thermique passif (aussi appelé régénérateur), le matériau de stockage ne circule pas dans le procédé. L'énergie thermique du champ solaire transitant via un fluide caloporteur, est transférée vers le matériau de stockage à l'aide d'un échangeur. La structure de l'échangeur de chaleur est au sein même du matériau de stockage.

2.4. Critères de choix et de conception d'un système de stockage

Les critères de conception d'un système de stockage sont nombreux et leur importance relative est directement liée à la technologie de la centrale et au mode de fonctionnement souhaité. Si la capacité thermique, i.e. la quantité d'énergie stockée et restituée, est un point clé, d'autres critères doivent être pris en compte, qu'ils soient économiques :

- coût du matériau de stockage ;
- coût de l'échangeur de chaleur ;
- coûts d'investissement liés à l'encombrement du système de stockage.

Ou bien techniques :

- densité énergétique élevée (par unité de masse ou de volume) ;
- conductivité thermique élevée ;
- transferts de chaleur efficaces entre le fluide caloporteur/de travail et le matériau de stockage ;
- stabilité mécanique et chimique du matériau de stockage ;
- compatibilité chimique entre le fluide caloporteur/de travail, l'échangeur de chaleur et/ou le matériau de stockage ;
- réversibilité du matériau de stockage pour un nombre élevé de cycles de charge et de décharge ;
- peu de pertes thermiques ;
- contrôle/commande du procédé maîtrisé.

Tous ces points doivent être pris en compte lors de la conception et du dimensionnement de l'unité de stockage. Plusieurs solutions technologiques répondant à tout ou partie à ces critères ont été étudiées. Elles font l'objet des paragraphes suivants.

2.5. Stockage d'énergie thermique par chaleur sensible

2.5.1. Principe de fonctionnement

Dans un système de stockage par chaleur sensible, l'énergie thermique est stockée par l'augmentation de la température d'un matériau suivant la relation (I-1) :

$$E = \int_{T_{froid}}^{T_{chaud}} m \cdot C_p \cdot dT \qquad \text{(I-1)}$$

Où, E est la quantité d'énergie stockée (J), m est la masse du matériau de stockage (kg), C_p est la chaleur spécifique du matériau de stockage ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) et dT est la variation de la température durant l'étape de charge (K).

Durant l'étape de charge, l'énergie thermique est transférée au média afin d'augmenter sa température. Celui-ci est stocké à la température de travail de l'étape de charge. Lors de la décharge, le média est refroidi afin de récupérer l'énergie thermique emmagasinée. La capacité d'un matériau à stocker de l'énergie thermique sensible dépend notamment de la valeur du produit entre sa masse volumique et sa chaleur spécifique, $\rho \cdot C_p$. Néanmoins, les paramètres comme : la température d'exploitation, la conductivité thermique, la diffusivité, la pression de vapeur, la stabilité et le coût sont aussi importants (*Gil et al., 2010*). Le stockage par chaleur sensible peut être réalisé par un média solide (systèmes de stockage passifs) ou liquide (systèmes de stockage passifs ou actifs). Avec un média solide, le stockage a lieu dans un lit compact qui requiert un fluide caloporteur pour l'échange de chaleur. Pour un média liquide (sels fondus, huiles naturelles et synthétiques, eau) le stockage se fait en général dans des thermoclines ou dans des réservoirs de stockage (*Gil et al., 2010*).

2.5.2. Différents types de médias solides ou liquides

Lors du choix d'un média pour un système de stockage par chaleur sensible, plusieurs critères sont à prendre en compte. Ils sont répertoriés ci-dessous :

- les gammes de fonctionnement en termes de température et de pression doivent être adaptées au procédé ;
- la conductivité thermique du média doit être élevée (diminution de l'inertie) ;
- la masse volumique et la chaleur spécifique du média doivent être élevées (amélioration de la densité de stockage) ;
- le média doit être stable dans le temps et résistant aux cyclages ;
- le média doit être compatible avec les matériaux de construction ;
- le coût du média doit être faible.

Quelques exemples de matériaux solides et liquides généralement utilisés pour le stockage par chaleur sensible sont répertoriés dans l'article de *Gil et al., 2010*.

2.5.3. Solutions technologiques

Il existe différentes technologies permettant de mettre en œuvre un système de stockage par chaleur sensible. Le Tableau I-2 présente les solutions techniques développées à échelle industrielle.

Tableau I-2 : Quelques technologies de stockage par chaleur sensible existantes.

Technologies	Principes	Installations
Stockage passif dans un milieu solide	L'énergie thermique est transmise/récupérée par un fluide caloporteur à un milieu solide	Plataforma Solar de Almería/DLR
Stockage actif à deux réservoirs	Un réservoir « chaud » permet de stocker le fluide en sortie du champ solaire qui alimentera en période de non-ensoleillement le générateur de vapeur. En sortie de celui-ci, le fluide, refroidi, est dirigé vers un réservoir de stockage avant de retourner à nouveau vers le champ solaire.	SEGS I, SEGS II, Solar Two, Solar Tres, Andasol, Gemasolar…
Stockage actif à un réservoir ou thermocline	Dans ce type de stockage on n'utilise qu'un fluide et qu'un réservoir. Le fluide chaud et froid sont présents dans le même réservoir, avec un gradient thermique entre les deux. Ce gradient est nommé « thermocline ». Le fluide utilisé dans le réservoir est le fluide caloporteur	Solar One, PSA…
Stockage de vapeur	La vapeur surchauffée est stockée dans un réservoir d'eau sous pression dans lequel elle se condense. En phase de décharge, la vapeur est produite par la détente de l'eau saturée.	PS10

Le stockage par chaleur sensible est la technique de stockage la plus mature à ce jour. Ce type de stockage est utilisé industriellement dans plusieurs centrales solaires thermodynamiques. On peut notamment citer : Andasol 1 & 2 (2008), Extrasol 1 & 2 (2010), Alvarado I (2009), Archimede (2010) et une vingtaine d'autres centrales qui utilisent deux réservoirs de stockage en sels fondus. Solar One (mise en fonctionnement en 1982 et arrêtée 1985) et IEA-SSPS (en fonctionnement) utilisent respectivement un réservoir thermocline huiles/roches et un réservoir thermocline huile pure ou huile/acier. Récemment, dans la centrale solaire de GEMASOLAR (Tour solaire/Héliostats) possédant un système de stockage actif à deux réservoirs, une génération d'électricité en continu d'environ 20 MW_e a été mise en œuvre durant 48 h (6-7 Juin 2011). Cette première prouve la faisabilité d'une production d'électricité en continu dans une centrale solaire thermodynamique munie d'un stockage par chaleur sensible et souligne la robustesse du procédé développé (*Relloso et Lata, 2011*).

Quelques généralités sur le stockage d'énergie thermique par chaleur latente sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

2.6. Stockage d'énergie thermique par chaleur latente

2.6.1. Principe de fonctionnement

L'énergie thermique peut être stockée de façon isotherme grâce à un changement de phase des matériaux, solide/liquide ou liquide/vapeur. Durant l'étape de charge, l'énergie thermique fournie au média permet son échauffement, puis son changement de phase et éventuellement sa surchauffe. Celui-ci est ensuite

stocké à la température de charge. Lors de la restitution de l'énergie celui-ci change de nouveau de phase pour restituer l'énergie stockée et reprendre son état initial. La Figure I-5 représente les différentes étapes d'un tel système de stockage.

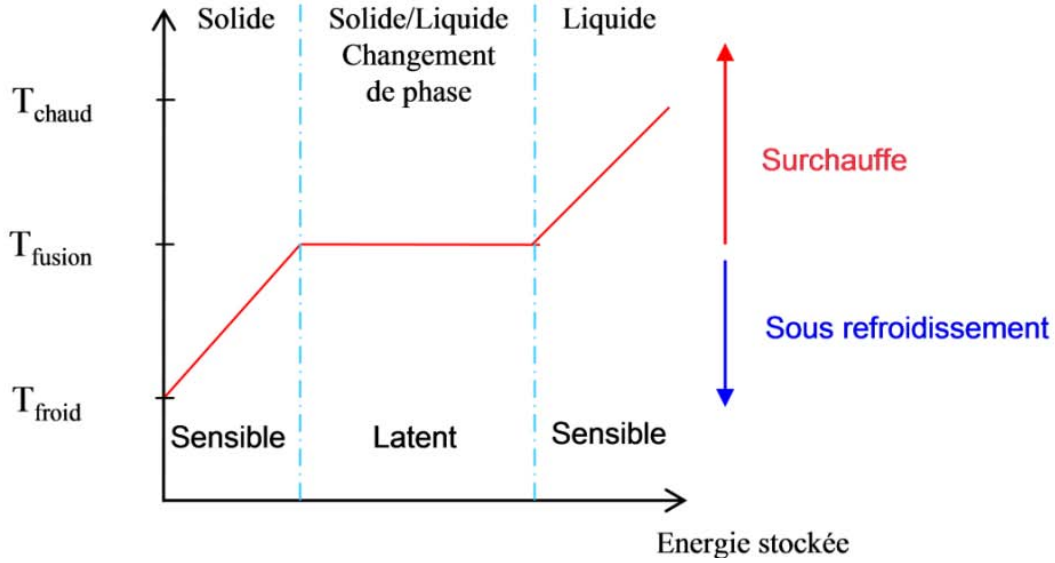


Figure I-5 : Profil de changement de phase pour le stockage par chaleur latente (solide/liquide).

La quantité d'énergie stockée dans le matériau à changement de phase est la somme des énergies sensibles et de l'énergie latente suivant la relation (I-2). La majeure partie de l'énergie stockée est comprise dans l'enthalpie de changement de phase du matériau.

$$E = \int_{T_{froid}}^{T_{fusion}} m \cdot C_{p,s} \cdot dT + m \cdot \Delta L + \int_{T_{fusion}}^{T_{chaud}} m \cdot C_{p,l} \cdot dT \qquad \text{(I-2)}$$

Où, E est la quantité d'énergie stockée (J), m est la masse du matériau de stockage (kg), $C_{p,s}$ *et* $C_{p,l}$ sont respectivement les chaleurs spécifiques des matériaux solide et liquide ($J.kg^{-1}.K^{-1}$), ΔL est l'enthalpie de changement de phase ($J.kg^{-1}$) et dT est la variation de la température durant l'étape de charge (K).

Les procédés de stockage d'énergie thermique par chaleur latente sont généralement des systèmes de stockage passifs. Le fluide caloporteur passe dans le stockage uniquement pendant les phases de charge et de décharge. Le matériau de stockage ne circule pas, il est séparé du fluide caloporteur. Pour assurer le transfert de chaleur entre les deux, des échangeurs de chaleur sont utilisés. La majorité des procédés utilisent des transitions solide-liquide. L'utilisation de stockage par chaleur latente permet de réduire les volumes de stockage par rapport au stockage par chaleur sensible et d'avoir des températures de travail isothermes, en charge et en décharge. En revanche, les technologies à utiliser pour le transfert de chaleur et la sélection des matériaux sont plus complexes. Des problèmes subsistent encore, dont notamment la durée de vie des produits qui se dégradent après plusieurs cycles de fusion-solidification et les transferts thermiques qui sont complexes à optimiser (*Gil et al., 2010*).

2.6.2. Matériaux à changement de phase (MCP)

Lors du choix d'un matériau à changement de phase, plusieurs critères doivent être pris en compte, notamment la température de fusion qui doit être en adéquation avec l'utilisation qui va en être faite. Les critères de choix sont répertoriés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Critères à respecter lors du choix d'un matériau à changement de phase.

Thermiques	o Température de changement de phase adéquate o Enthalpie de changement de phase élevée o Conductivité thermique élevée
Physiques	o Masse volumique élevée o Faible variation de volume au changement de phase o Faible pression partielle de vapeur
Cinétiques	o Pas de surfusion (i.e. pas de cristallisation à une température inférieure à la température de fusion) o Taux suffisant de cristallisation
Chimiques	o Stabilité à long terme à la température de travail o Compatibilité avec les matériaux de construction o Non toxicité o Non inflammabilité
Économiques	o Abondance du matériau o Disponibilité o Coût du matériau

Quelques exemples de matériaux à changement de phase généralement utilisés pour le stockage par chaleur latente sont répertoriés dans les articles de *Mehling et Cabeza, 2008* et *Kenisarin, 2010*.

2.6.3. Solutions technologiques

Il existe différentes technologies permettant de mettre en œuvre un système de stockage par chaleur latente, comme les échangeurs tubulaires et les échangeurs à encapsulation. Un effort de recherche important sur l'amélioration des transferts thermiques doit être fait sur ce type de systèmes afin qu'ils soient viables et performants. Les solutions proposées pour atteindre ces objectifs (*Medrano et al., 2010*) sont les suivantes :

- augmenter la surface d'échange entre le caloporteur et le matériau à changement de phase ;
- utiliser des matériaux composites avec une conductivité améliorée ;
- utiliser un milieu intermédiaire pour transférer la chaleur du fluide caloporteur au matériau à changement de phase.

La technologie de stockage par chaleur latente n'est pas encore développée industriellement. La majorité des études menées sur ce type de technologie ont été faites à l'échelle laboratoire ou prototype. Seuls deux projets, le projet DISTOR (2004/2007) et le projet ITES (2010), ont mis en œuvre des prototypes de grande taille. Un prototype dimensionné pour 100 kW_{th} ayant une capacité de stockage effective de 58 kWh_{th} avec 2100 kg de mélange de 54% KNO_3/ 46% $NaNO_3$, a été testé dans la centrale solaire d'Almería en Espagne (centrale à capteurs cylindro-paraboliques, projet DISTOR). Un prototype de stockage couplé, sensible/latent/sensible d'une capacité de 1 MWh_{th} a été implanté dans la centrale d'Endesa en Espagne en 2009. Le module de stockage par chaleur latente contient 14 tonnes de $NaNO_3$ (*Laing et al., 2009a & b*).

Le stockage d'énergie thermique par voie thermochimique est présenté dans les paragraphes qui suivent.

2.7. Stockage d'énergie thermique par voie thermochimique

2.7.1. Définition

Le terme de stockage thermochimique recouvre deux phénomènes : la sorption et la réaction chimique. Le stockage de chaleur par sorption est intéressant pour le stockage basse température (T ≈ 80 °C) tandis que pour des applications de type solaire concentré (T ≈ 200 à 1000 °C), ce sont les réactions de synthèse chimique qui semblent être les plus adaptées. La Figure I-6 présente la classification des systèmes de stockage par sorption et par réaction chimique.

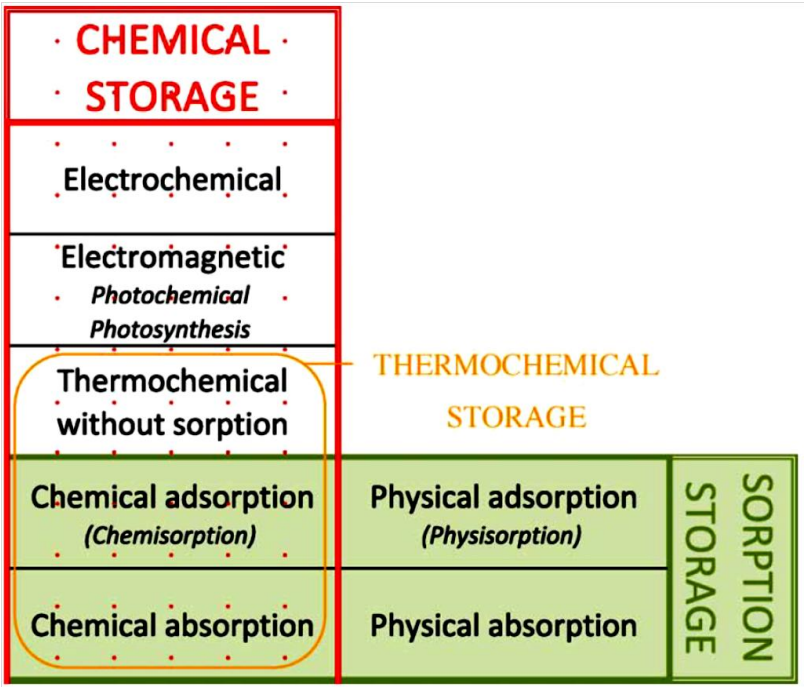


Figure I-6 : Classification des systèmes de stockage par sorption et par réaction chimique (Edem N'Tsoukpoe et al., 2009).

Les gammes de température de stockage pour une application dans une centrale solaire thermodynamique sont de l'ordre de 300 à 550°C. Ainsi, seuls les phénomènes de stockage thermochimique sans sorption seront étudiés.

2.7.2. Principe de fonctionnement

La voie thermochimique exploite la réversibilité des réactions chimiques pour stocker l'énergie. De façon générale, les réactions sont de la forme :

$$A + B + \Delta H_r \Leftrightarrow C + D \qquad \text{(I-3)}$$

Les réactions les plus couramment rencontrées sont de la forme suivante :

$$A + \Delta H_r \Leftrightarrow B + C \qquad \text{(I-4)}$$

Pour ce type de stockage, la réaction mise en jeu doit être totalement réversible afin que le procédé ne perde pas sa capacité de stockage au cours des cycles. Le schéma de principe du stockage de chaleur par voie thermochimique est présenté sur la Figure I-7.

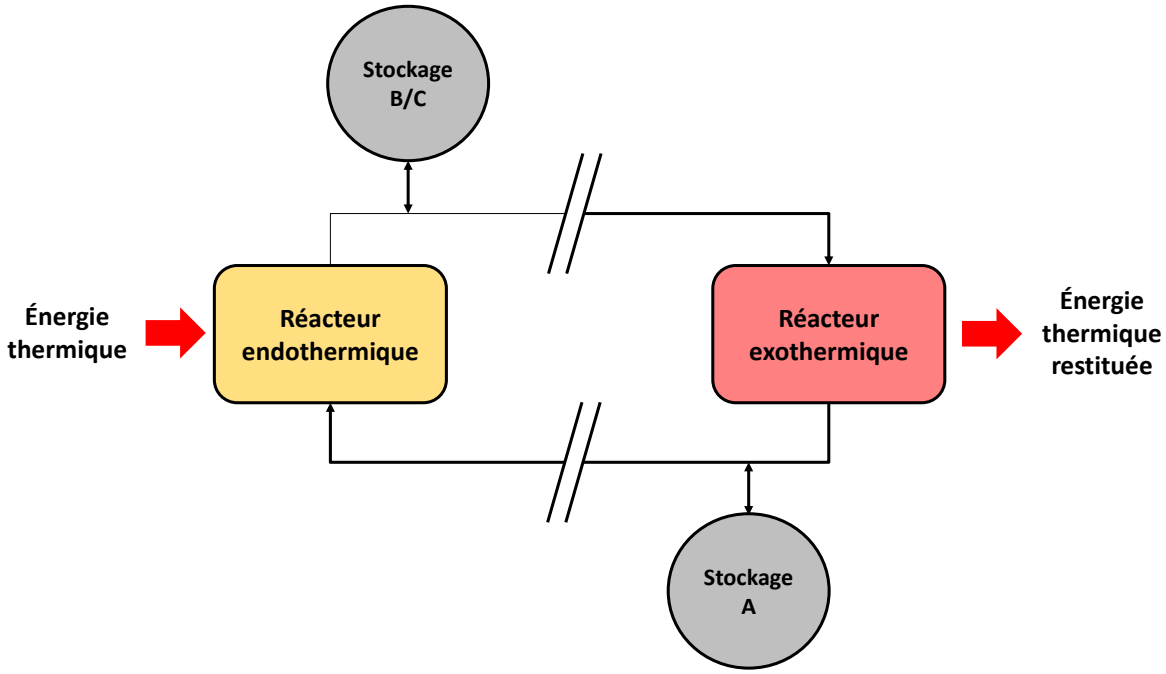


Figure I-7 : Schéma de principe d'un système de stockage par voie thermochimique.

Lors de l'étape de charge, l'énergie thermique issue du champ solaire permet de mettre en œuvre la réaction endothermique. Les produits de cette réaction (B et C) sont séparés et stockés. Lorsque l'énergie thermique doit être restituée, les produits stockés (B et C) sont mis en contact afin de réaliser la réaction exothermique réversible et ainsi restituer la chaleur et régénérer le produit initial (A).

La quantité d'énergie qui peut être stockée dans une réaction chimique de type A + ΔHr ⇔ B + C est la somme des énergies sensibles des matériaux et de la chaleur de réaction. La quantité d'énergie stockée est exprimée selon la relation (I-5) :

$$E = \sum_{i=1}^{N} \int_{Ti}^{Tf} m_i \cdot C_{p_i} \cdot dT + \; n_A \times \Delta H_r \qquad \text{(I-5)}$$

Où, E est la quantité d'énergie stockée (J), n_A est le nombre de moles du produit A (mol), ΔHr est l'enthalpie de la réaction ($J.mol^{-1}{}_A$).

2.8. Comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique

Le Tableau I-4 répertorie les caractéristiques des trois systèmes de stockage d'énergie thermique présentés. Six paramètres fondamentaux ont été choisis : la densité énergétique, la température de stockage, la durée de stockage, le transport de l'énergie, la maturité du système et la complexité de mise en œuvre du système.

Tableau I-4 : Caractéristiques des différents systèmes de stockage de chaleur.

		Stockage par chaleur sensible	**Stockage par chaleur latente**	**Stockage par voie thermochimique**
Densité énergétique	**Volumétrique**	Faible ~15 - 60 $kWh.m^{-3}$	Moyenne ~ 50 -100 $kWh.m^{-3}$	Elevée ~100 - 500 $kWh.m^{-3}$
	Massique	Faible ~ 0,02-0,03 $kWh.kg^{-1}$	Moyenne ~ 0,05-0,1 $kWh.kg^{-1}$	Haute ~0,5-1 $kWh.kg^{-1}$
Température de stockage		Température de l'étape de charge	Température de l'étape de charge	Température de l'étape de charge ou température ambiante
Durée de stockage		Limitée (Pertes thermiques)	Limitée (Pertes thermiques)	Théoriquement illimitée
Transport de l'énergie		Faible distance	Faible distance	Distance théoriquement illimitée (*Kato & al., 2006*)
Maturité		Echelle industrielle (20 MW_e)	Echelle pilote (100 kW_{th})	Echelle laboratoire (1-5 kW_{th})
Technologie		Simple	Moyenne	Complexe

Actuellement le stockage de chaleur par voie thermochimique est le procédé de stockage thermique le moins mature, mais celui-ci offre plusieurs avantages par rapport aux deux autres systèmes :

- la densité énergétique (volumétrique ou massique) est respectivement 5 à 10 fois plus importante que pour des systèmes de stockage par chaleur latente ou par chaleur sensible ;
- la restitution de la chaleur peut se faire à température constante ;
- la durée de stockage et la distance de transport des réactifs sont théoriquement illimitées, puisque les produits peuvent être stockés à température ambiante (aucune perte thermique). C'est le seul procédé de stockage de chaleur qui permet de réaliser un stockage « inter-saisonnier », c'est-à-dire, stocker l'énergie l'été pour la restituer l'hiver.

En développant un procédé de stockage par voie thermochimique, une nouvelle génération de systèmes de stockage d'énergie thermique pourra être mise en place dans les centrales solaires thermodynamiques, réduisant ainsi les volumes de stockage, permettant de transporter l'énergie et de la restituer à des températures parfaitement contrôlées, mais aussi de stocker de la chaleur à haute température (au-delà de 400 °C). Aujourd'hui, développer un tel système reste un défi technologique.

Un état de l'art sur le stockage d'énergie par voie thermochimique va être présenté dans le paragraphe suivant. Cet état de l'art permettra de comparer les travaux réalisés et de déterminer le couple réactionnel le plus prometteur pour une application dans des centrales solaires thermodynamiques.

3. État de l'art du stockage de l'énergie thermique par voie thermochimique

Le développement du procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique qui est l'objet de cette thèse se focalise sur les moyennes et hautes températures (300 – 1000°C). L'état de l'art présenté ne répertorie pas les systèmes de stockage par voie thermochimique basses températures (< 300°C). Récemment, deux articles traitant de cette problématique ont été publiés et donnent les indications nécessaires sur les travaux déjà réalisés (*Edem N'Tsoukpoe et al., 2009* et *Wongsuwan et al., 2001*).

3.1. Intérêt scientifique porté au stockage par voie thermochimique depuis 1900

Afin d'observer l'évolution de l'intérêt porté au stockage par voie thermochimique du début du 20ème siècle à aujourd'hui, les évolutions temporelles du nombre de publication d'articles et de brevets ont été tracées (cf. Figure I-8).

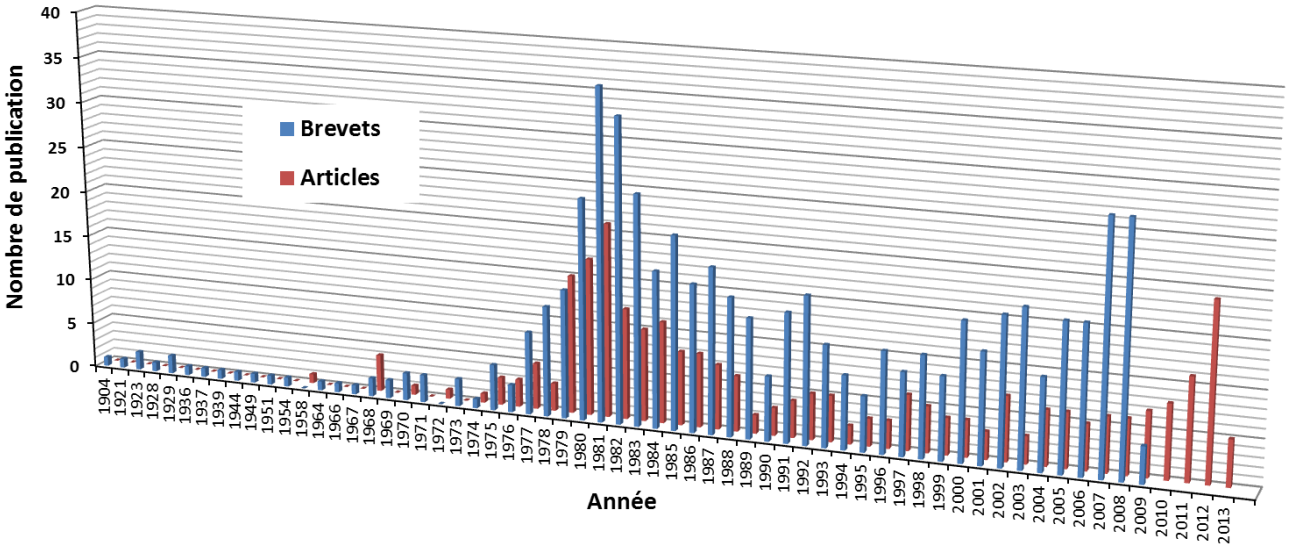


Figure I-8 : Évolution temporelle de la publication d'articles et de brevets concernant le stockage par voie thermochimique.

L'intérêt pour cette filière est clairement lié aux fluctuations du prix des énergies fossiles. En effet, les prémices des recherches ont réellement commencé au début des années 70 et une intensification de celles-ci s'est produite au milieu des années 70, en même temps que le premier choc pétrolier. Les publications ont ensuite augmenté jusqu'en 1982, puis ont chuté. Par la suite l'activité est restée faible mais constante, une nouvelle augmentation apparaît depuis 2007.

Aujourd'hui, les recherches sur le stockage d'énergie par voie thermochimique recommencent à éveiller l'intérêt des centres de recherche, on peut notamment citées : la DLR en Allemagne, l'Australian National University (ANU) en Australie, l'institut de technologie de Tokyo, le CEA et PROMES en France.

3.2. Comment développer un procédé de stockage par voie thermochimique ?

La mise en œuvre d'un procédé de stockage par voie thermochimique requiert la synergie de diverses disciplines techniques comme illustré sur la Figure I-9.

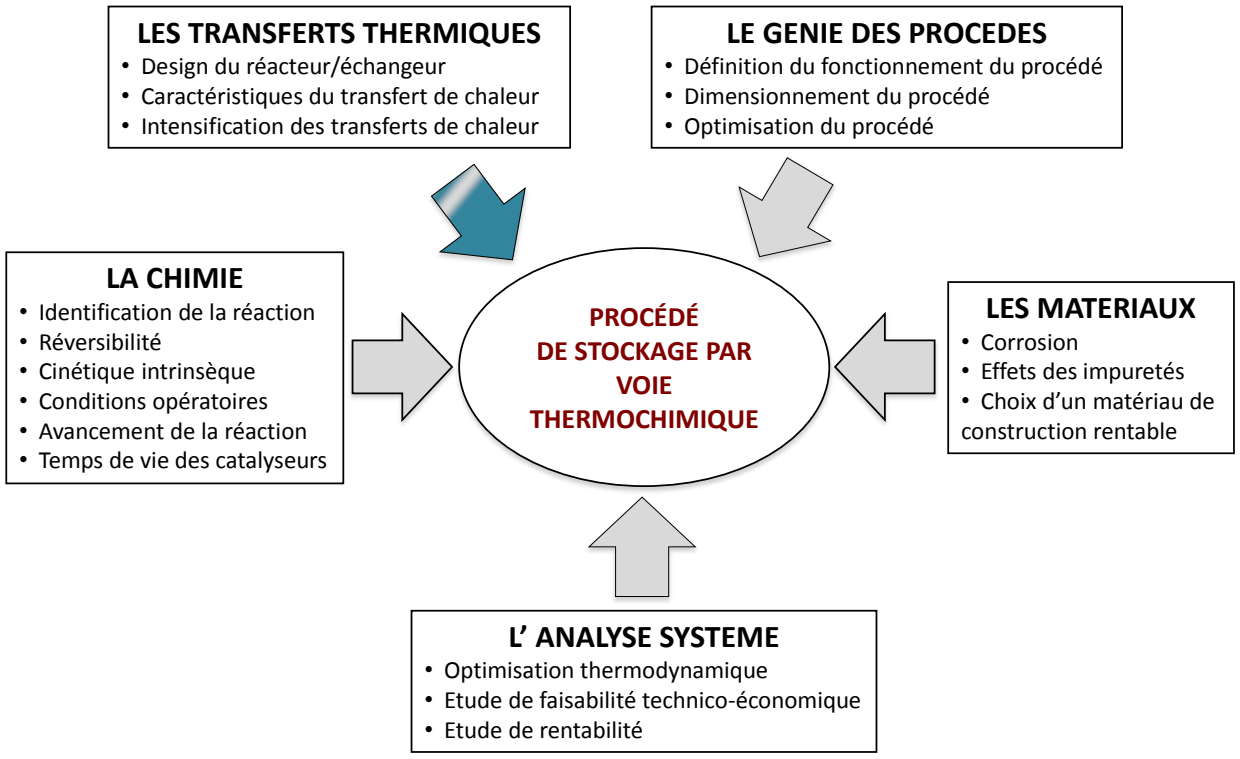


Figure I-9 : Disciplines techniques nécessaires au développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique (Garg et al., 1985).

Cinq disciplines apparaissent : la chimie, les transferts thermiques, le génie des procédés, l'étude des matériaux et l'analyse système. Généralement, les premières étapes mises en œuvre sont le choix de la réaction et le choix du procédé. Le choix de la réaction se fait de façon logique en utilisant des facteurs fondamentaux comme la thermodynamique du système, la cinétique, la réversibilité, les conditions opératoires de température et de pression, l'avancement de la réaction, les problèmes de sécurité, etc. Par la suite, les différentes tâches à effectuer consisteront à choisir la technologie du réacteur chimique, à optimiser les transferts de matière et les transferts thermiques, concevoir le procédé et à en optimiser son fonctionnement.

L'étude réalisée dans cette thèse suit cette démarche. Dans un premier temps l'état de l'art permettra de déterminer la réaction la plus appropriée, ensuite la technologie du réacteur sera choisie, les matériaux et la cinétique chimique seront caractérisés et la démonstration du procédé sera mise en œuvre. L'optimisation du procédé et l'étude des transferts thermiques ne seront pas traitées dans cette thèse.

3.3. Définitions des paramètres

3.3.1. Critères de sélections

Afin de sélectionner une réaction adéquate pour un système de stockage thermochimique, des critères de choix ont été définis par *Wentworth et Chen, 1976*. Ils sont annotés par les mentions **SHOULD** ou **MUST**, signifiant respectivement que le critère est souhaité ou qu'il est indispensable. Les critères sont présentés ci-dessous :

- réaction endothermique : gamme de température < 1000°C (**MUST**) ;
- réaction exothermique : gamme de température 320°C < T < 1000°C (**MUST**) ;
- ΔH_r important et volume molaire faible afin de maximiser la densité de stockage (~300 – 500 kWh.m^{-3}) (**MUST**) ;
- réaction complètement réversible (notion de durée dans le temps) (**MUST**) ;
- réaction intrinsèquement rapide (**SHOULD**) ;
- les produits doivent être facilement séparables et stables (peu réactifs avec l'eau et l'oxygène) pendant la période de stockage (**SHOULD**) ;
- les produits utilisés doivent être facilement manipulables, notion de sécurité (**SHOULD**) ;
- le procédé doit être énergétiquement rentable (**MUST**) ;
- retours d'expérience disponibles (**SHOULD**).

La majorité des réactions pouvant être utilisées pour du stockage thermique ont été répertoriées par plusieurs auteurs (*Wentworth et Chen, 1976* ; *Ervin, 1977* ; *Garg et al., 1985*). Les caractéristiques qu'ils ont utilisées pour les lister sont les suivantes : la famille du réactif, l'enthalpie de réaction, la densité énergétique et la température d'équilibre. Les déterminations de la température d'équilibre et de la densité énergétique sont détaillées ci-dessous.

3.3.2. Température d'équilibre

Wentworth et Chen, 1976 ont défini la température à laquelle une réaction réversible pouvait être mise en œuvre à l'aide d'une étude thermodynamique. Cette température appelée température d'équilibre, est un paramètre très utile lors du choix de la réaction puisqu'elle permet de faire une sélection rapide parmi différents couples réactionnels grâce à la température opératoire à laquelle l'utilisateur veut travailler. Le détail des calculs n'est pas présenté ici mais peut être retrouvé dans l'article de *Wentworth et Chen, 1976*.

La température d'équilibre, $T_{éq}$ (K), peut être approximée par la relation (I-6).

$$T_{éq} = \left. \frac{\Delta H^0_{Tréf}}{\Delta S^0_{Tréf}} \right|_{\Delta C_p = 0 \ \ et \ \ K = 1} \qquad \text{(I-6)}$$

Où, $\Delta H°_{Tréf}$ est l'enthalpie de réaction à la température de référence ($J.mol^{-1}$) et $\Delta S°_{Tréf}$ est l'entropie de réaction à la température de référence ($J.mol^{-1}.K^{-1}$). Deux hypothèses sont considérées, il n'y a pas de variation de la chaleur spécifique ($\Delta C_p = 0$) et le système est à l'équilibre ($K = 1$).

3.3.3. Densité énergétique

La densité énergétique est un paramètre indispensable à prendre en compte lors du développement d'un procédé de stockage d'énergie. Elle correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de volume ($kWh.m^{-3}$) ou de masse ($kWh.kg^{-1}$). Ce paramètre va fortement influencer la taille de l'installation et donc son coût. En thermochimie, la valeur de la densité énergétique calculée pour un même produit peut être très différente suivant les auteurs.

Afin de mieux appréhender le calcul de ce paramètre, la démarche suivante est proposée. Tout d'abord, il est nécessaire de définir les produits à prendre en compte, soit les réactifs de la réaction endothermique ou ceux de la réaction exothermique. Dans cette étude, la densité énergétique sera calculée en fonction du volume du réactif de la réaction endothermique (soit A). La densité énergétique volumétrique est définie par la relation (I-7) :

$$D_v = \frac{n_A \cdot \Delta H_r}{V} \qquad \text{(I-7)}$$

Où, D_v est la densité énergétique volumétrique ($J.m^{-3}$), n_A est le nombre de moles qui réagit lors de la réaction endothermique (mol_A), ΔHr est l'enthalpie de la réaction ($J.mol_A^{-1}$) et V est le volume du matériau de stockage (m^3).

Dans cette définition, le volume du matériau peut s'exprimer de différentes manières. Si le produit A est un gaz, il faut spécifier les conditions de température et de pression. Si le produit A est un solide, il faut définir la propriété utilisée parmi :

- la « densité du squelette » : la densité du matériau sans porosité ;
- la « densité apparente » : la densité du matériau en tenant compte de la porosité de la particule ;
- la « densité du lit de particules ou densité en vrac » : la densité du matériau en tenant compte de la porosité de la particule et de la porosité du lit de particules.

Dans cette étude, la densité énergétique volumétrique sera calculée en fonction de la densité du lit de particules. Généralement la porosité, ε, rencontrée dans un lit de particules est comprise entre 0,4 et 0,5

pour des particules quasiment sphériques (*Kunii et Levenspiel, 1991*). La valeur de porosité utilisée pour la suite des calculs sera fixée à 0,5.

La densité énergétique massique est définie par la relation (I-8) :

$$D_m = \frac{n_A \cdot \Delta H_r}{m_A} \qquad \text{(I-8)}$$

Où, D_m est la densité énergétique massique ($J.kg^{-1}$), n_A est le nombre de moles qui réagit lors de la réaction endothermique (mol_A), ΔH_r est l'enthalpie de la réaction ($J.mol_A^{-1}$) et m_A est la masse du matériau de stockage (kg).

Communément, la densité énergétique est exprimée en $kWh.kg^{-1}$ ou en $kWh.m^{-3}$.

3.4. Revue des différents systèmes de stockage par voie thermochimique à moyennes et hautes températures (300 - 1000°C)

Cet état de l'art présente les différentes réactions qui ont été ou qui sont encore étudiées pour le développement d'un procédé de stockage par voie thermochimique. Les réactions sont classées dans six catégories : les hydrures métalliques, les carbonates, les hydroxydes, les réactions d'oxydo-réduction, les systèmes ammoniacs et les réactions organiques. Dans chacune de ces catégories, les différentes réactions mises en jeu sont présentées, comme résumé dans la Figure I-10 :

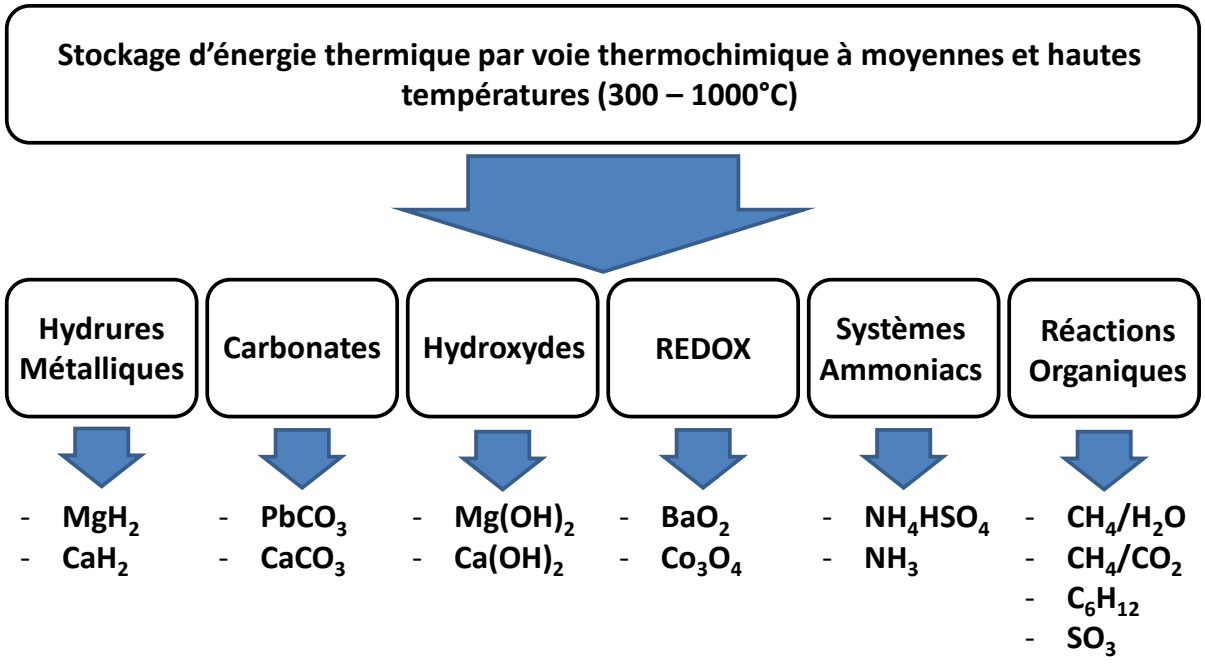


Figure I-10 : Classification des réactions dans l'état de l'art.

3.4.1. Hydrures métalliques

Les réactions réversibles mettant en œuvre des hydrures métalliques sont de la forme suivante :

$$MH_{n(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow M_{(s)} + \frac{n}{2} \cdot H_{2(g)}$$

Ces réactions sont généralement étudiées pour stocker de l'hydrogène. Les premières recherches ont été réalisées dans le secteur automobile, pour les moteurs à hydrogène (*Harries et al., 2012*). Ces études ont mené à la conception et au dimensionnement de réacteurs puis ont été étendues à des domaines plus larges comme par exemple, les pompes à chaleurs (*Yang et al., 2010*) et, au début des années 1990, au stockage d'énergie thermique (*Harries et al., 2012*).

Deux hydrures métalliques ont été étudiés pour une application de stockage d'énergie thermique dans des centrales solaires à concentration : l'hydrure de magnésium (MgH_2) et l'hydrure de calcium (CaH_2). L'hydrure de calcium a été utilisé pour stocker de la chaleur à des températures comprises entre 950 et 1100°C. L'entreprise EMC Solar a construit un réacteur garni de 50 kg de CaH_2. Actuellement, ce réacteur est en cours de test afin de déterminer les cinétiques et les densités énergétiques du système (*Harries et al., 2012*).

L'hydrure de magnésium est l'hydrure métallique qui a été le plus étudié, que ce soit pour le stockage d'hydrogène ou le stockage de chaleur (*Paskevicius et al., 2010*). La réaction mise en jeu est la suivante :

$$MgH_{2(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow Mg_{(s)} + H_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 75 $kJ.mol^{-1}_{H2}$ et les températures opératoires sont comprises entre 250 et 500°C pour des pressions partielles en hydrogène comprises entre 0,1 et 10 MPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-11. Cet équilibre est fonction de la pression partielle en hydrogène et de la température du système.

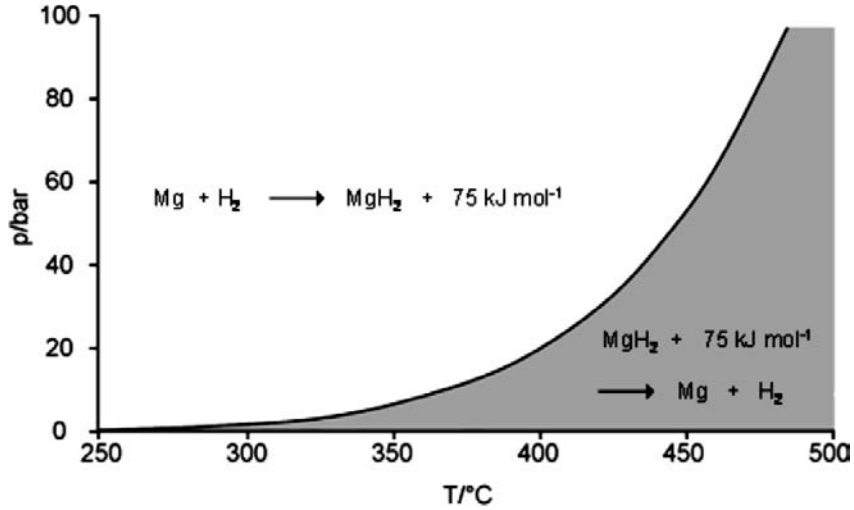


Figure I-11 : Données d'équilibre de la réaction $MgH_2 \Leftrightarrow Mg + H_2$ (Felderhoff et Bogdanović, 2009).

Au début des années 1990 l'institut Max Planck, en Allemagne, a commencé les recherches sur ce matériau (*Bogdanović et al., 1990*). L'hydrure de magnésium a la plus forte capacité de stockage d'hydrogène, avec 7,7 wt% (*Paskevicius et al., 2010*). Lors de son utilisation, des problèmes majeurs sont apparus : les vitesses de réaction sont faibles et les limitations des transferts thermiques sont fortes quand les quantités de matériau mises en jeu sont trop importantes.

Les premières recherches ont porté à la fois, sur l'augmentation de la vitesse de réaction et sur l'étude de la stabilité des produits au cours des cycles. La réaction a été catalysée en dopant la poudre de magnésium avec de la poudre de nickel (4 – 10%w) et de la poudre de fer (50 %mol). Mille cycles de charge/décharge ont été atteints avec le composé Mg - 2%w Ni (T_{charge} = 360°C - P_{charge} = 0,14 MPa/ $T_{décharge}$ = 230 °C - $P_{décharge}$ = 0,44 MPa). Un mélange dopé Mg – 4 %w Ni a été testé dans des conditions de réaction plus sévères (T_{charge} = 480 °C/P_{charge} = 10 MPa) et 650 cycles ont été atteints avec une perte de capacité de stockage de l'hydrogène de 25%. Cette perte de performance à haute température est due au frittage des particules de Mg au-delà de 450°C. Le mélange dopé en poudre de fer (Mg_2FeH_6) est, quant à lui, plus stable sous des conditions de réaction sévères (T_{charge} = 590°C - P_{charge} = 14,9 MPa/ $T_{décharge}$ = 510°C - $P_{décharge}$ = 13,8 MPa). Six cents cycles ont été atteints sans perte de réversibilité (*Felderhoff et Bogdanović, 2009*).

L'institut Max Planck a construit trois prototypes : un générateur de vapeur (Figure I-12 (a)), un système de stockage d'énergie thermique solaire (Figure I-12 (b)) et un système « cooking and cooling » (*Felderhoff et Bogdanović, 2009*).

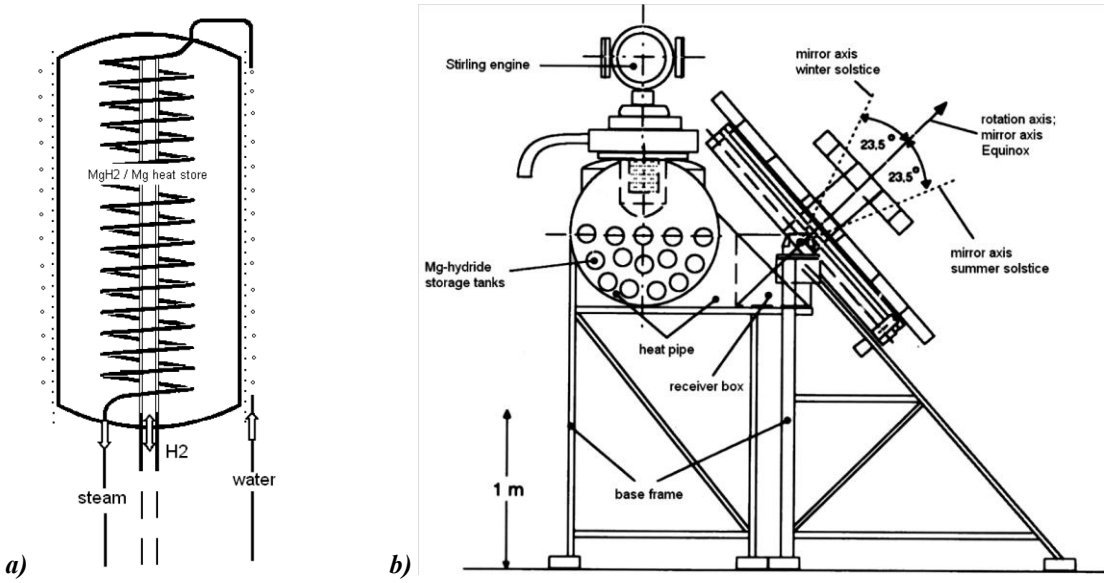


Figure I-12 : Prototypes de l'institut Max Planck : a) générateur de vapeur de 4 kW ; b) centrale solaire thermique équipée d'un stockage thermochimique MgH_2 (Felderhoff et Bogdanović, 2009).

Le générateur de vapeur présenté sur la Figure I-12 (a) est un réservoir de 20 L rempli de 14,5 kg de MgH_2 dopé en Ni. Un tube hélicoïdal est installé dans le réacteur. De l'eau circule dans ce tube et est vaporisée

lors de la réaction d'hydrogénation (étape de décharge). Une résistance chauffante installée sur les parois du réacteur permet de fournir la puissance nécessaire lors de la réaction de déshydrogénation. L'hydrogène est stocké dans six réservoirs pressurisés. Les température et pression d'utilisation maximales du réacteur sont respectivement de 450°C et 5 MPa. Un débit de production de vapeur de 6 $kg.h^{-1}$ est atteint lorsque la puissance fournie par le réacteur est de 4 kW. Les température et pression maximales de la vapeur sont respectivement de 400°C et 4 MPa. La densité énergétique de l'installation est de 0,25 $kWh.kg^{-1}_{d'installation}$ et de 500 $kWh.m^{-3}_{réacteur_MgH2}$.

Une collaboration entre l'institut Max-Planck, l'IKE (institut de l'université de Stuttgart) et l'HTC Solar Compagny a permis de développer le prototype de centrale solaire thermique présenté sur la Figure I-12 (b). Il est composé de 7 éléments : un système de concentration d'irradiations solaires (6,5 m^2 de miroirs), une cavité réceptrice du flux concentré, un moteur Stirling, un échangeur de chaleur, un système de stockage par voie thermochimique et un système de stockage d'hydrogène sous pression. Les températures de fonctionnement de ce système sont comprises entre 350 et 450°C. Lorsque l'énergie radiative solaire est utilisable, celle-ci chauffe un fluide caloporteur. Le fluide caloporteur cède sa chaleur au moteur Stirling qui la convertit en électricité. En même temps, une partie de la chaleur est déviée vers le réacteur chimique pour mettre en œuvre la déshydrogénation de MgH_2. Lors des périodes de faible ou sans irradiation, l'hydrogène est renvoyé dans le réacteur pour produire de la chaleur qui est ensuite convertie en électricité dans le moteur Stirling.

Le Tableau I-5 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple MgH_2/Mg, H_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-5 : Avantages et inconvénients du couple MgH_2/Mg, H_2.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$MgH_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow Mg_{(s)} + H_{2(g)}$	o Température (350-450°C) o Réversibilité de la réaction (600 cycles) o Pas de produit secondaire o Séparation des produits (Gaz/Solide) o Retour d'expérience	o Risque H_2 o Stockage de H_2 o Cinétique de réaction lente (quelques heures) o Dopage du matériau Fe ou Ni o Frittage o Pression de fonctionnement (50-100 bar) o Transfert thermique (solide/paroi)

3.4.2. Carbonates

Les réactions réversibles mettant en œuvre des carbonates sont de la forme suivante :

$$MCO_{3(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow MO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Les carbonates sont des matériaux que l'on trouve en abondance sur la Terre. Les réactions thermochimiques mises en jeu se font à des températures généralement supérieures à 500°C. Deux carbonates ont été étudiés pour une application de stockage d'énergie thermique : le carbonate de calcium

et le carbonate de plomb. Aujourd'hui, la majorité des études menées sur le carbonate de calcium concernent la séquestration du CO_2 (*Stanmore et Gilot, 2005*).

3.4.2.1. Carbonate de calcium

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$CaCO_{3(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 178 $kJ.mol^{-1}_{CaCO3}$ et les températures opératoires sont comprises entre 600 et 1000°C pour des pressions partielles en CO_2 comprises entre 0 et 1 MPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-13. Cet équilibre est fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone et de la température du système.

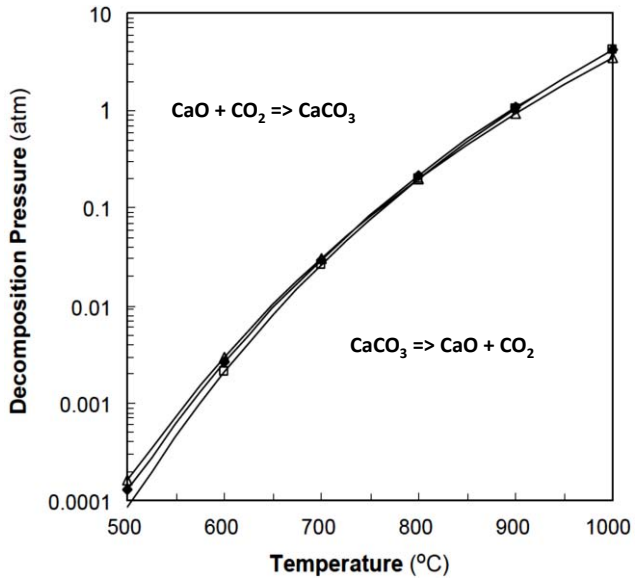


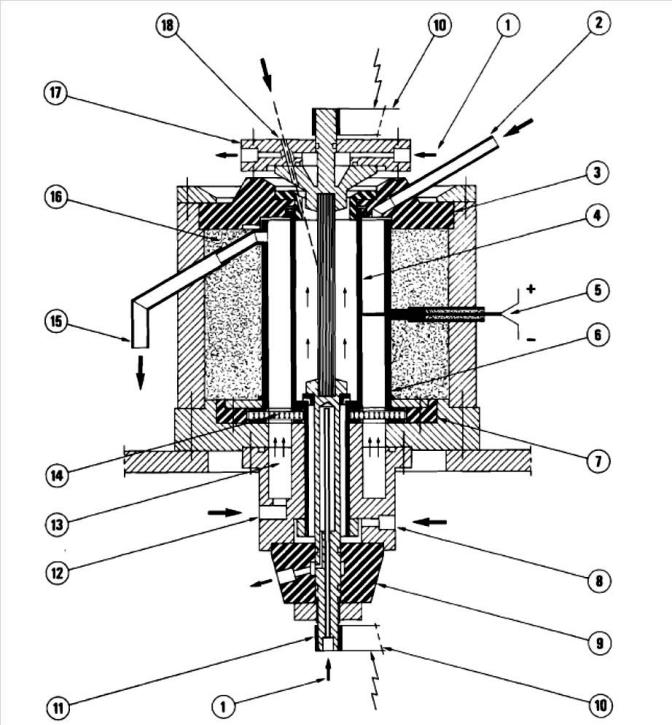
Figure I-13 : Données d'équilibre de la réaction réversible $CaCO_3$ ⇔ $CaO + CO_2$ (Stanmore et Gilot, 2005).

Au milieu des années 1970, *Barker, 1973* a proposé d'utiliser cette réaction pour stocker de l'énergie thermique. Ses premières études ont porté sur la cyclabilité du produit. Des problèmes de réversibilité ont été observés avec des particules de 10 µm. Une couche de passivation est créée lors de la réaction de carbonatation et donc, la réaction est alors limitée par la réduction de la diffusion du CO_2 dans la particule. Des particules submicroniques (10 nm) ont ensuite été utilisées pour éviter les problèmes de diffusion et ainsi, augmenter la réversibilité de la réaction. Avec ces particules, 30 cycles ont été atteints sans perte de réversibilité. La conversion du matériau lors du test de cyclage est de 93% (*Barker, 1974*). Néanmoins, un autre problème est apparu, la densité énergétique volumétrique du produit cyclé n'est plus que de 10% de sa valeur théorique, soit 35,3 $kWh.m^{-3}_{CaCO3_vrac}$, car la masse volumique du produit en vrac est très faible, 100 $kg.m^{-3}_{CaCO3_vrac}$.

Au début des années 80, la réaction de décarbonatation de $CaCO_3$ a été mise en œuvre dans deux technologies de réacteur solaire : un lit fluidisé discontinu et un four tournant continu (*Flamant, 1980*).

Les rayons solaires concentrés issus d'un four solaire de type parabolique sont soit dirigés vers la paroi du lit fluidisé, soit dirigés vers l'espace annulaire du four tournant. La puissance utile du four solaire est de 1,4 kW et les températures pouvant être atteintes dans les réacteurs sont comprises entre 300 et 1500°C. Les taux de conversion atteints lors de la décarbonatation de $CaCO_3$ dans le lit fluidisé et dans le four tournant sont respectivement de 100% et de 60% (*Flamant, 1980* ; *Badie et al., 1980*).

En 1981, *Foro* a développé un réacteur en lit fluidisé annulaire. La Figure I-14 présente le schéma du réacteur.



Simulateur électrique : 1. Circuit de réfrigération du barreau chauffant ; 2. Entrée des particules ; 3. Isolant ; 4. Paroi de transfert ; 5. Thermocouple ; 6. Paroi de protection ; 7. Isolant ; 8. Gaz de balayage ; 9. Isolant électrique ; 10. Alimentation du barreau en courant ; 11. Porte-barreau inférieur ; 12. Entrée du gaz porteur ; 13. Boite à vent ; 14. Grille poreuse ; 15. Sortie des particules ; 16. Isolant ; 17. Porte-barreau supérieure ; 18. Fenêtre de visée pyrométrique.

Figure I-14 : Schéma du réacteur à lit fluidisé annulaire utilisé par Foro, 1981.

La puissance électrique fournie est de 3 kW pour une puissance utile de 1 kW. Le réacteur est alimenté en continu par un débit de $CaCO_3$ (0 – 20 $g.min^{-1}$). Les taux de conversion atteints dans l'installation dépendent du débit de solide et de la température. À 850°C, ils sont compris entre 35% et 62% pour des débits respectifs de 17,2 et 8,7 $g.min^{-1}$.Cette étude a démontré la faisabilité d'opérations thermochimiques de type « décomposition thermique » dans un lit fluidisé (*Foro, 1981*).

Après quelques années sans études, *Kyaw et al., 1996a & b* ont réalisé une étude en thermogravimétrie et ont proposé différents concepts de systèmes de stockage. Ces concepts diffèrent sur la façon de stocker le CO_2 après la décarbonatation :

- compresser le CO_2 dans un réservoir ;
- utiliser une autre réaction réversible (MgO) ;
- utiliser une zéolite pour adsorber le CO_2.

Le système dans lequel le CO_2 est stocké sous pression dans un réservoir permet de restituer l'énergie thermique au même niveau de température que celui de l'étape de charge. Le système CaO-CO_2-MgO agit quant à lui, comme une pompe à chaleur, la température pouvant être augmentée de 500°C à 1000°C.

En 2001, la réversibilité de la réaction a été améliorée en dopant le matériau avec du titane ($CaTiO_3$) (*Aihara et al., 2001*). L'étude réalisée en ATG a démontré que l'ajout de titane évite le frittage et stabilise la réversibilité de la réaction. Dix cycles ont été réalisés sans perte de réversibilité avec un taux de conversion global de 65%. Les conditions opératoires respectives de la décarbonatation et de la carbonatation sont de 750°C dans une atmosphère d'azote et de 750°C avec un mélange de gaz N_2-CO_2 contenant 20 % de CO_2.

En 2004, un nouveau réacteur solaire utilisant une technologie de four tournant a été développé (*Meier et al., 2004*). L'objectif de l'installation était de produire de l'oxyde de calcium à partir de calcaire. La puissance disponible est de 10 kW et les dimensions du réacteur sont les suivantes : 600 mm de longueur et 350 mm de diamètre. Les essais ont été réalisés avec des particules de 1 à 5 mm de diamètre et une conversion de 90 à 98% a été atteinte.

Le Tableau I-6 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $CaCO_3$/CaO, CO_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-6 : Avantages et inconvénients du couple $CaCO_3$/CaO, CO_2.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$CaCO_{3(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$	○ Pas de catalyseur ○ Température (600-1000°C) ○ Pas de produits secondaires ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Disponibilité du produit ○ Prix du produit ○ Production de l'oxyde calcium déjà développée industriellement ○ Retour d'expérience	○ Réversibilité de la réaction ○ Dopage du matériau avec Ti ○ Frittage ○ Stockage du CO_2 ○ Conductivité thermique faible

3.4.2.2. Carbonate de plomb

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$PbCO_{3(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow PbO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 88 $kJ.mol^{-1}_{PbCO3}$ et les températures opératoires sont respectivement comprises entre 300 et 500°C pour des pressions partielles en CO_2 comprises entre 0 et 0,1 MPa. Cette réaction a seulement été étudiée pour une application dans des pompes à chaleur (*Kato et al., 1998* ; *Kato et al., 1999a* ; *Kato et al., 2001a*). Une étude en ATG a été réalisée pour valider l'équilibre chimique, déterminer la cinétique des réactions et réaliser une étude de cyclage (*Kato et al., 1998* ; *Kato et al., 1999a*).

Sept cycles ont été réalisés avec une conversion d'environ 35% du produit lors de chaque cycle. Les conditions opératoires de la décarbonatation et de la carbonatation sont respectivement de 400°C et $P_{CO2} <$ 101 Pa et de 350°C et $P_{CO2} = 1{,}01 \times 10^5$ Pa.

Le Tableau I-7 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $PbCO_3/PbO$, CO_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-7 : Avantages et inconvénients du couple $PbCO_3/PbO$, CO_2.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$PbCO_{3(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow PbO_{(s)} + CO_{2(g)}$	○ Pas de catalyseur ○ Température (300-500°C) ○ Pas de produit secondaire ○ Séparation des produits (Gaz/Solide)	○ Réactivité du produit faible (35%) ○ Conductivité faible ○ Stockage du CO_2 ○ Pas de retour d'expérience en stockage ○ Toxicité du produit

3.4.3. Hydroxydes

Les réactions réversibles mettant en œuvre des hydroxydes sont de la forme suivante :

$$M(OH)_{2(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow MO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

Ces composés sont abondants sur la Terre. Les réactions thermochimiques mises en jeu se font à des températures comprises entre 100 et 500°C. Deux hydroxydes ont été étudiés pour une application de stockage d'énergie thermique : l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de calcium. La Figure I-15 présente les courbes d'équilibre des différents hydroxydes qui pourraient être utilisés pour une application de stockage d'énergie thermique.

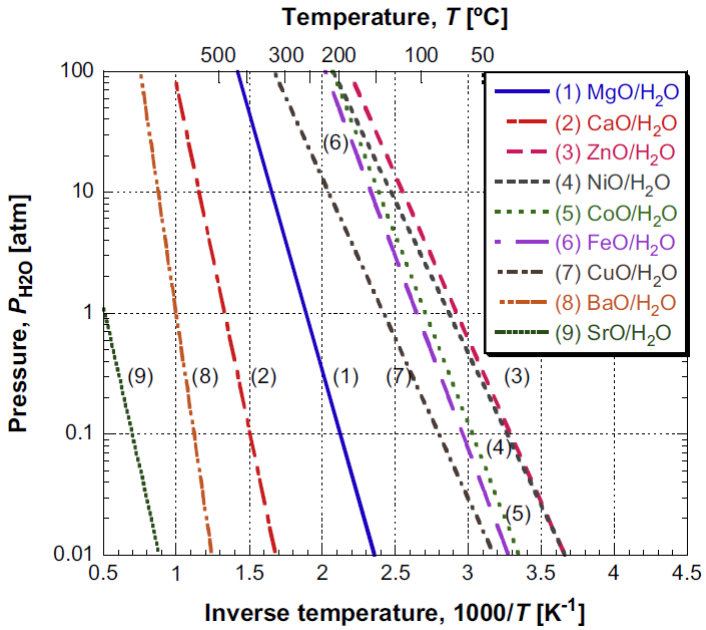


Figure I-15 : Données d'équilibre des réactions mettant en œuvre des hydroxydes (Kato et al., 2009).

3.4.3.1. Hydroxyde de magnésium

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$Mg(OH)_{2(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow MgO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 81 kJ.mol$^{-1}{}_{Mg(OH)2}$ et les températures opératoires sont comprises entre 100 et 350°C pour des pressions partielles en H_2O comprises entre 0 et 1 MPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-15. Cet équilibre est fonction de la pression partielle en eau et de la température du système.

En 1977, *Ervin* a proposé d'utiliser cette réaction dans un procédé de stockage d'énergie thermique. Il a réalisé une étude de cyclage et a mis en œuvre 500 cycles. La conversion du matériau débute à 95% puis chute continuellement jusqu'à 60% au 40ème cycle. Cette valeur est ensuite restée stable jusqu'au 500ème cycle.

La majorité des études qui suivirent ont été réalisées par un laboratoire Japonais de l'institut de Tokyo, le laboratoire des réacteurs nucléaires. Leurs recherches ont permis de développer des pompes à chaleur thermochimiques. Dans un premier temps, l'étude cinétique de la réaction d'hydratation a été réalisée en ATG avec des particules de 10 µm. Les conditions opératoires de température et de pression partielle en eau étaient respectivement de 350°C et 1,3 kPa pour la déshydratation et comprises entre 100 et 150°C et 12,3 et 47,4 kPa pour l'hydratation (*Kato et al., 1996*).

Une étude de cyclabilité réalisée en ATG a permis de déterminer l'influence des conditions opératoires de la réaction d'hydratation sur la réversibilité de la réaction (*Kato et al., 1999b*). La déshydratation a été réalisée dans les mêmes conditions pour chaque expérience : T = 350°C et P_{H2O} = 0 kPa. Les conditions opératoires recommandées lors de la réaction d'hydratation, sont une température comprise entre 90-110°C pour des pressions partielles en H_2O comprises entre 47,4 et 57,8 kPa. La réversibilité de la réaction est ainsi restée constante avec une conversion moyenne de 50%.

Les Figures I-16 (a) et I-16 (b) représentent respectivement les schémas de la pompe à chaleur chimique et du réacteur qui ont été développés par *Kato et al., 2000* et *Kato et al., 2001b*. 1,8 kg d'hydroxyde de magnésium est disposé dans un réacteur en lit fixe suspendu à une balance. La variation de masse mesurée lors des réactions permet de déterminer le taux de conversion du produit. Le système est équipé d'un échangeur de chaleur permettant de récupérer la chaleur lors de l'hydratation (cf. Figure I-16 (b)). Lors de la réaction de déshydratation, la chaleur est fournie par une résistance électrique. Un évaporateur et une pompe à vide permettent de contrôler la pression partielle en eau dans le système. Les conditions opératoires de température et de pression partielle en H_2O sont de 430°C et 14,7 kPa pour la réaction de déshydratation et comprises entre 110 et 130°C, et, 31,2 et 70,1 kPa pour la réaction d'hydratation. Le système a permis de démontrer la faisabilité des réactions en lit fixe et la possibilité de restituer de l'énergie à 130°C.

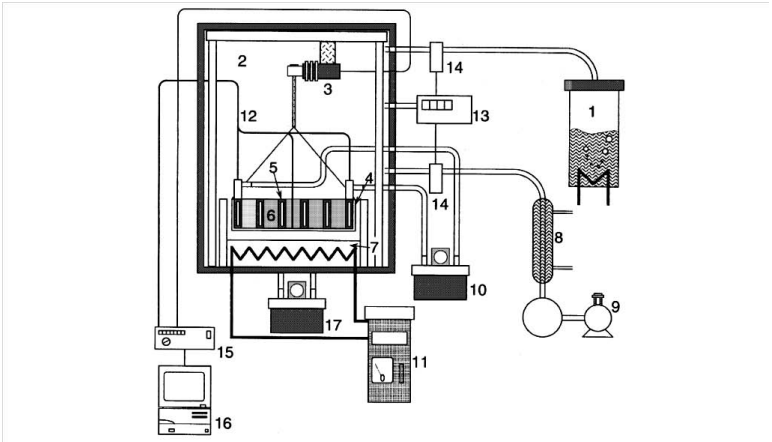
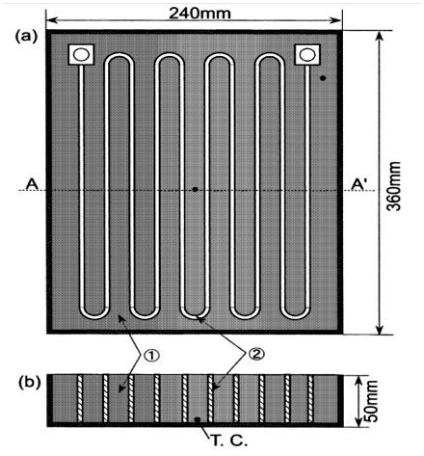


Fig. 3. Experimental apparatus: (1) evaporator, (2) reactor chamber, (3) load cell, (4) reactor plate, (5) heating tube, (6) reactor bed, (7) radiation heater, (8) water cooler, (9) vacuum pump, (10) circulator of cooling water, (11) controller, (12) thermocouple, (13) pressure controller, (14) electric valve, (15) data logger, (16) PC and (17) circulator.

a)



b)

Figure I-16 : Pompe à chaleur chimique : a) schéma de principe ; b) design du réacteur en lit fixe (Kato et al., 2000 ; Kato et al., 2001b).

En 2005, *Kato et al.* ont développé une nouvelle pompe à chaleur pouvant fonctionner avec des pressions de vapeur d'eau comprises entre 30 et 203 kPa. L'intérêt de travailler avec des pressions plus importantes est d'augmenter les températures de restitution de la chaleur lors de la réaction d'hydratation. La technologie de réacteur utilisée est un lit fixe de 48 mm de diamètre et de 50 mm de haut. 52 g de $Mg(OH)_2$ sont insérés dans le réacteur. Lors de la réaction de déshydratation, l'énergie est apportée par une résistance chauffante. Lors de la réaction d'hydratation, l'énergie thermique n'est pas récupérée. L'influence des pressions partielles en eau a été étudiée lors de la réaction d'hydratation. Avec une

pression partielle en H_2O de 203 kPa dans le système, la température dans le réacteur atteint 200°C. Par la suite, les travaux de recherche ont porté sur la mise en forme et le dopage du matériau afin de diminuer son coût et de baisser sa température minimale de déshydratation (*Kato et al., 2007* ; *Kato et al., 2009* ; *Ishitobi et al., 2013a & b*). Pour diminuer le prix du $Mg(OH)_2$, les auteurs ont utilisé de l'hydroxyde de magnésium issu de l'eau de mer qu'ils ont purifié. Le produit ainsi préparé coûte 10 fois moins cher (*Kato et al., 2007*). Deux études ont ensuite porté sur le dopage de $Mg(OH)_2$ avec respectivement du Ni ($Mg_{0,5}Ni_{0,5}(OH)_2$) et du LiCl (10% mol). Le dopage du matériau permet de diminuer la température de décomposition de $Mg(OH)_2$ à des valeurs comprises entre 200 et 300 °C.

Le Tableau I-8 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $Mg(OH)_2/MgO$, H_2O dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-8 : Avantages et inconvénients du couple $Mg(OH)_2/MgO$, H_2O.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$Mg(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow MgO_{(s)} + H_2O_{(g)}$	○ Pas de catalyseur ○ Température déshydratation (200-300°C) ○ Pas de produits secondaires ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Retour d'expérience CHP ~15 ans	○ Température d'hydratation (200°C) ○ Réactivité du produit (50%) ○ Dopage du produit ○ Conductivité faible

3.4.3.2. Hydroxyde de calcium

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$Ca(OH)_{2(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

L'enthalpie de réaction vaut 104 $kJ.mol^{-1}_{Ca(OH)2}$ et les températures opératoires sont comprises entre 350 et 550°C pour des pressions partielles en H_2O comprises entre 0 et 200 kPa. Les données d'équilibre de la réaction sont présentées sur la Figure I-15. Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs pour différentes applications : les pompes à chaleur, le stockage de chaleur dans les centrales solaires à concentration, le préchauffage de moteurs ou encore la génération d'électricité sur la lune. Les travaux réalisés sur cette réaction sont classés en deux catégories : les pompes à chaleur et le stockage d'énergie thermique.

a) <u>Les pompes à chaleur :</u>

En 1985, *Matsuda et al.* ont étudié la cinétique des réactions de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et de l'hydratation de l'oxyde de calcium en thermogravimétrie. L'étude cinétique a été réalisée avec des particules de $Ca(OH)_2$ de 5 µm de diamètre et une masse de 10 mg de produit. Les gammes de température et de pression partielle en eau pour la réaction de déshydratation et d'hydratation sont répertoriées dans le Tableau I-9.

Tableau I-9 : Gammes de températures et de pressions partielles en eau lors de l'étude cinétique de Mastuda et al., 1985.

Réaction	Températures (°C)	Pression partielle en eau (Pa)
Déshydratation	420 – 450 °C	1519 – 6078
Hydratation	83 – 338 °C	2026 – 15904

De la fin des années 1990 au début des années 2000, la majorité des études ont été réalisées par un laboratoire Japonais de l'institut de Tokyo : le Kyushu Institute of Technology, KIT (*Kanamori et al., 1996* ; *Ogura et al., 1999* ; *Fujimoto et al., 2002a et b* ; *Ogura et al., 2003 et 2004*). Ces travaux ont permis de développer et de simuler des pompes à chaleur chimiques utilisant le couple réactionnel $CaO/Ca(OH)_2$. Les pompes à chaleur fonctionnent en système fermé. La Figure I-17 présente un schéma de principe de la pompe à chaleur développée par *Ogura et al., 2003* et un cycle de fonctionnement thermodynamique.

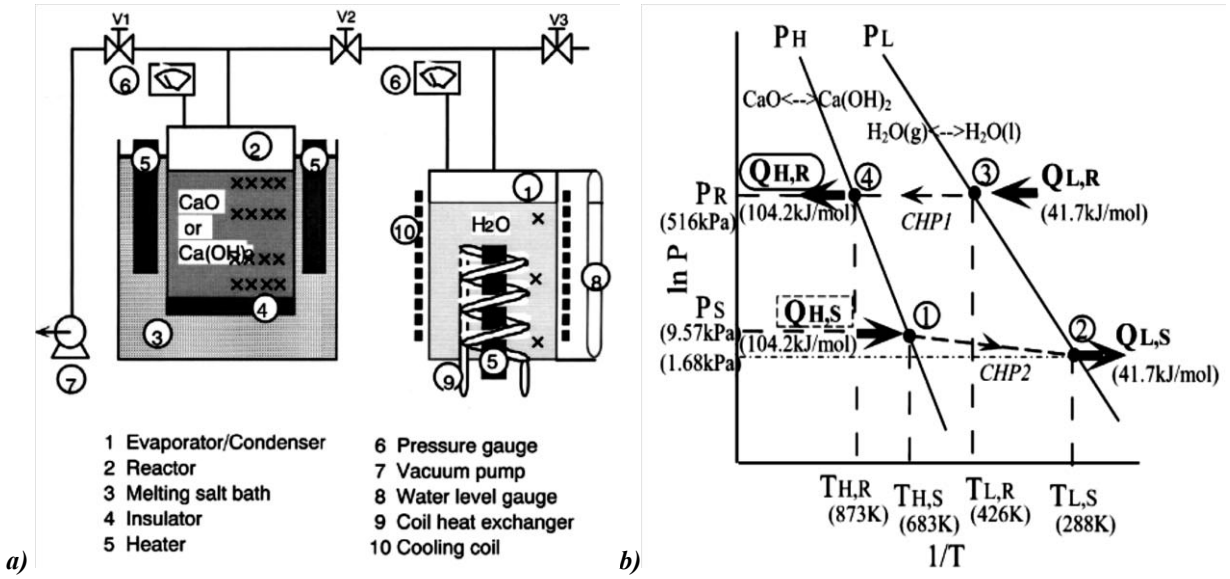


Figure I-17 : Pompe à chaleur : a) schéma de principe des pompes à chaleur développées par le KIT ; b) cycle de fonctionnement thermodynamique pour l'augmentation de température (Ogura et al., 2003).

La pompe à chaleur présentée sur la Figure I-17 (a) est composée de deux réservoirs cylindriques interconnectés par un tuyau. Le réservoir de gauche est le réacteur chimique. Le réacteur est un lit fixe de particules disposées sur un ou plusieurs plateaux. Lors de la déshydratation, la température peut être régulée soit par une résistance chauffante, soit par un échangeur de chaleur. Le réservoir de droite est un évaporateur/condenseur dans lequel l'eau est stockée.

La Figure I-17 (b) présente un exemple de cycle thermodynamique pour un fonctionnement de pompe à chaleur à augmentation de température. L'étape de charge se déroule en deux partie : au point 1, la réaction de déshydratation est réalisée à 410°C et P_{H2O} = 9,57 kPa et l'énergie à apporter au réacteur est

$Q_{H,S}$. Au point 2, l'eau issue de la réaction est condensée et restitue l'énergie $Q_{L,S}$ à 15°C. Lors de l'étape de décharge, l'eau est évaporée à 153°C correspondant à une pression partielle en eau de 516 kPa (point 3). L'énergie alors consommée est $Q_{L,R}$. Au point 4, la réaction d'hydratation est mise en œuvre restituant l'énergie $Q_{H,R}$ à la température de 600°C. En considérant qu'il n'y a pas de pertes thermiques sur le système et que l'énergie de l'eau à 15°C n'est pas valorisable, le rendement de l'installation peut être défini par la relation (I-9) :

$$\eta = \frac{Q_{H,R}}{\left(Q_{H,S} + Q_{L,R} + C_{p_{eau}}\left(T_{L,R} - T_{L,S}\right) + C_{p_{CaO}}\left(T_{S,R} - T_{H,S}\right)\right)} \qquad \text{(I-9)}$$

Avec C_{pCaO} = 50 kJ.mol^{-1}.K^{-1} et C_{peau} = 75 kJ.mol^{-1}.K^{-1}, le rendement énergétique théorique de la pompe à chaleur est de 63%.

b) Le stockage d'énergie thermique :

En 1977, *Ervin* a proposé d'utiliser cette réaction dans un procédé de stockage d'énergie thermique. Il a réalisé une étude de cyclage et a mis en œuvre 290 cycles avec une conversion moyenne de 95% du produit par cycle. En 1981, un réacteur en lit fixe a été développé par *Kanzawa et Arai*. Les auteurs ont proposé d'utiliser un réacteur équipé d'ailettes en cuivre pour augmenter le transfert de chaleur lors de la décomposition de l'hydroxyde de calcium. Ils ont réalisé un modèle dynamique de réacteur en lit fixe en 2D et ont ainsi déterminé, pour leurs conditions expérimentales, la distance optimale entre les ailettes de cuivre. En 1998, *Darkwa* a développé un système de stockage d'énergie thermique pour être utilisé lors du préchauffage des moteurs. Une étude expérimentale et une étude numérique ont alors été réalisées. La technologie utilisée est un réacteur à lit fixe contenant 28 g de CaO (d_p = 99,6 µm). *Darkwa* a montré que les transferts thermiques de l'installation limitent la réaction. En 2003, *Azpiazu et al.* ont réalisé une étude de cyclage dans un réacteur à lit fixe contenant 200 g de CaO (90%w ayant des diamètres < 90 µm) et des ailettes en cuivre (192 mm × 20 mm × 1,5 mm). Vingt cycles ont été réalisés. Leur atmosphère de travail contenait de l'air et donc une réaction secondaire est intervenue : la carbonatation de l'oxyde de calcium.

Les autres études concernent le développement de systèmes de stockage par voie thermochimique pour des applications dans des centrales solaires. En 1980, une étude de faisabilité du système de stockage pour une application dans une centrale solaire à concentration de 1 MWh a été réalisée par *Wereko-Brobby*. L'étude de faisabilité a montré que le rendement du système de stockage était de 45% pour des températures de stockage de réactif de 25°C. *Wereko-Brobby, 1980* a proposé d'utiliser un réacteur en lit fluidisé pour mettre en œuvre les réactions. En 1992, *Brown et al.* ont réalisé une étude technico-économique sur le développement d'un procédé de stockage par voie thermochimique. Les résultats obtenus montrent la faisabilité du procédé dans les centrales solaires avec un prix initial de l'installation de 45 \$.kWh$_{th}^{-1}$.

En 1994, *Fujii et al.* ont réalisé une étude cinétique sur des particules d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de calcium conditionnées sous forme de « pellets » (d = 19,5 mm et h = 60 mm) et de sphère (d = 17 mm). L'étude a été réalisée avec des produits purs (sphère et pellet) et des produits dopés (pellet) avec du cuivre, du zinc et de l'aluminium. Le dopage de $Ca(OH)_2$ avec de l'aluminium a permis d'obtenir une vitesse de réaction plus rapide qu'avec les autres éléments dopants. Une concentration optimale d'aluminium de 15% en masse a été déterminée. La Figure I-18 présente des photographies de l'apparence des pellets et des sphères stockés à l'air libre, avant et après déshydratation, et, un jour après déshydratation. On remarque que toutes les formes de conditionnement éclatent après un jour de stockage à l'air libre.

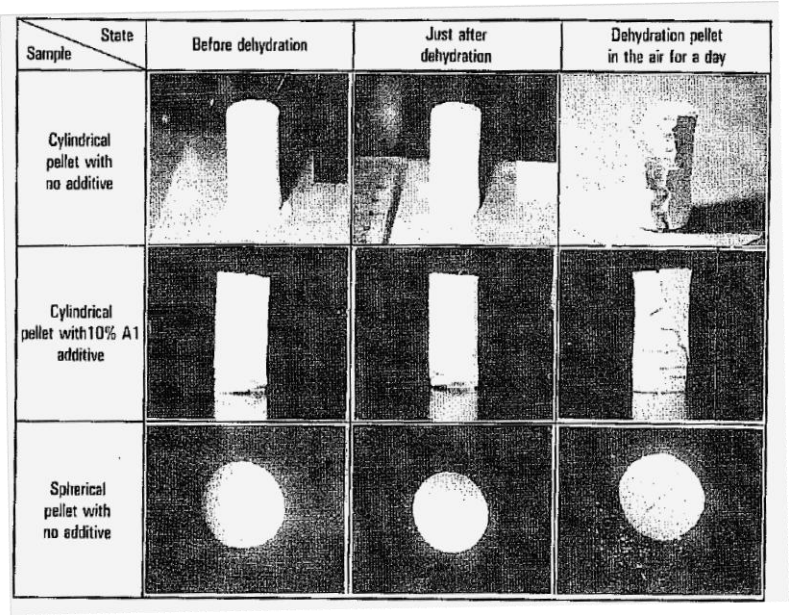


Figure I-18 : Apparence des pellets et des sphères avant, après déshydratation et un jour après déshydratation stockés à l'air libre (Fujii et al., 1994).

Entre 2010 et 2013, les études concernant cette réaction ont été réalisées par le DLR à l'Institut des Techniques Thermodynamiques de Stuggart. Dans un premier temps, une étude de faisabilité du procédé de stockage dans une centrale solaire thermodynamique a été réalisée (*Schaube et al., 2010 & 2011*). Les auteurs ont utilisé une technologie de réacteur en lit fixe et l'ont modélisé avec un modèle 1D dynamique. Ils conclurent que le transfert de chaleur entre les particules et la paroi n'est pas une solution viable à cause de la faible conductivité thermique du matériau (~ 0,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Pour améliorer le transfert thermique, ils préconisent d'utiliser le gaz circulant dans le réacteur comme un caloporteur. Néanmoins, cette solution est synonyme de pertes de charge importantes dans le réacteur. En 2012, leurs travaux ont ensuite porté sur la caractérisation physico-chimique des produits (*Schaube et al., 2012a*). Les auteurs ont déterminé le diamètre des particules, la chaleur spécifique, l'enthalpie de la réaction et les cinétiques des réactions de déshydratation et d'hydratation en ATG. De plus, une étude de cyclage a été mise en œuvre en ATG et 100 cycles ont été réalisés sans perte de réversibilité. Les conditions de l'étude de cyclage sont les suivantes : déshydratation à 448°C en N_2 et hydratation à 452°C, et 95,6 kPa_{H2O}. Ensuite, une étude

expérimentale et une étude numérique ont été réalisées sur une technologie de réacteur en lit fixe (*Schaube et al., 2012b & 2013*). La Figure I-19 présente le réacteur utilisé. Celui-ci fonctionne en boucle ouverte et ses dimensions sont de 54,4 mm de diamètre et 158 mm de haut. Lors de l'étape de charge, l'énergie est fournie par une résistance chauffante et lors de l'étape de décharge, l'énergie est récupérée par le gaz circulant dans le réacteur. Vingt-cinq cycles ont été réalisés avec 60 g de produit (d_p = 5 µm) sans perte de réversibilité. Un modèle numérique dynamique en 2D a été développé sur COMSOL. Les résultats numériques et expérimentaux ont été comparés et montrent une bonne concordance.

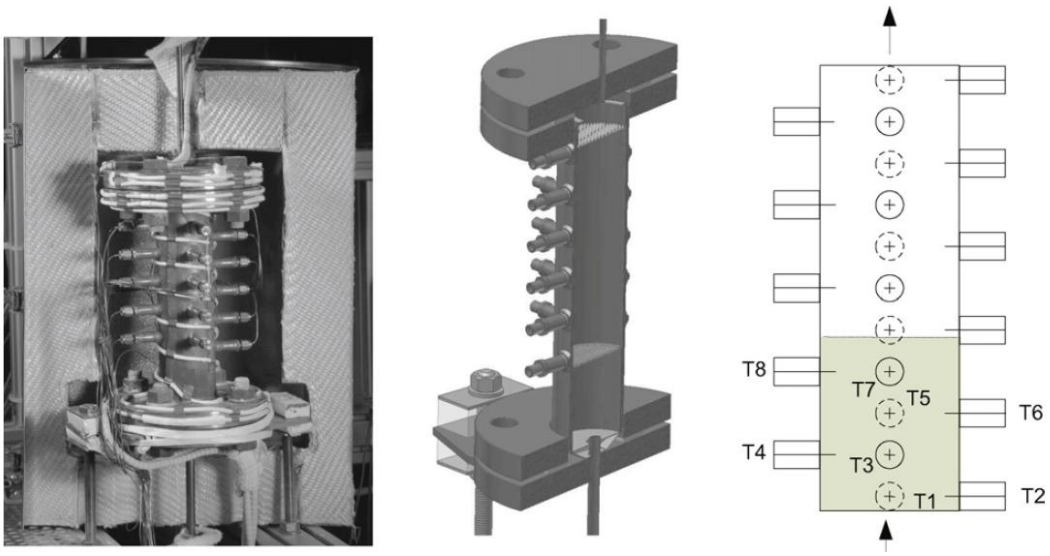


Figure I-19 : Réacteur en lit fixe développé par le DLR (Schaube et al., 2012a).

La Figure I-20 présente le nouveau prototype de réacteur/échangeur développé par le DLR (*Linder et al., 2012*). Ce réacteur à lit fixe contient 20 à 25 kg de $Ca(OH)_2$ (d_p = 5 µm) et peut fournir une puissance de 10 kW. L'échangeur utilisé est un échangeur à plaques dans lequel circule de l'air (150 $m^3.h^{-1}$ et 1000°C). À ce jour, les résultats obtenus avec ce prototype n'ont pas été publiés.



Figure I-20 : Réacteur/échangeur de 10kW développé par le DLR (Linder et al., 2012).

Le Tableau I-10 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple $Ca(OH)_2/CaO$, H_2O dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-10 : Avantages et inconvénients du couple $Ca(OH)_2/CaO$, H_2O.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$	○ Pas de catalyseur ○ Température (400-550°C) ○ Pas de produit secondaire ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Disponibilité du produit ○ Coût du produit ○ Pression de fonctionnement ○ Non toxique ○ Retour d'expérience ~15 ans	○ Diamètre des particules (5 µm-100 µm) ○ Agglomération et frittage ○ Faible conductivité thermique

3.4.4. Réactions d'oxydo-réduction

Les réactions réversibles mettant en œuvre des réactions d'oxydo-réduction sont de la forme suivante :

$$M_xO_{y(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow M_{x(s)} + \frac{y}{2} O_{2(g)}$$

Les réactions thermochimiques mises en jeu se font à des températures comprises entre 500 et 1100°C. Peu d'études ont été réalisées sur ces matériaux. Un premier couple a éveillé l'attention des chercheurs en 1978, le BaO_2/BaO. Après 30 ans sans recherches, le DLR s'est de nouveau intéressé à ce type de produit pour une application de stockage dans les centrales à tour (*Wong et al., 2010*).

3.4.4.1. Oxydo-réduction de l'oxyde de baryum

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$BaO_{2(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow BaO_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 77 $kJ.mol^{-1}_{BaO2}$ et les températures opératoires sont comprises entre 400 et 1027°C pour des pressions partielles en O_2 comprises entre 0 et 1 MPa. Les premières études ont été réalisées en ATG et ont montré le potentiel de la réaction pour une application de stockage d'énergie thermique. Cependant, des difficultés à atteindre une conversion totale du produit ont été observées par *Bowrey et Jutsen, 1978*. Une croûte se forme sur le matériau limitant les transferts de masse. Par la suite, une étude de cyclage réalisée en ATG (réduction à 850°C en N_2- Oxydation à 550°C en air) a montré que le produit perdait en réversibilité au cours des cycles avec une conversion du produit qui passait de ~100% au 1er cycle à 40% au 20ème cycle (*Fahim et Ford, 1983*).

Le Tableau I-11 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple BaO_2/BaO, O_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-11 : Avantages et inconvénients du couple $BaO_2/BaO, O_2$.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$BaO_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow BaO_{(s)} + O_{2(s)}$	○ Pas de catalyseur ○ Température (400-1000°C) ○ Pas de produits secondaires ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Pression de fonctionnement (0-1 MPa) ○ O_2 est réactif	○ Réaction incomplète ○ Perte de réversibilité ○ Pas de retour sur expérience ○ En présence d'eau, possibilité de former $Ba(OH)_2$ (Toxique)

3.4.4.2. Autres réactions d'oxydo-réduction

Récemment, le DLR a étudié le potentiel de huit couples réactionnels pour une application de stockage d'énergie thermique dans des centrales à tour (*Wong et al., 2010*). Afin d'évaluer le potentiel des différents couples, une analyse thermodynamique, une étude de faisabilité et une étude ATG ont été réalisées. Les couples étudiés sont : Co_3O_4/CoO, BaO_2/BaO, MnO_2/Mn_2O_3, CuO/Cu_2O, Fe_2O_3/FeO, Mn_3O_4/MnO et V_2O_5/VO_2. À la suite de cette étude, la réaction qui a été définie comme étant la plus prometteuse est la suivante :

$$2Co_3O_{4(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow 6CoO_{(s)} + O_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 205 $kJ.mol^{-1}_{Co3O4}$ et les températures opératoires sont comprises entre 700 et 900°C pour des pressions partielles en O_2 comprises entre 0 et 0,1 MPa. La réaction a été mise en œuvre dans une ATG et dans un lit fixe (*U.S. Department of Energy, 2011*). Les conditions opératoires des réactions de réduction et d'oxydation sont respectivement de 850°C dans de l'azote et de 500 à 700°C dans de l'air. Cinq cents cycles ont été réalisés. L'étude morphologique du matériel cyclé a montré que les particules grossissent au fur et à mesure des cycles. En 2011, une étude de faisabilité du procédé de stockage a été mise en œuvre par *Buckingham et al.*. Pour réaliser leur étude, les auteurs ont utilisé le modèle 1D dynamique de réacteur à lit fixe développé par *Schaube et al., 2011*. À l'issue de celle-ci, ils conclurent que la technologie de réacteur à lit fixe n'était pas viable pour une utilisation en centrale à concentration à cause des fortes pertes de charge engendrées par le gaz vecteur à l'intérieur du réacteur. Ils préconisent alors d'utiliser des technologies mobiles, comme par exemple, les fours tournants.

En 2012, *Neises et al.* ont utilisé une technologie de four tournant pour mettre en œuvre la réaction (Figure I-21). Le four est chauffé par concentration d'irradiation solaire provenant d'un four solaire (22 kW). Les irradiations entrent dans le réacteur par une ouverture de 80 mm. Le solide repose dans une cavité de 0,5 m de long et 0,1 m de diamètre. Les matériaux de la paroi du réacteur sont en SiC. La forte conductivité du matériau permet d'obtenir un bon transfert thermique dans les parois et donc, limite les gradients thermiques dans le réacteur. La vitesse de rotation du four est variable et peut atteindre jusqu'à 6 rpm. Une étude de cyclabilité a été réalisé avec trois échantillons, du Co_3O_4 pur, et deux mélanges de Co_3O_4 dopés avec de l'oxyde d'alumine (5 % Al_2O_3). Trente cycles ont été réalisés avec un des mélanges dopés (réduction entre 800-900°C en air - Oxydation à 700°C en air). Les taux de conversion atteints sont

compris entre 50 et 125 % (une partie du solide est emporté par le gaz lors des cycles, et la masse de réactif présente dans le réacteur n'est donc pas parfaitement connue). L'expérimentation a montré la faisabilité du procédé et une densité énergétique dans le réacteur de 95 $kWh.m^{-3}_{Co3O4}$ a été obtenue.

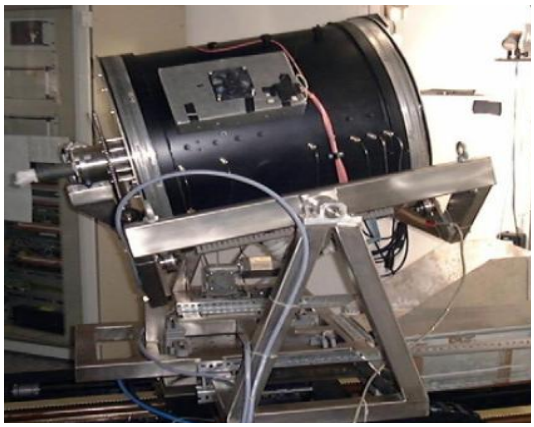


Figure I-21 : Photographie du four tournant solaire (Neises et al., 2012).

Le Tableau I-12 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple Co_3O_4/CoO, O_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-12 : Avantages et inconvénients du couple Co_3O_4/CoO, O_2.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$2Co_3O_{4(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 6CoO_{(s)} + O_{2(g)}$	○ Pas de catalyseur ○ Température (700-1000°C) ○ Pas de produits secondaires ○ Réversibilité (500 cycles) ○ Séparation des produits (Gaz/Solide) ○ Pression de fonctionnement ○ O_2 est un réactif	○ Retour d'expérience < 3 ans

3.4.5. Systèmes ammoniacs

Deux réactions utilisant des « systèmes ammoniacs » ont été étudiées. En 1976, *Wenthworth et Chen* ont proposé d'utiliser la décomposition de $NH_4HSO_{4(l)}$, mais peu d'études ont été réalisées sur ce système. Depuis maintenant 40 ans, l'Australian Nationnal University (ANU) étudie, quant à elle, la décomposition et la synthèse de l'ammoniac pour du stockage d'énergie thermique.

3.4.5.1. Hydrogenosulfate d'ammonium

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$NH_4HSO_{4(l)} + \Delta H_r \Leftrightarrow NH_{3(g)} + H_2O_{(g)} + SO_{3(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 336 $kJ.mol^{-1}_{NH4SO4}$ et les températures opératoires sont respectivement comprises entre 400 et 600°C pour des pressions dans le système comprises entre 1 et 3 MPa. Lors de

l'étape de charge, le $NH_4SO_{4(l)}$ est décomposé à 500°C en $NH_{3(g)}$, $H_2O_{(g)}$ et $SO_{3(g)}$. Durant l'étape de stockage, les produits sont condensés et stockés. L'ammoniac et l'eau peuvent être stockés dans le même réservoir, tandis que le SO_3 est stocké seul. Lors de la décharge, les produits sont mis en contact dans un réacteur qui restitue la chaleur à 420°C. En 1976, *Prengle et Sun* ont défini un schéma de procédé et une première estimation du rendement énergétique de 62% a été calculée. La densité énergétique théorique pouvant être atteinte avec cette réaction est d'environ 860 $kWh.m^{-3}_{NH4SO4(l)}$.

Le Tableau I-13 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple NH_4HSO_4/NH_3, H_2O, SO_3 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-13 : Avantages et inconvénients du couple NH_4HSO_4/NH_3, H_2O, SO_3.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$NH_4HSO_{4(l)} + \Delta Hr \Leftrightarrow NH_{3(g)} + H_2O_{(g)} + SO_{3(g)}$	○ Densité énergétique (860 $kWh.m^{-3}$) ○ Pas de catalyseur ○ Températures (400 – 600 °C) ○ Pression (1 – 2 MPa)	○ Produit corrosif ○ Produit toxique ○ Pas de retour d'expérience

3.4.5.2. Dissociation et synthèse de l'ammoniac

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$2NH_{3(g)} + \Delta H_r \Leftrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 66,9 $kJ.mol^{-1}_{NH3}$ et les températures opératoires sont comprises entre 400 et 700°C pour des pressions dans le système comprises entre 10,13 et 30,39 MPa. Les courbes d'équilibre sont présentées sur la Figure I-22.

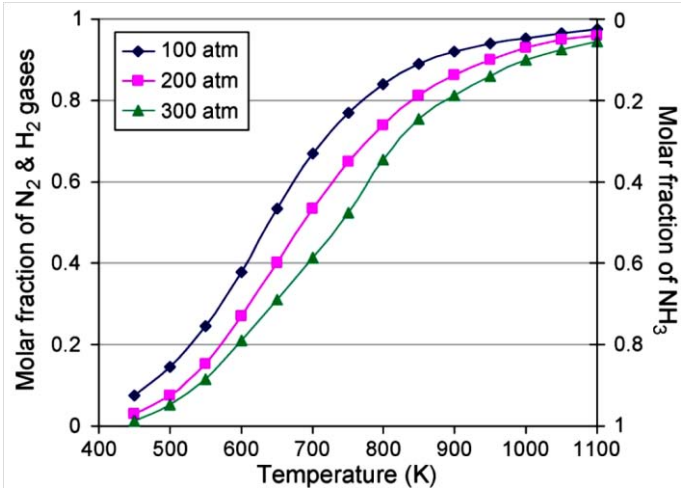


Figure I-22 : Courbes d'équilibre de la réaction réversible $NH_3 \Leftrightarrow N_2 + H_2$ pour trois pressions de fonctionnements, 10,13 ,20,26 et 30,39 MPa (Dunn et al., 2011).

Le premier concept de stockage d'énergie thermique utilisant la réaction réversible $NH_3 \Leftrightarrow N_2 + H_2$ a été proposé par *Carden, 1977* de l'Australian Nationnal University (ANU). La Figure I-23 présente le schéma de fonctionnement du procédé de stockage.

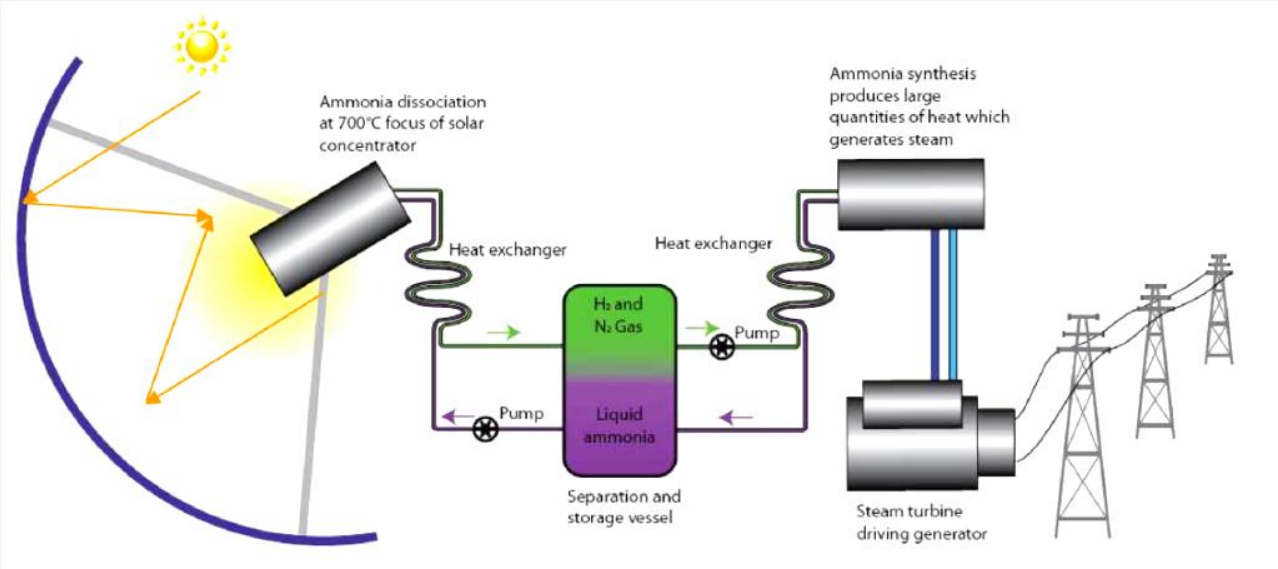


Figure I-23 : Schéma de principe du procédé de stockage d'énergie thermique développé par l'ANU (Dunn et al., 2011).

Lors de l'étape de charge, l'ammoniac est pompé du réservoir de stockage vers le réacteur de dissociation catalytique directement couplé à un concentrateur solaire qui lui fournit la puissance nécessaire pour mettre en œuvre la réaction endothermique. Le courant de sortie du réacteur est composé d'ammoniac, d'azote et d'hydrogène. Les produits sont stockés dans le même réservoir. À température ambiante, l'ammoniac se liquéfie, permettant ainsi sa séparation des autres gaz. Lors de l'étape de décharge, l'hydrogène et l'azote sont pompés et envoyés vers le réacteur catalytique de synthèse de l'ammoniac où la réaction exothermique a lieu. Le courant sortant du réacteur est composé d'ammoniac et est renvoyé au réservoir de stockage. Des échangeurs sont disposés en entrée et en sortie des réacteurs pour la récupération de chaleur entre les courants. En 1979, *Williams et Carden* ont déterminé le rendement énergétique théorique du procédé à 90 % si la conversion de l'ammoniac dans le réacteur de dissociation est supérieure à 60%. Les limitations thermodynamiques de la réaction ont ensuite été étudiées par *Lovegrove, 1993a & b* grâce à un modèle de réacteur 2 D « pseudo homogène ». En 1999, un premier réacteur de dissociation de l'ammoniac de 1 kW_{chem} chauffé par une résistance électrique a été mis au point (*Kreetz et Lovegrove, 1999*). Ce réacteur a permis de valider un modèle numérique prédisant les températures dans le catalyseur, à la paroi et dans le gaz, les taux de conversion et les débits de produits. En 1999, le premier réacteur de dissociation solaire a été mis en œuvre par *Lovegrove et al., 1999a*. À l'issue de cette étude expérimentale, une étude de faisabilité du procédé de stockage dans une centrale solaire de 10 MWe a été réalisée. Le prix de l'électricité produite par une centrale équipée d'un tel système serait de AUS $ 0,15 /kWh (*Luzzi et al., 1999*). En 2004, un réacteur de dissociation de

l'ammoniac de 15 kW a été installé sur une parabole de 20 m^2. La Figure I-24 présente le schéma du réacteur et une photographie lors du fonctionnement sur la parabole de 20 m^2.

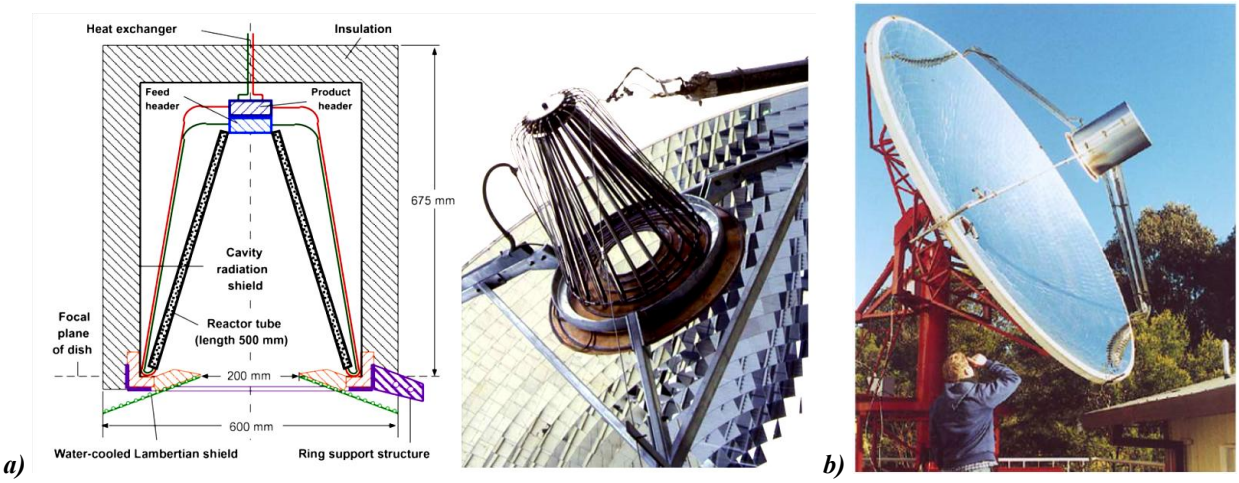


Figure I-24 : Réacteur solaire de dissociation de l'ammoniac: a) schéma du réacteur solaire de dissociation de l'ammoniac (15 kW) ; b) photographies du réacteur installé sur la parabole de 20 m^2 (Lovegrove et al., 2004).

Le réacteur de synthèse de l'ammoniac est présenté sur la Figure I-25. Sa puissance de restitution du réacteur est de 10 kW.

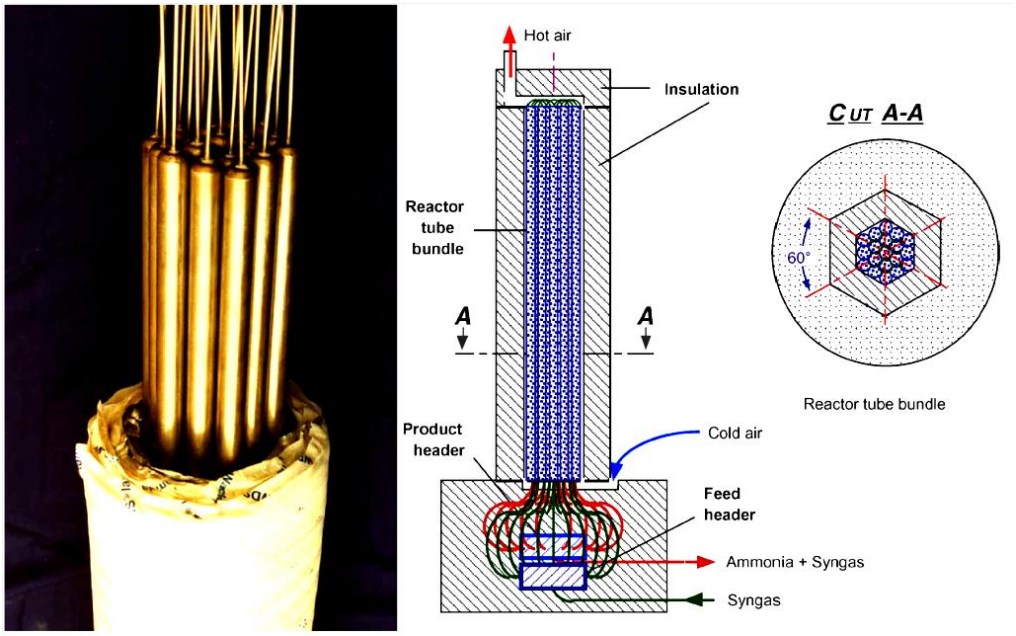


Figure I-25 : Schéma du réacteur de synthèse de l'ammoniac de10 kW (Lovegrove et al., 2004).

En 2009, une nouvelle parabole solaire de 489 m^2 a été construite par l'ANU (*Lovegrove et al., 2011*). La géométrie du réacteur récepteur a été optimisée pour améliorer la réaction de dissociation (*Dunn et al., 2010*). La Figure I-26 présente une photographie de la parabole de 489 m^2.

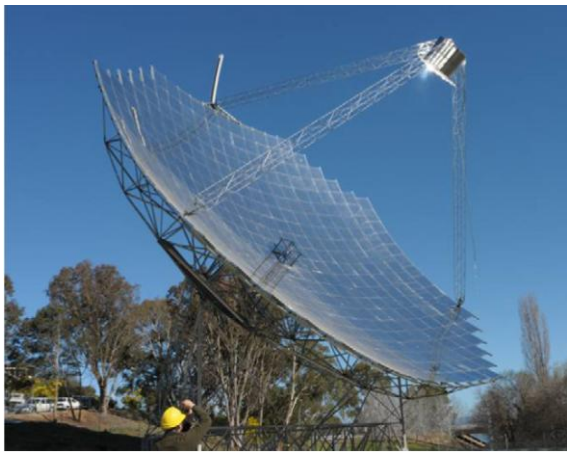


Figure I-26 : Parabole solaire de 489 m² développée par l'ANU (Lovegrove et al., 2011).

L'Australian National University est aujourd'hui le laboratoire le plus avancé sur le stockage d'énergie thermique par voie thermochimique. En 2002, l'ANU a été le premier laboratoire à stocker et à restituer de l'énergie en continu pendant 24 h grâce à leur installation en circuit fermé comprenant un réacteur solaire de dissociation de 15 kW_{sol} et un réacteur de synthèse de 10 kW_{chem} (*Dunn et al., 2011*).

Le Tableau I-14 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple NH_3/H_2, N_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-14 : Avantages et inconvénients du couple NH_3/H_2, N_2.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$2NH_{3(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$	○ Synthèse de l'ammoniac connue depuis plus de 100 ans grâce au procédé industriel Haber-Boch ○ Température (400 – 600°C) ○ Pas de réactions secondaires ○ L'ammoniac est liquide à température ambiante ○ Retour d'expérience de ~40 ans par l'ANU	○ Stockage de N_2 ○ Stockage de H_2 ○ Utilisation de catalyseur (Fe/Co) ○ Pressions opératoires (~10-30 MPa) ○ Réaction incomplète lors de la dissociation si la température n'est pas assez importante

3.4.6. Systèmes organiques

Plusieurs réactions organiques ont été étudiées pour mettre en œuvre un système de stockage par voie thermochimique. Le désavantage majeur de ce type de réaction est qu'il existe des réactions secondaires faisant chuter la réversibilité du système. De plus, les produits utilisés sont souvent toxiques. Les réactions qui sont présentées ici sont : le reformage du méthane et les réactions de déshydrogénation/hydrogénation. La réaction utilisant le couple acétone/2-propanol/hydrogène, a fait l'objet de plusieurs études numériques et/ou expérimentales (*Meng et al., 1997*), mais étant donné les niveaux de températures de la réaction (200-250 °C), elle n'est pas présentée dans cet état de l'art.

3.4.6.1. Reformage du méthane

Le reformage du méthane par de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone est industriellement connu pour la production de l'hydrogène. Cette réaction a été étudiée pour développer des systèmes de transport de la chaleur.

a) Reformage du méthane avec de la vapeur d'eau

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} + \Delta H_r \Leftrightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \qquad \Delta H_r = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}{}_{CH4}$$

$$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} + \Delta H_r \Leftrightarrow CO_{2(g)} + 4H_{2(g)} \qquad \Delta H_r = 163 \text{ kJ.mol}^{-1}{}_{CH4}$$

Les températures opératoires sont comprises entre 600 et 950°C pour des pressions dans le système comprises entre 1 et 4 MPa. Plusieurs réactions concurrentes apparaissent, mais elles ne sont pas répertoriées ici, elles sont répertoriées dans l'article de *Kugeler et al., 1975*. En 1975, *Kugeler et al.* ont proposé d'utiliser cette réaction pour le transport de l'énergie thermique issue des centrales nucléaires. Les auteurs ont réalisé une étude de faisabilité, proposé des schémas de procédé et obtenu des rendements énergétiques compris entre 60 et 73%. Un pilote de reformage, EVA I, a été construit pour étudier et comprendre les phénomènes de la réaction endothermique (*Fedders et al., 1975*).

En 1979, l'institut für Reaktorbauelemente en Allemagne a développé un pilote de méthanation, ADAM I qui a été couplé à EVA I. La Figure I-27 présente le schéma de la boucle EVA I/ADAM I. Cette boucle de 300 kW a démontré la faisabilité du transport de chaleur grâce aux réactions réversibles (*Fedders et Höhlein, 1981*). La chaleur utilisée pour la réaction endothermique est fournie par un courant d'hélium à 950°C qui se refroidit jusqu'à 600°C. La température de l'énergie délivrée lors de la réaction exothermique est de 600°C. Le reformage se fait dans un réacteur, tandis que la méthanation se fait dans trois réacteurs en série avec une récupération de chaleur après chaque réacteur. Par la suite, un autre prototype EVA II/ADAM II de 6 MW a été construit.

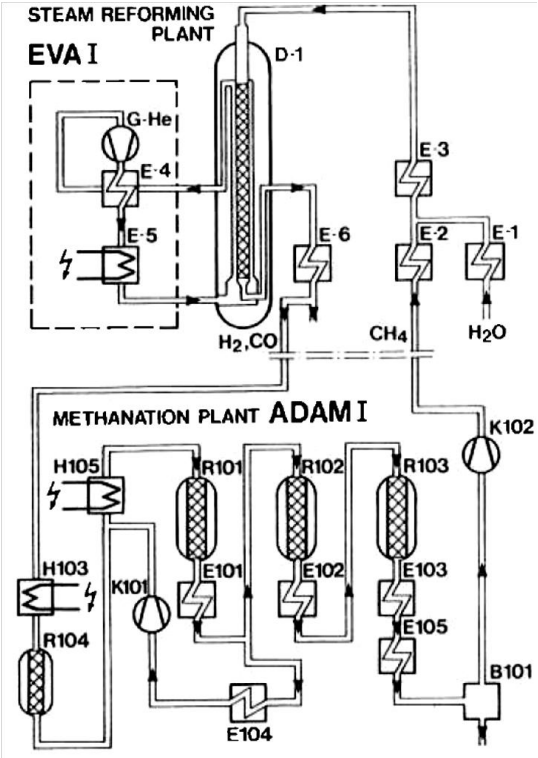


Figure I-27 : Schéma de la boucle EVA I/ADAM I (Fedders et Höhlein, 1981).

b) Reformage du méthane sec, avec du CO_2

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} + \Delta H_r \Leftrightarrow 2CO_{(g)} + 2H_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 247 kJ.mol$^{-1}_{CH4}$. La réaction concurrente est :

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} + \Delta H_r \Leftrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

L'enthalpie de la réaction concurrente vaut 41,2 kJ.mol$^{-1}_{CO}$. Les températures opératoires de la réaction de reformage sont comprises entre 650 et 950°C pour des pressions dans le système comprises entre 1 et 7 MPa. Le reformage du méthane avec du CO_2 présente un avantage par rapport au reformage avec de la vapeur, il n'y a pas d'énergie à fournir pour vaporiser l'eau (*Ma et al., 2009*).

En 1995, *Edwards et Maitra* ont proposé d'utiliser le reformage du méthane avec du CO_2 dans un système d'énergie thermique. En 1996, *Edwards et al.* ont réalisé une étude technico-économique afin d'évaluer les rendements énergétiques de deux configurations de procédé pour une production de 100 MW_e. La première configuration étudiée est une boucle fermée. Lors de la méthanation, l'énergie thermique est transmise à de l'eau pressurisée et est utilisée dans un cycle de Rankine. La seconde configuration est une boucle ouverte. Après le reformage, l'hydrogène produit par la réaction est utilisé en tant que carburant. Ces configurations ont des rendements énergétiques respectifs de 33,6% et 44,6%. Par la suite, plusieurs

études ont mené au développement de réacteurs solaires pour la réaction de reformage. En 1998, le DLR a développé un réacteur solaire de 300 kW permettant de mettre en œuvre la réaction de reformage. Ce réacteur a été installé dans une boucle fermée, à Rehovot en Israël (*Wörner et Tamme, 1998*). Des taux de conversion de 88% du méthane et des températures maximales de 850°C ont été atteints dans le réacteur. Néanmoins des problèmes de désactivation du catalyseur sont apparus à cause du dépôts de CO.

Le Tableau I-15 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du reformage du méthane dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-15 : Avantages et inconvénients du reformage du méthane.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 3H_{2(g)} + CO_{(g)}$	○ Procédé industriel ○ Température (400 – 900 C) ○ Produits gazeux ○ Retour d'expérience EVA/ADAM	○ Stockage de H_2 ○ Réactions secondaires ○ Utilisation de catalyseur ○ Pression de fonctionnement ○ Réversibilité
$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 2H_{2(g)} + 2CO_{(g)}$		

3.4.6.2. Déshydrogénation du cyclohexane et hydrogénation du benzène

La réaction est de la forme suivante :

$$C_6H_{12} + \Delta H_r \Leftrightarrow C_6H_6 + 3H_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 206 kJ.mol$^{-1}{}_{C6H12}$ et les températures opératoires sont comprises entre 300 et 450°C pour des pressions dans le système comprises entre 0,1 et 7 MPa. Ces réactions sont connues dans l'industrie. Lors de l'étape de charge, le cyclohexane est chauffé jusqu'à 300 °C à 0,1 MPa. À l'issue de la réaction endothermique, le benzène peut être stocké sous forme liquide et l'hydrogène doit être comprimé. L'étape de décharge se fait à des températures de 340 °C et 7 MPa. Les deux réactions sont catalysées (*Garg et al., 1985*). Deux études numériques ont été réalisées pour optimiser le coefficient de performance d'une pompe à chaleur utilisant cette réaction (*Cacciola et al., 1987* ; *Aristov et al., 1993*). Par la suite aucune étude expérimentale n'a été mise en œuvre.

Le Tableau I-16 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple C_6H_{12}/C_6H_6, H_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-16 : Avantages et inconvénients du couple C_6H_{12}/C_6H_6, H_2.

Réaction	Avantages	Inconvénients
$C_6H_{12(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)}$	○ Température (300-400 °C) ○ Produits gazeux ○ Retour d'expérience industriel	○ Stockage de H_2 ○ Produits toxiques ○ Réactions secondaires ○ Utilisation de catalyseur ○ Réversibilité

3.4.6.3. Dissociation du trioxyde de sulfure

La réaction est de la forme suivante :

$$2SO_{3(g)} + \Delta H_r \Leftrightarrow 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

L'enthalpie de la réaction vaut 98 kJ.mol$^{-1}{}_{SO3(g)}$ et les températures opératoires sont comprises entre 500 et 1100°C pour des pressions dans le système comprises entre 0,1 et 0,5 MPa. Lors de l'étape de charge, le SO_3 liquide est chauffé jusqu'à sa température de vaporisation. L'énergie de changement de phase est de 43 kJ.mol$^{-1}{}_{SO3(l)}$. La réaction endothermique produit deux composés gazeux et est mise en œuvre à des températures comprises entre 800 et 1100 °C. Pour réaliser cette réaction, le catalyseur utilisé est le V_2O_5 (*Garg et al., 1985* ; *Chubb, 1975*). Lors de l'étape de décharge, l'oxygène est mélangé au dioxyde de sulfure pour régénérer le SO_3 et la chaleur à des températures comprises entre 500 et 700 °C. En 1975, *Chubb* a réalisé une étude de faisabilité d'une centrale solaire thermodynamique utilisant le couple SO_3/SO_2, O_2 pour produire 100 MW_e en continu avec une capacité de stockage de 72 h. Le rendement énergétique du système obtenu est égal à 58%.

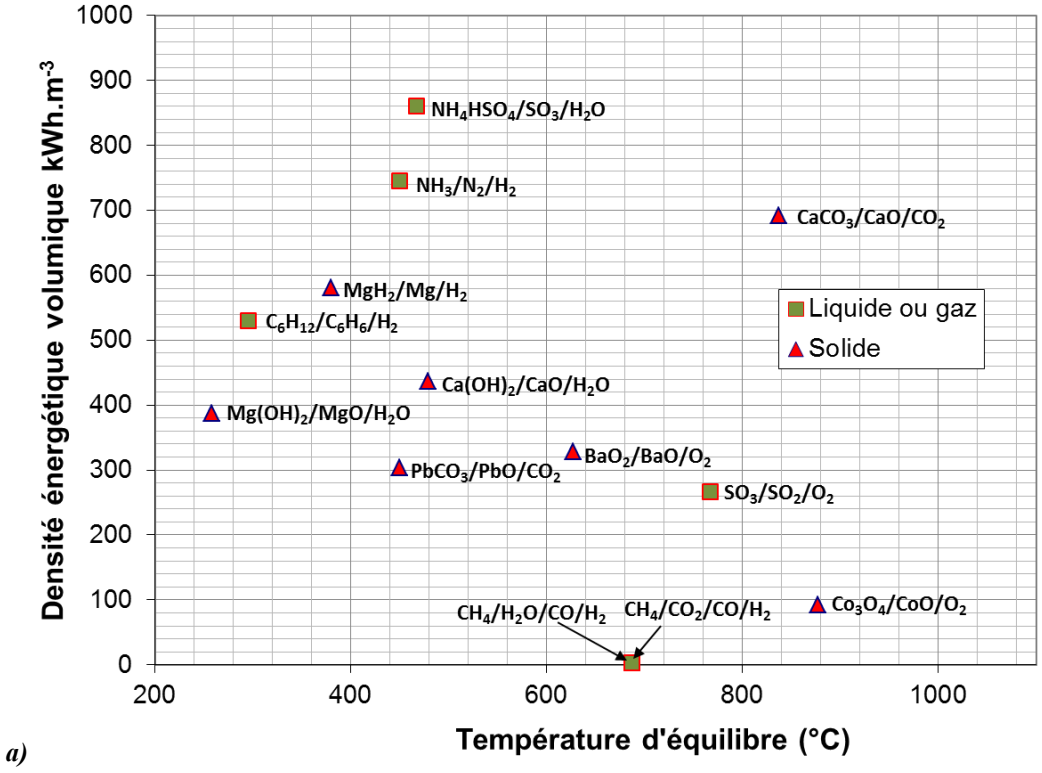
Le Tableau I-17 présente les avantages et les inconvénients de l'utilisation du couple SO_3/SO_2, O_2 dans un système de stockage par voie thermochimique.

Tableau I-17 : Avantages et inconvénients du couple SO_3/SO_2, O_2.

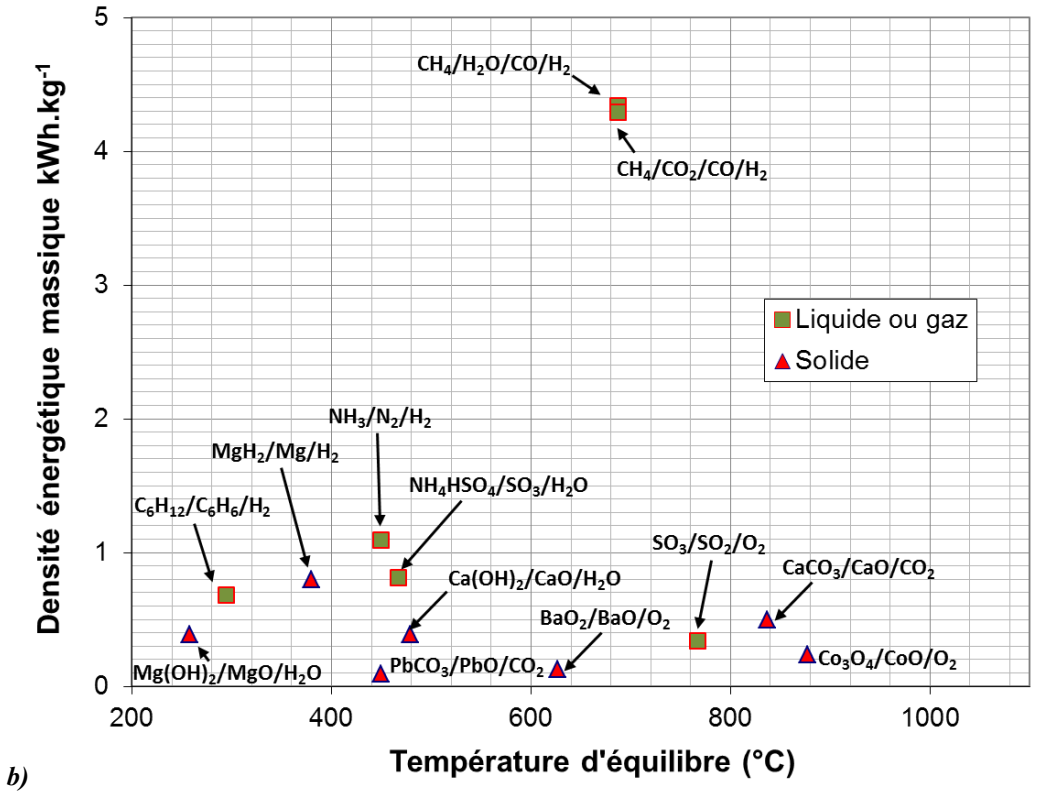
Réaction	Avantages	Inconvénients
$2SO_{3(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$	○ Température (500-1100 °C) ○ L'oxygène est un réactif	○ Stockage de H_2 ○ Produits corrosifs ○ Produits toxiques ○ Utilisation de catalyseur

3.5. Synthèse de l'état de l'art

Cet état de l'art a permis de recenser les études numériques, expérimentales et technologiques mises en œuvre pour développer des procédés de stockage par voie thermochimique. Le Tableau I-18 récapitule les données les plus importantes issues de l'état de l'art : la réaction, l'enthalpie de la réaction, les conditions opératoires, la densité énergétique, les travaux effectués et les technologies utilisées. Les Figures I-28 (a) et I-28 (b) représentent respectivement les densités énergétiques volumique et massique des couples étudiés en fonction de la température d'équilibre définie au paragraphe 3.3.2.. Elles permettent de déterminer rapidement les réactions les plus adéquates pour un niveau de température donné, tout en donnant une indication sur la densité énergétique pouvant être atteinte.



a)



b)

Figure I-28 : Densité énergétique en fonction de la température d'équilibre des réactions réversibles étudiées pour une application de stockage d'énergie thermique : a) densité énergétique volumique ; b) densité énergétique massique.

Tableau I-18 : Synthèse des données de la littérature sur le stockage d'énergie thermique haute température par réaction réversible.

REACTION	CONDITIONS OPERATOIRES DE CYCLAGE TESTEES	DENSITE ENERGETIQUE	TYPE D'ETUDE	TECHNOLOGIE	REFERENCES
HYDRURES					
$\mathbf{MgH_{2(s)}} + \Delta\mathbf{Hr} \Leftrightarrow \mathbf{Mg_{(s)}} + \mathbf{H_{2(g)}}$ $\Delta Hr = 75\ kJ.mol^{-1}_{MgH2}$	Charge: T = 380°C P_{H2} = 0,14 MPa Décharge : T = 230°C P_{H2} = 0,44 MPa	580 $kWh.m^{-3}_{MgH2}$ 0,80 $kWh.kg^{-1}_{MgH2}$	- Cinétique - Réversibilité - Conception du réacteur - Conception de l'échangeur thermique - Etat de l'art	- ATG - Générateur de vapeur (3,6 kWh) - Lit fixe - Centrales solaires : production d'électricité - Echangeur thermique	Bogdanovic et al., 1990 Felderhoff et al., 2009 Paskevicius et al., 2010 Yang et al., 2010 Harries et al., 2012
CARBONATES					
$\mathbf{PbCO_{3(s)}} + \Delta\mathbf{Hr} \Leftrightarrow \mathbf{PbO_{(s)}} + \mathbf{CO_{2(g)}}$ $\Delta Hr = 88\ kJ.mol^{-1}_{PbCO3}$	Charge : T = 400°C P_{CO2} = 101 Pa Décharge : T = 350°C P_{CO2} = 101350 Pa	303 $kWh.m^{-3}_{PbCO3}$ 0,09 $kWh.kg^{-1}_{PbCO3}$	- Equilibre - Cinétique	- ATG	Kato et al., 1998 Kato et al., 1999a Kato et al. (2001a)
$\mathbf{CaCO_{3(s)}} + \Delta\mathbf{Hr} \Leftrightarrow \mathbf{CaO_{(s)}} + \mathbf{CO_{2(g)}}$ $\Delta Hr = 178\ kJ.mol^{-1}_{CaCO3}$	Charge : T = 750°C P_{CO2} = 0 Pa Décharge : T = 750°C P_{CO2} = 20200 Pa	692 $kWh.m^{-3}_{CaCO3}$ 0,49 $kWh.kg^{-1}_{CaCO3}$	- Réversibilité - Réactivité - Pompe à chaleur - Conception du réacteur - Réacteur de décarbonatation - Capture du CO_2 - Etat de l'art	- ATG - Lit fluidisé - Lit fixe - Four rotatif	Barker, 1973 Barker, 1974 Flamant, 1980 Badie et al., 1980 Foro, 1981 Kyaw, 1996a & b Aihara et al., 2001 Kato et al., 2001a Meier et al., 2004 Stanmore et al., 2005 Nikulshina et al., 2009

HYDROXYDES					
$Mg(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow MgO_{(s)} + H_20_{(g)}$ $\Delta Hr = 81\ kJ.mol^{-1}_{Mg(OH)2}$	Charge : T = 350°C P_{H2O} = 0 Pa Décharge : T = 90-200°C P_{H2O} = 47400 - 203000 Pa	388 $kWh.m^{-3}_{Mg(OH)2}$ 0,39 $kWh.kg^{-1}_{Mg(OH)2}$	- Equilibre - Cinétique - Réversibilité - Conception du réacteur - Pompe à chaleur	- ATG - Lit fixe - Réacteur/échangeur	Ervin, 1977 Garg et al., 1985 Kato et al., 1996 Kato et al., 1999b Kato et al., 2000 Kato et al., 2001b Kato et al., 2005 Kato et al., 2007 Kato et al., 2009 Ishitobi et al., 2013a & b
$Ca(OH)_2 + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO + H_20$ $\Delta Hr = 104\ kJ.mol^{-1}_{Ca(OH)2}$	Charge : T = 450°C P_{H2O} = 0 Pa Décharge : T = 495°C P_{H2O} = 95600 Pa	437 $kWh.m^{-3}_{Ca(OH)2}$ 0,39 $kWh.kg^{-1}_{Ca(OH)2}$	-Equilibre - Cinétique - Réversibilité - Conception du réacteur - Simulation - Transfert thermique - Etude de faisabilité	- ATG - Lit fixe - Pompe à chaleur - Réacteur/échangeur en lit fixe (10 kW)	Halstead et Moore, 1957 Ervin, 1977 Wereko-Brobby, 1980 Kanzawa et al., 1981 Matsuda et al., 1985 Garg et al., 1985 Brown et al., 1991 Fujii et al., 1994 Kanamori et al., 1996 Darkwa, 1998 Ogura et al., 1999 Fujimoto et al., 2002a Fujimoto et al., 2002b Ogura et al., 2003 Azpiazu et al., 2003 Schaube et al., 2010 Schaube et al., 2011 Schaube et al., 2012 a & b Schaube et al., 2013
SYSTEME AMMONIAQUE					
$NH_4HSO_4 + \Delta Hr \Leftrightarrow NH_3 + H_2O + SO_3$ $\Delta Hr = 336\ kJ.mol^{-1}_{MgH2}$	Charge : T = 500°C P = 2,7 MPa Décharge : T = 420°C P = 0,1 MPa	860 $kWh.m^{-3}_{NH4HSO4}$ 0,81 $kWh.kg^{-1}_{NH4HSO4}$	- Analyse théorique - Analyse thermodynamique - Simulation	[-]	Wentworth et Chen, 1976 Prengle et Sun, 1976 Garg et al., 1985

$2\ NH_{3(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)}$ $\Delta Hr_{Charge} = 66{,}9\ kJ.mol^{-1}_{NH3}$ $\Delta Hr_{Décharge} = 53\ kJ.mol^{-1}_{NH3}$	Charge : T = 450°C P = 15 MPa Décharge : T = 450°C; P = 30 MPa	$745\ kWh.m^{-3}_{NH3(l)}$ $1{,}09\ kWh.kg^{-1}_{NH3(l)}$	- Cinétique - Simulation - Etude de faisabilité technico-économique - Conception du réacteur - Etude paramétrique - Conception du récepteur solaire - Etat de l'art	- Réacteurs de dissociation et de synthèse : 1 et 10 $kW_{chem.}$ - 500 m^2 dish	Temkin et Pyzhev, 1940 Carden, 1977 Williams et Carden, 1979 Garg et al., 1985 Lovegrove, 1993a & b Lovegrove et al., 1999a & b Kreetz et al., 1999 Kreetz et al., 2001 Lovegrove et al., 2004 Dunn et al., 2010 Lovegrove et al., 2011 Dunn et al., 2011
SYSTEME REDOX					
$2\ Co_3O_{4(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 6\ CoO_{(s)} + O_{2(g)}$ $\Delta Hr = 205\ kJ.mol^{-1}_{Co3O4}$	Charge : T = 850°C $P_{O2} = 0$ Pa Décharge : T = 500-700°C $P_{O2} = 20200$ Pa	$295\ kWh.m^{-3}_{Co3O4}$ $0{,}24\ kWh.kg^{-1}_{Co3O4}$	- Equilibre - Cinétique - Mélange d'oxyde - Etude de faisabilité - Conception du réacteur	- ATG - Lit fixe - Four tournant (22 kW)	Wong et al., 2010 Buckingham et al., 2011 Neises et al., 2012
$2BaO_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 2\ BaO_{(s)} + O_{2(g)}$ $\Delta Hr = 77 kJ\ mol^{-1}_{BaO2}$	Charge : T = 850°C $P_{O2} = 0$ Pa Décharge : T = 550°C $P_{O2} = 20200$ Pa	$328\ kWh.m^{-3}_{BaO2}$ $0{,}13\ kWh.kg^{-1}_{BaO2}$	- Equilibre - Cinétique	- ATG	Bowery et al., 1978 Fahim et al., 1983
SYSTEME ORGANIQUE					
$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 3\ H_{2(g)} + CO_{(g)}$ $\Delta Hr = 206\ kJ.mol^{-1}_{CH4}$ **$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 4\ H_{2(g)} + CO_{2(g)}$** $\Delta Hr = 206\ kJ.mol^{-1}_{CH4}$	Charge : T = 850°C Décharge : T = 400-700°C	$7{,}8\ kWh.m^{-3}_{CH4(g)}$ $4{,}34\ kWh.kg^{-1}_{CH4(g)}$	- Simulation - Conception du réacteur - Cinétique - Transport d'énergie	- Pilote (laboratoire) - Procédé de taille industriel : 300 kW EVA I/ADAM I 6 MW EVA II/ADAM II	Fedders et al., 1975 Kugeler et al., 1975 Fedders et al., 1981 Ma et al., 2009

$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 2H_{2(g)} + 2\ CO_{(g)}$ $\Delta Hr = 247\ kJ.mol^{-1}_{CH4}$	Charge : T = 700 – 850°C Décharge : T = 400-700°C	7,7 $kWh.m^{-3}_{CH4(g)}$ 4,28 $kWh.kg^{-1}_{CH4(g)}$	- Etude technico-économique - Conception du réacteur - Transport d'énergie	- Réacteur/récepteur 200-300 kW (DLR)	Edwards et al., 1995 Edwards et al., 1996 Wörner et al., 1998 Ma et al., 2009
$C_6H_{12(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow C_6H_{6(g)} + 3\ H_{2(g)}$ $\Delta Hr = 206,7\ kJ.mol^{-1}_{C6H12}$	Charge : T = 300°C P = 0,1 MPa Décharge : T = 340°C P = 7 MPa	530 $kWh.m^{-3}_{C6H12(l)}$ 0,68 $kWh.kg^{-1}_{C6H12(l)}$	- Simulation de procédé utilisé comme pompe à chaleur	[-]	Garg et al., 1985 Cacciola et al., 1987 Aristov et al., 1993
SYSTEME SO_3					
$2\ SO_{3(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow 2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ $\Delta Hr = 98\ kJ.mol^{-1}_{SO3(g)}$	Charge : T = 800 – 1100°C P = 0,1 – 0,5 MPa Décharge : T = 500 – 600°C P = 0,1 – 0,5 MPa	646 $kWh.m^{-3}_{SO3(l)}$ 0,34 $kWh.kg^{-1}_{SO3(l)}$	- Analyse technico-économique pour un procédé de production de 100 MW électrique	[-]	Chubb, 1975 Garg et al., 1985

4. Choix de la réaction

Le choix de la réaction est la première étape du développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique. Afin de choisir la réaction adéquate, l'état de l'art doit être croisé aux critères du cahier des charges. Dans un premier temps les critères du cahier des charges vont être présentés en détails et une comparaison des réactions sera réalisée.

4.1. Critères du cahier des charges

Le procédé de stockage à développer doit être utilisé dans une centrale solaire thermodynamique à récepteur linéaire (type Fresnel ou Cylindro-parabolique). Les critères imposés par le cahier des charges sont les suivants :

- température maximale sortant du champ solaire : 400 - 565°C ;
- température minimale de restitution de l'énergie : 320°C (vaporisation de l'eau à 105 bar) ;
- densité énergétique souhaitée ~ 300 – 500 $kWh.m^{-3}$;
- réversibilité de la réaction.

Grâce à ces critères, et notamment aux températures, quatre réactions peuvent être préalablement sélectionnées :

1. $MgH_2 \Leftrightarrow Mg + H_2$;
2. $PbCO_3 \Leftrightarrow PbO + CO_2$;
3. $Ca(OH)_2 \Leftrightarrow CaO + H_2O$;
4. $NH_3 \Leftrightarrow N_2 + H_2$.

4.2. Critères de sélection des réactions réactualisés

Les critères de sélection proposés par *Wentworth et Chen, 1976* vont être complétés et affinés. Les critères sont divisés en 6 catégories d'exigence présentées ci-dessous :

1. **<u>Les exigences d'exploitation du procédé</u>**

- le système réactionnel doit présenter une solution économique saine en ce qui concerne la disponibilité du matériau et son exploitation ;
- les produits du système réactionnel utilisés doivent être exploitables avec des technologies connues ou peu complexes ;

- la réaction doit être stable durant le transport et le stockage ;
- les produits doivent se séparer facilement ;
- le système doit avoir une enthalpie de réaction importante et un petit volume molaire afin de maximiser la densité énergétique ;
- les conditions opératoires de pressions ne doivent pas être excessives ;
- si un catalyseur est utilisé, celui-ci doit avoir une efficacité importante et ne doit pas limiter les transferts thermiques et matières.

2. Les exigences de la cinétique de la réaction

- la réaction doit être rapide afin de minimiser le temps de séjour dans le réacteur et donc son volume et son prix ;
- la cinétique des réactions endothermique et exothermique doivent être du même ordre afin que les puissances à fournir ou à récupérer le soient aussi.

3. Les exigences de cyclabilité

- les produits utilisés ne doivent pas se dégrader avec le temps ;
- pas de réaction secondaire.

4. Les exigences de vieillissement

- les réactions catalytiques devraient être évitées, si possible, car elles introduisent des facteurs indésirables tel que la dégradation du catalyseur par l'encrassement et la pollution chimique des sites actifs et donc son éventuel vieillissement prématuré ;
- les réactifs ne doivent pas être corrosifs ou susceptibles de réagir avec le matériau de construction.

5. Les exigences de stockage

- les cycles étant intermittents, les produis gazeux doivent être facilement condensables pour garder un volume de stockage faible et pour faciliter leur manutention (si stockage inter-saisonnier).

6. Les exigences de sécurité

- les produits ne doivent pas être toxiques ;
- les produits ne doivent pas s'enflammer ;
- pas de risques d'explosion.

4.3. Croisement entre les critères et les réactions

Le Tableau I-19 présente l'application des critères aux différentes réactions retenues. Grâce aux différents critères définis et à leurs confrontations à l'état de l'art, la réaction réversible de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium a été choisie :

$$Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

L'hydroxyde de calcium est un produit bon marché et abondant, les conditions opératoires de pression sont proches de la pression atmosphérique, le stockage des produits est simple à mettre en œuvre et il n'y a pas de problèmes majeurs en termes de sécurité.

De plus, le retour d'expérience sur cette réaction est très important puisqu'elle est maintenant étudiée depuis 1977. Néanmoins quelques problèmes apparaissent, la conductivité du solide est très faible ce qui implique de développer un réacteur dans lequel les transferts thermiques seront optimisés et l'oxyde de calcium réagit avec le CO_2, il faut donc utiliser un gaz inerte lors de la mise en œuvre du procédé.

Maintenant que la réaction est choisie, il faut déterminer la technologie de réacteur/échangeur à utiliser pour la mettre en œuvre. Le paragraphe suivant présente le choix du réacteur et conclut le chapitre bibliographique.

Tableau I-19 : Croisement entre les critères de sélection et les réactions préalablement choisies.

REACTIONS	EXPLOITATION DU PROCEDE	CINETIQUE DE LA REACTION	CYCLABILITE	STOCKAGE	SECURITE	CHOIX
$MgH_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow Mg_{(s)} + H_{2(g)}$	○ Séparation facile (gaz/solide) ○ 580 $kWh.m^{-3}_{MgH2}$ ○ **Haute pression 50 – 100 bar** ○ Pas de catalyseur ○ Pas de produit secondaire ○ Retour d'expérience	○ **Cinétique intrinsèque lente** ○ **Mauvaise conductivité**	○ **Dopage du produit (Ni ou Fe)** ○ 600 cycles	○ **Stockage H_2** ○ **Hydrure supplémentaire** ○ **Compression**	○ Non corrosif ○ **Risque d'explosion H_2** ○ **Réaction violente avec l'eau** ○ **Haute pression**	**Stockage et risque H_2**
$PbCO_{3(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow PbO_{(s)} + CO_{2(g)}$	○ Produit abondant ○ Séparation facile (gaz/solide) ○ 303 $kWh.m^{-3}_{PbCO3}$ ○ Pression atmosphérique ○ Pas de catalyseur ○ **Pas de retour d'expérience**	○ **Peu de données cinétiques sur la réaction**	○ **7 cycles** ○ **Conversion de 35 %**	○ **Stockage CO_2** ○ **Compression**	• **PbO Toxique** • Non corrosif • Pas de risque d'explosion • Pas de pression	**Pas assez de retour d'expérience et cyclabilité incertaine**
$Ca(OH)_2 + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO + H_20$	○ Produit bon marché ○ Séparation facile (gaz/solide) ○ 487 $kWh.m^{-3}_{Ca(OH)2}$ ○ Pression atmosphérique ○ Pas de catalyseur	○ Cinétique intrinsèque rapide (quelques minutes) ○ **Mauvaise conductivité (< 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$)**	• 100 - 590 cycles prouvés en ATG • **Utilisation de gaz inerte**	• Stockage d'eau • Stockage de solide • **Réaction avec le CO_2**	• Non toxique • Non corrosif • Pas de risque d'explosion chimique • Pas de pression	
$2\ NH_{3(g)} + \Delta Hr \Leftrightarrow N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)}$	○ Produit bon marché ○ Séparation facile (gaz/liquide) ○ 745 $kWh.m^{-3}_{NH3(l)}$ ○ **Haute pression 100-300 bar** ○ **Catalyseur** ○ Retour d'expérience 100 ans	○ Cinétique intrinsèque rapide (quelques minutes) ○ Bonne conductivité	• Pas de réaction secondaire • **Réaction incomplète (60 %)**	○ **Stockage H_2** ○ **Stockage N_2** ○ **Compression**	○ **Risque d'explosion H_2** ○ **Haute pression**	**Stockage et risque H_2 et haute pression**

5. Choix de la technologie de réacteur

La réaction sélectionnée est une réaction hétérogène solide-gaz. Lors de la réaction endothermique, le solide $Ca(OH)_2$ doit être chauffé jusqu'à atteindre la température d'équilibre afin de réagir et former de la vapeur d'eau et le solide CaO. Lors de la réaction exothermique, la vapeur d'eau et le CaO doivent être mis en contact pour reformer le $Ca(OH)_2$ et régénérer la chaleur. Les contraintes de mise en œuvre de cette réaction sont les suivantes :

- mettre en contact un solide et un gaz ;
- fournir ou récupérer la chaleur de la réaction.

5.1. Configurations et réacteurs étudiés dans la littérature

5.1.1. Configurations étudiées

Deux configurations de procédé sont répertoriées dans la littérature : les boucles fermées et les boucles ouvertes. Ces configurations sont représentées sur la Figure I-29.

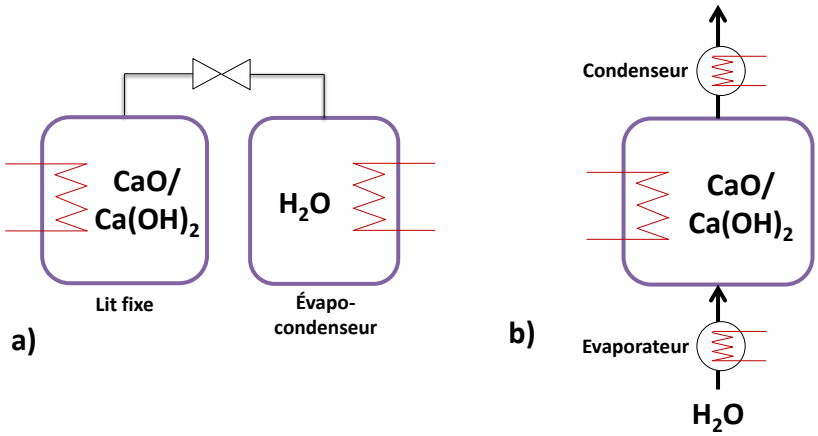


Figure I-29 : Les types de configurations utilisées pour mettre en œuvre la réaction : a) boucle fermée ; b) boucle ouverte.

Les travaux réalisés en boucle fermée (Figure I-29 (a)) correspondent aux études menées sur les pompes à chaleur. Ces installations fonctionnent en mode discontinu. Dans ce type de système, on trouve deux enceintes : une pour le solide et une pour l'eau. Un échangeur de chaleur est placé dans chacune d'elles. Le réacteur étant un lit fixe, seule la vapeur d'eau est en mouvement. Le volume de stockage est égal au volume du réacteur et au volume de l'évapo-condenseur. Généralement, ces systèmes fonctionnent sous vide lors de la réaction de déshydratation et sous pression lors de l'hydratation. L'avantage d'utiliser une boucle fermée est que l'atmosphère dans le réacteur n'est pas polluée. Cette configuration est bien adaptée

pour des petites unités de stockage, comme par exemple, des systèmes de stockage embarqués de quelques kilowatts.

Les travaux réalisés en boucle ouverte (Figure I-29 (b)) correspondent aux études menées par le DLR. Ici, il n'y a qu'une seule enceinte contenant un échangeur et le solide réactif. Sur les courants d'entrée et de sortie, les échangeurs de chaleur permettent de vaporiser ou de condenser l'eau. Contrairement aux boucles fermées, le condenseur et l'évaporateur sont deux unités distinctes et donc leurs fonctionnements respectifs pourront être optimisés. Les boucles ouvertes permettent d'opérer à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et de travailler avec des réacteurs fonctionnant en mode continu ou discontinu. Cette configuration est mieux adaptée aux unités de stockage de masse, c'est-à-dire, des unités de stockage industrielles de l'ordre du mégawatt. En effet, le réacteur et le stockage peuvent être dissociés si le solide est en mouvement. C'est-à-dire que le réacteur-échangeur servira exclusivement à mettre en œuvre les réactions et des réservoirs permettront de stocker les matériaux (cf. Figure I-30).

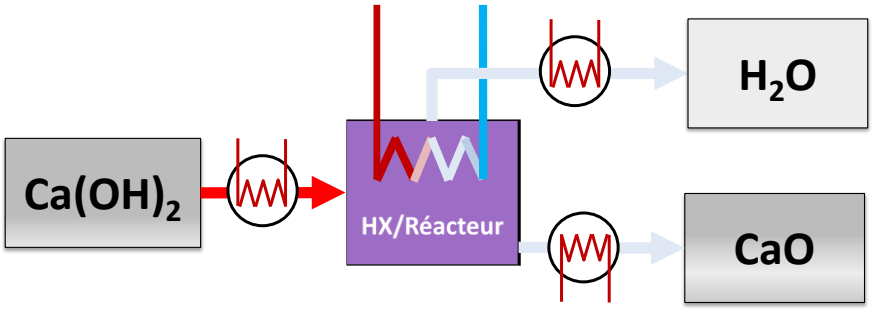


Figure I-30 : Procédé de stockage par voie thermochimique en boucle ouverte utilisant un le couple $Ca(OH)_2$/CaO avec transport du solide (étape de charge).

Ainsi, les particules traverseront le réacteur durant un temps caractéristique (le temps de séjour), puis les produits seront séparés et stockés en sortie. Cela permettra de dimensionner un réacteur/échangeur de plus faible taille et donc de réduire les coûts de l'installation. L'inconvénient majeur de cette solution est la nécessité d'installer des éléments auxiliaires pour transporter le solide.

5.1.2. Réacteurs étudiés

L'étude bibliographique montre que pour le moment, seuls des réacteurs en lit fixe ont été utilisés pour mettre en œuvre la réaction réversible. Les études révèlent les difficultés à obtenir de bons transferts de chaleur entre le lit de particules et la paroi dans ces réacteurs, notamment à cause de la faible conductivité de la chaux (0,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$) (*Schaube et al., 2011*). De plus, les températures dans le réacteur n'étant pas homogènes, la réaction est difficile à maîtriser (*Schaube et al., 2012b et 2013*). Les pertes de charge générées par le gaz dans le lit de particules peuvent également être gênantes dans ce type de réacteur en boucle ouverte (*Schaube et al., 2012b*). En effet, si le gaz vecteur est utilisé comme fluide caloporteur pour fournir ou restituer la chaleur, sa vitesse doit être très importante (u > 5 $m.s^{-1}$ avec un ΔT_{gaz} = 100°C).

En changeant de technologie de réacteur/échangeur, il est possible d'améliorer les transferts de matière et de chaleur tout en gardant une technologie relativement simple à mettre en œuvre industriellement. À titre d'exemple, la Figure I-31 représente le coefficient de transfert de chaleur lit /paroi en fonction du débit de gaz dans un réacteur tubulaire. On remarque l'amélioration du transfert de chaleur en lit fluidisé, près de dix fois supérieur à celui d'un lit fixe.

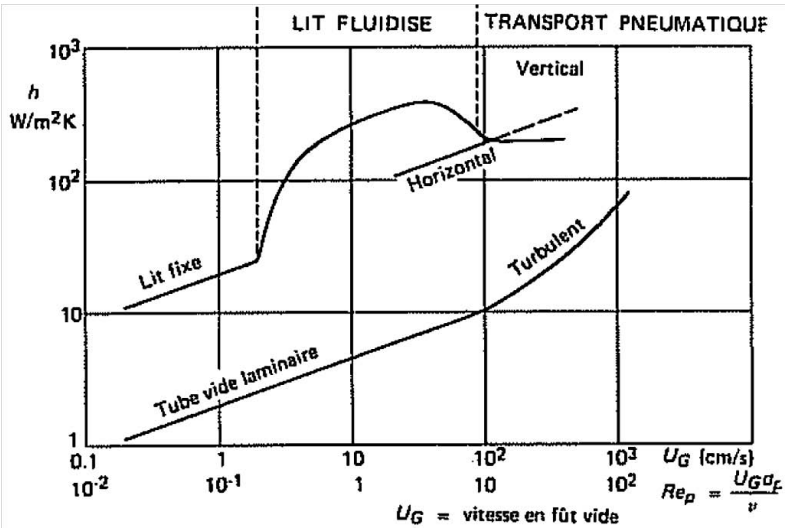


Figure I-31 : Transfert de chaleur entre le lit et la paroi (Villermaux, 1979).

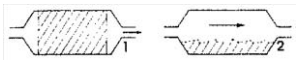
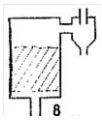
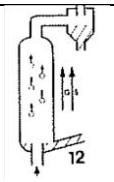
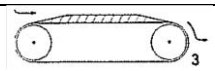
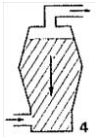
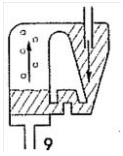
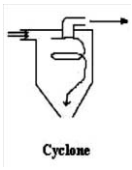
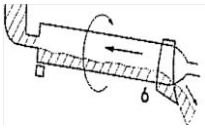
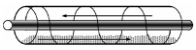
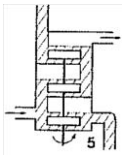
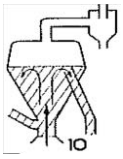
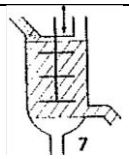
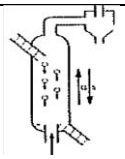
En conclusion, il semble judicieux d'utiliser un procédé dans lequel le solide est en mouvement afin de réduire le volume du réacteur et donc de travailler en boucle ouverte. L'amélioration des transferts de matière et de chaleur se fera quant à elle, en choisissant une technologie de réacteur appropriée. Les technologies de réacteur solide/gaz sont présentées dans le paragraphe suivant.

5.2. Réacteurs solide/gaz

5.2.1. Différents réacteurs solide/gaz

Pour mettre en contact un solide et un gaz, il existe trois grands types de lits : les lits à empilements, les lits fluidisés ou les lits transportés (*Villermaux, 1979*). Dans chacune de ces familles on retrouve différentes technologies de réacteur solide-gaz. Le Tableau I-20 présente une classification des principaux réacteurs solide-gaz et la Figure I-32 indique leurs domaines d'utilisation en fonction des plages de temps de séjour et du diamètre des particules.

Tableau I-20 : Les réacteurs solides/gaz industriels.

Lit à empilement	Lit fluidisé ou suspendu	Lit transporté
Lit fixe 	**Lit fluidisé** 	**Transport pneumatique** 
Lit mobile  **Bande transporteuse**  **Haut-fourneau**	**Lit fluidisé circulant** 	 **Cyclone**
Lit brassé  **Four rotatif**  **Vis rotative**  **Four à sole**	**Lit soufflé** 	
Lit vibré ou pulsé 	**Lit tombant** 	

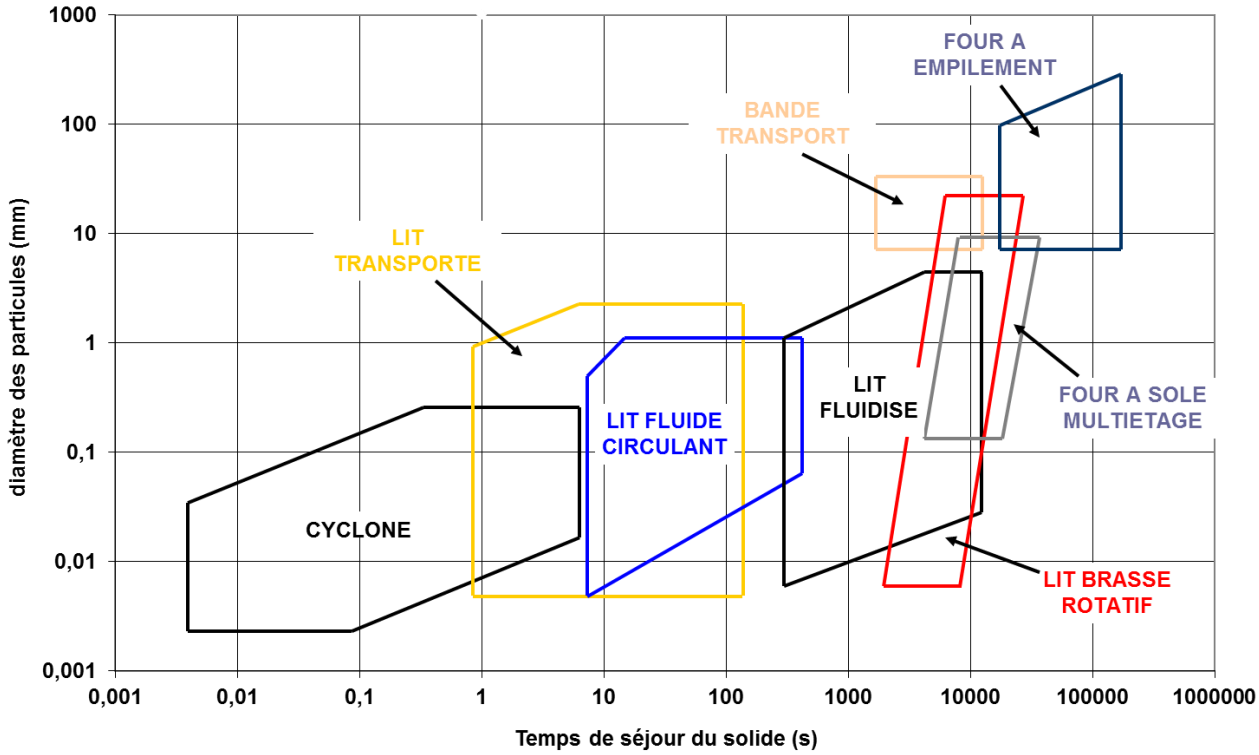


Figure I-32 : Plages d'utilisation des différents types de réacteurs solide-gaz (Villermaux, 1979).

Les lits à empilement :

Dans cette catégorie, on trouve quatre types de technologies :

- les lits fixes : le lit de particules est traversé par un gaz et il n'y a pas de mouvement des particules ;
- les lits mobiles : le lit de particules est mis en mouvement sous l'effet d'une bande transporteuse ou de la gravité ;
- les lits brassés : le lit de particules est mis en mouvement du fait de la rotation mécanique d'un agitateur, de l'utilisation d'un four tournant ou d'une vis rotative ;
- les lits vibrés ou pulsés : le lit de particules est soumis à une force extérieure pour mettre en œuvre son mouvement.

Les lits fluidisés ou suspendus :

Dans cette catégorie, on trouve quatre types de technologies :

- les lits fluidisés ou lits bouillonnants : le lit de particules est mis en suspension à l'aide d'un gaz vecteur ;

- les lits fluidisés circulants : le lit de particules est mis en suspension et en circulation à l'aide d'un gaz vecteur, la vitesse est plus élevée qu'en lit fluidisé simple ;
- les lits soufflés ou à jet : le lit de particules est mis en suspension non uniforme à l'aide d'un gaz vecteur, des particules sont expulsées et retombent dans le lit ;
- les lits tombants ou fours à chute : le lit de particules est mis en mouvement grâce à la gravité. L'écoulement du gaz est à co-courant ou à contre-courant.

Les lits transportés :

Dans cette catégorie, on trouve deux types de technologies :

- le lit transporté : le lit de particules est transporté à l'aide d'un gaz à fort débit. Le gaz et les particules circulent à co-courant ;
- le cyclone : c'est un appareil généralement utilisé pour la séparation de particules solides présentes dans un gaz, il peut aussi être utilisé en tant que réacteur chimique.

D'après la Figure I-32, les réacteurs à empilement de grains sont mieux adaptés aux réactions lentes (quelques heures) tandis que les réacteurs à lits transportés sont mieux adaptés aux réactions très rapides (de la seconde à la minute) (*Villermaux, 1979*).

5.2.2. Critères de choix du réacteur

Pour choisir la technologie de réacteur, des critères de sélection ont été définis :

1. le lit de particules doit être mobile afin de dissocier le volume réactionnel et le volume de stockage ;
2. les transferts de matière et de chaleur doivent être les plus élevés possibles afin que la cinétique intrinsèque de la réaction soit l'étape limitante ;
3. le pilotage du réacteur/échangeur doit être flexible lors des périodes transitoires (fréquentes dans un procédé de stockage d'énergie solaire) ;
4. l'extrapolation à l'échelle industrielle doit être possible.

D'après les cinétiques intrinsèques déterminées par *Matsuda et al., 1985* et *Schaube et al., 2012a*, les temps de réaction sont de l'ordre de 2 à 30 minutes selon les conditions opératoires (le détail des cinétiques intrinsèques sera développé dans le chapitre II). De plus, lors de la mise en œuvre réaction réversible d'importants changements de volume apparaissent (95% entre le produit déshydraté et le produit hydraté, *Garg et al. 1985*). Grâce à ces critères et à la Figure I-32, deux technologies de réacteurs peuvent être pré-sélectionnées :

- les lits fluidisés ;
- les lits brassés rotatifs.

Ces deux technologies permettent d'une part, de mettre en mouvement le solide et de maîtriser les changements de volume lors des réactions et, d'autre part, elles sont facilement extrapolables à échelle industrielle.

Typiquement, les lits brassés rotatifs sont généralement utilisés dans des cimenteries (*Bastier et al., BE 8845*). Néanmoins, ils nécessitent l'utilisation d'un système mécanique pour mettre en mouvement le solide et l'échange thermique entre la paroi et le lit de solide est généralement faible (~50 - 100 $W.m^{-2}.K^{-1}$) (*Kunii et Levenspiel, 1991*).

Dans les lits fluidisés, l'agitation du solide se fait grâce à un gaz vecteur, cela engendre de bons transferts de matière entre le gaz et le solide et de bons transferts thermiques (200 - 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$) entre le solide et la paroi (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Les réacteurs à lit fluidisé sont parfaitement adaptés aux réactions très exothermiques et la température dans le réacteur est facile à contrôler. De plus, un retour d'expérience est disponible sur cette technologie, que ce soit pour mettre en œuvre des réactions chimiques catalytiques ou à solide consommable, pour du stockage de chaleur par voie thermochimique ou encore pour l'utilisation d'un lit fluidisé comme un échangeur de chaleur (*Flamant, 1980* ; *Muller et Flamant, 1988* ; *Kunii et Levenspiel, 1991* ; *Antonini, BE 8255*).

Le réacteur en lit fluidisé paraît être la technologie répondant le mieux à nos critères de sélection pour mettre en œuvre la réaction réversible choisie. Les avantages et les inconvénients de l'utilisation d'un lit fluidisé sont répertoriés dans le Tableau I-21.

Tableau I-21 : Avantages et inconvénients de l'utilisation d'un réacteur en lit fluidisé.

Avantages	Inconvénients
○ Transfert thermique important (200-800 $W.m^{-2}.K^{-1}$) (*Kunii et Levenspiel, 1991*) ○ Transfert de matière important entre le gaz et le solide (*Kunii et Levenspiel, 1991*) ○ Retour d'expérience de réacteur/échangeur ○ Retour d'expérience en thermochimie (*Flamant, 1980* ; *Muller et Flamant, 1988*) ○ Possibilité de faire les réactions endothermique et exothermique dans le même réacteur ○ Température homogène ○ Fonctionnement continu ou discontinu ○ Extrapolation à l'échelle industrielle	○ Transport de matière ○ Gaz de fluidisation nécessaire ○ Attrition des particules ○ Plus complexe à mettre en œuvre qu'un lit fixe

6. Synthèse de l'étude bibliographique

L'intérêt que représente le stockage d'énergie thermique dans une centrale solaire à concentration a été mis en évidence dans cette étude bibliographique. Celui-ci permettra de lisser la production d'électricité, de gérer les pics de production, d'avoir la possibilité de produire de l'électricité en continu ou encore d'avoir une production inter-saisonnière.

La comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique a permis de montrer les avantages de l'utilisation du stockage par voie thermochimique, notamment grâce à ses densités énergétiques élevées ($100 – 500\ kWh.m^{-3}$ ou $0,5 – 1\ kWh.kg^{-1}$), ses températures d'utilisation élevées (100 - 1000°C) et la possibilité de transporter l'énergie. En revanche, cette technologie est peu mature et nécessite un effort encore important pour son développement.

L'état de l'art réalisé sur le stockage par voie thermochimique répertorie la majorité des études qui ont été faites. Le croisement entre l'état de l'art et le cahier des charges a permis de choisir la réaction réversible de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium pour la suite des travaux. La technologie de réacteur en lit fluidisé semble être le meilleur procédé pour mettre en œuvre cette réaction réversible. Cette technologie de réacteur n'a pas encore été utilisée pour mettre en œuvre la réaction choisie, mais elle devrait permettre l'amélioration des transferts de chaleur et de matière par rapport à la mise en œuvre en lit fixe. Il est important de préciser que le lit fluidisé peut fonctionner en continu en faisant circuler le solide. Dans ces travaux de thèse, le lit fluidisé fonctionnera en discontinu sur le solide. Le cas du continu sera très intéressant lors de l'extrapolation industrielle.

Le chapitre suivant est consacré à la caractérisation physico-chimique des produits utilisés. Différentes caractéristiques physiques comme la conductivité, la chaleur spécifique ou encore la granulométrie vont être déterminées et l'étude cinétique sera présentée.

Chapitre II/ Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Dans le chapitre précédent, la réaction réversible d'hydratation et de déshydratation de l'hydroxyde de calcium a été choisie pour mettre en œuvre le procédé de stockage par voie thermochimique. Il est maintenant nécessaire de déterminer les propriétés physico-chimiques des produits.

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, de déterminer les caractéristiques physiques du produit telles que : la granulométrie, la porosité, les masses volumiques apparente et du squelette, la chaleur spécifique et la conductivité. Ensuite, la détermination de la cinétique des réactions de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium sera présentée au travers de l'analyse thermogravimétrique.

1. Choix des matériaux

Dans un premier temps, différents conditionnements de particules ont été recherchés. L'objectif était de déterminer si les produits pouvaient avoir des caractéristiques différentes, notamment en termes de granulométrie. Étant donné que les premiers tests de fluidisation allaient être mis en œuvre dans la maquette froide en polyméthacrylate de méthyle (cf. Chapitre III), le produit utilisé devait être complétement inerte à l'air et à l'humidité. En conséquence, les recherches se sont concentrées sur des particules d'hydroxyde de calcium.

Les caractéristiques des matériaux qui ont été récupérés sont répertoriées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques des matériaux.

Matériau	$Ca(OH)_2$ pur	$Ca(OH)_2$ industriel-1	$Ca(OH)_2$ industriel-2
Nom	Hydroxyde de calcium 98 % extra pur	Hydroxyde calcique CL80-S	Chaux éteinte
Fournisseur	Fisher Scientific (ACRÔS ORGANICS)	INTIMEX	Carrières & Chaux Balthazard & Cotte (Lhoist)
Granulométrie	Dispersion : 0,2 à 120 µm d_{p50} ~ 5 µm	Dispersion : 0 à 405 µm d_{p50} ~ 5 µm	Dispersion : 0 à 315 µm d_{p50} ~ 5 µm
Conditionnement	20 kg	Sac de 25 kg	Sac de 25 kg

Les différents matériaux ayant quasiment la même granulométrie, nous avons choisi d'utiliser le produit pur pour la suite des travaux. Les produits étudiés sont de l'hydroxyde de calcium à 98 % de pureté et un échantillon d'oxyde de calcium à 96% de pureté est utilisé pour quelques analyses.

La Figure II-1 présente une photographie de l'hydroxyde de calcium utilisé.

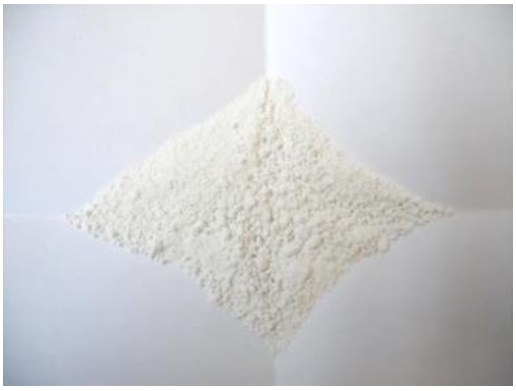


Figure II-1 : Photographie de l'hydroxyde de calcium d'ACRÔS ORGANICS.

Les différentes analyses réalisées sont présentées dans les paragraphes suivants.

2. Caractérisation des propriétés physiques

2.1. Granulométrie et facteur de forme

La granulométrie et le facteur de forme des particules d'hydroxyde de calcium ont été déterminés grâce au granulomètre **Malvern Morpho3G** au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC). Ce granulomètre fonctionne en voie sèche. Les données physiques obtenues sont : la granulométrie, l'aspect des particules et les clichés des particules. La Figure II-2 présente les résultats de l'analyse granulométrique.

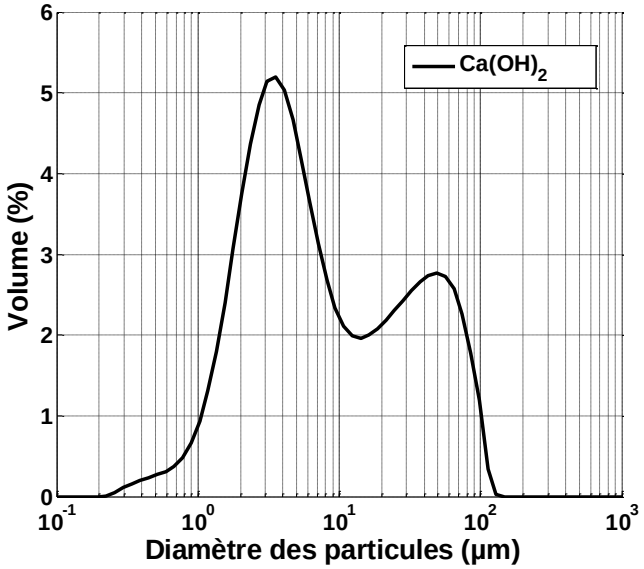


Figure II-2 : Résultat de l'analyse granulométrique - Mesure réalisée au LGC.

L'analyse granulométrique de l'hydroxyde de calcium montre une dispersion de diamètre de particules comprise entre 0,2 et 120 µm. Il y a une hétérogénéité des diamètres de particules puisque deux pics sont observées. Le premier pic est centré à 2,5 µm (%vol = 5) et le second à 40 µm (%vol = 2,8). Le diamètre moyen des particules d'hydroxyde de calcium est de 5,85 µm. Le diamètre des particules étant faible, la fluidisation de celles-ci risque de poser des problèmes.

Le facteur de forme est défini comme étant le rapport de la surface de la sphère de même volume que la particule sur la surface de la particule. Plus ce rapport tend vers 1, plus la particule peut être considérée comme étant une sphère. La Figure II-3 présente le facteur de forme des particules en fonction du pourcentage volumique obtenu lors de l'analyse.

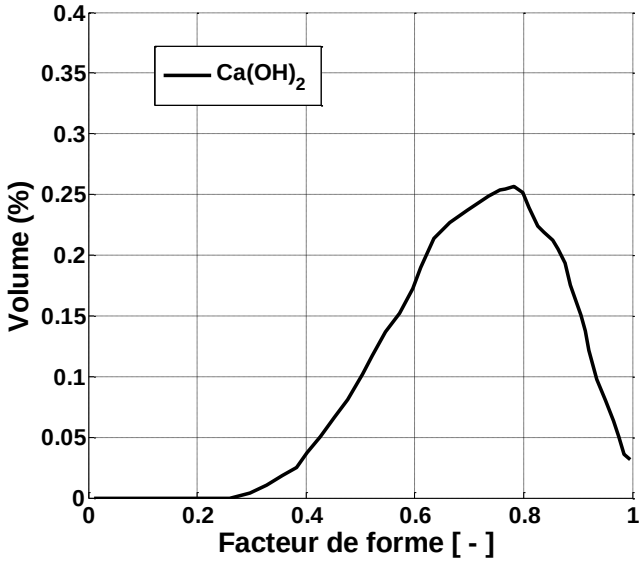


Figure II-3 : Facteur de forme des particules d'hydroxyde de calcium - Mesure réalisée au LGC.

Le facteur de forme moyen des particules d'hydroxyde de calcium est égal à 0,78. Il est assez étalé sur la gamme, variant de 0,3 à 1.

La Figure II-4 présente quelques clichés réalisés par le **MalvernMorpho 3G**. On remarque que les particules peuvent avoir des formes très différentes, allant du bâtonnet à la sphère.

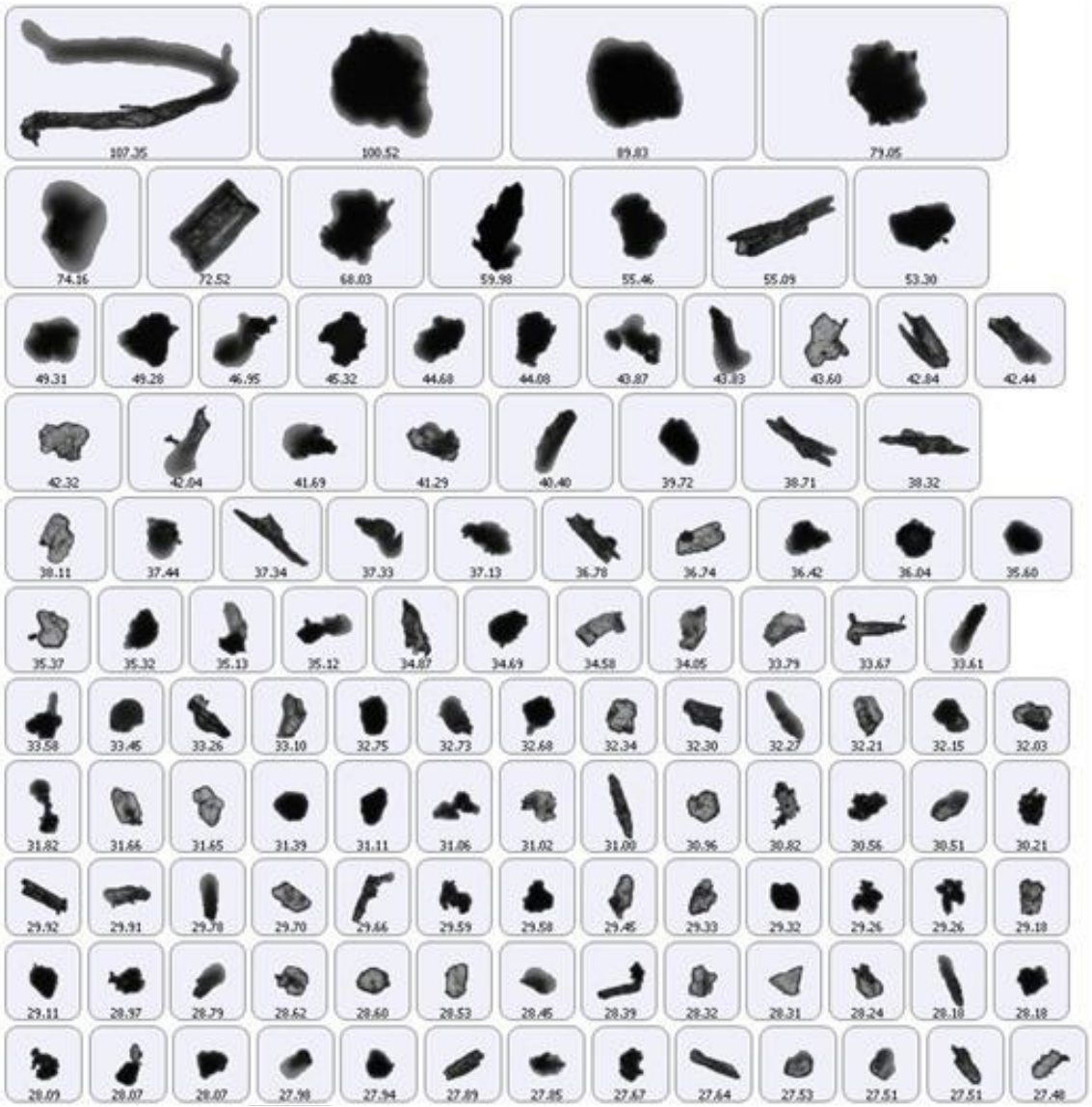


Figure II-4 : Clichés de la poudre d'hydroxyde de calcium - Mesure réalisée au LGC.

2.2. Analyse au microscope à balayage électronique (MEB)

La morphologie des particules a été observée à l'aide d'un microscope à balayage électronique, le **LEO 1530 GEMINI de ZEISS** au Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyseurs, et de Modélisation (LCPEM) du CEA de Grenoble. La Figure II-5 présente les images obtenues avec le MEB.

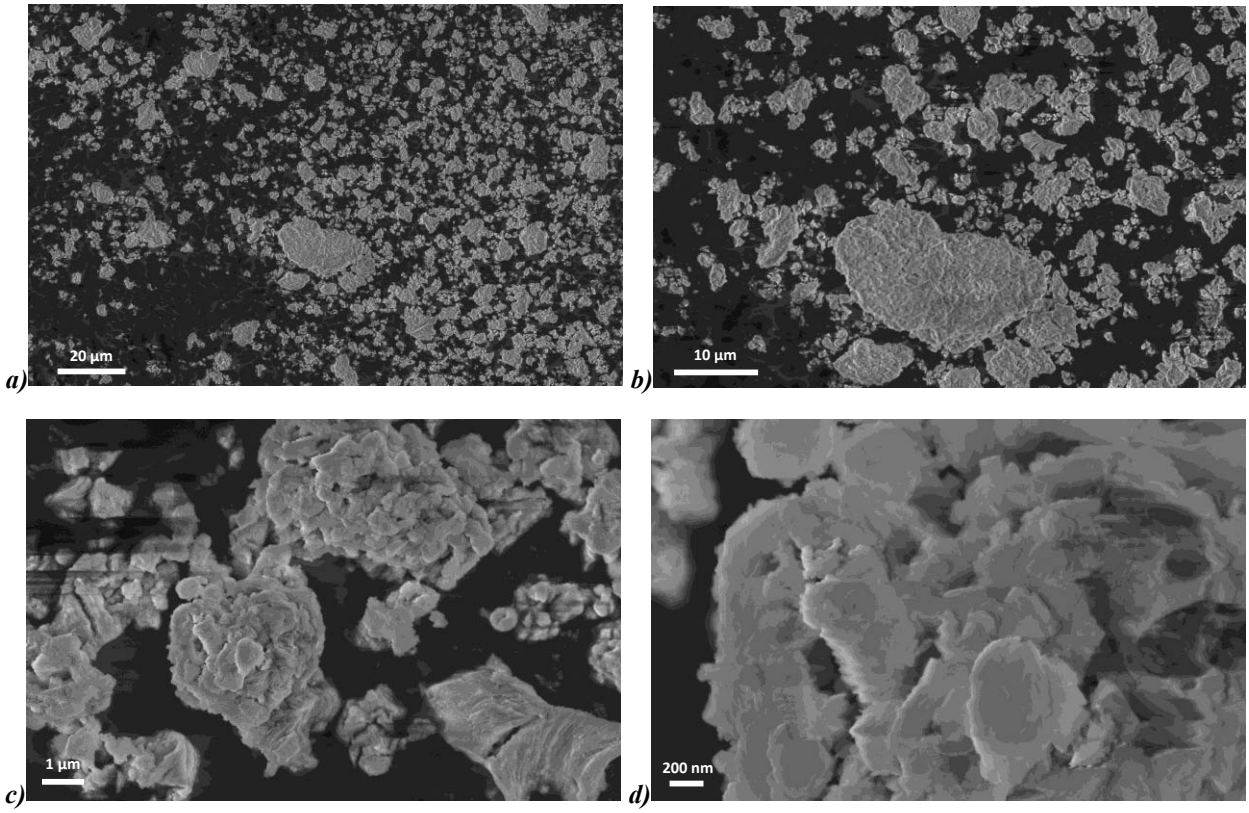


Figure II-5 : Images MEB des particules pures de $Ca(OH)_2$ - Mesures réalisées au LCPEM avec un MEB LEO 1530 Gemini - grandissement :a) ×2000 ; b) ×5000 ; c) ×25000 ; d) ×50000.

Les particules d'hydroxyde de calcium sont constituées d'un empilement de plaques et sont relativement sphériques. L'hétérogénéité de taille des particules observée lors de l'analyse granulométrique se retrouve ici aussi. Le diamètre des particules est compris entre 1 et 30 µm.

2.3. Porosité et densité

Les mesures de porosité, de surface spécifique, de densité apparente et de densité du squelette des particules d'hydroxyde de calcium ont été réalisées avec un porosimètre à mercure **Micromeritics Autopore IV** au LGC. Un échantillon de 0,2170 g de $Ca(OH)_2$ a été analysé. Le solide est placé dans un pénétromètre en verre comportant un capillaire calibré. Avant d'injecter le mercure, le pénétromètre est mis sous vide afin d'évacuer le gaz (6,6 Pa durant 5 min). Le mercure est ensuite injecté à des pressions comprises entre 0,0034 et 413,7 MPa. Les résultats de la Figure II-6 représentent le volume cumulé de mercure ($mL.g^{-1}$) qui a pénétré dans le solide pour deux cycles de montée et de baisse de pression.

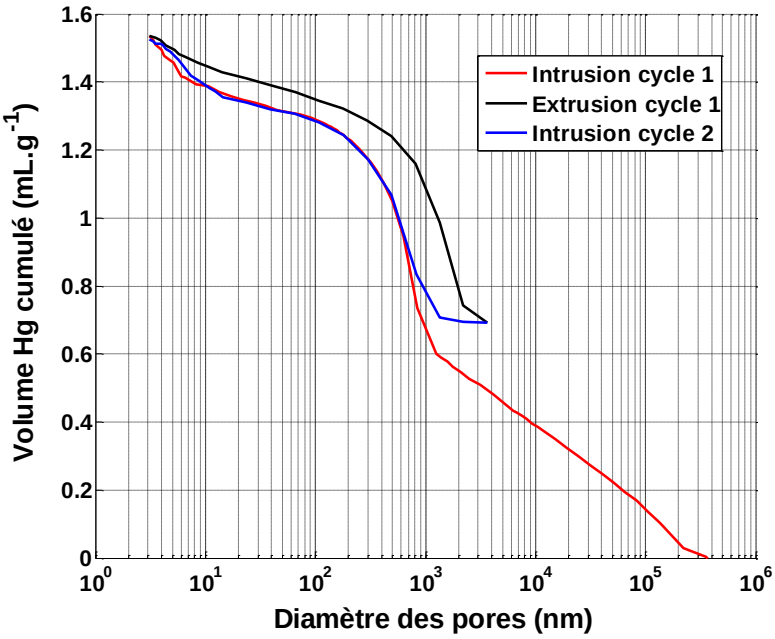


Figure II-6 : Volume de mercure cumulé pénétrant dans les particules d'hydroxyde de calcium en fonction du diamètre des pores - Mesure réalisée au LGC.

D'après la Figure II-6, le diamètre moyen des pores est de 798 nm. L'isotherme d'adsorption est de type III et correspond à des solides non poreux ou macroporeux (pores > 50 nm).

Le Tableau II-2 présente les différentes propriétés physiques obtenues avec le porosimètre.

Tableau II-2 : Propriétés physiques obtenues par l'analyse porosimétrique.

Propriétés	Valeur mesurée	Unité
Densité du squelette	2254,4	$kg.m^{-3}$
Densité apparente des particules (à 0,2 MPa)	646,4	$kg.m^{-3}$
Porosité totale du lit de particules	76,4	%
Aire spécifique	150,7	$m^2.g^{-1}$

La densité du squelette mesurée avec le porosimétre est proche de la valeur théorique de 2200 $kg.m^{-3}$ (*David et Lide, 1992*), ce qui valide cette mesure. La porosité des particules étant très élevée (76,4%), la densité apparente du produit est faible (646,4 $kg.m^{-3}$).

2.4. Diffraction par rayons X (DRX)

Le contrôle de la pureté du matériau a été réalisé grâce à un diffractomètre **BRÜKER D8 Advance** du Laboratoire des Matériaux pour les Batteries (LMB) du CEA de Grenoble. La Figure II-7 présente le diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyde de calcium.

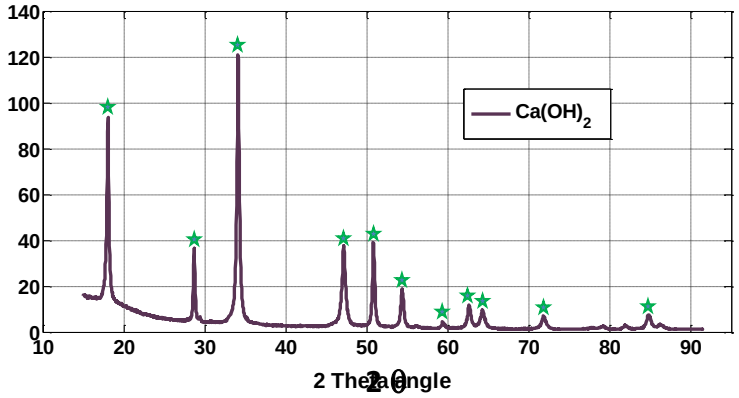


Figure II-7 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyde de calcium – Mesure réalisée au LMB.

Les étoiles correspondent aux pics théoriques de l'hydroxyde de calcium pur. L'hydroxyde de calcium utilisé est très pur, puisque les pics obtenus correspondent parfaitement aux pics théoriques. Du carbonate de calcium est détecté dans l'échantillon, mais l'intensité des pics de $CaCO_3$ reste très faible (< 5 a.u.) comparée à celle des pics de $Ca(OH)_2$.

2.5. Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées avec un calorimètre **C80 de SETARAM** au Laboratoire des composants et systèmes thermiques (LETh) du CEA de Grenoble. Le solide est inséré dans une cellule étanche de 5,8 mL. Les masses d'échantillon analysées sont comprises entre 4 et 6 g. La rampe de montée en température entre 50 et 250°C est égale à 0,2°C.min^{-1}. Les mesures de chaleurs spécifiques de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium sont présentées sur la Figure II-8. Les corrélations des chaleurs spécifiques théoriques sont issues du CRC Handbook of Chemistry and Physics (*David et Lide, 1992*).

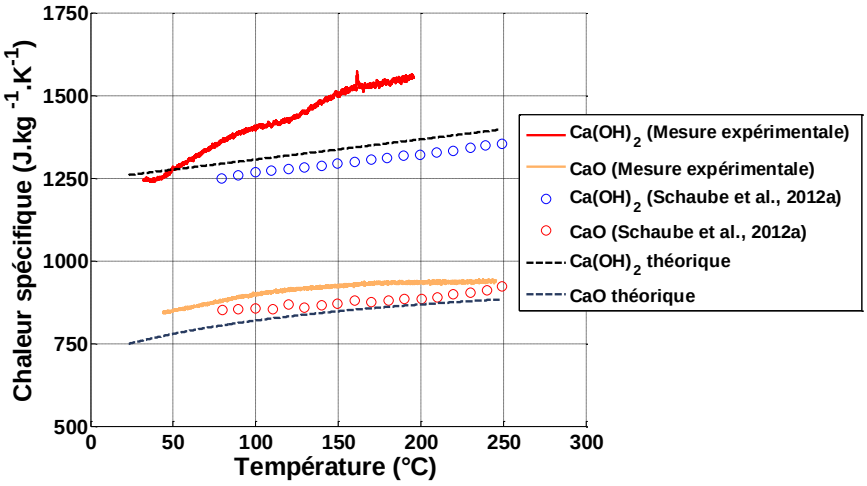


Figure II-8 : Chaleur spécifique de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium entre 50 et 250°C – Mesure réalisée au LETh.

La chaleur spécifique de l'oxyde de calcium varie de 850 à 950 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ entre 50 et 250°C. Les résultats sont supérieurs à la valeur théorique (écart de 70 $J.kg^{-1}.K^{-1}$) et aux valeurs obtenues par *Schaube et al., 2012a* (écart de 20 à 50 $J.kg^{-1}.K^{-1}$). La chaleur spécifique de l'hydroxyde de calcium varie quant à elle, de 1250 à 1550 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ entre 50 et 200°C. La variation de la chaleur spécifique de l'hydroxyde de calcium n'admet pas les mêmes variations que celles des valeurs théoriques et de *Schaube et al., 2012a*. Plusieurs mesures ont été réalisées, mais elles ne sont pas répétables. Il est possible que le produit contienne de l'eau adsorbé et que cette quantité d'eau fausse la valeur obtenue. Dans la suite des travaux, la corrélation théorique sera utilisée pour ce matériau.

2.6. Conductivité thermique

Les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées avec un diffusimètre **LFA 457 Microflash de Netzsch** au LETh. La mesure de diffusivité est réalisée sur une poudre, donc la valeur obtenue sera celle des particules et du gaz présent dans les pores. Afin de minimiser l'impact de la porosité du lit sur la mesure, la poudre est insérée dans une cellule et comprimée entre deux disques métalliques à l'aide d'une vis. Après compression, le solide a la forme d'un disque de 14,4 mm de diamètre et 1,2 mm d'épaisseur. La masse volumique atteinte par les produits comprimés est d'environ 1300 $kg.m^{-3}$ pour l'hydroxyde de calcium et 1500 $kg.m^{-3}$ pour l'oxyde de calcium, avec un serrage de 2,6 $N.m^{-2}$. Les mesures de diffusivité ont été réalisées pour des températures de 25, 50, 100, 150 et 200°C. La conductivité thermique est ensuite calculée grâce à la relation (I-5) :

$$\lambda = D_{th} \times \rho \times C_p \qquad \text{(II-1)}$$

Où, λ est la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), D_{th} est la diffusivité thermique mesurée ($m^2.s^{-1}$), ρ est la masse volumique du lit comprimé ($kg.m^{-3}$) et C_p est la chaleur spécifique mesurée ($J.kg^{-1}.K^{-1}$). Les conductivités thermiques de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium calculées à partir des mesures expérimentales sont présentées et comparées aux valeurs de la littérature sur la Figure II-9.

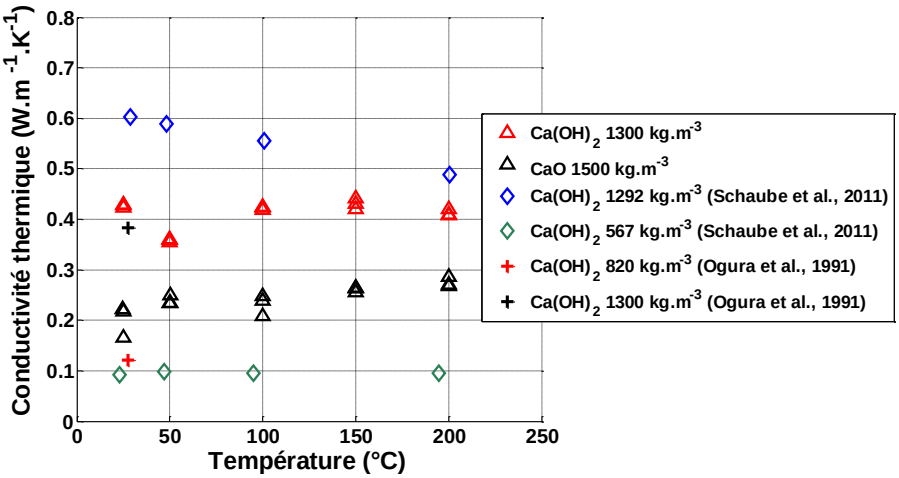


Figure II-9 : Conductivité thermique de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium entre 25 et 200°C – Mesure réalisée au LETh.

Schaube et al., 2011 ont également utilisé un appareil LFA 457 pour mesurer la conductivité de $Ca(OH)_2$ à 1292 $kg.m^{-3}$. Le même appareil et les mêmes conditions sont utilisés mais les résultats obtenus montrent un écart de 0,1 à 0,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Étant donné, que le LFA 457 mesure une diffusivité, il est nécessaire de connaître la masse volumique et la chaleur spécifique pour calculer la conductivité thermique, donc des erreurs de mesure peuvent s'accumuler et expliquer la différence entre nos résultats. *Ogura et al., 1991* (cités par *Schaube et al., 2011*) ont obtenu des valeurs de 0,12 et 0,39 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour des densités respectives de 820 et 1300 $kg.m^{-3}$. Plus la densité du lit est importante, plus la conductivité thermique sera élevée. Dans l'absolu cette valeur reste faible et comprise entre 0,1 et 0,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$ suivant les auteurs et les densités de lit de particules. La conductivité thermique de l'oxyde de calcium qui a été mesurée est comprise entre 0,2 et 0,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

La conductivité des matériaux étant très faible, si une technologie de réacteur en lit fixe est utilisée, le transfert thermique au sein du lit de particules sera un paramètre limitant et son optimisation nécessitera d'utiliser une géométrie de réacteur/échangeur complexe.

3. Caractérisation chimique de la réaction

Dans cette partie, plusieurs caractéristiques chimiques vont être considérées : l'équilibre de la réaction, l'enthalpie de la réaction, la réversibilité de la réaction et enfin la détermination de la cinétique intrinsèque de la déshydratation de l'hydroxyde de calcium et de l'hydratation de l'oxyde de calcium. Pour rappel, la réaction réversible étudiée est :

$$Ca(OH)_{2(s)} + \Delta H_r \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

3.1. Équilibre chimique

La connaissance de l'équilibre de la réaction est indispensable pour développer un procédé de stockage de chaleur par voie thermochimique. Grâce à lui, il est possible de déterminer les conditions opératoires dans lesquelles l'utilisateur doit se placer pour mettre en œuvre, soit la réaction endothermique, soit la réaction exothermique. L'équilibre de la réaction dépend de deux paramètres : la température et la pression partielle en eau dans le système.

Il peut être déterminé de deux façons. La première, consiste à utiliser du $Ca(OH)_2$ et à le déshydrater à une pression partielle en eau constante. Une rampe de montée en température est alors mise en œuvre pour atteindre la température de déshydratation. Lorsque la température d'équilibre est atteinte, le $Ca(OH)_2$ commence à se déshydrater. La seconde façon consiste à hydrater le CaO à pression partielle en eau constante. Une rampe de descente en température est réalisée pour atteindre la température d'hydratation. Lorsque le produit commence à s'hydrater, la température d'équilibre est atteinte. Dans ce type d'analyse,

les rampes en température doivent être lentes afin de garantir une détermination de l'équilibre plus précise. Théoriquement, les résultats obtenus avec les deux méthodes doivent donner la même courbe d'équilibre.

Cet équilibre a été étudié par plusieurs auteurs : *Halstead et Moore, 1957*, *Samms et Evans, 1968*, *Matsuda et al., 1985* et *Schaube et al., 2012a*. La Figure II-10 présente les résultats obtenus par ces auteurs pour l'équilibre de la réaction réversible à des pressions partielles en eau et des températures respectivement comprises entre 20 et 5000 kPa et 260 et 790°C.

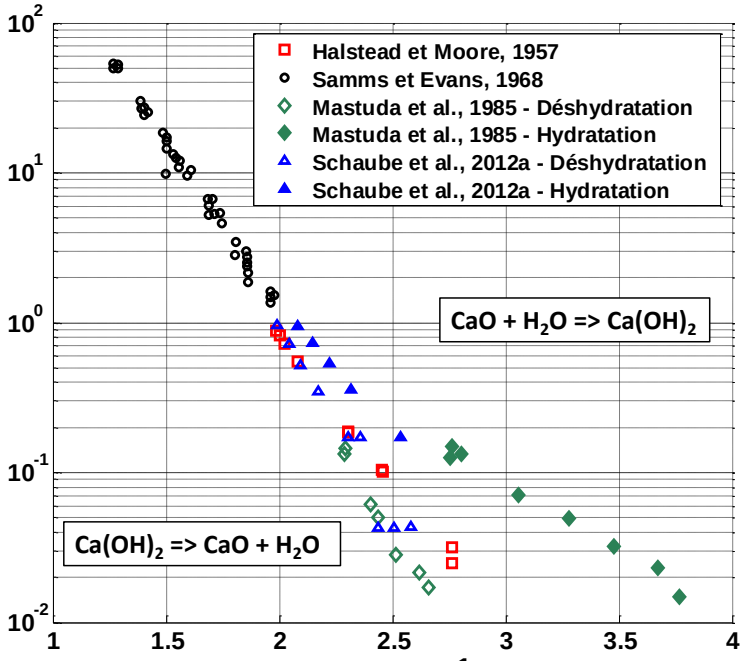


Figure II-10 : Equilibre de la réaction réversible $Ca(OH)_2$ ⇔ $CaO + H_2O$.

On remarque que les équilibres déterminés par les différents auteurs ne sont pas identiques pour des pressions partielles en eau inférieures à 100 kPa. Pour des pressions partielles en eau supérieures à 100 kPa, seules les données de *Samms et Evans, 1968* sont disponibles.

Dans les études de *Samms et Evans, 1968* et *Halstead et Moore., 1957*, les résultats obtenus pour la déshydratation et l'hydratation sont superposés. Les résultats de l'étude de *Matsuda et al., 1985* montrent quant à eux une différence importante entre les deux réactions. Cette différence est surement due aux conditions expérimentales qui ne sont pas identiques entre les deux réactions. En effet, à pression partielle en eau constante, la rampe de température pour chauffer le $Ca(OH)_2$ est de 1 °C.min^{-1} alors qu'elle est de 5°C.min^{-1} pour refroidir le CaO lors de l'hydratation. L'équilibre obtenu par *Mastuda et al., 1985* lors de l'hydratation n'est pas correct, puisque sa dispersion n'est pas raisonnable comparé aux autres études. L'étude réalisée par *Schaube et al., 2012a* montre aussi une légère différence entre les résultats des deux réactions. Les auteurs ont utilisé et montré qu'avec des rampes de température comprises entre

0,03°C.min^{-1} et 10°C.min^{-1}, la température d'équilibre déterminée pouvait varier de 7 à 50 °C, ce qui explique la dispersion des résultats.

Nous avons choisi d'utiliser les résultats d'*Hastead et Moore, 1957* pour la détermination de l'équilibre, car les études expérimentales conduites dans la suite des travaux sont menées dans les mêmes gammes de températures et de pressions partielles en eau.

Une régression linéaire issue des données d'*Halstead et Moore, 1957* permet d'obtenir la relation (II-2). Cette relation traduit l'équilibre thermodynamique de la réaction.

$$P_{H2O\,éq} = 4{,}14 \times 10^{11} \times \exp\left(\frac{-11{,}94 \times 10^{3}}{\left(T_{éq} + 273{,}15\right)}\right) \qquad \text{(II-2)}$$

Où, $P_{H2Oéq}$ est la pression partielle en eau à l'équilibre (Pa) et $T_{éq}$ est la température d'équilibre (°C).

3.2. Enthalpie de réaction

D'après la corrélation de Van't Hoff, l'enthalpie de la réaction peut être exprimée par la relation (II-3).

$$\frac{\mathrm{d}\ln\left(K_p\right)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_r}{R \cdot T^2} \qquad \text{(II-3)}$$

Où, K_p est la constante d'équilibre ([-]), T la température (K), ΔH_r l'enthalpie de réaction (J.mol^{-1}) et R la constante de gaz parfait (J.mol^{-1}.K^{-1}).

Les valeurs d'enthalpie de réaction déterminées par *Halstead et Moore, 1957*, *Samms et Evans, 1968* et *L'vov et Ugolkov, 2004* sont respectivement égales à 104,3, 94,6 et 103,9 kJ.mol^{-1}. *Schaube et al., 2012a* ont déterminé la valeur de l'enthalpie de la réaction grâce à une analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Les valeurs d'enthalpie obtenues lors de la déshydratation et de l'hydratation sont respectivement de 104,4 et de 111,8 kJ.mol^{-1}.

Comme précédemment, les résultats d'*Halstead et Moore, 1957* seront utilisés, soit une valeur d'enthalpie de réaction de 104,3 kJ.mol^{-1} (entre 300 et 510°C).

3.3. Cyclabilité de la réaction

Ervin, 1977, *Garg et al., 1985*, *Lin et al., 2009* et *Schaube et al., 2012a* ont étudié la cyclabilité de la réaction. Le nombre de cycles atteint par ces auteurs est respectivement de 290, 20, 20 et 100 cycles. La Figure II-11 présente la variation du taux de conversion de la réaction d'hydratation en fonction du temps et du nombre de cycles lors du test de cyclage de *Schaube et al., 2012a*.

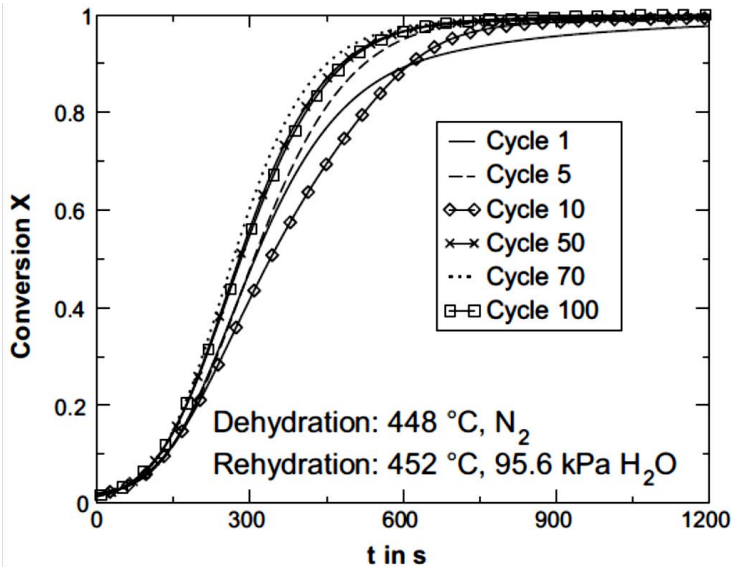


Figure II-11 : Réversibilité de la réaction (Schaube & al., 2012a).

Les conditions opératoires sont : une déshydratation à 448 °C dans une atmosphère d'azote (P_{H2O} = 0 Pa) et une ré-hydratation à 452°C avec une pression partielle en eau de 95,6 kPa. On remarque que la réactivité de la réaction s'améliore légèrement en fonction du nombre de cycles. En effet, si le 1er cycle et le 100ème cycle sont comparés à un temps donné, on remarque qu'au 100ème cycle, la conversion est supérieure d'environ 5%. La bonne cyclabilité de la réaction a donc été prouvée en ATG. Il sera intéressant de l'étudier dans un réacteur réel.

3.4. Étude cinétique de la réaction réversible

Dans les paragraphes suivants, les cinétiques des réactions sont étudiées. Dans un premier temps, les travaux issus de la bibliographique sont présentés, puis le dispositif et le protocole expérimental utilisés sont décrits. La détermination des paramètres cinétiques est réalisée à l'aide d'un algorithme d'optimisation développé sous Malab® et les cinétiques obtenues sont comparées avec les données de la littérature.

3.4.1. Modèles cinétiques de la littérature

La cinétique des réactions a été étudiée par plusieurs auteurs : *Mastuda et al., 1985*, *Lin et Harada, 2006* et *Schaube et al., 2012a*. *Matsuda et al., 1985* et plus récemment *Schaube et al., 2012a* ont étudié les deux sens de la réaction réversible pour une application de stockage d'énergie thermique.

Matsuda et al., 1985 ont proposé un modèle de réaction en deux étapes et modélisé le mécanisme réactionnel par le modèle du grain. Les étapes définies sont une étape d'adsorption de l'eau sur le CaO et une étape de réaction chimique. L'équation (II-4) présente ces deux étapes :

$$Ca(OH)_2 \underset{K_2}{\overset{K_1}{\Leftrightarrow}} CaO \cdot H_2O^* \overset{K_3}{\Rightarrow} CaO + H_2O \qquad (II\text{-}4)$$

Les expériences réalisées par *Matsuda et al., 1985* ont été réalisées dans des gammes de températures et de pressions partielles respectivement comprises entre 83 et 450°C et 1,52 et 15,9 kPa.

Schaube et al., 2012a ont utilisé un modèle de réaction en une étape. Leurs expériences ont été menées dans des gammes de température et de pression partielle respectivement comprises entre 150 et 550°C et 0 et 95,6 kPa. La réaction de déshydratation a été réalisée de façon non-isotherme (présence d'une rampe de température). La réaction d'hydratation, quant à elle, a été étudiée de façon isotherme (pour une température donnée, une certaine quantité d'eau est injectée). Les auteurs ont déterminé des cinétiques de réaction différentes selon l'avancement de la réaction lors de la déshydratation et selon la différence de température entre le système et l'équilibre lors de l'hydratation.

Lin et Harada, 2006 ont étudié la cinétique de la réaction d'hydratation à haute température (500 – 750 °C) et haute pression (0,67 à 3,8 MPa). Ces auteurs ont mis en œuvre la réaction avec 4 diamètres de particule différents. Ils considèrent que la réaction se fait en une étape, qu'elle est fonction d'une loi d'Arrhenius, de la taille des particules, de la pression partielle dans le système et d'un mécanisme réactionnel solide-gaz du premier ordre.

Le Tableau II-3 répertorie les données expérimentales de ces trois études et les expressions cinétiques obtenues.

Dans ce tableau : X est le taux de conversion de la réaction ([-]), t est le temps (min), R est la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}), T est la température du système (°C), P_{H2O} est la pression partielle de l'eau dans le système (Pa), $P_{H2Oéq}$ est la pression partielle de l'eau à l'équilibre à la température T (Pa), P_{tot} est la pression totale dans le système (Pa) et les indices *Dehyd* et *Hyd* correspondent respectivement à la réaction de déshydratation et à la réaction d'hydratation.

Tableau II-3 : Synthèse des différents modèles cinétiques proposés pour la réaction de déshydratation de l'hydroxyde de calcium et d'hydratation de l'oxyde de calcium.

Auteurs	Réaction	Appareil	Taille des particules	Conditions opératoires	Expression cinétique	Unité
Matsuda et al., 1985	Déshydratation	ATG Shimadzu TGA-30	5 µm	Température = 420 – 450 °C P_{H2O} = 1519 – 6078 Pa	$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = \left(\frac{k'_4}{1+k_3/k_2}\right)\left(1-X_{Dehyd}\right)^{2/3}\left(\frac{P_{H_2Oéq}}{P_{tot}} - \frac{P_{H_2O}}{P_{tot}}\right)$ *avec* $k'_4 = 3{,}0\times10^2 \exp\left(\frac{-3{,}62\times10^4}{R\cdot(T+273{,}15)}\right)$ $k_2/k_3 = 5{,}25\times10^4 \exp\left(\frac{-4{,}81\times10^4}{R\cdot(T+273{,}15)}\right)$	T (°C) P (Pa)
	Hydratation			Température = 83 – 338 °C P_{H2O} = 2026 – 15904 Pa	$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = \left(\frac{k'_1}{1+k_2/k_3}\right)\left(1-X_{Hyd}\right)^{2/3}\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{tot}} - \frac{P_{H_2Oéq}}{P_{tot}}\right)$ *avec* $k'_1 = 51{,}1\times\exp\left(\frac{-1{,}096\times10^4}{R\cdot(T+273{,}15)}\right)$ $k_2/k_3 = 5{,}25\times10^4 \exp\left(\frac{-4{,}81\times10^4}{R\cdot(T+273{,}15)}\right)$	T (°C) P (Pa)
Lin et Harada, 2006	Hydratation	ATG	0,19 - 0,38 – 0,55 – 0, 9 mm	Température = 500 – 750 °C P_{H2O} = 0,67 – 3,8 MPa	$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = \frac{1}{d_p^{0,11}}\times0{,}0069\times\exp\left(\frac{8400}{R\cdot(T+273{,}15)}\right)\times\left(P_{H_2O}-P_{H_2Oéq}\right)^2$	T (°C) P (MPa) dp (mm)

Schaube et al., 2012a	Déshydratation	TG Analyser de Netzsch – STA Jupiter® 449	5,26 µm	Température = 300 – 550 °C P_{H2O} = 0 – 95600 Pa Rampe de température : 0,2 -1 - 3 - 5 - 7 10 °C.min^{-1}	<u>X < 0,2</u> $\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = 1{,}9425 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-187{,}88 \times 10^3}{R \cdot (T + 273{,}15)}\right) \times \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2Oéq}}\right)^3 \left(1 - X_{Dehyd}\right)$ <u>X > 0,2</u> $\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = 8{,}9588 \times 10^{9} \exp\left(\frac{-162{,}62 \times 10^3}{R \cdot (T + 273{,}15)}\right) \times \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2Oéq}}\right)^3 \cdot 2 \cdot \left(1 - X_{Dehyd}\right)^{0.5}$	T (°C) P (Pa)
	Hydratation			Température = 150 – 455 °C P_{H2O} = 17600 – 95600 Pa	<u>$T_{éq}$ – T > 50 K</u> $\frac{dX_{Hyd}}{dt} = 13945 \times \exp\left(\frac{-89{,}486 \times 10^3}{R \cdot (T + 273{,}15)}\right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2Oéq}} - 1\right)^{0.83} \times 3 \cdot \left(1 - X_{Hyd}\right) \cdot \left[-\ln\left(1 - X_{Hyd}\right)\right]^{0{,}666}$ <u>$T_{éq}$ – T < 50 K</u> $\frac{dX_{Hyd}}{dt} = 1{,}0004 \times 10^{-34} \exp\left(\frac{53{,}332 \times 10^3}{(T + 273{,}15)}\right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{10^5}\right)^6 \cdot \left(1 - X_{Hyd}\right)$	T (°C) P (Pa)

3.4.2. Définition du modèle cinétique

D'après la littérature, les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la réaction peuvent être décrits par une équation de la forme suivante :

$$\frac{dX}{dt} = A_0 \times \exp\left(\frac{-Ea_0}{RT}\right) \cdot f\left(P_{H_2O}, P_{H_2Oéq}(T)\right) \cdot f(X) \qquad (\text{II-5})$$

Trois mécanismes majeurs apparaissent. Deux de ces mécanismes sont liés à l'équilibre : une loi d'Arrhenius qui traduit l'effet de la température et une fonction des pressions partielles en eau, dans le système et à l'équilibre, qui traduit l'effet de la concentration du réactif gazeux (H_2O). Le troisième mécanisme est une fonction liée à la forme des particules solides. Les différents mécanismes réactionnels gaz-solide pouvant être utilisés sont répertoriés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Modèles de mécanismes réactionnels des réactions solide-gaz (f(X)) (Kunii et Levenspiel, 1991).

Modèle	f(X)	Description
F1	1-X	Premier Ordre
R2	$2(1-X)^{1/2}$	Réaction à la surface d'un cylindre
R3	$3(1-X)^{2/3}$	Réaction à la surface d'une sphère
A3	$3(1-X)[-\ln(1-X)]^{2/3}$	[-]

Lors de la détermination des paramètres, tous les modèles de mécanismes réactionnels ont été testés. Dans ce travail, seule l'utilisation du modèle R3, qui donnait les meilleurs résultats, sera présentée.

Dans ce modèle (R3), il est supposé que les particules sont des sphères de même rayon et que la réaction a lieu en surface. Au cours de l'avancement de la réaction, le rayon du grain diminue. Le diamètre moyen des particules étudiées étant inférieur à 10 µm, nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de résistance due à la diffusion du gaz dans le grain et donc que seul le régime chimique contrôle la cinétique. Le mécanisme traduisant l'effet de la pression partielle a été défini comme étant la différence des pressions partielles normalisées entre l'équilibre et le système (*Mastuda et al., 1985*). Suivant la réaction étudiée, la différence du rapport de pression partielle en eau est inversée, puisque la réaction de déshydratation est favorisée lorsque les pressions partielles en eau sont faibles et inversement pour la réaction d'hydratation.

Les équations (II-6) et (II-7) présentent respectivement, les formes des lois proposées pour la décomposition de l'hydroxyde de calcium et l'hydratation de l'oxyde de calcium.

- Réaction de déshydratation (indice *Dehyd*)

$$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = A_{0,Dehyd} \times \exp\left(\frac{-Ea_{0,Dehyd}}{R \cdot (T+273{,}15)}\right) \times \left(\frac{P_{H_2Oéq} - P_{H_2O}}{P_{tot}}\right)^{n_{Dehyd}} \times 3 \times \left(1 - X_{Dehyd}\right)^{2/3} \quad \text{(II-6)}$$

- Réaction d'hydratation (indice *Hyd*)

$$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = A_{0,Hyd} \times \exp\left(\frac{-Ea_{0,Hyd}}{R \cdot (T+273{,}15)}\right) \times \left(\frac{P_{H_2O} - P_{H_2Oéq}}{P_{tot}}\right)^{n_{Hyd}} \times 3 \times \left(1 - X_{Hyd}\right)^{2/3} \quad \text{(II-7)}$$

Où, X est le taux de conversion de la réaction ([-]), t est le temps (min), A_0 est le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius (min^{-1}), Ea_0 est l'énergie d'activation de la réaction ($J.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T est la température du système (°C), P_{H2O} est la pression partielle de l'eau dans le système (Pa), $P_{H2Oéq}$ est la pression partielle de l'eau à l'équilibre à la température T (Pa) P_{tot} est la pression totale dans le système (Pa) et n est l'exposant traduisant l'influence de la pression.

Pour chacune des réactions, 3 paramètres doivent être estimés, le facteur pré-exponentiel, A_0, l'énergie d'activation, Ea_0, et l'exposant traduisant l'effet de la pression partielle, n. C'est l'objet de l'étude expérimentale qui est présentée dans les paragraphes qui suivent.

3.4.3. Plan d'expérience

L'objectif de l'étude est de déterminer les cinétiques des réactions de déshydratation et d'hydratation. Pour cela, l'influence de la température et de la pression partielle en eau doivent être analysées pour chacune d'entre elles. Lors de la définition du plan d'expériences, nous nous sommes basés sur les résultats d'*Halstead et Moore, 1957* et de *Matsuda et al., 1985*. La Figure II-12 présente le plan d'expérience mis en œuvre (Déshydratation réalisée, Hydratation réalisée).

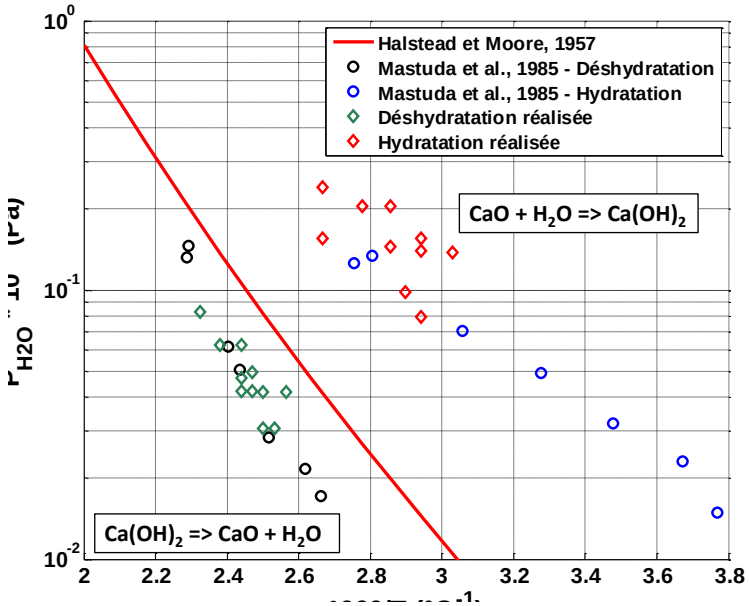


Figure II-12 : Plan d'expérience de l'ATG.

3.4.4. Dispositif expérimental

Les essais en thermobalance ont été réalisés au laboratoire de la biomasse du CEA de Grenoble. L'analyse thermogravimétrique (ATG), ou thermogravimétrie (TG), est une technique expérimentale permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Le dispositif utilisé est une thermobalance **SETARAM SETSYS Evolution** équipée du générateur d'humidité **WETSYS**. Grâce à cet appareil, il est possible de suivre l'évolution de la masse d'un produit en fonction de la température mais aussi de l'humidité relative présente dans le gaz vecteur. Le schéma de principe du dispositif expérimental est présenté sur la Figure II-13.

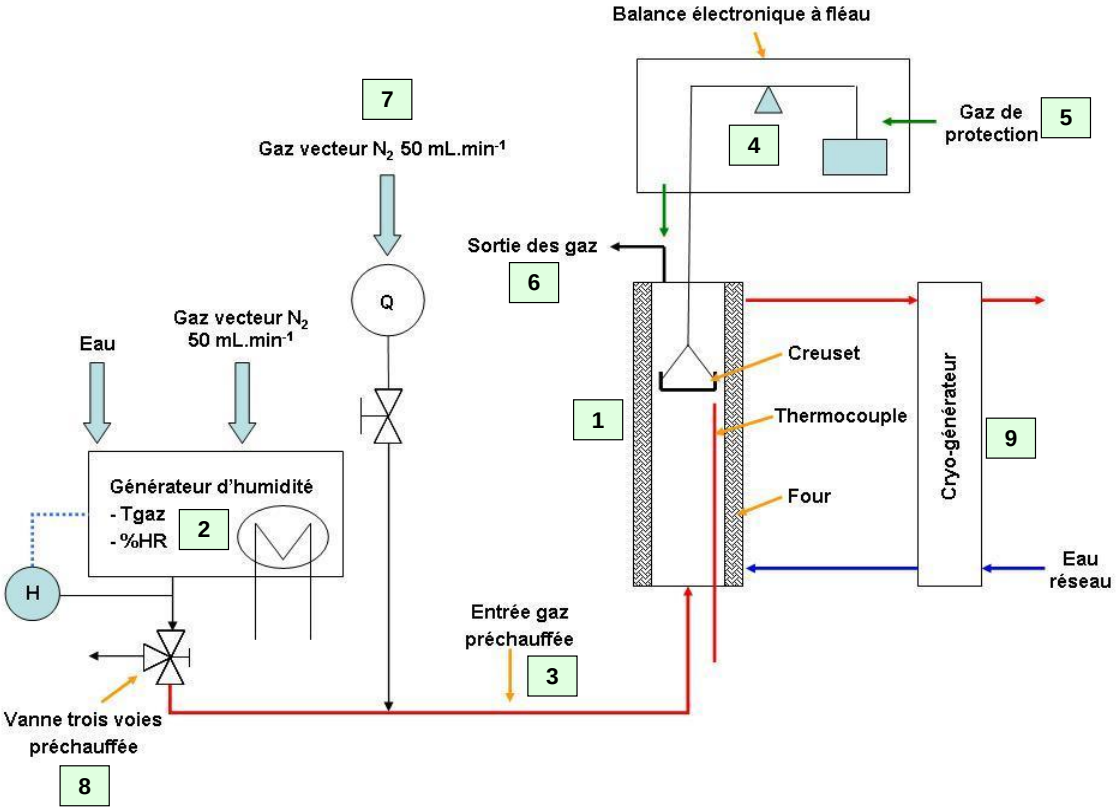


Figure II-13 : Schéma du dispositif expérimental de l'ATG - Laboratoire de la biomasse du CEA.

Le four de la thermobalance est constitué de deux cylindres concentrique (1). L'échantillon est placé à l'intérieur du cylindre interne (colonne). Un gaz de protection (argon) circule dans l'espace annulaire situé entre les deux cylindres afin d'éviter l'oxydation à haute température du graphite (paroi du cylindre interne).

Le mélange gazeux entrant dans le four est produit à l'aide d'un générateur d'humidité par humidification d'azote (2). Les concentrations d'eau et d'azote peuvent être contrôlées. Les pressions partielles en eau pouvant être atteintes par le générateur d'humidité sont comprises entre 2,5 de 26 kPa. En sortie du générateur d'humidité, le mélange est chauffé par un cordon chauffant à 90°C (3) afin d'éviter la condensation de l'eau dans la tuyauterie. Le mélange de gaz est ensuite introduit par le bas de la colonne.

Le contact entre le gaz humide et le système de pesée électronique (4) est évité grâce à un gaz de protection (hélium) qui est injecté à contre sens en tête de balance (5).

Le mélange de gaz sortant de la colonne est évacué entre le haut du réacteur et le dispositif de pesée (6).

Un piquage permet de faire circuler de l'azote sec par le bas de l'appareil (7).

A l'aide d'une vanne trois voies (8), il est possible de couper l'arrivée du gaz humide et de la remplacer par celle de l'azote sec. Ce système permet notamment de stabiliser l'humidité du mélange de gaz avant de le faire rentrer dans la colonne.

Un circuit d'eau thermostaté à 80°C à l'aide d'un cryogénérateur complète le système (9), et assure l'évacuation de la chaleur du centre du four et le maintien de toutes les parties du dispositif non chauffées à une température suffisamment élevée pour éviter la condensation de l'eau contenue dans le gaz humide.

Le dispositif expérimental est piloté à partir d'un ordinateur, à l'exception du générateur de vapeur et du circuit d'eau thermostatée.

3.4.5. Protocole

Lors d'un essai, la déshydratation et l'hydratation, doivent être étudiées. Cela signifie que l'hydroxyde de calcium inséré dans la thermobalance va dans un premier temps subir une déshydratation, puis une hydratation, avant d'être remplacé. La Figure II-14 présente une photographie du creuset utilisé dans la thermobalance.



Figure II-14 : Photographie du creuset utilisé dans l'ATG (~ 6 mg de $Ca(OH)_2$).

Les dimensions du creuset en platine sont un diamètre de 11 mm et une hauteur de 2 mm. On remarque que le lit de particules disposé dans le creuset est assez aéré et fin. Cela permet de limiter la résistance de diffusion du gaz dans le lit de particules.

Avant chaque expérimentation, le creuset est rempli d'environ 6 mg d'hydroxyde de calcium puis est inséré dans la thermobalance. Un vide primaire d'environ 2 kPa est fait dans la colonne afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'eau adsorbée sur les parois. Cette étape dure environ 1 h.

Le déroulement d'une expérimentation est présenté sur la Figure II-15. Les variations de température, de la masse de l'échantillon et de la pression partielle en eau dans le four y sont représentées.

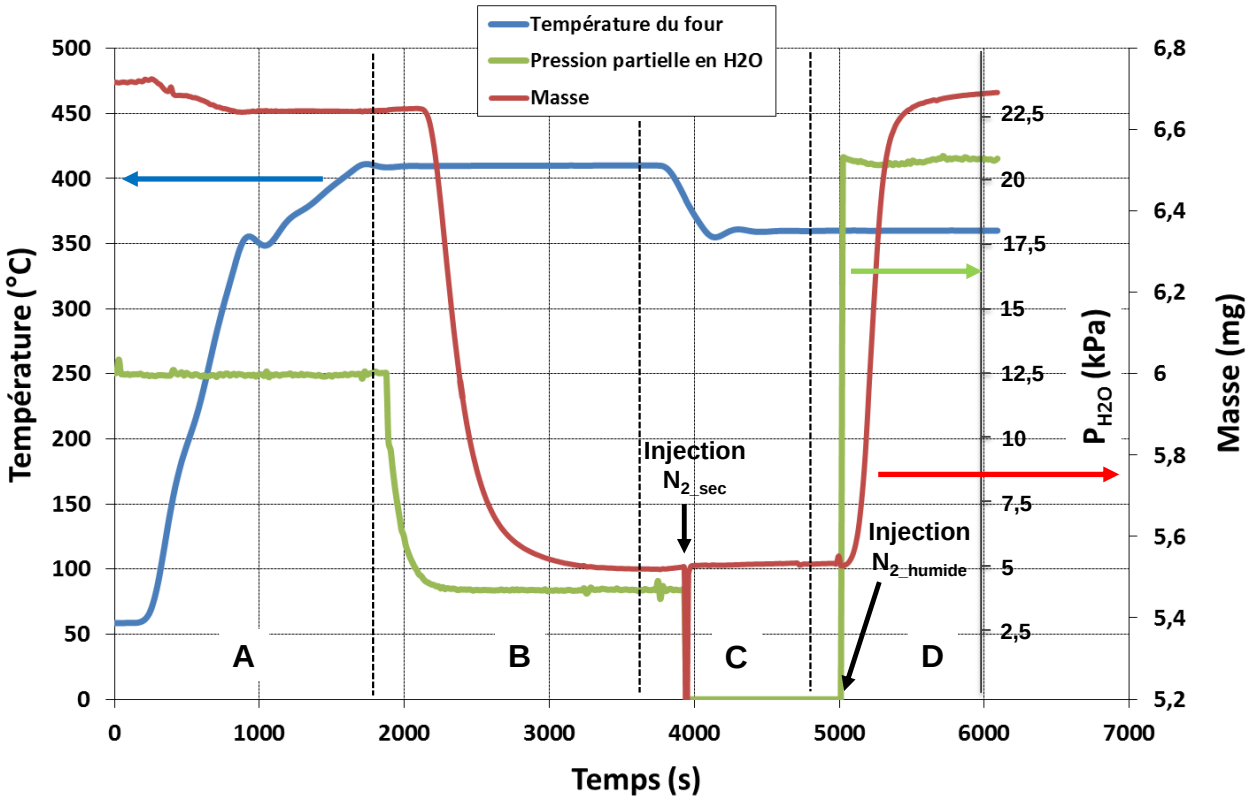


Figure II-15 : Exemple de déroulement d'une expérimentation (Déshydratation : 410°C – P_{H2O} = 4,2 kPa ; Hydratation : 360°C - P_{H2O} = 20,5 kPa).

Zone A (t = 0 à 1800 s) : la réaction de déshydratation de l'hydroxyde de calcium débute dans la rampe de température entre 325 et 330°C si la pression partielle en eau dans le système est nulle. Afin de bloquer le début de la réaction, la pression partielle en eau dans le système (P_{H2O}) est fixée au-dessus de la pression partielle en eau à l'équilibre ($P_{H2Oéq}$) à la température de l'analyse. Dans l'exemple présenté, la température de l'analyse est de 410°C, ce qui correspond à $P_{H2Oéq}$ = 10,6 kPa. P_{H2O} a donc été fixée à 12,5 kPa. Ainsi, on bloque la réaction de déshydratation tant que le palier de température n'est pas stable. La montée en température du four se fait en trois étapes :

- montée en température rapide, 24°C.min^{-1} ;
- palier à 350°C de 100 s permettant de changer la rampe de température ;
- rampe de température de 5°C.min^{-1}. Quand la température de palier est atteinte la température fluctue moins si la rampe de température d'arrivée est faible (~5°C.min^{-1}).

Zone B (t = 1800 à 3600 s) : lorsque la température de palier est atteinte (410°C), il faut environ 600 secondes avant qu'elle soit stable (± 0,2°C). À la suite de cette étape, la consigne du générateur d'humidité est fixée à la valeur souhaitée. La régulation permet d'atteindre une valeur stable en 350 secondes (voir P_{H2O}, Figure II-15, B). Lorsque P_{H2O} devient inférieure à $P_{H2Oéq}$, la masse de l'échantillon diminue, ce qui signifie que la réaction de déshydratation commence. La déshydratation débute avant que la pression partielle en eau dans le système, P_{H2O}, se soit stabilisée. Lors de l'analyse des résultats, le début des réactions ne sera donc pas pris en compte.

Zone C (t = 3600 à 4800 s) : lorsque la masse de l'échantillon du produit n'évolue plus, la réaction peut être considérée comme terminée. L'injection de l'azote humide dans le four est coupée et est remplacée par de l'azote sec pour s'assurer que le produit a totalement réagi (cf. la courbe de la masse Figure II-15, C). Cette étape dure environ 1000 secondes. Une rampe de température de 5°C.min^{-1} permet d'atteindre la valeur de température de palier de la réaction d'hydratation (cf. la courbe de la température, Figure II-15, C). Il faut environ 600-700 secondes avant que la température de palier soit stable (± 0,2°C). Une nouvelle valeur de consigne du générateur d'humidité est fixée (cf. la courbe de la P_{H2O}, Figure II-15, D) et est régulée dans le by-pass.

Zone D (t = 4800 à 6000 s) : lorsque la pression partielle en eau et la température de palier sont stables, la position de la vanne trois voies est basculée afin d'alimenter la colonne en gaz humide (T = 5000 s). En même temps, l'injection d'azote sec est fermée. La masse de l'échantillon augmente, ce qui signifie que la réaction d'hydratation débute. La réaction est considérée comme terminée lorsque la masse de l'échantillon n'évolue plus.

À la fin de l'expérimentation, une nouvelle rampe de température de 24°C.min^{-1} est fixée pour abaisser la température du four à 65°C. Durant la rampe de température, l'injection d'azote humide et remplacée par de l'azote sec.

La durée totale d'une expérimentation est d'environ 4 h.

3.4.6. Traitement des données expérimentales brutes

Les résultats expérimentaux permettent de suivre l'évolution de la masse du produit en fonction de la température dans le four et de l'humidité relative sortant du générateur d'humidité. Le traitement des données va permettre de suivre le taux de conversion du solide en fonction du temps, de la température et de la pression partielle dans le système.

3.4.6.1. Relations nécessaires au dépouillement

La variation du taux de conversion en fonction du temps peut être calculée par la relation (II-8).

$$X(t) = \frac{m_{initial} - m(t)}{m_{initial} - m_{\max}} \qquad \text{(II-8)}$$

Où, *X(t)* est le taux de conversion à l'instant *t* ([-]), $m_{initial}$ est la masse de produit initiale (kg), m_{max} est la masse de produit final théorique si le produit initial avait complétement réagi (kg) et *m(t)* est la masse de produit à l'instant *t* (kg).

La pression partielle en eau dans le système, P_{H2O}, est calculée grâce à l'humidité relative, *HR* et à la température du gaz, T_g, sortant du générateur d'humidité par la relation (II-9).

$$P_{H2O} = \frac{HR}{100} \times P_{sat}\left(T_g\right) \qquad \text{(II-9)}$$

Où, P_{H2O} est la pression partielle en eau (Pa), *HR* est l'humidité relative du gaz sortant du générateur d'humidité (%) et $P_{sat}(T_g)$ est la pression de saturation (Pa) à la température T_g (°C).

La pression de saturation est calculée avec la loi de Clapeyron (relation (II-10)).

$$\ln\left(\frac{P_{sat}\left(T_g\right)}{P_{tot}}\right) = \left(\frac{M_{H_2O} \times \Delta H_{vap}}{R}\right) \times \left(\frac{1}{\left(T_0 + 273{,}15\right)} - \frac{1}{\left(T_g + 273{,}15\right)}\right) \qquad \text{(II-10)}$$

Où, $P_{sat}(T_g)$ est la pression de saturation (Pa) à la température T_g en (°C), P_{tot} est la pression totale du système ($1{,}013\times10^5$ Pa), T_0 est la température d'ébullition de l'eau à P_0 (100°C), M_{H2O} est la masse molaire de l'eau (0,018 kg.mol^{-1}), ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation de l'eau à P_{tot} ($2{,}26\times10^6$ J.kg^{-1}), T_g est la température du gaz sortant du générateur d'humidité (°C) et *R* est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}).

3.4.6.2. Résultats traités

Les taux de conversion des réactions de déshydratation et d'hydratation en fonction du temps, de la température et de la pression partielle en eau dans le système sont respectivement présentés sur les Figures II-16 et II-17.

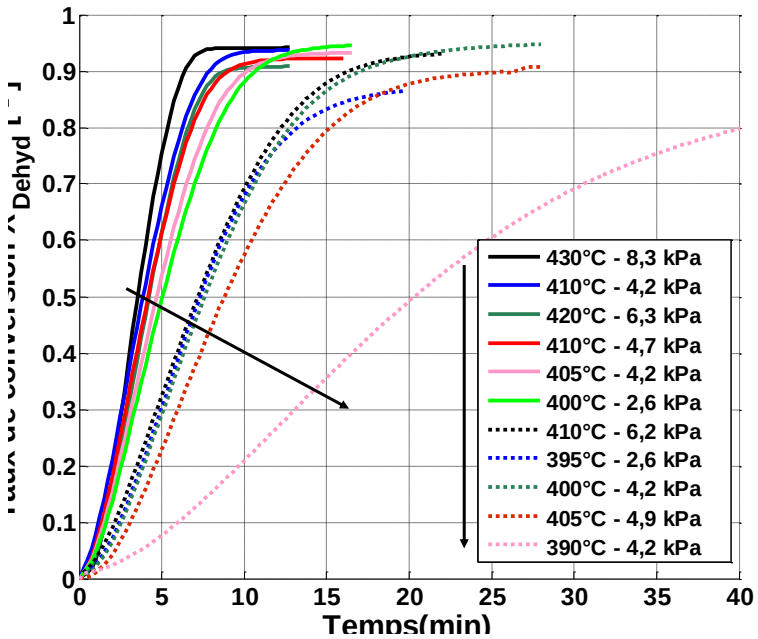


Figure II-16 : Variation du taux de conversion lors de réaction de déshydratation pour des températures comprises entre 390°C et 430°C et des pressions partielles en eau comprises entre 2,6 et 8,3 kPa.

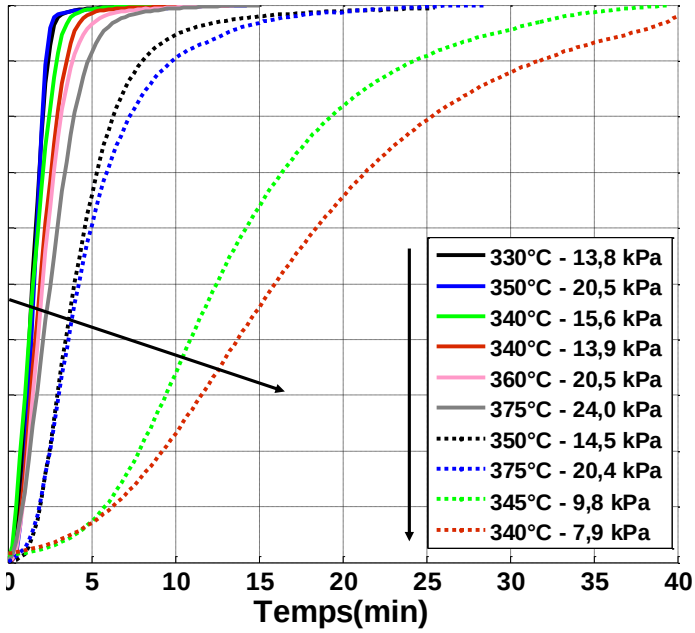


Figure II-17 : Variation du taux de conversion lors de réaction d'hydratation pour des températures comprises entre 330°C et 375°C et des pressions partielles en eau comprises entre 7,9 et 24,0 kPa.

Sur la Figure II-16, on remarque que les réactions de déshydratation ne sont pas totales. Les taux de conversion maximal atteint sont compris entre 0,87 et 0,96. Lors de l'hydratation, la réaction est totale (cf. Figure II-17).

3.4.6.3. Répétabilité

Afin de valider la répétabilité des mesures expérimentales, plusieurs réactions ont été doublées. La Figure II-18 présente la variation du taux d'avancement pour 4 réactions mises en œuvre deux fois.

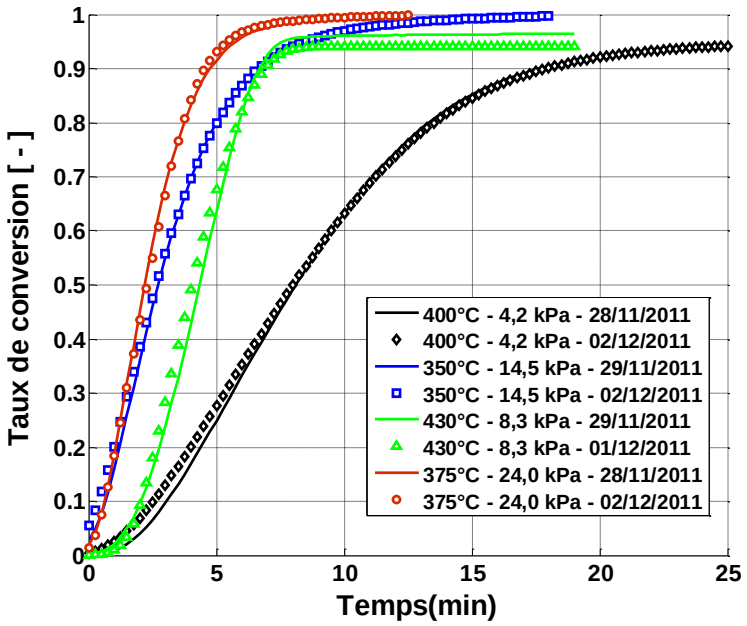


Figure II-18 : Répétabilité des essais en ATG .

Sur la Figure II-18, on observe une bonne répétabilité des essais, avec une variation de +/-5%.

3.4.7. Procédure d'estimation des paramètres

Afin de s'affranchir des périodes transitoires de mise en régime et de fin de réaction, l'optimisation des paramètres est réalisée pour des variations du taux de conversion comprises entre un temps de 2 min après le début de la réaction et un taux de conversion de 0,85.

La procédure d'estimation des paramètres a été développée sous Matlab® 2010b. Plusieurs auteurs ont montré l'importance de la reparamétrisation dans l'estimation des paramètres de la loi d'Arrhenius (*Pritchard et Bacon, 1978* ; *Chen et Aris, 1992* ; *Balland et al., 2000* ; *Issanchou, 2002* et *Reverte et al., 2005*). Le critère à optimiser est plus ou moins sensible d'un paramètre à l'autre, par exemple, une variation de l'énergie d'activation, Ea_0, engendre de plus fortes variations du critère à optimiser que la variation du facteur pré-exponentiel, A_0, car Ea_0 intervient dans l'exponentielle. Pour éviter ce problème et améliorer l'identification des paramètres, les équations doivent être reparamétrisées. Seuls les résultats obtenus avec la reparamétrisation seront commentés.

La reparamétrisation (i = 1) utilisée est présentée dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Reparamétrisation utilisée pour l'estimation des paramètres de la loi d'Arrhenius.

i	Loi	$A_i = f(A_0, Ea_0)$	$Ea_i = f(Ea_0)$
Loi d'Arrhenius sans reparamétrisation (i = 0)	$A_0 \times \exp(-Ea_0 / (RT))$	A_0	Ea_0
Reparamétrisation de la loi d'Arrhenius (i = 1)	$\exp(A_1) \times \exp[-Ea_1 (\kappa_1 / T - \kappa_2)]$ avec $\kappa_1 = 2 \times T_{max}T_{min} / (T_{max} - T_{min})$ $\kappa_2 = (T_{max} + T_{min})/ (T_{max} - T_{min})$	$A_1 = \mathrm{Ln}(A_0) - \kappa_2 \times Ea_0 / \kappa_1$	$Ea_1 = Ea_0 / \kappa_1$ T_{min} et T_{max} sont respectivement la température minimale et maximale de l'étude

L'estimation des paramètres se fait en quatre étapes :

1. Récupération des données expérimentales préalablement traitées sous Excel. Dans ces données, on retrouve : la température de réaction (°C), la pression partielle en eau (Pa), le nombre de points d'acquisition par réaction et le taux de conversion en fonction du temps. Les paramètres à déterminer, A_1, Ea_1 et n doivent être préalablement initialisés ;
2. L'équation différentielle ordinaire, correspondant aux variations du taux de conversion lors de la déshydratation (équation (II-6)) ou de l'hydratation (équation (II-7)), est intégrée pour chacune des expériences réalisées. Un solveur d'ordre variable fondé sur des formules de différentiation numérique (*Numerical Differentiation Formulas*, NDFs) est utilisé pour la résolution de l'équation. Il est bien adapté pour des problèmes raides. Sa commande est « *ode15s* » dans Matlab® 2010b. Les variations du taux de conversion en fonction du temps ($X_{mod}(t)$) sont calculées pour chaque expérience au moyen des paramètres A_1, Ea_1 et n ;
3. La fonction de minimisation est ensuite évaluée. Cette fonction de minimisation repose sur la somme des écarts quadratiques entre les mesures expérimentales ($X_{exp}(t)$) et l'estimation du modèle ($X_{mod}(t)$). Afin que toutes les expériences aient le même poids dans l'estimation des paramètres, celles-ci sont pondérées par le nombre de points d'acquisition, np. On obtient alors pour chaque expérience un critère (i_{exp}) (équation (II-11)). La somme des critères (i_{exp}) donne un critère global, CRT (équation (II-12)), qui doit être minimisé.

$$critère(i_{\exp}) = \frac{1}{np(i_{\exp})} \times \sum_{t=0}^{tf} \left(X_{\exp}(i_{\exp}, t) - X_{\mathrm{mod}}(i_{\exp}, t) \right)^2 \qquad \text{(II-11)}$$

$$CRT = \sum_{i_{\exp}=1}^{N_{\exp}} \left(critère\left(i_{\exp}\right) \right) \qquad \text{(II-12)}$$

4. Une méthode de programmation quadratique séquentielle (*Sequential Quadratic Programming*, SQP) est utilisée pour minimiser le critère, CRT. Cette méthode est généralement utilisée pour des

problèmes d'optimisation non-linéaires et elle converge assez rapidement. Sa commande est « *fmincon* » dans Matlab® 2010b. À chaque itération, elle recalcule les nouvelles valeurs des paramètres A_1, Ea_1 et n afin de minimiser le critère, CRT.

L'algorithme de la méthode d'optimisation est représenté sur la Figure II-19.

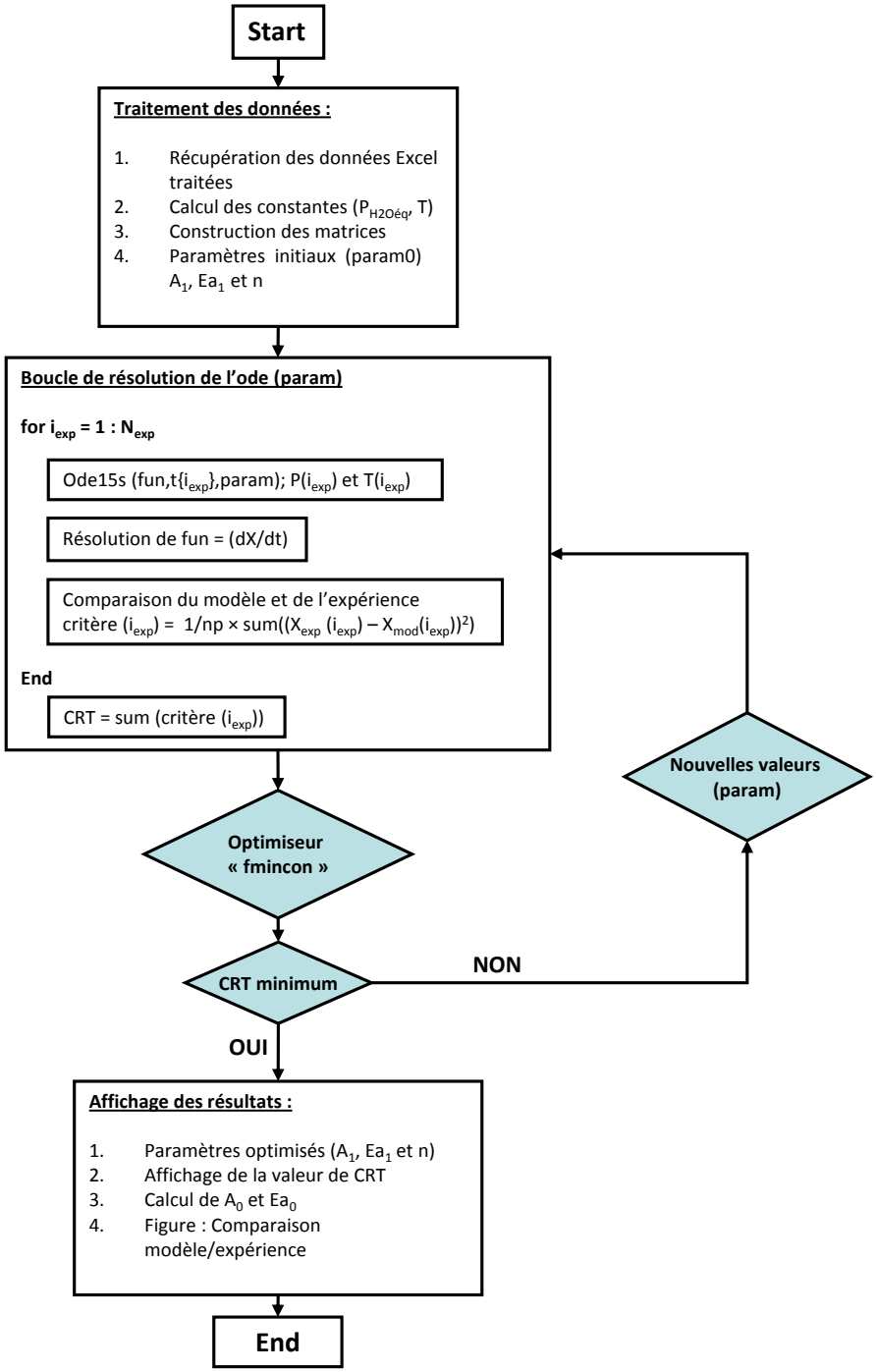


Figure II-19 : Algorithme d'optimisation des paramètres cinétiques.

3.4.8. Détermination des paramètres cinétiques A_0, Ea_0 et n

L'estimation des paramètres a été réalisée en tenant compte de toutes les expériences disponibles pour chacune des réactions, soit 11 pour la déshydratation et 10 pour l'hydratation.

3.4.8.1. Paramètres cinétiques de la déshydratation

La Figure II-20 présente la variation des taux de conversion expérimentaux et estimés par le modèle pour 4 conditions opératoires.

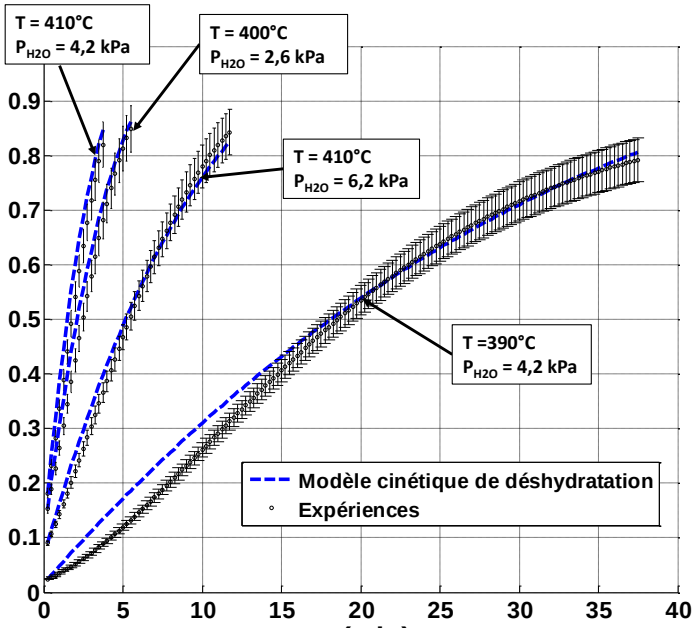


Figure II-20 : Évolution des taux de conversion expérimentaux, $X_{exp,Dehyd}$ (+/- 5%), et estimés, $X_{mod,Dehyd}$, pour différentes conditions de températures et de pressions partielles (P_{H2O}) dans le cas de la réaction de déshydratation.

Pour les trois réactions les plus rapides, le modèle et les points expérimentaux sont en accords. On remarque qu'au début de la réaction la plus lente (T = 390°C et P_{H2O} = 4,2 kPa), entre 0 et 15 minutes, le modèle surestime de 0,05 les taux de conversion expérimentaux. La diffusion dans le grain et dans le lit de particules ont été négligées, il est possible que ces phénomènes apparaissent. Néanmoins, l'écart observé est le même que lors de l'étude de répétabilité. Les valeurs des paramètres $A_{0,Dehyd}$, $Ea_{0,Dehyd}$ et n_{Dehyd} et les valeurs des résidus sont répertoriées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Récapitulatif des résultats obtenus lors de l'optimisation des paramètres pour la déshydratation.

$A_{0,Dehyd}$ (min^{-1})	$Ea_{0,Dehyd}$ ($J.mol^{-1}$)	n_{Dehyd} ([-])	Résidu min	Résidu moyen	Résidu max	CRT
7,1676	2097,4	1,5660	0,0005	0,0023	0,0060	0,0251

3.4.8.2. Paramètres cinétiques de l'hydratation

La Figure II-21 présente la variation des taux de conversion expérimentaux et estimés par le modèle pour 4 conditions opératoires.

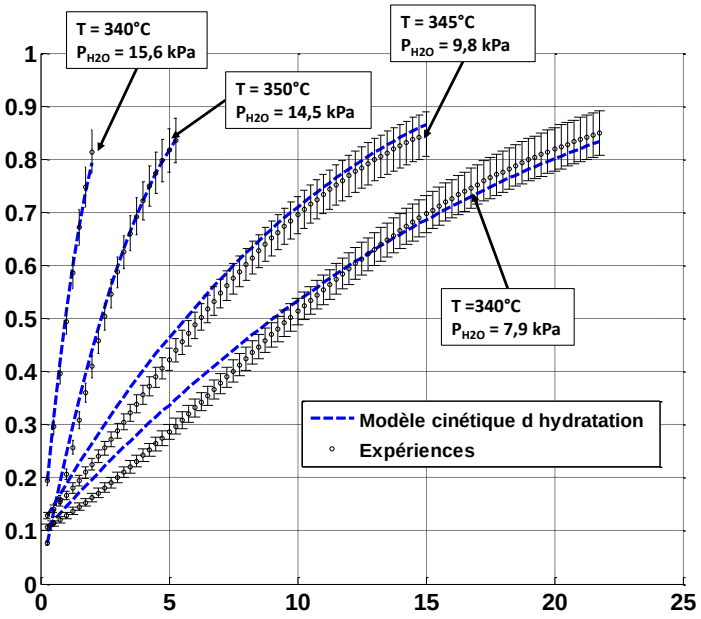


Figure II-21 : Évolution des taux de conversion expérimentaux, $X_{exp,Hyd}$ (+/- 5%), et estimés, $X_{mod,Hyd}$, pour différentes conditions de températures et de pressions partielles (P_{H2O}) dans le cas de la réaction d'hydratation

Pour les réactions lentes le modèle surestime de 0,05 les taux de conversion des résultats expérimentaux. La même conclusion que précédemment est faite. Les valeurs des paramètres $A_{0,Hyd}$, $Ea_{0,Hyd}$ et n_{Hyd} et les valeurs des résidus sont répertoriées dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Récapitulatif des résultats obtenus lors de l'optimisation des paramètres l'hydratation.

$A_{0,Hyd}$ (min^{-1})	$Ea_{0,Hyd}$ ($J.mol^{-1}$)	$n_{,Hyd}$ ([-])	Résidu min	Résidu moyen	Résidu max	CRT
$2,6905\times10^{-7}$	$-9,2180\times10^{4}$	2,2	0,0002	0,0014	0,0035	0,0136

Les équations (II-13) et (II-14) présentent respectivement la variation du taux de conversion de la réaction de déshydratation de la réaction l'hydroxyde de calcium et la variation du taux de conversion de la réaction d'hydratation de l'oxyde de calcium (*t* en minutes).

$$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = 7,1676\times\exp\left(\frac{-2097,4}{R\times(T+273,15)}\right)\left(\frac{P_{H_2Oéq}-P_{H_2O}}{P_{tot}}\right)^{1,57} 3\times\left(1-X_{Dehyd}\right)^{2/3} \qquad \text{(II-13)}$$

$$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = 2{,}6905\times10^{-7}\exp\left(\frac{92180}{R\times(T+273{,}15)}\right)\left(\frac{P_{H_2O}-P_{H_2Oéq}}{P_{tot}}\right)^{2,2} 3\times\left(1-X_{Hyd}\right)^{2/3} \quad \text{(II-14)}$$

Les équations cinétiques qui ont été déterminées sont valables sur les gammes de températures et de pressions partielles en eau suivantes :

- Déshydratation : T = 390 – 430°C et P_{H2O} = 2,6 – 8,3 kPa ;
- Hydratation : T = 330 – 375°C et P_{H2O} = 7,9 – 24,0 kPa.

3.4.9. Comparaison des modèles cinétiques

Les modèles cinétiques de *Matsuda et al., 1985*, de *Schaube et al., 2012a* et celui développé dans cette étude, ont été comparés sur deux points de fonctionnement par réaction. Afin de quantifier l'écart observé entre les modèles, le rapport entre les temps permettant d'atteindre un taux de conversion de 70 %, $E_{cinétique}$ est utilisé (II-15) :

$$E_{cinétique} = \frac{t_{littérature}(X=0{,}7)}{t_{\mathrm{mod}}(X=0{,}7)} \quad \text{(II-15)}$$

Où, $E_{cinétique}$ est le rapport des temps caractéristiques (t (X = 0,7)) ([-]), t_{mod} est le temps pour obtenir un taux de conversion de 0,7 avec le modèle cinétique déterminée lors de cette étude (min) et $t_{littérature}$ est le temps pour obtenir un taux de conversion de 0,7 avec les modèles cinétiques de la littérature (min).

Les gammes de températures et de pressions partielles en eau de *Matsuda et al., 1985* et de *Schaube et al., 2012a* étant différentes, leurs modèles ne sont pas comparés. Les points de fonctionnements choisis sont les bornes des gammes de températures et de pressions partielles entre cette étude et la littérature. Le Tableau II-8 répertorie les conditions choisies.

Tableau II-8 : Points de fonctionnement comparés entre les modèles de la littérature et le modèle déterminé.

Modèle		Déshydratation		Hydratation
Matsuda et al., 1985 **vs cette étude**	Md1	T = 420°C et P_{H2O} = 2600 Pa	Mh1	T = 330°C et P_{H2O} = 7900 Pa
	Md2	T = 430°C et P_{H2O} = 6078 Pa	Mh2	T = 338°C et P_{H2O} = 15904 Pa
Schaube et al., 2012a **vs cette étude**	Sd1	T = 390°C et P_{H2O} = 2600 Pa	Sh1	T = 330°C et P_{H2O} = 17600 Pa
	Sd2	T = 430°C et P_{H2O} = 8300 Pa	Sh2	T = 375°C et P_{H2O} = 24000 Pa

3.4.9.1. Comparaison des modèles de déshydratation

La Figure II-22 présente les variations du taux de conversion obtenues avec les différents modèles pour deux points de fonctionnements.

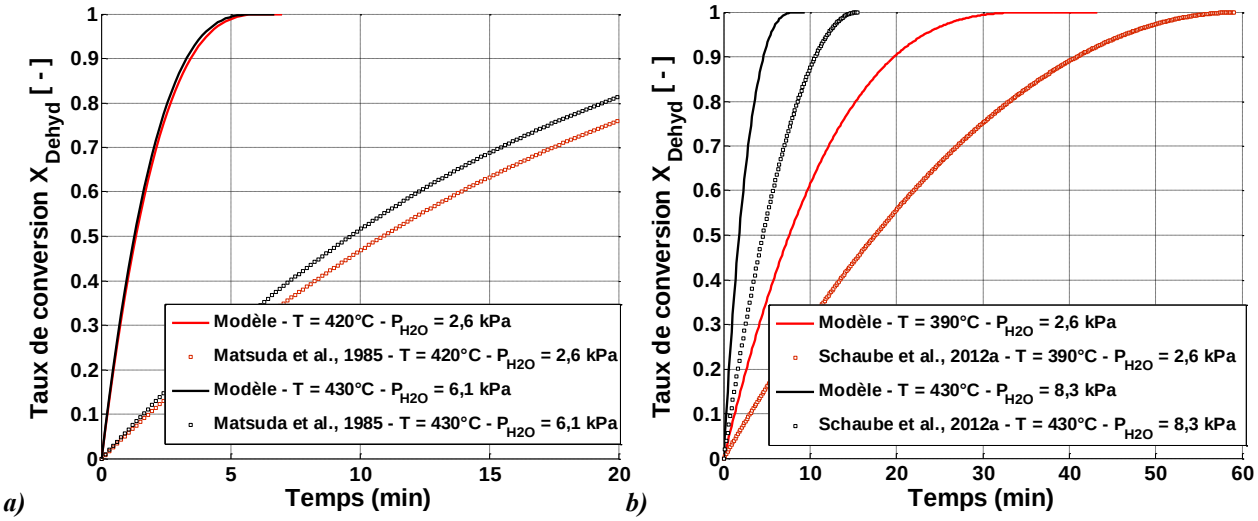


Figure II-22 : Comparaison des modèles cinétiques de déshydratation ; a) Mastuda et al., 1985 ;b) Schaube et al., 2012a.

Les rapports, $E_{cinétique}$, calculés pour la réaction de déshydratation sont répertoriés dans le Tableau II-9.

Tableau II-9 : Comparaison des modèles cinétiques – Déshydratation.

Modèle		$E_{cinétique}$ ([-])
Matsuda et al., 1985	Md1	8,3
	Md2	7,3
Schaube et al., 2012a	Sd1	2,2
	Sd2	2,5

Les prédictions des trois modèles cinétiques sont très différentes. D'après la Figure II-22 et le Tableau II-9 deux conclusions peuvent être faites :

- les prédictions du modèle développé sont respectivement 2,2 à 2,5 fois et 7,3 à 8,3 fois plus rapides que celles du modèle de *Schaube et al., 2012a* et de *Matsuda et al., 1985* pour les points de fonctionnements testés ;
- les trois modèles réagissent dans le même sens lorsque les conditions de fonctionnement changent.

3.4.9.2. Comparaison des modèles d'hydratation

La Figure II-23 présente les variations du taux de conversion obtenues avec les différents modèles pour deux points de fonctionnements.

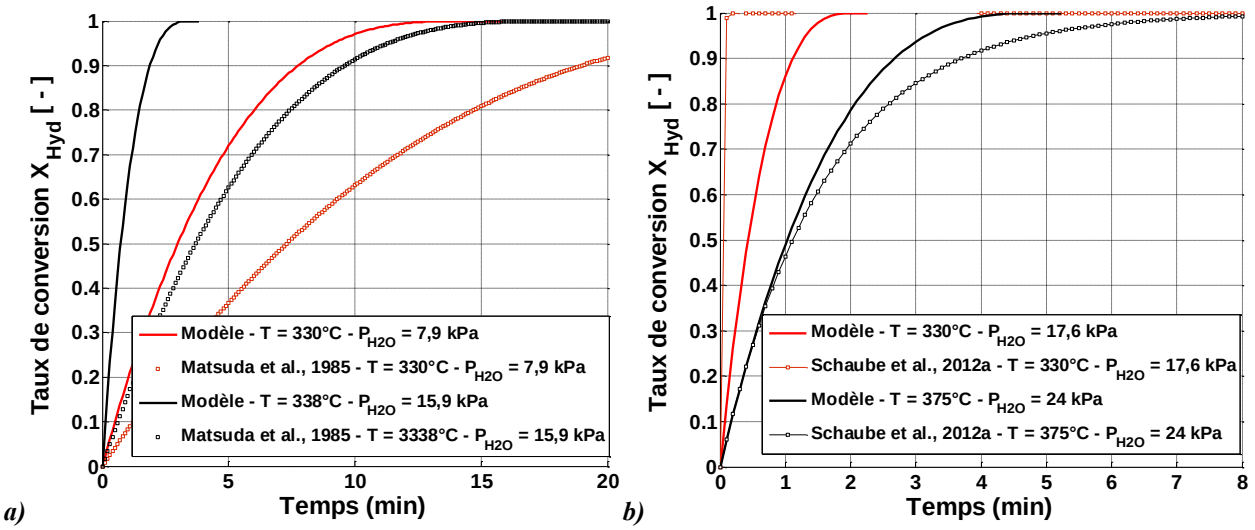


Figure II-23 : Comparaison des modèles cinétiques d'hydratation ; a) Mastuda et al., 1985 ;b) Schaube et al., 2012a.

Les rapports, $E_{cinétique}$, calculés pour la réaction d'hydratation sont répertoriés dans le Tableau II-10.

Tableau II-10 : Comparaison des modèles cinétiques – Hydratation.

Modèle		$E_{cinétique}$ ([-])
Matsuda et al., 1985	Mh1	2,4
	Mh2	5
Schaube et al., 2012a	Sh1	0,1
	Sh2	1,2

Les prédictions des trois modèles cinétiques sont là aussi différentes. D'après la Figure II-23 et le Tableau II-10 trois conclusions peuvent être faites :

- les prédictions du modèle développé sont 2,5 à 5 fois plus rapides que le modèle *Matsuda et al., 1985* pour les points de fonctionnements testés ;
- les prédictions du modèle développé sont respectivement 9 fois plus lentes et 1,2 fois plus rapide que le modèle *Schaube et al., 2012a* pour les points Sh1 et Sh2 ;
- les trois modèles réagissent dans le même sens lorsque les conditions de fonctionnement changent.

4. Synthèse de l'étude de caractérisation physico-chimique

Les propriétés physico-chimiques de l'hydroxyde de calcium et de l'oxyde de calcium ont été caractérisées. L'analyse thermogravimétrique en atmosphère humide a permis d'appréhender la mise en œuvre de la réaction réversible et de déterminer de nouveaux modèles cinétiques sur des gammes opératoires de températures et de pressions partielles en eau comprises entre 390 – 430°C et 2,6 – 8,3 kPa pour la déshydratation et entre 330 – 375°C et 7,9 – 24,0 kPa pour l'hydratation. Les comparaisons entre les modèles déterminés et ceux de la littérature ont montré des écarts relativement importants, avec des vitesses de réaction atteignant des vitesses jusqu'à 9 fois plus rapides ou plus lentes selon les conditions opératoires. Les modèles cinétiques développés complètent les études de *Matsuda et al., 1985* et de *Schaube et al., 2012a*.

Il aurait été intéressant d'avoir plus de conditions opératoires pour déterminer les trois paramètres, A_0, Ea_0 et n, des réactions, mais la disponibilité de l'appareil (12 jours) et la pression partielle en eau maximale pouvant être atteinte dans l'appareil (26 kPa) ont limité les conditions de test. Une étude complémentaire devra être réalisée pour que l'évaluation paramétrique se fasse sur une plus grande gamme de températures et de pressions partielles en eau. Il serait aussi nécessaire d'étudier l'évolution de la cinétique de la réaction au cours des cycles.

Afin de synthétiser les résultats, le Tableau II-11 répertorie les différentes propriétés physiques de $Ca(OH)_2$ et CaO mesurées, l'équilibre chimique, l'enthalpie de la réaction et les expressions cinétiques obtenues.

Tableau II-11 : Récapitulatif des propriétés physiques et chimiques de $Ca(OH)_2$ et de CaO.

Propriétés physiques	**$Ca(OH)_2$**	**CaO**	**Unité**
Granulométrie	5,85	[-]	µm
Facteur de forme	0,78	[-]	[-]
Densité du squelette	2254,4	[-]	$kg.m^{-3}$
Densité apparente des particules (à 0,2 MPa)	646,4	[-]	$kg.m^{-3}$
Porosité du lit	76,4	[-]	%
Aire spécifique	150,7	[-]	$m^2.g^{-1}$
Chaleur spécifique entre 25 - 250°C	1250 – 1550	850 – 950	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
Conductivité thermique entre 25 – 200°C	0,4 – 0,6 ($1300\ kg.m^{-3}$)	0,2 – 0,3 ($1500\ kg.m^{-3}$)	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Propriétés chimiques	$Ca(OH)_2 + \Delta H_r \Leftrightarrow CaO + H_2O$		
Enthalpie	104,3		$kJ.mol^{-1}$
Pression partielle en eau à l'équilibre	$P_{H2Oéq} = 4{,}14 \times 10^{11} \times \exp\left(\frac{-11{,}94 \times 10^3}{(T_{éq} + 273{,}15)}\right)$		P (Pa) T (°C)
Cinétique de réaction de la déshydratation **T = 390 – 430°C** **P_{H2O} = 2,6 – 8,3 kPa**	$\frac{dX_{Dehyd}}{dt} = 7{,}1676 \times \exp\left(\frac{-2097{,}4}{R \times (T + 273{,}15)}\right)\left(\frac{P_{H_2Oéq} - P_{H_2O}}{P_{tot}}\right)^{1{,}57} \times 3 \times (1 - X_{Dehyd})^{2/3}$		P (Pa) T (°C) t (min)
Cinétique de réaction de la d'hydratation **T = 330 – 375°C** **P_{H2O} = 7,9 – 24,0 kPa**	$\frac{dX_{Hyd}}{dt} = 2{,}6905 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{92180}{R \times (T + 273{,}15)}\right)\left(\frac{P_{H_2O} - P_{H_2Oéq}}{P_{tot}}\right)^{2{,}2} \times 3 \times (1 - X_{Hyd})^{2/3}$		P (Pa) T (°C) t (min)

La connaissance de la cinétique de la réaction et des propriétés physiques des produits sont indispensables et permettront de mieux comprendre et modéliser les phénomènes observés dans la boucle expérimentale. Dans le chapitre suivant, la fluidisation de l'hydroxyde de calcium va être étudiée. D'après la caractérisation du diamètre des particules et de la masse volumique, cette poudre appartient à la classe C de la classification de Geldart.

Chapitre III/Maquette froide : Fluidisation

Lors de l'étude bibliographique, une technologie de réacteur en lit fluidisé a été sélectionnée pour mettre en œuvre la réaction de dé/réhydratation de l'hydroxyde de calcium. La poudre commerciale d'hydroxyde de calcium utilisée, est une poudre de classe C de la classification de Geldart (d_p = 5,85 µm et ρ_{app} = 646,4 kg.m^{-3}), elle est donc cohésive et difficile à fluidiser.

Ce chapitre présente la démarche mise en place afin de trouver une solution pour fluidiser l'hydroxyde de calcium et définir des conditions opératoires pour la boucle expérimentale de stockage d'énergie thermique à haute température (Chapitre IV). Dans un premier temps quelques généralités sur la fluidisation et sur les poudres cohésives seront présentées. Ensuite, les différentes solutions techniques pour mettre en œuvre la fluidisation des poudres cohésives seront énumérées et comparées. La seconde partie du chapitre présentera la boucle expérimentale et les résultats obtenus lors de la fluidisation de l'hydroxyde de calcium assistée par l'ajout de particules facilement fluidisables. Une discussion présentera les avantages et les inconvénients de la solution retenue.

1. Fluidisation

Quelques généralités concernant la fluidisation solide/gaz sont définies ci-dessous.

1.1. Phénomène de fluidisation

Le phénomène de fluidisation se produit quand un gaz ou un liquide est forcé à traverser verticalement (de bas en haut) un lit de particules. Les forces de traînées imposées par ce fluide supportent complètement le poids des particules, les mettant ainsi dans un état de flottaison (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Dans ce travail, l'étude portera seulement sur les systèmes solide/gaz.

Afin de comprendre comment un lit fluidisé est formé, il faut observer l'écoulement du gaz à travers le lit de particules. La Figure III-1 présente les principaux états d'un lit de particules soumis à un courant gazeux ascendant.

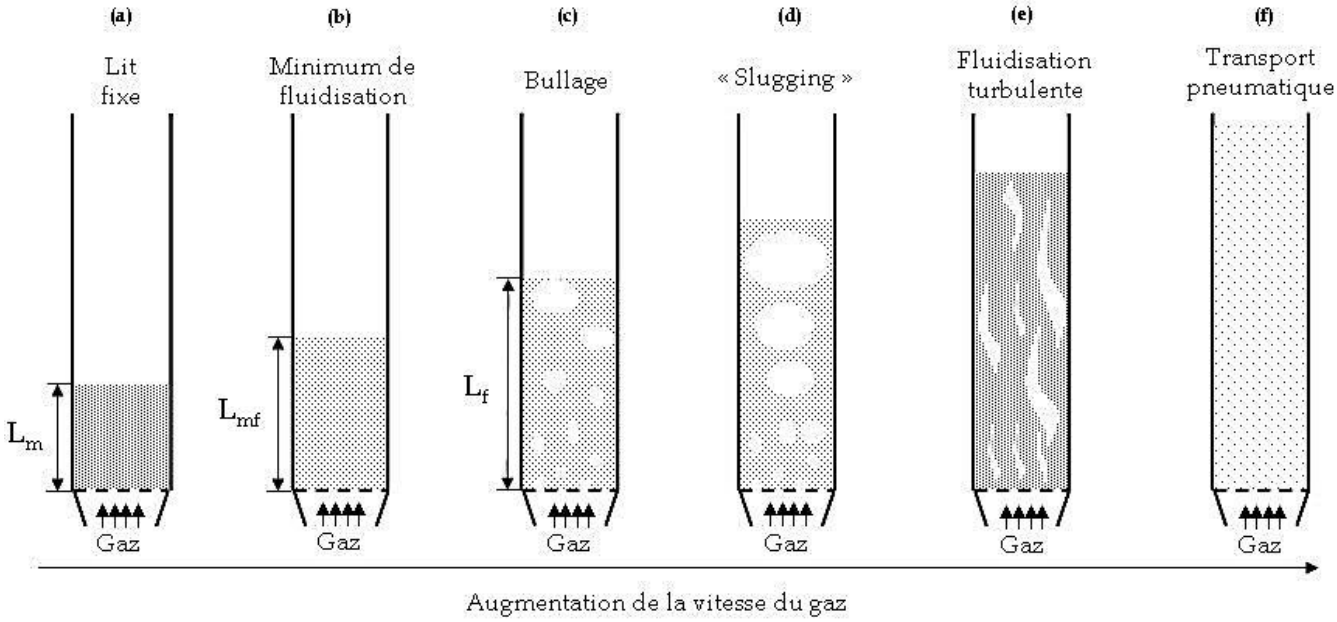


Figure III-1 : Les principaux états d'un lit de particules soumis à un courant gazeux ascendant.

- à faible vitesse, le gaz passe à travers les espaces vides présents entre les particules sans que celles-ci ne soient déplacées. C'est ce que l'on appelle un « *lit fixe* » (Figure III-1 (a)) ;
- avec l'augmentation de la vitesse du gaz, l'écartement entre les particules, quelques vibrations et des mouvements locaux apparaissent. C'est ce que l'on nomme un « *lit expansé* » ;
- pour une vitesse du fluide encore plus élevée, les particules rentrent en flottaison grâce au courant gazeux ascendant. À ce moment, les forces de friction entre les particules et le gaz deviennent égales au poids des particules. Le lit de particules peut alors être considéré comme à son état de « *minimum de fluidisation* » (Figure III-1 (b)). La vitesse alors atteinte est la vitesse minimale de fluidisation, u_{mf} ;
- à une vitesse légèrement supérieure à u_{mf}, des bulles apparaissent (Figure III-1 (c)). En augmentant la vitesse de fluidisation sur une plage opératoire relativement large, le lit reste fluidisé. Ce régime de fonctionnement est appelé la « *fluidisation bouillonnante* » ;
- au fur et à mesure que la vitesse de fluidisation augmente, la taille et le nombre des bulles croissent progressivement et l'agitation de la suspension devient de plus en plus violente (Figure III-1 (d)). Cette agitation est produite par l'ascension des bulles et par le fait qu'elles entraînent dans leur sillage une partie de la suspension ;
- à des vitesses importantes, la forme des bulles devient irrégulière. On appelle ce régime la « *fluidisation turbulente* » (Figure III-1 (e)) ;
- quand la vitesse terminale de chute libre des particules, u_t, est dépassée, les particules quittent le lit fluidisé avec le courant gazeux. Le lit est alors transporté (Figure III-1 (f)).

1.2. Pertes de charge et vitesses minimales de fluidisation et de transport

La caractérisation de la fluidisation d'un lit de particules se fait quantitativement par le suivi de ses pertes de charge. Les variations de pertes de charge d'un lit de particules soumis à un courant de gaz ascendant sont présentées sur la Figure III-2.

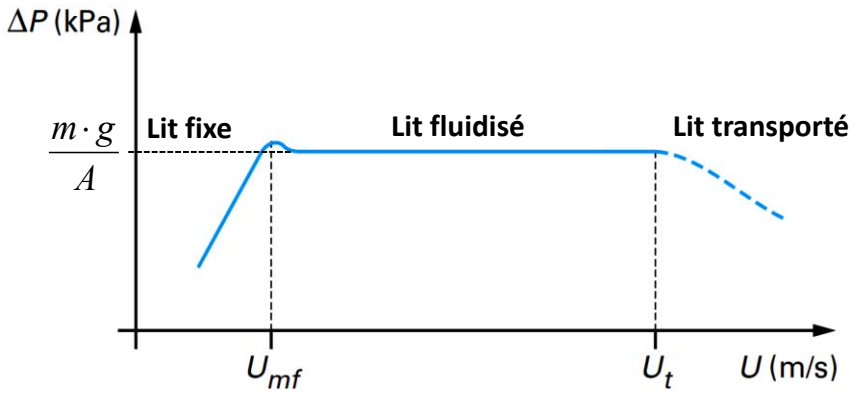


Figure III-2 : Evolution de la perte de charge du lit de solide en fonction de la vitesse superficielle (Shakourzadeh, Techniques de l'ingénieur J 3390).

Lorsqu'un lit de particules est à l'état de lit fixe, les pertes de charge évoluent linéairement avec la vitesse superficielle du gaz. Ces pertes de charge peuvent être exprimées par la corrélation d'Ergun (III-1) :

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \times \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot u}{\phi_s \cdot d_p^2} + 1{,}75 \times \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u^2}{\phi_s \cdot d_p} \qquad \text{(III-1)}$$

Où, ΔP est la perte de charge du lit (Pa), L est la hauteur du lit (m), u est la vitesse superficielle (m.s^{-1}), ε est la porosité du lit de particules ([-]), μ_g est la viscosité dynamique du gaz (Pa.s), ρ_g est la masse volumique du gaz (kg.m^{-3}), d_p est le diamètre des particules (m) et ϕ_s est le facteur de forme des particules ([-]).

Quand un lit de particules est en état de fluidisation, les pertes de charge qu'il engendre sont constantes entre u_{mf} et u_t, et égales à son poids divisé par la section de passage (poids surfacique). Les pertes de charge du lit de particules sont exprimées par la relation (III-2).

$$\Delta P_{lit} = \frac{m \cdot g}{S} \qquad \text{(III-2)}$$

Où, ΔP_{lit} sont les pertes de charge du lit de particules (Pa), m est la masse du lit de particules (kg), g est l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}) et S est la section de passage (m^2).

1.2.1. Vitesse minimale de fluidisation, u_{mf}

Au minimum de fluidisation, les pertes de charge sont en équilibre avec le poids surfacique du lit. Il est possible de déterminer u_{mf} en résolvant l'équation (III-3).

$$150 \times \frac{\left(1-\varepsilon_{mf}\right)^2}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\mu_g \cdot u_{mf}}{\phi_s \cdot d_p^2} + 1{,}75 \times \frac{\left(1-\varepsilon_{mf}\right)}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_{mf}^2}{\phi_s \cdot d_p} = \frac{m \cdot g / S}{L} \qquad \text{(III-3)}$$

1.2.2. Vitesse terminale de chute libre ou vitesse de transport, u_t

La vitesse de transport, u_t, est égale à la vitesse terminale de chute libre. Lorsqu'elle est atteinte, les particules sont alors entrainées hors du lit et la perte de charge diminue. u_t est déterminée grâce à la relation (III-4).

$$u_t = \left[\frac{4 \cdot d_p \cdot \left(\rho_{app} - \rho_g\right) \cdot g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_{Dt}} \right]^{1/2} \qquad \text{(III-4)}$$

Où, u_t est la vitesse de transport (m.s^{-1}), d_p est le diamètre des particules (m), ρ_{app} et ρ_g sont respectivement les masses volumiques du solide (apparente) et du gaz (kg.m^{-3}), g est l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2}) et C_{Dt} le coefficient de trainée définie par la relation (III-5).

$$C_{Dt} = \frac{24}{\mathrm{Re}_{pt}} \left[1 + \left(8{,}1716 \cdot e^{-4{,}0655\phi_s} \right) \cdot \mathrm{Re}_{pt}^{0{,}0964+0{,}5565\phi_s} \right] + \frac{73{,}69 \cdot \mathrm{Re}_{pt} \cdot e^{-5{,}0748\phi_s}}{\mathrm{Re}_{pt} + 5{,}378 \cdot e^{6{,}2122\phi_s}} \qquad \text{(III-5)}$$

Où, Re_{pt} est le nombre de Reynolds particulaire à la vitesse terminale de chute libre (relation (III-6)) et ϕ_s est le facteur de forme ([-]).

$$\mathrm{Re}_{pt} = \frac{u_t \cdot d_p \cdot \rho_g}{\mu_g} \qquad \text{(III-6)}$$

Où, u_t est la vitesse de transport (m.s^{-1}), d_p est le diamètre des particules (m), ρ_g est la masse volumique du gaz (kg.m^{-3}) et μ_g est la viscosité dynamique du gaz (Pa.s).

1.3. Classification de Geldart

En 1973, *Geldart* a établi une classification des poudres, fonction de la différence entre les masses volumiques du solide et du gaz, et du diamètre des particules. Le diagramme de classification de Geldart est présenté sur la Figure III-3.

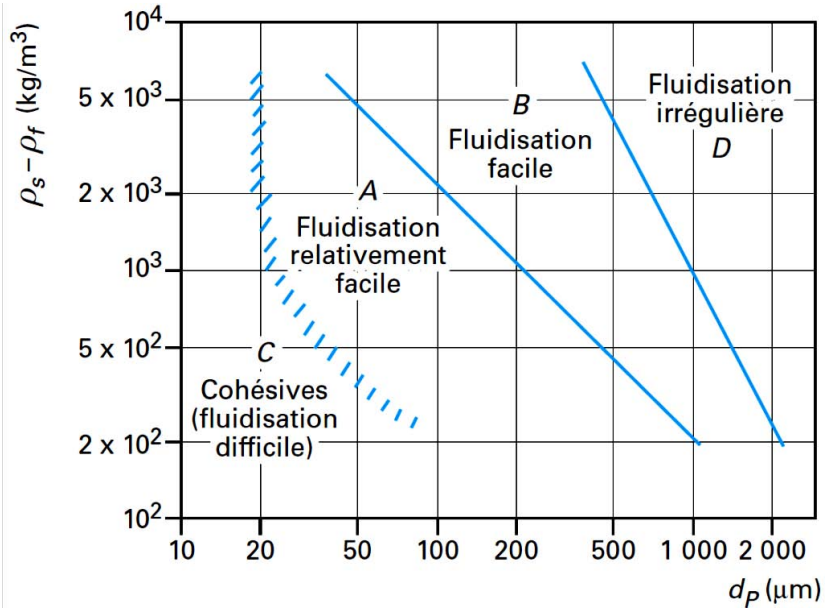


Figure III-3 : Diagramme de classification des poudres pour la fluidisation (Geldart, 1973).

Quatre catégories de poudres sont identifiées :

- *Groupe A :* il s'agit de poudres fines, $20 < d_p < 100$ µm et légères, $\rho_{app} < 2000$ kg.m^{-3}. Ces particules se fluidisent facilement avec une forte expansion du lit.
- *Groupe B :* Ce sont des particules de taille moyenne, $80 < d_p < 800$ µm, avec $1500 < \rho_{app} < 4000$ kg.m^{-3}, elles se fluidisent facilement.
- *Groupe C :* Ce sont des poudres fines, $d_p < 40$ µm, et cohésives. La fluidisation est difficile et sensible à de nombreux paramètres.
- *Groupe D :* Ce sont des particules de grande taille ($d_p > 800$ µm) et denses, elles sont cependant fluidisables.

Dans cette étude, les particules d'hydroxyde de calcium utilisées font parties de la classe C de la classification de Geldart ($d_p = 5{,}85$ µm et $\rho_{app} = 646{,}4$ kg.m^{-3}). D'après *Geldart, 1973*, la fluidisation de ce type de poudre est extrêmement difficile à réaliser car des forces inter-particulaires empêchent la fluidisation. Une solution doit donc être trouvée pour mettre en œuvre la fluidisation de l'hydroxyde de calcium. Les phénomènes inter-particulaires mis en jeu et les solutions techniques mises en place pour parvenir à fluidiser les particules solides de classe C sont présentés dans les paragraphes suivants.

2. Poudres cohésives et phénomènes inter-particulaires

Une poudre cohésive est définie comme une poudre qui ne s'écoule pas librement. Pour ce type de poudre, l'ensemble des forces inter-particulaires sont en général du même ordre de grandeur que la force de gravité ou que les forces hydrodynamiques. Ainsi, lors de la fluidisation, si les forces hydrodynamiques du

gaz sont insuffisantes pour vaincre les interactions entre les particules, la fluidisation n'a pas lieu. La poudre acquiert un comportement cohésif quand la force d'interaction entre ses particules devient plus importante que leur poids (*Condotta, 2005*).

2.1. Phénomènes inter-particulaires

D'après *Visser, 1989* plusieurs forces inter-particulaires sont mises en jeu : les forces de Van Der Walls, les forces de capillarité, les forces magnétiques, les forces électrostatiques et le frittage menant à la formation de ponts solides. Ces principales forces inter-particulaires sont présentées ci-dessous.

2.1.1. Forces de Van Der Waals

Les forces de Van der Walls sont les forces prédominantes entre les particules dans une poudre sèche (*Behringer et al., 2005*). La force de Van Der Waals entre deux particules de même diamètre peut être calculée par la corrélation de Hamaker (III-7).

$$F_{vw} = \frac{A}{12a^2} \times \frac{d_p}{2} \qquad \text{(III-7)}$$

Où, F_{vw} est la force de Van der Walls (N), A est la constante de Hamaker (10^{-19} – 10^{-20} J), d_p est le diamètre des particules (m) et a est la distance entre les particules (m).

Plus la distance inter-particulaire est faible, plus la force de Van der Walls est importante. D'après *Behringer et al., 2005*, il apparaît que les forces inter-particulaires dépendent plus des propriétés surfaciques du solide que des propriétés du lit de particules (d_p). Les auteurs concluent que pour calculer les forces de Van der Walls, il est plus rigoureux d'utiliser la taille des aspérités de la surface (en général 0,1 µm) que le diamètre des particules.

2.1.2. Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques peuvent, elles aussi, contribuer à la cohésion des particules en agglomérats par le phénomène de triboélectricité. La triboélectricité désigne le phénomène électrostatique par lequel on met en contact deux matériaux de nature différente (*Behringer et al., 2005*). Une partie des électrons de la surface de contact d'un des deux matériaux est transférée à l'autre lors des frottements. C'est un phénomène qui est souvent observé dans le transport pneumatique. Si la poudre devient très chargée, il peut y avoir un risque de décharge électrique qui peut amener à une explosion.

2.1.3. Forces de capillarité

Les forces attractives de capillarité sont dues à la formation de ponts liquides entre les particules. Par exemple, ces ponts liquides peuvent être formés lorsque le produit solide est en présence de vapeur dans la phase gazeuse. Pour une température donnée, la formation de pont liquide dépend de la géométrie, de

l'écart entre les particules, de la pression partielle de vapeur dans la phase gaz et des propriétés du système solide/liquide (angle de contact, tension superficielle et la viscosité du liquide) (*Behringer et al., 2005*).

2.1.4. Forces de frittage

Les phénomènes de frittage ou la formation de ponts solides, sont des phénomènes de fusion de particules solides. Une fois que le phénomène de frittage est apparu, il est très dur de casser les ponts formés entre les particules. L'effet de frittage se produit plus rapidement à haute température et généralement la température de frittage est inférieure à la température de fusion du matériau. Le phénomène du frittage est influencé par de nombreux facteurs : caractéristiques propres des poudres (morphologie, dimensions, pureté), conditions du traitement thermique (température, durée, pression) et l'atmosphère de traitement (vide, atmosphères protectrices diverses). L'effet de frittage peut donc être la cause de beaucoup de problèmes lors d'une opération de lit fluidisé à haute température (*Behringer et al., 2005*).

Pour fluidiser des particules cohésives, il est nécessaire de vaincre les forces inter-particulaires existantes, soit en les diminuant, soit en ajoutant une force extérieure. Différentes techniques de fluidisation de poudre de classe C sont présentées dans le paragraphe suivant.

2.2. Solutions pour fluidiser une poudre cohésive

Beaucoup de travaux ont été mis en œuvre pour fluidiser des poudres cohésives et différentes techniques ont été développées. Une revue proposée par *Shabanian et al., 2012* ainsi que la thèse d'*Alavi, 2004* répertorient ces différentes techniques. Les plus utilisées sont énumérées ci-dessous :

- l'utilisation d'agitateur mécanique ;
- les lits fluidisés vibrés ;
- l'ajout de particules facilement fluidisables (Classe A ou B) ;
- l'ajout d'additifs nanométriques.

Ces quatre techniques vont être présentées en détails et comparées dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Lits fluidisés agités

La force mécanique de l'agitateur permet de rompre les forces inter-particulaires du lit de particules. Grâce à la rotation, les pales de l'agitateur vont casser les passages préférentiels et aérer la poudre. En fonction de la poudre qui est étudiée, l'agitation n'aura pas les mêmes effets. *Nezzal, 1996* a observé trois comportements :

- l'agitation mécanique n'a aucune influence sur le comportement des poudres non cohésives en fluidisation ;
- pour les poudres cohésives de classe A, l'agitation modifie la structure mécanique du lit et augmente sa perméabilité. En conséquence, la vitesse minimale de fluidisation est diminuée ;
- pour des poudres de classe C (d_p > 15 µm), l'agitation mécanique permet la fluidisation.

Alavi et Caussat, 2005 ont étudié la fluidisation de particules d'oxyde d'yttrium, Y_2O_3, (d_p = 1,2 µm et ρ_b = 5300 kg.m^{-3}) sous agitation mécanique dans une colonne de 5 cm de diamètre et 1 m de hauteur. Les expériences réalisées ont montré que pour une vitesse de rotation de plus de 100 rpm, la poudre était comprimée sur les parois de la colonne. Pour chaque agitateur testé, la meilleure fluidisation a été obtenue à une vitesse de rotation de 30 rpm. Néanmoins elle restait encore très mauvaise.

D'après les frontières établies par *Nezzal, 1996* (d_p > 15 µm), la poudre d'hydroxyde de calcium serait hors de la gamme pour laquelle l'agitation mécanique améliorerait la fluidisation.

2.2.2. Lits fluidisés vibrés

Les lits fluidisés vibrés sont très utilisés en industrie laitière pour le séchage de la poudre. La vibration apporte une force supplémentaire qui rompt les forces inter-particulaires d'un lit de particules. Le comportement des particules fines dans un lit fluidisé vibré peut être classé en trois catégories :

- les poudres de d_p > 20 µm et ρ_{app} > 1200 kg.m^{-3}, qui sont fluidisables sans vibrations pour lesquelles l'effet de la vibration diminue la vitesse minimale de fluidisation ;
- les poudres de 5 < d_p < 20 µm et ρ_{app} > 1200 kg.m^{-3} sont fluidisables avec l'ajout de vibrations ;
- les poudres de d_p < 5 µm et ρ_{app} < 1200 kg.m^{-3} ne sont pas fluidisables malgré l'ajout de vibrations.

Alavi et Caussat, 2005 utilisent un lit fluidisé vibré pour fluidiser des particules d'Y_2O_3. Les résultats expérimentaux montrent que plus la fréquence de vibration est élevée, plus les forces de vibration sont importantes et donc meilleure est la fluidisation du solide.

D'après les frontières établies, notamment pour les poudres ayant les caractéristiques suivantes : d_p < 5 µm et ρ_{app} < 1200 kg.m^{-3}, ici encore la poudre d'hydroxyde de calcium serait hors de la gamme pour laquelle l'utilisation de vibration améliorerait la fluidisation.

2.2.3. Ajout de particules facilement fluidisables (Classe A et B de Geldart)

La fluidisation d'une poudre de classe C peut être mise en œuvre en la mélangeant avec une poudre qui se fluidise bien, typiquement une poudre de classe A ou B. La présence de grosses particules fluidisables permet d'empêcher la formation d'agglomérats à l'échelle locale comme avec un agitateur mécanique

(*Alavi, 2004*). L'avantage majeur de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de faire de modifications techniques sur les installations (*Shabanian et al., 2012*). *Alavi et Caussat, 2005* ont fluidisé des particules d'Y_2O_3 en les mélangeant à des particules plus grosses. Un mélange contenant 65%w d'alumine a montré un très bon comportement lors de la fluidisation. L'inconvénient de cette solution est que la poudre cohésive est très diluée. Pour un même débit de poudre cohésive à traiter, le procédé perd en compacité ou nécessite plus de temps pour être mis en œuvre en raison de la présence des particules facilement fluidisables.

2.2.4. Ajout d'additifs nanométriques

Les additifs sont des particules de taille nanométrique. En se fixant sur les particules cohésives, les particules nanométriques augmentent la distance interparticulaire et donc diminuent les forces de Van der Walls. Plusieurs études ont été réalisées pour améliorer la coulabilité de poudres ou pour fluidiser des poudres cohésives (*Thomas et al., 2005* ; *Saleh et al., 2006*).

Saleh et al., 2006 ont étudié la fluidisation d'une poudre de verre de classe C (d_p = 2,65 µm et ρ_{app} = 3100 kg.m^{-3}) en y ajoutant un additif (Aerosil®). Les résultats obtenus sont très intéressants, puisqu'avec des quantités inférieures à 1%w, la poudre cohésive se fluidise. Cette technique permet de ne pas faire de modifications sur l'installation et de garder une densité de produit à traiter très importante, mais son utilisation implique des risques nanométriques et donc un surcoût des appareils de sécurité à mettre en place.

2.2.5. Comparaison et choix de la technique de fluidisation

Afin de comparer les différentes techniques, cinq critères ont été définis. Il s'agit de :

1. la consommation énergétique du système ;
2. l'efficacité de la technique ;
3. la densité du produit à traiter dans le réacteur ;
4. la sécurité du système ;
5. la complexité de mise en œuvre à échelle laboratoire.

Le Tableau III-1 présente la confrontation entre les techniques de fluidisation d'une poudre cohésive et les critères de sélection.

Tableau III-1 : Confrontation entre les techniques de fluidisation d'une poudre cohésive et les critères de sélection.

Critères / Technos	Consommation énergétique	Efficacité de la technique	Densité du produit à traiter	Sécurité	Complexité de mise en œuvre
Les agitateurs mécaniques	Importante ***Shabanian et al., 2012***	Permet la fluidisation de poudres de classe C ayant des $d_p > 15$ µm	100 %w	NA	Complexe (modification du réacteur)
Les lits vibrés	Importante ***Shabanian et al., 2012***	Les poudres de $5 < d_p < 20$ µm et $\rho_{app} > 1200$ kg.m^{-3} sont fluidisables	100 %w	NA	Complexe (modification du réacteur)
L'ajout de particules facilement fluidisables	Consommation supplémentaire du ventilateur	Les poudres de $5 < d_p < 20$ µm sont fluidisables	< 100 %w	NA	Simple
L'ajout d'additifs nanométriques	NA	Les poudres de $5 < d_p < 20$ µm sont fluidisables	99 %w	Risque poudre nanométrique	Réacteur simple, mais nécessité d'appareils de sécurité (risque nano)

D'après les caractéristiques de la poudre d'hydroxyde de calcium ($d_p = 5{,}85$ µm et $\rho_{app} = 646$ kg.m^{-3}), l'utilisation d'agitateurs mécaniques et de lits vibrés sont à leur limite d'efficacité pour la fluidiser. De plus, ces techniques sont complexes à mettre en œuvre, elles ont donc été éliminées. En effet, des problèmes techniques lors de la construction de la boucle de stockage à chaud auraient été difficiles à gérer, notamment : l'étanchéité du bras de l'agitateur ou encore la mise en place de moteurs pour réaliser la vibration du réacteur. L'ajout d'additif nanométrique paraît être une très bonne méthode, mais son utilisation implique d'importantes contraintes de sécurité.

La solution de l'ajout de particules inertes facilement fluidisables est donc retenue car c'est la plus simple à mettre en œuvre. En revanche, son utilisation dans le procédé de stockage d'énergie thermique implique deux inconvénients majeurs. Le premier est la nécessité de séparer le solide inerte et les particules réactives après la réaction. En effet, si les particules ne sont pas séparées, la densité énergétique sera fortement diminuée en raison de la dilution des particules réactives dans les particules inertes. Le second inconvénient est la nécessité de recycler les particules inertes dans le réacteur après la séparation. En effet, la concentration des particules inertes dans le réacteur risque d'être supérieure à 50 %w, donc la part

d'énergie sensible stockée dans ces particules doit être conservée et recyclée pour que la part d'énergie thermique stockée sous forme thermochimique reste majoritaire. Ce point sera abordé au chapitre VI.

L'étude expérimentale utilisant l'ajout de particules facilement fluidisables pour mettre en œuvre la fluidisation des particules d'hydroxyde de calcium fait l'objet du paragraphe suivant.

3. Boucle expérimentale : Maquette froide

Une boucle expérimentale fonctionnant à température ambiante, dite « maquette froide », a été mise en œuvre pour observer et caractériser la fluidisation des particules d'hydroxyde de calcium commerciales. L'objectif de cette étude est de parvenir à la fluidisation de l'hydroxyde de calcium et de déterminer le choix du solide inerte et sa concentration optimale. Les expériences qui ont été menées sont les suivantes :

- mesure granulométrique des poudres ;
- détermination des masses volumiques en vrac ;
- calculs théoriques de la vitesse minimale de fluidisation et de la vitesse de transport ;
- détermination des vitesses minimales de fluidisation expérimentales ;
- étude de la fluidisation des mélanges (x $\%w_{inerte}$/(1-x) $\%w_{Ca(OH)2}$).

Dans les paragraphes suivant, l'installation va être présentée, puis les résultats des tests de fluidisation seront décrits et analysés.

3.1. Description détaillée de l'installation

Le schéma de l'installation est présenté sur la Figure III-4.

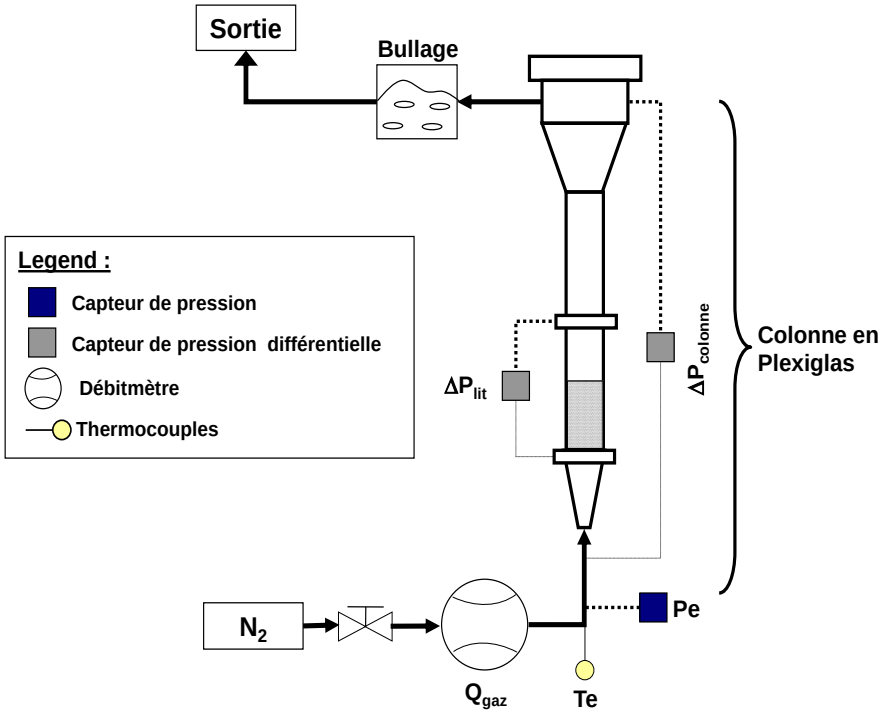


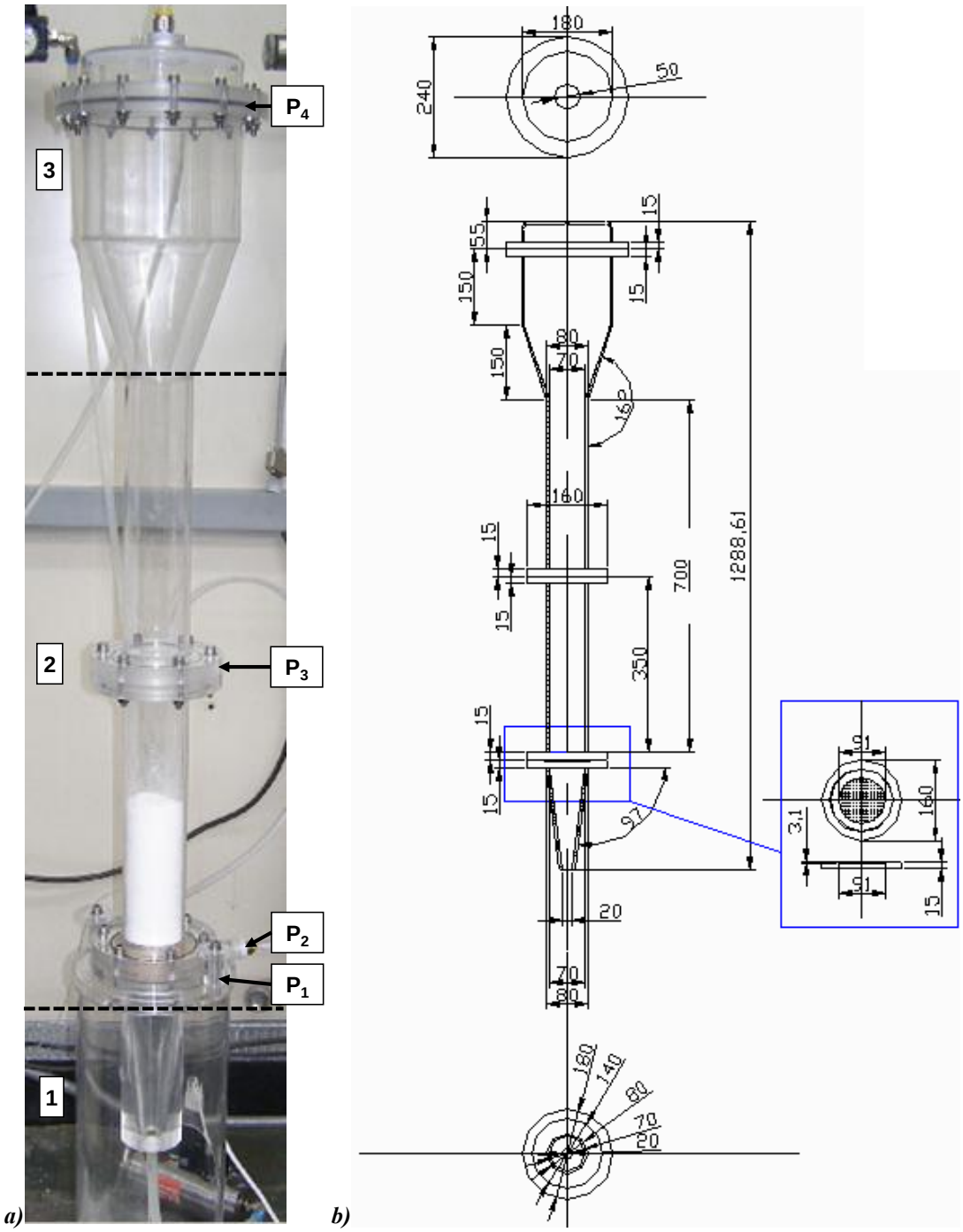
Figure III-4 : Schéma de principe de la maquette froide.

L'azote technique utilisé est sec et purifié et il provient d'une bouteille sous pression à 250 bar. En sortie de bouteille, il est détendu à 2 bar. Le débit d'azote est mesuré à l'aide d'un débitmètre BROOKS 5851E (Q_{gaz} : 0 – 5 +/- 0,06 $Nm^3.h^{-1}$). Une vanne manuelle est placée en amont du débitmètre afin de régler le débit entrant dans la colonne en plexiglas. Un thermocouple de type K, Te (20 – 50 +/- 0,2°C), et un capteur de pression absolue, Pe (Danfoss MBS33, 1 - 2,5 +/- 0,018 bar), sont installés à l'entrée de la section d'essais. Deux capteurs de pressions différentielles, ΔP_{lit} (Sereg, 0 - 500 mbar +/- 2 mbar) et $\Delta P_{colonne}$ (Keller, 0 – 1000 +/- 5 mbar), mesurent respectivement les pertes de charge du lit de particules et de la colonne dans son ensemble. L'azote sortant de la colonne va buller dans un récipient rempli d'eau, puis sort à l'atmosphère. Cette opération permet de retirer les particules d'hydroxyde de calcium emportées par l'azote. Les conditions de fonctionnement de la boucle expérimentale sont répertoriées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Conditions nominales de fonctionnement de la maquette froide.

Température (°C)	Pression (bar)	Débit ($Nm^3.h^{-1}$)
ambiante	1 → 1,5	0 → 5

La Figure III-5 présente une photographie et le plan détaillé de la section d'essais.



a) b)

Figure III-5 : Section d'essais de la boucle expérimentale froide : a) photographie de la section d'essais ; b) plan détaillé de la section d'essais.

La section d'essais d'une hauteur totale de 1288 mm, est composée de trois parties indépendantes. Toutes les parties sont en Polyméthacrylate de méthyle (PMMA). La partie basse, Figure III-5 (a) (1), est un tube divergent qui permet l'homogénéisation de la vitesse du gaz sur le distributeur. Cette partie a une longueur de 288 mm.

La seconde partie est la section droite de la colonne (Figure III-5 (a) (2)), où la fluidisation du solide est réalisée. La colonne est un tube de 70 mm de diamètre intérieur, 5 mm d'épaisseur et 700 mm de hauteur. Elle peut être démontée en deux parties grâce à une bride située à 350 mm du distributeur. Cela permet la manipulation des particules solides. Un distributeur situé en bas de la section droite retient le solide et permet le passage de l'azote. Le système de fixation du distributeur est présenté sur la Figure III-6.

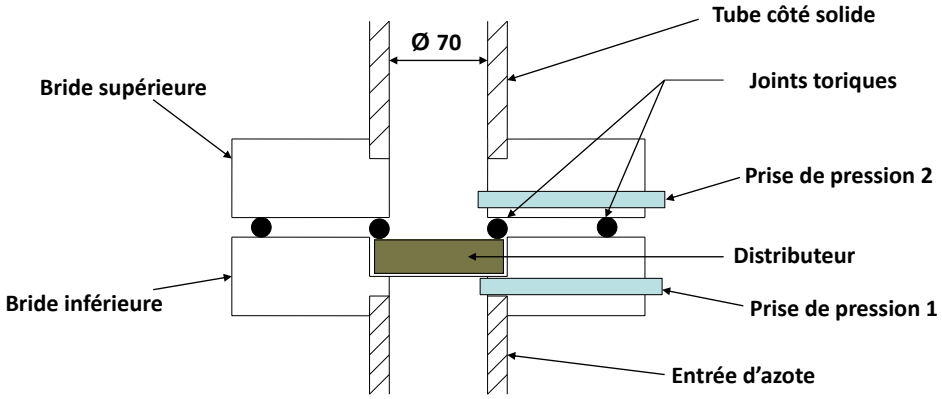


Figure III-6 : Système de fixation du distributeur.

Trois distributeurs ont été utilisés pour réaliser les expériences (Figure III-7).

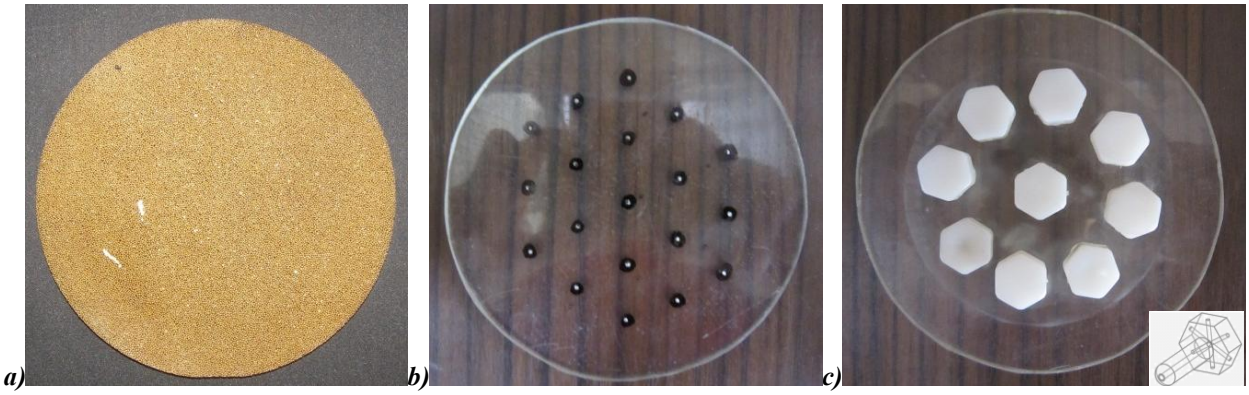


Figure III-7 : Distributeurs utilisés dans la section d'essais : a) plaque poreuse ; b) plaque perforée ; c) distributeur à tuyères.

Le distributeur de la Figure III-7 (a) est un disque poreux ayant un diamètre de coupure de 20 µm (PORAL® en bronze de classe 40). Le distributeur de la Figure III-7 (b) est une plaque perforée de 19 trous de 1 mm de diamètre. Le distributeur de la Figure III-7 (c) est une plaque dans laquelle des vis à tête hexagonale percée sur toutes les faces (trous de 1 mm), ont été fixées. Ces vis font office de tuyère et permettent d'injecter le gaz perpendiculairement au lit de particules.

Les essais de fluidisation mis en œuvre avec les distributeurs (a) et (b) de la Figure III-7 n'ont pas été concluants. Les distributeurs se sont colmatés et des passages préférentiels se sont formés avec la majorité des mélanges de solide étudiés. Aussi, par la suite, seuls les résultats obtenus avec le distributeur à tuyères vont être présentés.

La troisième partie de la section d'essais est la zone de désengagement (Figure III-5 (a) (3)), elle est composée d'un tube divergent qui se termine par une section droite de diamètre 180 mm. Cette zone permet de diminuer la vitesse des gaz et ainsi de limiter l'entraînement des particules.

Comme l'illustre la Figure III-5 (a), quatre prises de pression sont disponibles sur la section d'essais. Les capteurs de pression sont reliés aux prises de pression à l'aide de raccords pneumatiques 6/8 et d'un rilsan. Deux mesures de pertes de charge sont réalisées dans la section d'essais. Le capteur de pression différentielle, $\Delta P_{colonne}$, mesure les pertes de charge entre l'entrée du distributeur et la zone de désengagement (Figure III-5 (a) – (P_1 - P_4)). Le capteur de pression différentielle, ΔP_{lit}, mesure les pertes de charge du lit de particules (Figure III-5 (a)– (P_2 - P_3)).

3.2. Protocole expérimental

Pour tous les essais, la hauteur du lit de solide au repos a été fixée à 3 fois le diamètre intérieur de la colonne soit 0,21 m. Les pertes de pression du lit et son comportement ont été étudiés lors de l'augmentation et de la diminution de la vitesse superficielle. Les essais ont été réalisés à température ambiante et à pression atmosphérique. Pour chaque inerte, la première concentration de mélange étudiée est de 80%w. Si le mélange de solide montre un bon comportement en fluidisation avec cette concentration, alors la concentration de l'inerte est diminuée.

3.3. Exploitation des mesures expérimentales

L'analyse des résultats est réalisée par l'observation et par l'étude des pertes de charge du lit de particules soumis à un courant de gaz ascendant. Afin de pourvoir facilement comparer les différents essais, les pertes de charge obtenues ont été normalisées (relation (II-3)).

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P(u_0)}{\Delta P_{\max}} \qquad \text{(III-8)}$$

Où, ΔP^* est la perte de charge normalisée ([-]), $\Delta P(u_0)$ est la perte de charge du lit de particules en fonction de la vitesse superficielle u_0 (Pa) et ΔP_{max} est la perte de charge maximale atteinte lors de l'essai (Pa).

La vitesse superficielle du gaz dans la section d'essais est calculée grâce à la relation (III-9).

$$u_0 = \frac{\dot{V}_{N_2}}{S} \qquad \text{(III-9)}$$

Où, u_0 est la vitesse superficielle du gaz ($m.s^{-1}$), $\dot{V}_{N_2}$ est le débit volumique d'azote à Te et Pe ($m^3.s^{-1}$) et S est la section de passage de la colonne (m^2).

3.4. Choix et caractéristiques des particules facilement fluidisables

Pour sélectionner les différentes poudres facilement fluidisables trois paramètres ont été privilégiés : leur inertie chimique avec l'hydroxyde de calcium, leur diamètre et leur densité. Leur inertie chimique est nécessaire pour éviter que des réactions secondaires solide/solide apparaissent, quant au diamètre et à la densité, ces paramètres conditionnent leur aptitude à se fluidiser. Dans cette étude, il était nécessaire que la taille des particules ne soit pas trop importante (< 300 µm), afin d'éviter que les vitesses minimales de fluidisation de celles-ci soient trop élevées, ce qui aurait pour effet de causer l'entraînement massif des particules d'hydroxyde de calcium. De même pour leur densité, qui doit permettre d'établir un mélange homogène entre la poudre fluidisable et la poudre cohésive sans entraîner de ségrégation des grosses vers le bas et des fines vers le haut.

En considérant ces trois paramètres, les particules facilement fluidisables choisies pour les mélanges avec l'hydroxyde de calcium sont :

- l'oxyde d'alumine (Al_2O_3), particules poreuses ;
- l'oxyde de silice (SiO_2) ;
- le carbure de silicium (SiC).

Pour chacune d'entre elles, deux diamètres sont disponibles, elles font parties de classe A ou B de la classification de Geldart et donc correspondent au type de particules à utiliser pour le mélange avec la poudre cohésive. Elles sont inertes avec l'hydroxyde de calcium dans les gammes de températures du procédé de stockage (320 - 550 °C) et elles sont produites de façon industrielle donc leur coût est faible.

Le Tableau III-3 répertorie les propriétés des poudres utilisées pour mettre en œuvre la fluidisation de l'hydroxyde de calcium : le diamètre moyen des particules, d_p, la classe de Geldart, les masses volumiques du squelette, ρ_s, apparente, ρ_{app} et en vrac, ρ_b, la vitesse minimale de fluidisation, u_{mf}, et la vitesse de transport, u_t. Le diamètre moyen des particules a été déterminé grâce à un granulomètre **Malvern Mastersizer X**. La densité en vrac non tassée a été mesurée expérimentalement à l'aide d'un bécher de 250 mL et d'une balance de précision. La vitesse minimale de fluidisation et la vitesse de transport ont respectivement été déterminées grâce aux relations (III-3) et (III-4).

Tableau III-3 : Caractéristiques des poudres utilisées.

Produits	d_p (µm)	Classe de Geldart	ρ_s (kg.m^{-3}) (*David et Lide, 1992*)	ρ_{app} (kg.m^{-3})	$\rho_{b\ (non\ tassée)}$ (kg.m^{-3})	u_{mf} (cm.s^{-1})	u_t (cm.s^{-1})
$Ca(OH)_2$	5,85	C	2254	646	490	-	-
SiO_2 - A	82,2	A	2196	2196	1472	0,5	34,6
SiO_2 – B	122,1	A	2196	2196	1485	1,2	67,6
Al_2O_3 - A	81,4	A	3970	700 - 1150 (données fournisseur)	815	0,2 - 0,3	11,6 – 18,6
Al_2O_3 – B	171,7	A	3970	700 - 1150 (données fournisseur)	736	0,7 – 1,2	42,9 – 66,0
SiC - A	82,1	A	3160	3160	1528	0,75	48,1
SiC – B	247,6	B	3160	3160	1524	6,7	244,6

4. Résultats expérimentaux

Durant l'étude de fluidisation, trois comportements du lit de particules ont été observés : le renardage, la formation de fissures et la fluidisation bouillonnante. Ces trois comportements sont illustrés sur la Figure III-8.

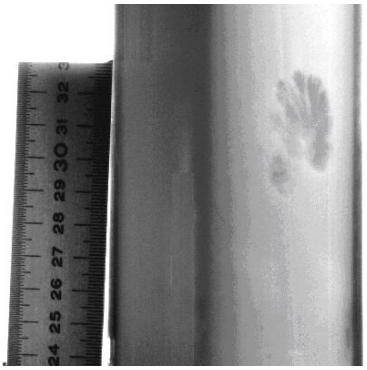
a)  *b)*  *c)* 

Figure III-8 : Comportements du lit de solide observés : a) renardage ; b) fissure ; c) fluidisation bouillonnante.

L'observation du lit de particules est importante pour confirmer la fluidisation du mélange solide. Le mélange qui sera utilisé dans la suite des travaux doit permettre une fluidisation bouillonnante.

4.1. Fluidisation des produits purs

La Figure III-9 présente les variations des pertes de charge adimensionnelles en fonction de la vitesse superficielle pour toutes les poudres disponibles.

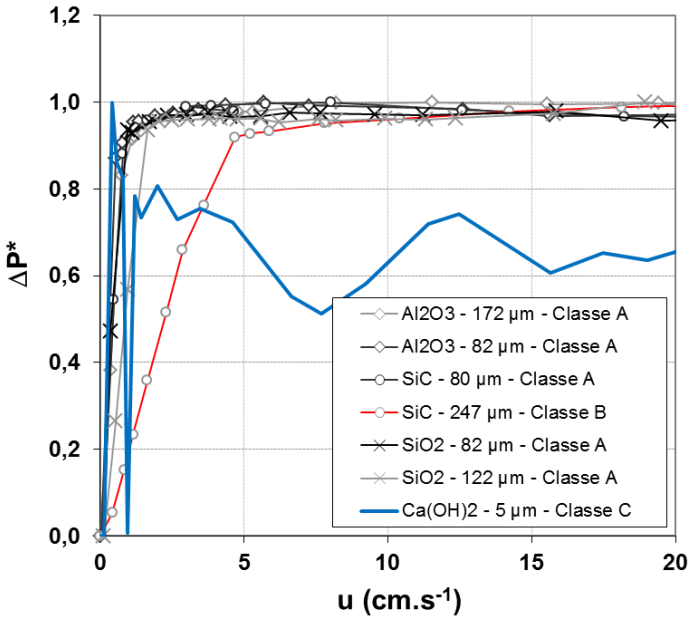


Figure III-9 : Variation de ΔP* en fonction de la vitesse superficielle pour les différents solides purs utilisés.

Les poudres appartenant à la classe A ou B de la classification de Geldart ont un comportement typiquement attendu en fluidisation. Lorsque la vitesse du gaz augmente, les pertes de charge augmentent et une expansion du lit de particules est observée. Les pertes de charge atteignent ensuite leurs valeurs maximales, le solide commence à se fluidiser puis, un régime de bullage apparaît. Les phénomènes inverses se produisent lorsque la vitesse superficielle diminue.

Lorsque la fluidisation de l'hydroxyde de calcium a été mise en œuvre plusieurs phénomènes ont pu être observés. Dès que la vitesse de fluidisation augmente le lit de particules monte le long de la colonne comme un piston, le bouchon se casse puis les particules retombent sur le distributeur. Des passages préférentiels se forment et la fluidisation du produit n'est jamais atteinte même si les vitesses superficielles sont importantes. Les vitesses minimales de fluidisation obtenues expérimentalement pour les différents solides purs sont répertoriées et comparées avec les vitesses théoriques dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Comparaison des vitesses minimales de fluidisation expérimentales et théoriques des produits purs.

Produits	**u_{mf} expérimentale ($cm.s^{-1}$) +/- 0,3 $cm.s^{-1}$**	**u_{mf} théorique ($cm.s^{-1}$)**	**Ecart relatif (%)**
SiO_2 - A	0,9	0,5	44
SiO_2 – B	1,6	1,2	25
Al_2O_3 - A	0,6	0,2 - 0,3	50 - 67
Al_2O_3 – B	1,2	0,7 – 1,2	22 - 0
SiC - A	0,9	0,75	17
SiC – B	5,6	6,7	19

D'après le Tableau III-4, on remarque que l'écart relatif entre les vitesses minimales de fluidisation expérimentales et théoriques est important (17 - 67%). Ces écarts proviennent sûrement des incertitudes de mesures (+/- 0,3 $cm.s^{-1}$) qui peuvent représenter une variation de +/-50%.

4.2. Fluidisation des mélanges

Pour fluidiser l'hydroxyde de calcium plusieurs mélanges ont été réalisés et testés dans la section d'essais. Le Tableau III-5 répertorie la fraction massique d'inerte et d'hydroxyde de calcium dans le mélange, les pertes de charge maximales atteintes dans la colonne, le comportement observé lors des expérimentations et la vitesse minimale de fluidisation du mélange obtenue expérimentalement.

Tableau III-5 : Résultats des essais de fluidisation des mélanges de solide étudiés.

N°	Mélange de solide		ΔP_{max} (Pa) +/- 200 Pa	Comportement observé	u_{mf} ($cm.s^{-1}$)
	$\%w_{agent_inerte}$	$\%w_{Ca(OH)2}$			
1	70%w SiO_2 – A	30%w $Ca(OH)_2$	1190	Renardage	/
2	80%w SiO_2 – A	20%w $Ca(OH)_2$	1610	Renardage	/
3	60%w SiO_2 – B	40%w $Ca(OH)_2$	1460	Renardage	/
4	70%w SiO_2 – B	30%w $Ca(OH)_2$	1330	Renardage	/
5	80%w SiO_2 – B	20%w $Ca(OH)_2$	1630	Piston puis fluidisation bouillonnante	20
6	60%w Al_2O_3 - A	40%w $Ca(OH)_2$	1170	Renardage	/
7	70%w Al_2O_3 - A	30%w $Ca(OH)_2$	1290	Renardage	/
8	80%w Al_2O_3 - A	20%w $Ca(OH)_2$	1390	Piston puis fluidisation bouillonnante	10
9	50%w Al_2O_3 - B	50%w $Ca(OH)_2$	800	Renardage	/
10	60%w Al_2O_3 - B	40%w $Ca(OH)_2$	970	Renardage	/
11	65%w Al_2O_3 - B	35%w $Ca(OH)_2$	1150	Piston puis fluidisation bouillonnante	11
12	70%w Al_2O_3 - B	30%w $Ca(OH)_2$	1130	Piston puis fluidisation bouillonnante	10
13	80%w Al_2O_3 – B	20%w $Ca(OH)_2$	1290	Piston puis fluidisation bouillonnante	11
14	80%w SiC – A	20%w $Ca(OH)_2$	1340	Fissure et renardage	/
15	80%w SiC – B	20%w $Ca(OH)_2$	1390	Piston puis fluidisation bouillonnante	15

L'annexe N°1 du chapitre III présente les résultats des variations des ΔP^* en fonction de la vitesse superficielle pour tous les mélanges étudiés.

4.2.1. Renardage

La Figure III-10 présente les résultats obtenus pour les mélanges N°6 et 14.

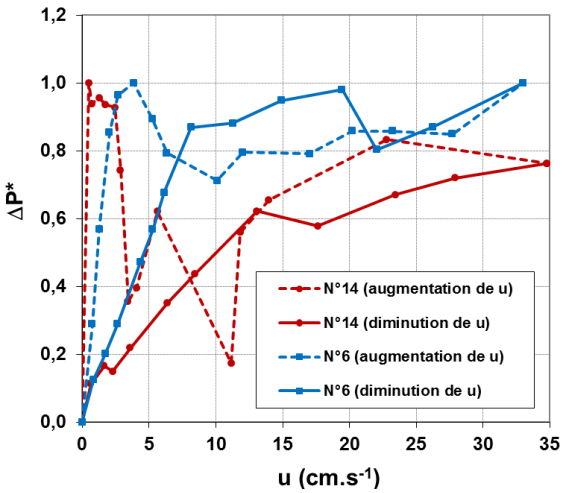


Figure III-10 : Variation de ΔP* en fonction de la vitesse superficielle pour les mélanges de solides : N°6 : 60%wAl_2O_3-A/ 40%w$Ca(OH)_2$ et N°14 : 80%wSiC-A/ 20%w$Ca(OH)_2$.

Lorsque la vitesse superficielle augmente dans la colonne, un bouchon se forme. Celui-ci monte le long de la colonne et éclate. Lorsque le solide retombe sur le distributeur des passages préférentiels apparaissent et restent présents durant tout l'essai. Il y a un effet de renardage. Aucun plateau de pertes de charge n'est atteint et la fluidisation bouillonnante du mélange n'est pas observée. Ce comportement a été observé pour les mélanges N° 1, 2, 3, 4, 6, 7 ,9 ,10 et 14.

4.2.2. Fluidisation bouillonnante

La Figure III-11 présente les variations de ΔP* obtenues pour les mélanges de solides N°11 et 12.

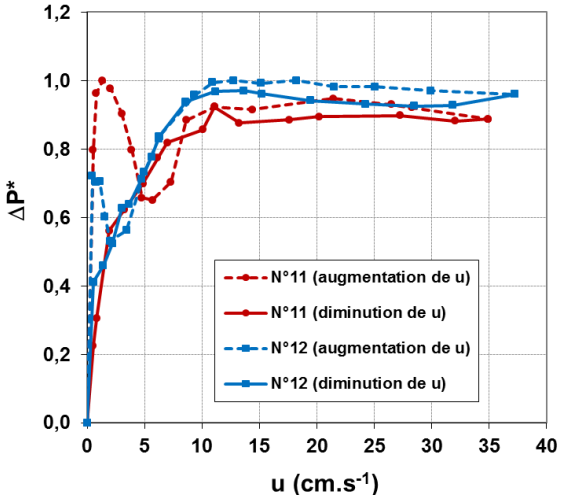


Figure III-11 : Variation de ΔP* en fonction de la vitesse superficielle pour les mélanges de solides : N°11 : 65%wAl_2O_3-B/35%w$Ca(OH)_2$ et N°12 : 70%wAl_2O_3-B/30%w$Ca(OH)_2$.

Lorsque la vitesse augmente, un bouchon de solide se forme et éclate rapidement. Comme le montre la Figure III-11, les pertes de charge augmentent à leurs valeurs maximales à des faibles vitesses à cause du bouchon de solide, puis diminue dès que celui-ci a éclaté. Lorsque le solide retombe sur le distributeur, le lit de particules devient uniforme et expansé. En augmentant la vitesse superficielle, l'expansion du lit continue puis le mélange de solide se fluidise. Un plateau de pertes de charge est alors atteint. Lors de la diminution de la vitesse, les pertes de charge restent constantes jusqu'à la vitesse minimale de fluidisation. En dessous de cette vitesse, les pertes de charge diminuent et la hauteur du lit de solide diminue jusqu'à sa hauteur initiale de 0,21 m. Ce comportement a été observé pour les mélanges N° 5, 8, 11, 12, 13 et 15.

Pour ces expérimentations, la fluidisation bouillonnante du mélange a été observée. Les meilleurs comportements sont obtenus pour les mélanges utilisant l'Al_2O_3-B (fluidisation bouillonnante et concentration en inerte minimale). Avec cet inerte, la fluidisation est effective lorsque sa concentration massique est supérieure à 65%w. La différence majeure entre ces particules et les autres, est la valeur de la masse volumique apparente. En effet, elle est d'environ 1000 $kg.m^{-3}$ pour l'Al_2O_3-B alors qu'elles sont comprises entre 2200 et 3200 $kg.m^{-3}$ pour les autres poudres utilisées. Si l'on compare maintenant, les deux poudres d'alumine, Al_2O_3-A et Al_2O_3-B, qui ont des masses volumiques apparentes du même ordre de grandeur, c'est les particules qui ont le diamètre le plus important (171,7 µm) qui, dans ces travaux, ont montré le meilleur comportement. Afin d'assurer que la fluidisation se fasse sans problème dans la boucle expérimentale à haute température (chapitre IV), le mélange contenant 70 %w d'Al_2O_3-B est sélectionné.

La Figure III-12 présente la comparaison des vitesses minimales de fluidisation entre l'Al_2O_3-B pure et le mélange 70 %wAl_2O_3-B/30 %w$Ca(OH)_2$.

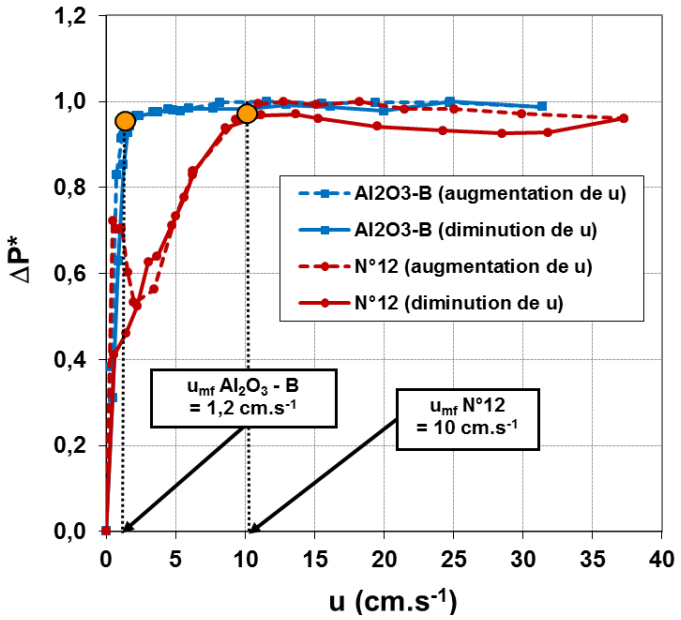


Figure III-12 : Comparaison de la vitesse minimale de fluidisation de l'alumine pure Al_2O_3-B et du mélange N 12 : 70%wAl_2O_3-B/30%w$Ca(OH)_2$.

L'ajout de l'Al_2O_3-B permet de fluidiser l'hydroxyde de calcium, mais les forces inter-particulaires restent importantes puisque la vitesse minimale de fluidisation est 8,3 fois plus élevée pour le mélange N°12 (10 $cm.s^{-1}$) que pour l'alumine pure (1,2 $cm.s^{-1}$). Le choix de cette solution technique est discuté ci-dessous.

4.3. Discussions

L'ajout de particules d'alumine facilement fluidisables a permis de mettre en œuvre la fluidisation de l'hydroxyde de calcium et d'atteindre une fluidisation bouillonnante, mais deux inconvénients apparaissent.

Tout d'abord, la quantité d'inerte utilisée est très importante, puisque 70%w d'alumine doit être introduite dans le réacteur pour permettre la fluidisation de 30%w d'hydroxyde de calcium. Il est donc nécessaire de séparer le solide réactif et l'inerte après la réaction pour garder des densités énergétiques élevées. En effet, la densité énergétique attendue est de 191 $kWh.m^{-3}_{Ca(OH)2_vrac}$. Si les produits ne sont pas séparés, elle diminue à 75 $kWh.m^{-3}_{mélange\ de\ solide}$, soit une densité énergétique équivalente à celle des systèmes de stockage par chaleur latente.

D'autre part, la part de chaleur sensible stockée dans l'inerte est significative comparée à la part de celle stockée par voie thermochimique. En effet, pour que le système de stockage développé reste un système de stockage par voie thermochimique, il est nécessaire de limiter la part d'énergie sensible stockée dans l'inerte. Il faut donc recycler l'inerte dans le réacteur après l'unité de séparation en conservant sa chaleur sensible. L'analyse des bilans énergétiques utilisant ce système seront présentés au chapitre VI.

Un schéma de principe est proposé pour utiliser le mélange $Al_2O_3/Ca(OH)_2$ dans un procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique sur la Figure III-13.

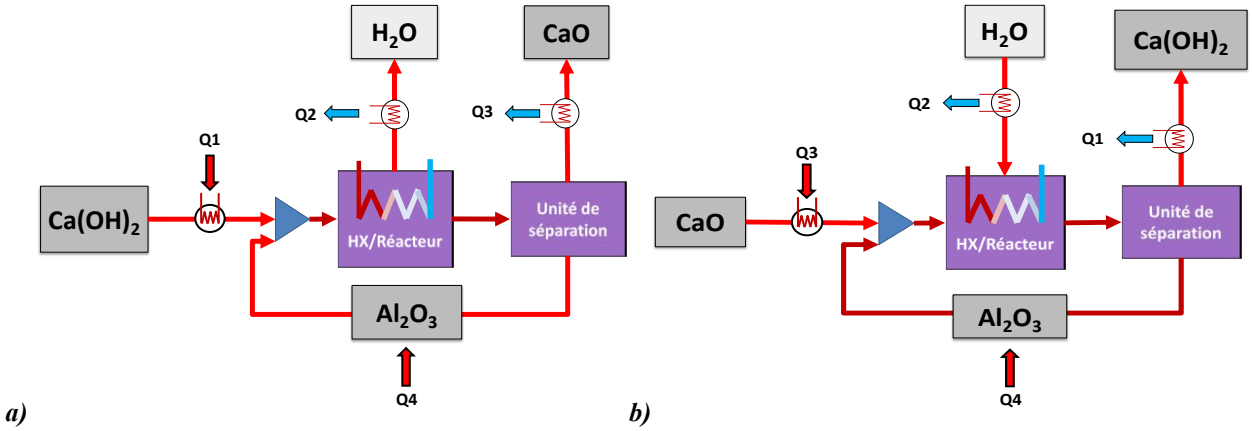


Figure III-13 : Schéma de principe du système de stockage par voie thermochimique utilisant de l'hydroxyde de calcium dans un réacteure/échangeur : a) étape de charge ; b) étape de décharge.

À l'entrée du réacteur, un mélangeur permet de mélanger le réactif stocké et l'alumine recyclée. Le mélange de solides entre dans le réacteur pour mettre en œuvre la réaction endothermique ou exothermique. Les solides et le gaz sont directement séparés dans le réacteur. Le mélange de solide rentre ensuite dans une unité de séparation où les particules réactives et l'alumine sont séparées. L'alumine est ensuite recyclée à l'entrée du réacteur.

5. Synthèse de l'étude de fluidisation de l'hydroxyde de calcium

Quelques généralités concernant la fluidisation solide/gaz ont été présentées. L'étude bibliographique sur les poudres cohésives a permis de comprendre les phénomènes inter-particulaires mis en jeu et de déterminer les solutions techniques permettant leur fluidisation.

La solution la plus simple à mettre en œuvre est l'ajout de particules facilement fluidisables. Plusieurs mélanges (x $\%w_{inerte}$/(1-x) $\%w_{Ca(OH)2}$) ont été étudiés avec trois matériaux inertes différents : l'oxyde d'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de silicium (SiO_2) et le carbure de silicium (SiC). Pour chacun de ces matériaux, deux diamètres de particules étaient disponibles. Les résultats expérimentaux ont montré que l'hydroxyde de calcium se fluidisait mieux avec la poudre qui a la masse volumique apparente la plus proche de la sienne, ici l'oxyde d'alumine. La composition limite du mélange permettant d'obtenir une fluidisation bouillonnante de l'hydroxyde de calcium est de 65 %w d'Al_2O_3-B (172 µm)/35 %w $Ca(OH)_2$.

Les inconvénients de cette solution ont été soulevés et discutés et deux points sont à souligner :

- la nécessité de séparer l'inerte et le réactif après le réacteur pour conserver des densités énergétiques importantes (195 $kWh.m^{-3}_{Ca(OH)2\ vrac}$) ;
- le recyclage de l'inerte dans le réacteur, afin de ne pas perdre son énergie sensible et d'optimiser la quantité d'inerte à utiliser.

La mise en œuvre de la réaction réversible en lit fluidisé va être présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre IV/ Boucle CaStoRRe : Réaction

Dans le chapitre précédent, la fluidisation de l'hydroxyde de calcium a été réalisée dans une maquette froide. Dans ce chapitre, nous allons étudier la mise en œuvre de la réaction réversible, $Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$, à haute température (350 - 520 °C), afin de prouver la faisabilité du procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique dans une technologie de réacteur à lit fluidisé.

Dans un premier temps, la présentation de la boucle expérimentale CaStoRRe (Hydroxyde de **Ca**lcium pour le **Sto**ckage par **R**éaction **Ré**versible), développée au laboratoire des systèmes thermiques (LETh), sera présentée. Les différents circuits de l'installation, les appareils de mesure utilisés et les utilités associées seront décrits, puis le protocole expérimental et les relations nécessaires au traitement des données seront détaillés.

La seconde partie présentera les résultats expérimentaux concernant l'étude de faisabilité, l'étude de cyclabilité et l'étude paramétrique sur l'influence des conditions opératoires.

1. Boucle CaStoRRe (Hydroxyde de Calcium pour le Stockage par Réaction Réversible)

1.1. Objectifs

La boucle expérimentale CaStoRRe doit permettre de mettre en œuvre la déshydratation de l'hydroxyde de calcium et l'hydratation de l'oxyde de calcium dans un réacteur à lit fluidisé. Les niveaux de température atteints dans la boucle sont compris entre 320 et 550°C. Les objectifs liés à la mise en œuvre de cette boucle sont de réaliser une étude de cyclage et d'étudier l'influence des conditions opératoires sur les réactions.

1.2. Description détaillée de l'installation

Les photographies et le schéma de principe de la boucle CaStoRRe sont illustrés sur la Figure IV-1.

a)



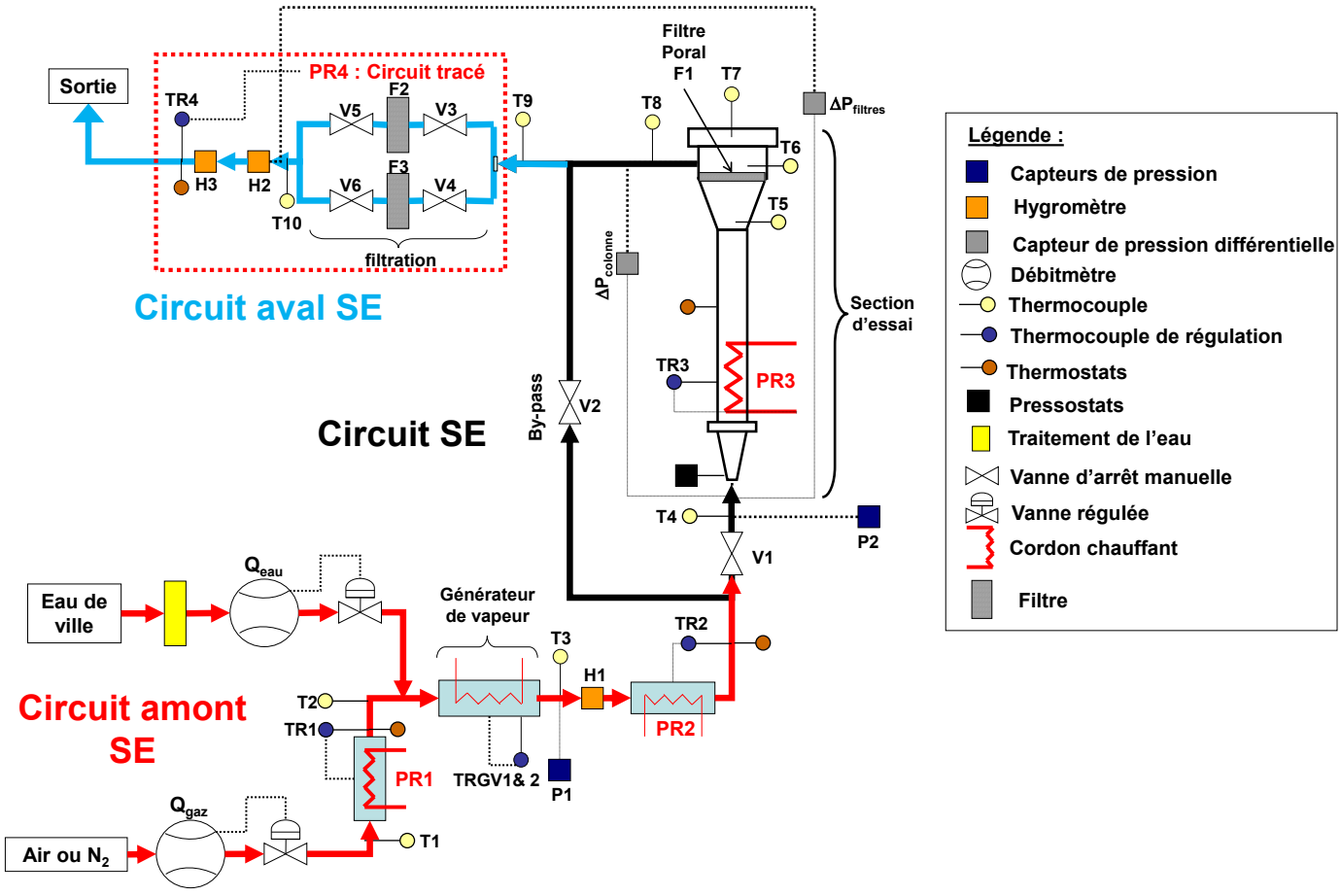


Figure IV-1 : Boucle expérimentale CaStoRRe : a) photographie ; b) schéma de principe.

La boucle expérimentale CaStoRRe fonctionne en discontinu et est constituée de trois circuits :

1. le circuit en amont (en rouge sur la Figure IV-1) qui permet la maîtrise des courants d'entrée pour l'établissement des conditions opératoires ;
2. le circuit de la section d'essais (en noir) où se déroulent les réactions chimiques ;
3. le circuit en aval (en bleu) permettant de filtrer le courant gazeux de sortie et de mesurer l'humidité qu'il contient.

1.2.1. Circuit amont : établissement des conditions d'entrée dans la section d'essais

En entrée de la section d'essais il est primordial de connaître :

- la pression partielle en eau et la pression totale, qui traduisent l'effet de l'eau dans la cinétique des réactions ;
- la vitesse du gaz en entrée de la section d'essais qui conditionne la fluidisation des particules ;
- la température d'entrée du gaz.

Les relations nécessaires à leurs calculs seront présentées au paragraphe 1.4.. Le paragraphe ci-dessous présente les différents appareils du circuit amont.

Ce circuit alimente la section d'essais en air ou en azote (gaz servant à la fluidisation du solide) et en eau. L'air est fourni par le réseau d'air comprimé du CEA à une pression de 0,6 MPa. Il est détendu à 0,3 MPa en entrée du circuit. L'azote technique est fourni par un rack de 11 bouteilles de 200 L à 20 MPa. L'azote est détendu à 0,3 MPa en entrée du circuit. Les appareils de mesure et de régulation sont un débitmètre massique thermique BROOKS 5853S (Q_{gaz}) (0 – 5 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$) qui possède une vanne de régulation intégrée, une résistance chauffante de 1 kW (PR1) régulée par le thermocouple TR1 et deux thermocouples de mesure T_1 et T_2. La résistance chauffante PR1 permet de préchauffer le gaz avant son entrée dans le générateur de vapeur. L'eau provient du réseau d'eau de ville à une pression d'environ 0,5 MPa. Elle est traitée par un déminéralisateur TKA pour ne pas encrasser les tubes du générateur de vapeur lors de son évaporation. Les appareils de mesure et de régulation sont un débitmètre massique à effet Coriolis Mini Cori-flow BRONKHORST (Q_{eau}) (0 – 5 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$) et une vanne de régulation CORI-FLOW. Étant donné que la sortie de l'installation est à la pression atmosphérique, la pression en sortie des débitmètres du circuit amont est égale à la somme de la pression atmosphérique et des pertes de charge de l'installation (comprises entre 0,12 et 0,18 MPa suivant les essais).

Le gaz (air ou azote) et l'eau sont ensuite mélangés avant d'entrer dans le générateur de vapeur. Pour cela, l'eau est pulvérisée par une buse dans le courant gazeux. Le mélange parcourt un tuyau spiralé sur lequel sont fixées six résistances chauffantes d'une puissance de 1 kW chacune. Ces résistances vont permettre de fournir l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau et à la surchauffe du mélange jusqu'à 220°C. Le système est muni d'une soupape de sécurité tarée à 0,3 MPa. Deux thermocouples TRGV1 et TRGV2 sont

disposés le long du tube spiralé. Ils permettent de réguler respectivement, la température de l'évaporateur et la température de sortie du mélange gaz/vapeur d'eau. En sortie du générateur de vapeur, un capteur hygrométrique capacitif H1 de type HC2-HC102 de ROTRONIC (0 – 100 +/- 5,26 %HR et 20 – 200 +/- 0,5°C) permet de mesurer l'humidité relative et la température du courant gazeux. La température mesurée avec la sonde platine (Pt100) de H1 est notée T_{H1}. L'hygromètre est couplé à une mesure de température T_3 et une mesure de pression absolue P_1 réalisée par un capteur de type MBS33 de DANFOSS (1 – 2,5 +/- 0,018 bar). Le mélange gazeux est ensuite chauffé par une résistance chauffante de 1 kW (PR2) afin d'atteindre les conditions de température souhaitées à l'entrée de la section d'essais (entre 200 et 500°C). La température en entrée est mesurée par le thermocouple TR2 et est régulée par action sur la résistance chauffante.

Les gammes des conditions opératoires atteintes en entrée de section d'essais sont répertoriées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Conditions opératoires en entrée de section d'essais.

Fluide utilisé	**Débit gazeux ($Nm^3.h^{-1}$)**	**Débit d'eau ($kg.h^{-1}$)**	**Température en entrée de la section d'essais (°C)**	**Pression en entrée de la section d'essais (MPa)**	**Vitesse de fluidisation ($m.s^{-1}$)**	**P_{H2O} (kPa)**
Air, Azote et Eau	0 → 5	0 → 5	200 → 320	0,12 → 0,18	0 → 0,5	0 → 64

1.2.2. Circuit de la section d'essais

La section d'essais constitue le cœur du dispositif, c'est dans celle-ci que le solide est fluidisé et que les réactions sont mises en œuvre. Il est possible de la court-circuiter à l'aide de deux vannes manuelles (V1 et V2). Cela permet de maîtriser et stabiliser la composition du gaz avant son entrée dans la section d'essais. La section d'essais est composée de deux parties indépendantes en acier inoxydable 316L d'une hauteur totale de 1950 mm. Une photographie de celle-ci est présentée sur la Figure IV-2.

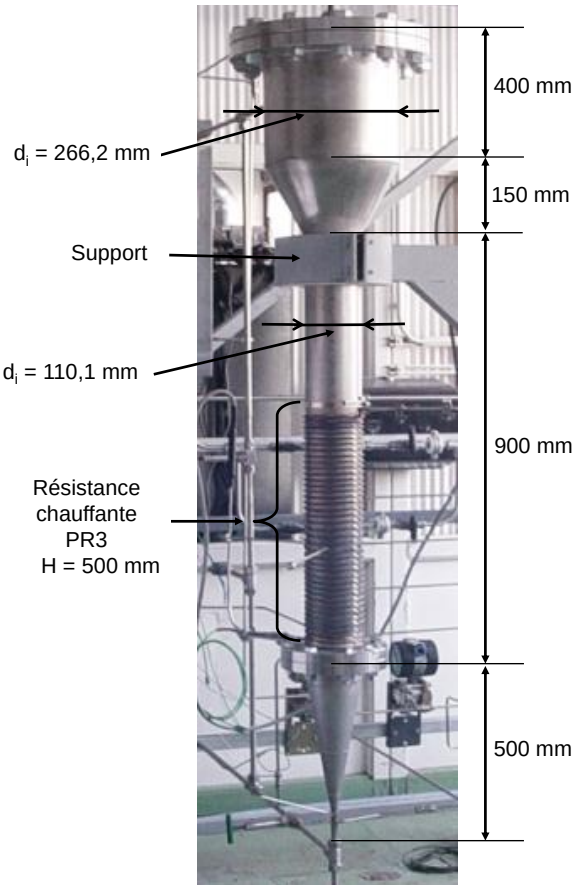


Figure IV-2 : Photographie de la section d'essais avant calorifugeage.

La partie basse de la section d'essais est un cône de distribution du gaz. Ce dernier traverse ensuite un distributeur composé d'une plaque cylindrique supportant 21 vis percées de six trous de 1 mm (Figure IV-3). Le solide est disposé sur ce distributeur. Pour rappel, les essais en maquette froide avaient montré que ce type de distributeur est le plus efficace (cf. chapitre III).

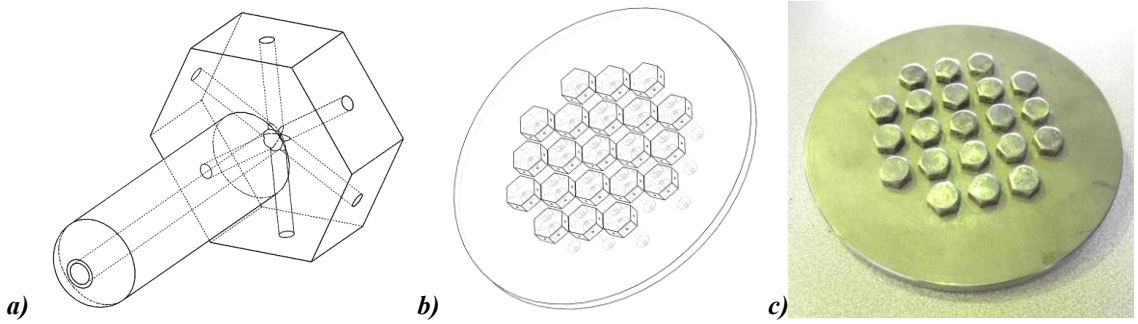


Figure IV-3 : Distributeur de la boucle CaStoRRe : a) vis percée de type M10 ; b) schéma du distributeur ; c) photographie du distributeur.

La zone de fluidisation est constituée par un tube de 110,1 mm de diamètre intérieur et de 2,1 mm d'épaisseur pour une longueur de 900 mm. Des passages étanches permettent d'insérer les thermocouples, T_{SE1}, T_{SE2}, T_{SE3}, T_{SE4}, T_{SE5} et T_{SE6} à l'intérieur de la section d'essais. Trois thermocouples, T_{p1}, T_{p2} et T_{p3} mesurent les températures de la paroi extérieure de la section d'essais à différentes hauteurs.

La Figure IV-4 présente une vue en coupe de la zone de fluidisation et le Tableau IV-2 répertorie l'emplacement des thermocouples.

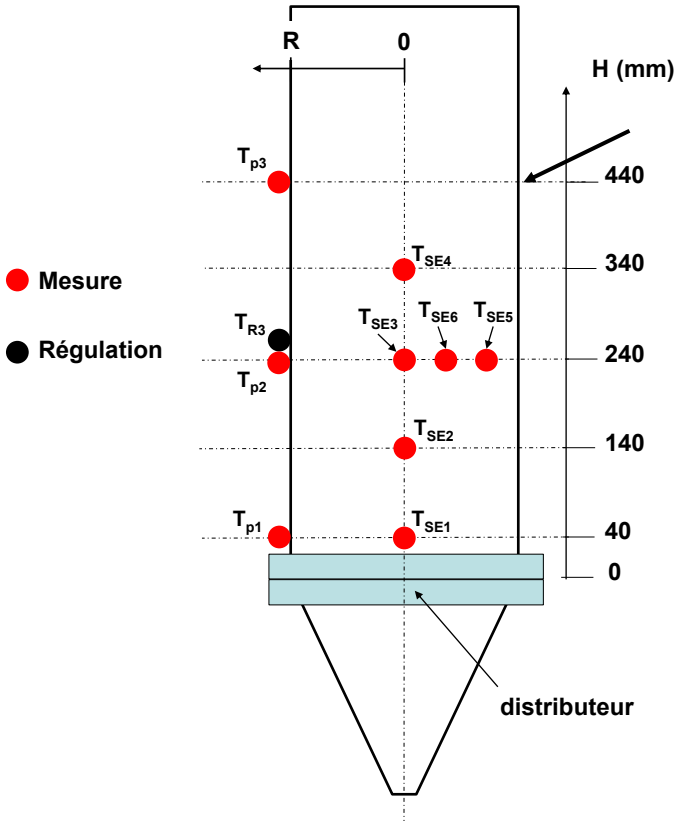


Figure IV-4 : Vue en coupe de la zone de fluidisation.

Tableau IV-2 : Position des thermocouples sur la section d'essais.

Thermocouple	Position (R = 55,05 mm)
T_{SE1}	H = 40 mm - r/R= 0
T_{SE2}	H = 140 mm - r/R= 0
T_{SE3}	H = 240 mm - r/R= 0
T_{SE4}	H = 340 mm - r/R= 0
T_{SE5}	H = 240 mm - r/R= 2/3
T_{SE6}	H = 240 mm - r/R= 1/3
T_{p1}	H = 40 mm - r/R= 1
T_{p2}	H = 240 mm - r/R = 1
T_{p3}	H = 440 mm - r/R = 1

Une résistance chauffante de 5,5 kW (PR3) régulée par le thermocouple TR3 est fixée autour de la section d'essais entre le distributeur (H = 0 mm) et une hauteur de 500 mm. TR3 est fixé sur la paroi extérieure de la colonne à une hauteur de 240 mm.

La résistance chauffante PR3 (source chaude) a trois fonctions :

- chauffer la section d'essais jusqu'à une température de consigne comprise entre 25°C et 550°C ;
- maintenir la température de paroi à la consigne souhaitée, avec une régulation sur la température de paroi extérieure TR3 ;
- fournir l'énergie nécessaire pour mettre en œuvre la réaction endothermique de déshydratation (étape de charge).

Il n'y a pas d'échangeur dans la section d'essais et donc pas de source froide permettant de contrôler la température de la paroi lors de la réaction exothermique d'hydratation. La chaleur est alors évacuée par les pertes thermiques de l'installation (nous y reviendrons plus en détails dans le paragraphe 1.3. « protocole expérimental »).

La mesure de pression en entrée de la section d'essais P_2 se fait avec un capteur de pression absolue ROUSEMOUNT 1151 (1 – 2,5 +/- 0,02 bar). Elle est accompagnée de la mesure de température T_4. Un capteur de pression différentielle $\Delta P_{colonne}$ de type BBC Kent deltapi K (0 – 400 +/- 5,2 mbar) mesure la perte de pression entre l'entrée du cône de distribution et la sortie de la section d'essais. Ce capteur est indispensable pour connaître le comportement du solide durant la fluidisation.

La partie haute de la section d'essais est une zone de désengagement servant à réduire les vitesses du gaz dans la colonne et donc à éviter le transport du solide. Elle est composée d'un cône d'élargissement de 150 mm de hauteur et d'un tube de 266,2 mm de diamètre intérieur et de 3,4 mm d'épaisseur pour une longueur de 400 mm. Un tissu en acier inoxydable 316L avec un diamètre de coupure de 10 µm de GANTOIS industrie et un poreux en bronze (ensemble noté F1 sur la Figure IV-1(c)) sont fixés dans la zone de désengagement pour éviter que les particules fines ne soient emportées (Figure IV-5). Le poreux sert de soutien mécanique au tissu GANTOIS. Trois thermocouples T_5, T_6 et T_7 sont fixés sur les parois extérieures de la zone de désengagement. Ils permettent de vérifier qu'il n'y a pas de point froid. À la sortie de la section d'essais, un thermocouple T_8 permet de mesurer la température du gaz.



Figure IV-5 : Photographie du PORAL et du filtre Gantois fixés en tête de la section d'essais ; filtre F1.

Les conditions opératoires du circuit de la section d'essais sont répertoriées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Conditions opératoires du circuit de la section d'essais.

Fluides utilisés	Température (°C)	Pression (MPa)
Air, Azote et Eau	300 → 550	0,12 → 0,18

1.2.3. Circuit aval : filtration et mesures des conditions de sortie

En sortant de la section d'essais le courant gazeux se refroidit naturellement. Le circuit aval est équipé d'une résistance chauffante de 360 W (PR4) régulée par le thermocouple TR4. Elle permet de maintenir le gaz à une température de 100°C. On s'assure ainsi que l'eau contenue dans le gaz ne se condense pas avant la mesure hygrométrique.

Deux filtres F2 et F3 ayant des diamètres de coupure de 3 µm sont installés en parallèle afin d'éviter que des particules fines ne soient mises en contact avec les hygromètres. Deux mesures de température T_9 et T_{10} sont installées en entrée et en sortie des filtres. Un capteur hygrométrique capacitif H2 de type HC2-HC102 de ROTRONIC (0 – 100 +/- 5,26%HR, 20 – 200 +/- 0,5°C) permet de mesurer l'humidité relative du courant sortant. La température mesurée avec la sonde platine (Pt100) de H2 est notée T_{H2}. Un appareil de mesure utilisant une technologie de spectroscopie d'absorption laser, le Viasensor HS1000, notée H3, mesure la pression partielle en eau dans le courant (40 – 100 +/- 3,5 $mbar_{H2O}$). Un capteur de pression différentielle $\Delta P_{filtres}$ de type ROUSEMOUNT 3051CD (0 – 620 +/- 4,6 mbar) mesure la perte de pression entre l'entrée de la section d'essais (même niveau que P_2) et les hygromètres. Ainsi, la pression absolue au niveau des hygromètres pourra être déterminée. Les conditions opératoires du circuit aval sont répertoriées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Conditions opératoires du circuit aval.

Fluides utilisés	Température (°C)	Pression (MPa)
Air, Azote et Eau	80 → 200	0,1 → 0,18

1.2.4. Récapitulatif

Les débitmètres Q_{gaz}, Q_{eau} et les préchauffes PR1, PR2 et PR3 permettent de maîtriser les débits et les températures en entrée et dans la section d'essais. Ainsi plusieurs paramètres sont contrôlés :

- la température d'entrée du mélange gazeux dans la section d'essais ;
- l'humidité du mélange gazeux ;
- le débit total ;
- la température de paroi de la section d'essais et donc la température dans le lit fluidisé.

Quant aux thermocouples, aux capteurs de pressions P_1, P_2, $\Delta P_{colonne}$ et $\Delta P_{filtres}$ et aux hygromètres H1, H2 et H3, ils permettent de mesurer les pressions absolues, les pertes de charge, les humidités relatives et les

températures dans les différents circuits. La vitesse de fluidisation et les débits d'eau en sortie de la section d'essais sont calculés grâce à un bilan de matière, ce qui permet de suivre l'avancement de la réaction.

Aucun organe ne permet de contrôler la pression absolue dans le système. Cette grandeur varie suivant les débits en entrée et le colmatage des filtres.

La boucle CaStoRRe est instrumentée à l'aide de 19 thermocouples de type K de 1 mm, deux débitmètres, deux capteurs de pression absolue, deux capteurs de pression différentielle et trois hygromètres. Le Tableau IV-5 récapitule, pour chaque circuit, les instruments de mesures, leurs gammes d'utilisation et leurs incertitudes de mesure.

Tableau IV-5 : Gammes d'utilisation et incertitudes de mesure des capteurs de la boucle CaStoRRe.

Circuit	Capteur	Marque	Gamme de mesure	Incertitudes de mesure
Amont	Débitmètre massique à effet thermique $\mathbf{Q_{gaz}}$	BROOKS 5853S	0 – 5 $Nm^3.h^{-1}$	+/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$
	Thermocouple $\mathbf{T_1}$	Type K - 1 mm	10 – 220°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_2}$	Type K - 1 mm	10 – 220°C	+/- 1°C
	Débitmètre massique à effet Coriolis $\mathbf{Q_{eau}}$	Mini Cori-flow BRONKHORST	0 – 5 $kg.h^{-1}$	+/- 0,053 $kg.h^{-1}$
	Thermocouple $\mathbf{T_3}$	Type K - 1 mm	10 – 220°C	+/- 1°C
	Capteur de pression absolue $\mathbf{P_1}$	MBS33 de DANFOSS	1 – 2,5 bar	+/- 0,018 bar
	Hygromètre capacitif **H1**	HC2-HC102 ROTRONIC	0 – 100 %HR	+/- 5,26 %HR
	Température à l'hygromètre PT100 $\boldsymbol{T_{H1}}$	HC2-HC102 ROTRONIC	0 – 200°C	+/- 0,5°C
SE	Thermocouple $\mathbf{T_4}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1 °C
	Capteur de pression absolue $\mathbf{P_2}$	ROUSEMOUNT 1151	1 – 2,5 bar	+/- 0,020 bar
	Capteur de pression différentielle $\mathbf{\Delta P_{colonne}}$	BBC Kent deltapi K	0 – 400 mbar	+/- 5,2 mbar
	Thermocouple $\mathbf{T_{SE1}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{SE2}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{SE3}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{SE4}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{SE5}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{SE6}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{p1}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{p2}}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{p3}}$	Type K – 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_5}$	Type K - 1 mm	10 – 200°C	+/- 1°C
	Capteur de pression différentielle $\mathbf{\Delta P_{filtres}}$	ROUSEMOUNT 3051CD	0 – 620 mbar	+/- 4,6 mbar
	Thermocouple $\mathbf{T_6}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_7}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_8}$	Type K - 1 mm	200 – 550°C	+/- 1°C
Aval	Thermocouple $\mathbf{T_9}$	Type K - 1 mm	10 – 200°C	+/- 1°C
	Thermocouple $\mathbf{T_{10}}$	Type K - 1 mm	10 – 200°C	+/- 1°C
	Hygromètre capacitif **H2**	HC2-HC102 ROTRONIC	0 – 100 %HR	+/- 5,26 %HR
	Température à l'hygromètre **H2** PT100 $\boldsymbol{T_{H2}}$	HC2-HC102 ROTRONIC	0 – 200°C	+/- 0,5°C
	Hygromètre **H3**	Viasensor HS1000	40 – 100 $mbar_{H2O}$	+/- 3,5 $mbar_{H2O}$

L'ensemble des capteurs est connecté à une centrale d'acquisition AGILENT®, type HP 34970A. Cette dernière est équipée de deux cartes d'acquisition multiplexeur HP 34901A (22 voies chacune).

Le temps pour effectuer une lecture complète des voies est un paramètre réglable de la centrale d'acquisition. Une période d'échantillonnage de 5 secondes a été choisie pour l'acquisition et l'enregistrement lors de l'ensemble des essais présentés.

1.3. Protocole expérimental

Avant de présenter le protocole expérimental de façon détaillée, la gestion des températures dans la section d'essais suivant la réaction mise en œuvre (endothermique ou exothermique) est décrite. La Figure IV-6 illustre l'évolution des températures au cours d'un essai et les flux de chaleur associés.

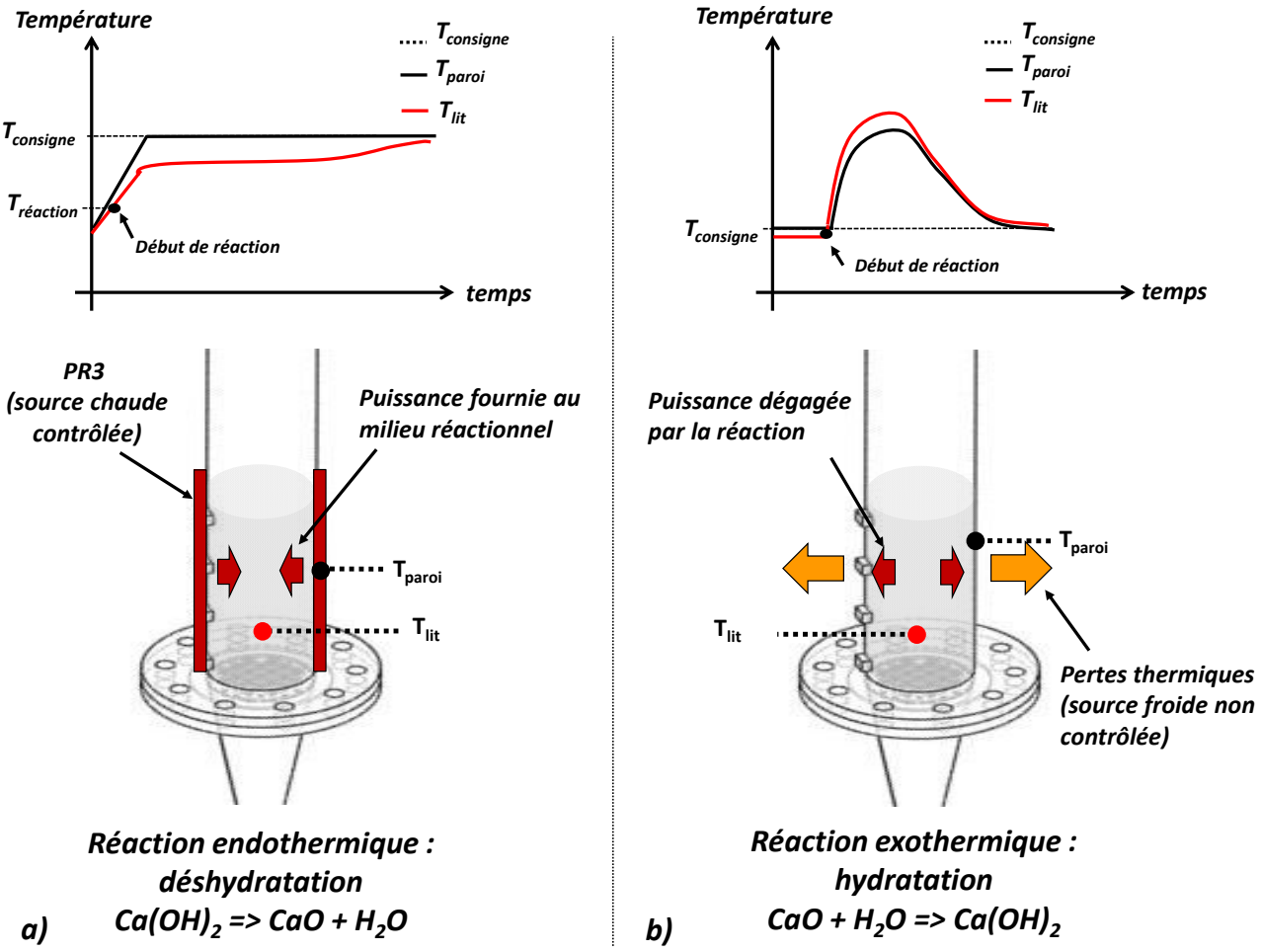


Figure IV-6 : Gestion de la température de paroi : a) réaction endothermique ; b) réaction exothermique.

Lors de la réaction de déshydratation, l'énergie est consommée (Figure IV-6 (a)), le flux de chaleur se dirige de la paroi vers le lit de particules. C'est la résistance chauffante PR3 qui fournit l'énergie nécessaire pour atteindre la température de consigne et l'énergie pour réaliser la réaction. Dans cette configuration, la température de paroi, T_{paroi}, est contrôlée par la source chaude PR3. La température du lit de particules, T_{lit}, n'est pas contrôlée, elle dépend des transferts thermiques entre la paroi et le lit de particules. Suivant les conditions opératoires, l'écart de température entre la paroi et le lit de particules sera différent (généralement compris entre 5 et 30°C).

Lors de la réaction d'hydratation, il y a un dégagement de chaleur. Le flux de chaleur se dirige du lit de particules vers la paroi (Figure IV-6 (b)). Dans la boucle CaStoRRe, il n'y a pas de source froide (échangeur de chaleur) permettant de réduire la température dans le réacteur. L'évacuation de l'énergie générée par la réaction se fait par les pertes thermiques. Ces pertes thermiques ne sont pas contrôlées et dépendent de l'historique des essais au cours d'une journée. Elles ont été déterminées à des valeurs comprises entre 0,3 et 0,55 kW pour des températures de lit fluidisé comprises entre 350 et 490°C (cf. annexe N°1 du chapitre IV). Lors de la réaction d'hydratation, seule la température de paroi est initialement contrôlée grâce à la résistance chauffante PR3. Au début de la réaction, la puissance dégagée par celle-ci n'est que partiellement compensée par les pertes thermiques, ce qui engendre une augmentation de la température du lit de particules et donc de la température de paroi. Les niveaux de température atteints dépendent des conditions opératoires. Dès que la puissance évacuée par les pertes thermiques devient plus importante que la puissance générée par la réaction, la température de paroi diminue. Durant la réaction d'hydratation la résistance PR3 ne fournit pas d'énergie, c'est seulement l'exothermicité de la réaction qui provoque l'augmentation de la température.

1.3.1. Remplissage de la section d'essais et tests de fluidisation

Lors d'une série de tests, un mélange de solide de 30%w de $Ca(OH)_2$ et de 70%w d'Al_2O_3-B est préparé. Pour rappel, les particules d'alumine Al_2O_3-B (172 µm) sont ajoutées à la poudre d'hydroxyde de calcium pour permettre sa fluidisation (cf. chapitre III). La hauteur du lit de particules au repos dans la section d'essais est égale à trois fois le diamètre intérieur, soit une hauteur de 34 +/- 1 cm. La masse totale de mélange est d'environ 1,929 kg (0,579 kg d'hydroxyde de calcium et 1,350 kg d'alumine). Une balance de précision (0 - 2 kg +/- 0,1 g) est utilisée pour peser les produits. L'alumine et l'hydroxyde de calcium sont ensuite mélangés dans un récipient.

Le mélange est inséré par le haut de la section d'essais. Avant de mettre en place le filtre F1 et de fermer la section d'essais, un test de fluidisation est réalisé. Pour cela, le débit est progressivement augmenté puis diminué entre 0 et 7 $Nm^3.h^{-1}$. Les pertes de charge du lit de particules sont mesurées et tracées en fonction de la vitesse superficielle, u_0. Ces essais de fluidisation se font à température ambiante et pression atmosphérique. Préalablement, les pertes de charge à vide doivent être mesurées pour déterminer les pertes de charge du distributeur.

Le filtre F1 est ensuite mis en place et la section est fermée. Les vannes V3 et V4 en entrée des filtres F2 et F3 sont fermées et un test d'étanchéité est réalisé dans le circuit amont et dans la section d'essais. Pour cela, les circuits sont mis sous pression à 0,28 MPa. L'évolution de la pression absolue est mesurée durant 30 à 60 min. Si aucune variation n'est observée, la boucle expérimentale est considérée comme étanche. Les vannes V3 et V4 sont ensuite ouvertes pour dépressuriser la boucle, le calorifuge de la zone de désengagement de la section d'essais est installé et les essais peuvent débuter.

1.3.2. Mise en œuvre des réactions

La mise en œuvre des essais est identique pour l'étude paramétrique et l'étude de cyclage. La Figure IV-7 présente les variations des débits massiques d'eau en entrée et en sortie de section d'essais, respectivement D_{eau_e} et D_{eau_H2} (Figure IV-7 (a)) et les variations de la température de paroi, T_{p2}, et des températures dans le réacteur, T_{SE1} à T_{SE6} (Figure IV-7 (b)).

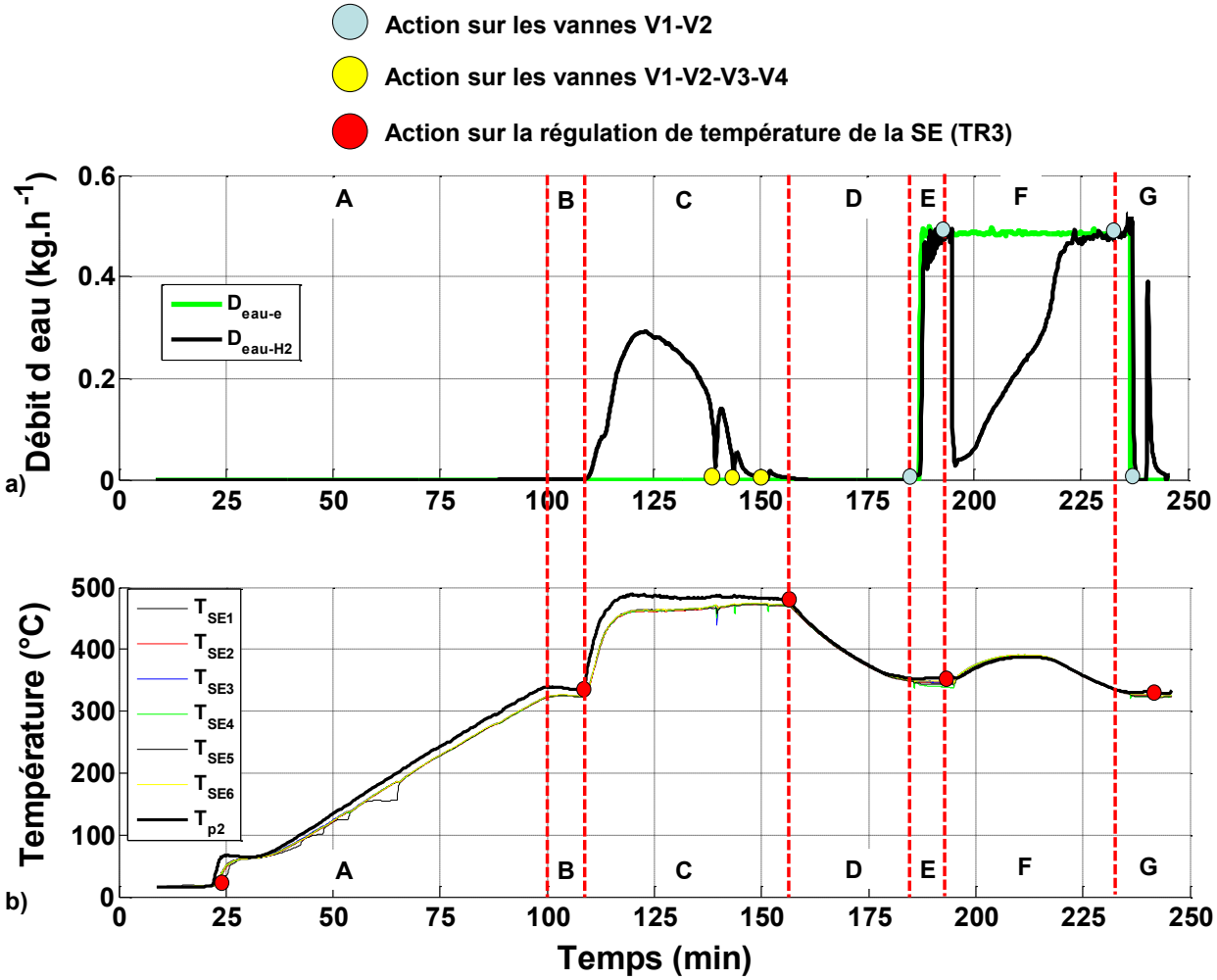


Figure IV-7 : a) évolution des débits d'eau en entrée et en sortie de la section d'essais, D_{eau_e} et D_{eau_H2} ; b) évolution des températures de paroi de la section d'essais, T_{p2}, et dans la section d'essais, T_{SE1} à T_{SE6}.

Zone A (0 à 100 min) : Cette étape permet de démarrer l'installation et de chauffer la section d'essais de la température ambiante à 330°C.

1. Avant de démarrer la chauffe de l'installation, le débit d'azote est fixé à la valeur désirée, ici 2 $Nm^3.h^{-1}$ (2,5 $kg.h^{-1}$) ;
2. les résistances chauffantes PR1, PR2 et PR4 sont mises en service avec des températures de consigne respectives de 130°C, 150°C et 100°C ;

3. lorsque les températures sont stables, la section d'essais est chauffée de la température ambiante jusqu'à 330°C avec une rampe de température de 250°C.h^{-1} (Figure IV-7 (b), T_{p2})). La rampe de température permet de chauffer l'installation lentement ;
4. la température de consigne de la résistance chauffante PR2 est ensuite augmentée à 350°C puis à 450°C. PR2 agit sur la température d'entrée du gaz de la section d'essais, T_4. Le bas de la section d'essais (cône de distribution et bride inférieure) n'étant pas tracé, il est nécessaire de surchauffer le gaz entrant dans le cône afin d'atteindre une température de 300°C en bas du lit.

Zone B (100 à 110 min) : La température de paroi, T_{p2}, atteint 330°C et les températures dans le lit de particules, T_{SE1} à T_{SE6}, atteignent 325 °C (Figure IV-7 (b)). On remarque que la température dans le réacteur est parfaitement homogène quelle que soit la position des thermocouples, ce qui est une des caractéristiques des lits fluidisés (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Les essais en thermogravimétrie ont montré que la réaction de déshydratation débutait autour de 330°C pour une pression partielle en eau dans le système nulle. Donc, avec les conditions opératoires dans lesquelles se trouve le réacteur (T_{SE1} à $T_{SE6} \leq 325$°C et $P_{H2O} = 0$ Pa), la réaction ne démarre pas.

Zone C (110 à 160 min) : L'objectif de cette étape est de mettre en œuvre la réaction de déshydratation à la température de 480°C.

1. Avant d'augmenter la température de la section d'essais, la rampe de température du régulateur de PR3 est réglée à son maximum (9999°C.h^{-1}), ainsi la puissance fournie au cordon chauffant sera maximale (5,5 kW) ;
2. la température de consigne de la résistance chauffante PR3 est ensuite réglée à la température souhaitée, soit 480°C dans cet exemple (Figure IV-7 (b)).

La température de paroi, T_{p2}, augmente rapidement jusqu'à sa valeur de consigne (~ 10 min) (Figure IV-7 (b)). Au même moment, les températures dans le réacteur, T_{SE1} à T_{SE6}, augmentent également (Figure IV-7 (b)).

Lorsque les températures dans le réacteur, T_{SE1} à T_{SE6}, atteignent environ 340°C ((Figure IV-7 (b)), on observe un dégagement d'eau en sortie, D_{eau_H2} (Figure IV-7 (a)). Celui-ci ne cesse d'augmenter durant la rampe de température jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,3 kg.h^{-1}. Au même moment la température de paroi atteint la température de consigne. Étant donné qu'il n'y pas d'eau injectée en entrée, le débit mesuré correspond à l'eau dégagée par la réaction de déshydratation.

La réaction de déshydratation est terminée lorsque les débits d'eau en entrée, D_{eau_e}, et en sortie, D_{eau_H2}, sont égaux. Vers la fin de la réaction, trois actions de décolmatage sont mises en œuvre. Ces actions sont détaillées dans l'annexe N°2 du Chapitre IV. Le décolmatage permet de faire retomber les particules

agglomérées sur le filtre F1 situé en tête de la section d'essais. Après cette étape, une partie des particules décolmatées réagit et les pertes de charge diminuent d'environ 5000 Pa.

Zone D (160 à 185 min) : Cette étape permet de refroidir la section d'essais de la température de réaction de déshydratation à celle d'hydratation. La température de consigne de la résistance chauffante PR3 est réglée à la température souhaitée pour mettre en œuvre la réaction d'hydratation, dans cet exemple à 350°C (Figure IV-7 (b)). La section d'essais est refroidie grâce aux pertes thermiques.

Zone E (185 à 195 min) : Cette étape permet d'obtenir des conditions opératoires stables avant de débuter la réaction d'hydratation.

1. Une fois que la température de paroi, T_{p2}, a atteint la température de régulation (350°C), la section d'essais est court-circuitée (ouverture de la vanne V2 et fermeture de la vanne V1) ;
2. le débit d'eau en entrée, D_{eau_e}, est réglé à sa valeur de consigne (0,49 $kg.h^{-1}$).

Cette étape dure généralement un dizaine de minutes afin de s'assurer que le débit d'eau dans la boucle soit stabilisé.

Zone F (195 à 230 min) : L'objectif de cette étape est de mettre en œuvre la réaction d'hydratation à la température de 350°C.

Pour cela, le courant gazeux est injecté dans la section d'essais (fermeture de la vanne V2 et ouverture de la vanne V1). Du fait de la consommation d'eau par la réaction d'hydratation, le débit d'eau en sortie de la section d'essais, D_{eau_H2}, chute de 0,49 à 0,05 $kg.h^{-1}$. Au même moment, les températures dans le réacteur, T_{SE1} à T_{SE6}, augmentent en raison du dégagement de chaleur généré par la réaction exothermique. L'évacuation de la chaleur se fait par les pertes thermiques. La réaction est terminée lorsque les débits d'eau en entrée, D_{eau_e}, et en sortie, D_{eau_H2}, sont égaux. Les températures doivent ensuite être inférieures à 330°C pour passer à l'étape suivante.

Zone G (230 à 240 min) : Cette étape permet de sécher la boucle expérimentale.

1. La section d'essais est court-circuitée et le débit d'eau en entrée, D_{eau_e}, est coupé ;
2. lorsque l'humidité dans le circuit aval est nulle, seule la section d'essais contient encore de l'eau. Le court-circuit est fermé et le gaz est injecté dans la section d'essais.

Un pic de débit d'eau est observé. Ce pic correspond à la quantité d'eau accumulée dans la section d'essais lors de la réaction d'hydratation. Lorsque le débit d'eau en sortie est nul, le système est sec. Étant donné que la température dans le lit de particules est inférieure à 330°C, la déshydratation ne débute pas. Le système est alors prêt pour réaliser un nouveau cycle.

1.4. Traitement des résultats

Le gaz utilisé est un mélange d'air ou d'azote et d'eau avec des conditions comprises entre 120 et 520°C pour la température et entre 0,1 et 0,2 MPa pour la pression. Étant donné que les pressions dans le système sont faibles, l'hypothèse des gaz parfaits est faite.

1.4.1. Débit massique de gaz sec

La mesure du débit volumique du gaz sec se fait par le débitmètre, Q_{gaz}. Le débit massique de gaz sec, D_{gaz_sec}, est calculé par la relation (III-9).

$$D_{gaz_\sec} = \rho_{gaz_\sec} \cdot \frac{\dot{V}_{gaz_\sec}}{3600} \qquad \text{(IV-1)}$$

Où, D_{gaz_sec} est le débit massique du gaz sec ($kg.s^{-1}$), ρ_{gaz_sec} est la masse volumique du gaz sec aux conditions normales de pression et de température (0°C et $1{,}0135 \times 10^5$ Pa) ($kg.\ m^{-3}$) et $\dot{V}_{gaz_\sec}$ est le débit volumique du gaz sec ($Nm^3.h^{-1}$).

1.4.2. Humidité spécifique

L'humidité spécifique, Y, peut être calculée de deux façons. La première méthode consiste à utiliser les mesures des débitmètres, Q_{gaz} et Q_{eau}. L'humidité spécifique calculée avec ces mesures est affectée d'un indice D. À l'entrée de la section d'essais, Y_D ($kg_{eau}.kg_{gaz_sec}^{-1}$) est alors calculée par la relation (IV-2).

$$Y_D = \frac{D_{eau_e}}{D_{gaz_\sec}} \qquad \text{(IV-2)}$$

Où, D_{eau_e} est le débit massique d'eau en entrée ($kg.s^{-1}$) et D_{gaz_sec} est le débit massique du gaz sec ($kg.s^{-1}$).

La seconde méthode consiste à utiliser les mesures hygrométriques des capteurs, H1 en entrée et H2 et H3 en sortie. L'humidité spécifique calculée avec ces mesures est affectée d'un indice H. Dans un premier temps, la pression de vapeur saturante au niveau des capteurs, H1 ou H2, est calculée par la relation (IV-3) (*Hyland et Wexler, 1983*). La température utilisée dans le calcul, est donnée par la sonde Pt100 des capteurs (T_{H1} ou T_{H2}).

$$P_{sat_H} = \exp\left(\begin{array}{c} \dfrac{-5{,}802206 \times 10^3}{(T_H + 273{,}15)} \\ +1{,}3914993 \\ -4{,}8640239 \times 10^{-2} \times (T_H + 273{,}15) \\ +4{,}1764768 \times 10^{-5} \times (T_H + 273{,}15)^2 \\ -1{,}4452093 \times 10^{-8} \times (T_H + 273{,}15)^3 \\ +6{,}5459673 \times \log(T_H + 273{,}15) \end{array}\right) \qquad \text{(IV-3)}$$

Où, P_{sat_H} est la pression de vapeur saturante au niveau du capteur hygrométrique, H1 ou H2 (Pa) et T_H est la température du mélange de gaz mesurée au niveau du capteur hygrométrique, H1 ou H2 (°C).

La seconde grandeur à déterminer est la pression partielle en eau dans le système, P_{eau_H}. Elle est calculée par la relation (IV-4) (*ASHRAE, 1997*).

$$P_{eau_H} = \frac{HR}{100} \cdot P_{sat_H} \qquad \text{(IV-4)}$$

Où, P_{eau_H} est la pression partielle en eau au niveau du capteur, H1 ou H2 (Pa), HR est l'humidité relative mesurée par H1 ou H2 (%HR).

Finalement, l'humidité spécifique, Y_H ($kg_{eau}.kg_{gaz_sec}^{-1}$) est déterminée par la relation (IV-5) (*ASHRAE, 1997*).

$$Y_H = \frac{M_{H_2O}}{M_{gaz_sec}} \cdot \frac{P_{eau_H}}{\left(P - P_{eau_H}\right)} \qquad \text{(IV-5)}$$

Où, P est la pression absolue (Pa) et M_{H2O} et M_{gaz_sec} sont respectivement les masses molaires de l'eau et du gaz sec ($kg.mol^{-1}$).

1.4.3. Débit massique d'eau

Le débit massique d'eau au niveau des hygromètres est ensuite calculé en utilisant l'humidité spécifique, Y_H, et le débit massique de gaz sec, D_{gaz_sec} (relation (IV-6)).

$$D_{eau_H} = D_{gaz_sec} \cdot Y_H \qquad \text{(IV-6)}$$

Où, D_{eau_H} est le débit d'eau déterminée avec la mesure hygrométrique ($kg.s^{-1}$).

1.4.4. Vitesse superficielle à l'entrée de la section d'essais

La vitesse superficielle, u_0, est un paramètre important dans le procédé puisqu'elle régit le régime de fluidisation du solide. Les débits massiques de gaz, D_{gaz_sec}, et d'eau, D_{eau_e}, à l'entrée de la section d'essais étant connus, la vitesse superficielle peut être calculée grâce à la relation (IV-7).

$$u_0 = \frac{\left(D_{gaz_sec} + D_{eau_e}\right)}{\rho_{mél_gaz} \cdot S} \qquad \text{(IV-7)}$$

Où, u_0 est la vitesse superficielle du gaz en entrée de la section d'essais ($m.s^{-1}$), $\rho_{mél_gaz}$ est la masse volumique du gaz humide aux conditions de pression et de température en entrée de section d'essais ($kg.m^{-3}$) et S est la section de passage de la section d'essais (m^2).

En utilisant la loi des gaz parfaits, la masse volumique du mélange gazeux entrant dans la section d'essais, $\rho_{mél_gaz}$, est déterminée par la relation (IV-8).

$$\rho_{mél_gaz} = \frac{\left(x_{gaz_sec} \cdot M_{gaz_sec} + x_{eau} \cdot M_{eau}\right) \cdot P_2}{\left(R \cdot \left(T_4 + 273{,}15\right)\right)} \qquad \text{(IV-8)}$$

Où, x_{gaz_sec} et x_{eau} sont respectivement les fractions molaires du gaz sec et de l'eau ([-]) et T_4 et P_2 sont respectivement la température (°C) et la pression (Pa) d'entrée du gaz en pied de la section d'essais.

1.4.5. Taux de conversion

La démarche de calcul des taux de conversion lors des réactions de déshydratation et d'hydratation est expliquée dans le paragraphe suivant.

1.4.5.1. Nombre de moles de réactif

Il faut tout d'abord déterminer le nombre de moles de solide réactif présent dans la section d'essais (relation (IV-9)).

$$n_{Ca(OH)_2,initial} = \frac{m_{Ca(OH)_2,initial} \cdot pureté}{M_{Ca(OH)_2}} \qquad \text{(IV-9)}$$

Où, $n_{Ca(OH)2,initial}$ est le nombre initial de moles d'hydroxyde de calcium (mol), $m_{Ca(OH)2,initial}$ est la masse initiale d'hydroxyde de calcium insérée dans la section d'essais (kg), *pureté* est la pureté du produit utilisé (98%) et $M_{Ca(OH)2}$ est la masse molaire de l'hydroxyde de calcium (kg.mol^{-1}).

Grâce au bilan de matière sur la réaction, on sait que lorsqu'une mole de $Ca(OH)_2$ réagit, une mole de CaO et une mole d'eau sont formées. Le nombre de moles de CaO maximal pouvant être formé est égal au nombre de moles initial de $Ca(OH)_2$, on le notera $n_{CaO,max}$ (mol).

1.4.5.2. Réaction de déshydratation

Un exemple de variation du débit d'eau en sortie de section d'essais, D_{eau_H2}, lors de la déshydratation est présenté sur la Figure IV-8. Le débit d'eau en entrée, D_{eau_e}, est nul.

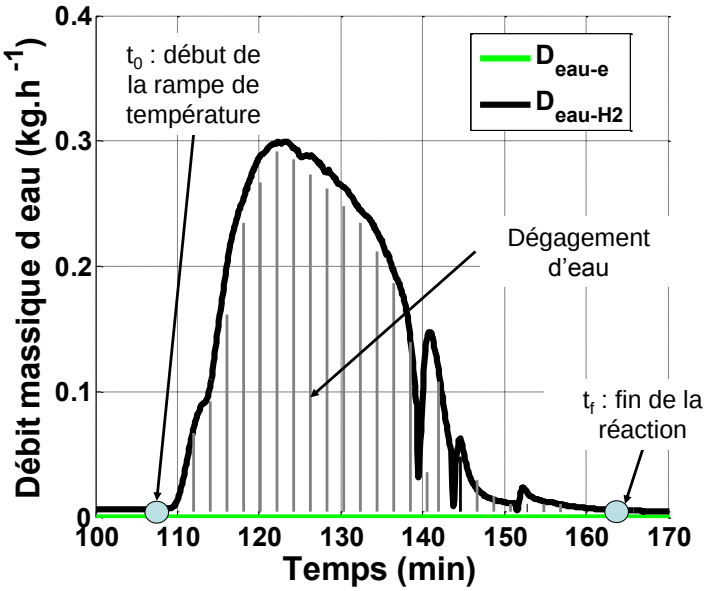


Figure IV-8 : Variation du débit d'eau en entrée et en sortie de la section d'essais lors de la déshydratation – T_{p2} = 480°C ; D_{eau_e} = 0 kg.h^{-1} et D_{gaz_sec} = 2,5 kg.h^{-1}.

Le nombre de moles d'eau dégagées par la réaction est égal à la différence entre le nombre de moles d'eau sortant et entrant de la section d'essais, plus l'accumulation de la matière dans la boucle expérimentale. Le bilan de matière pour connaitre le nombre de moles de $Ca(OH)_2$ qui ont réagi durant le temps de réaction (t_0 à t_f) est le suivant :

$$n_{Ca(OH)_2,R} = \int_{t=t_0}^{t=t_f} F_{H_2Os}(t)\,\mathrm{dt} - \int_{t=t_0}^{t=t_f} F_{H_2Oe}(t)\,\mathrm{dt} + \mathrm{ACC} \qquad (\text{IV-10})$$

Où, $n_{Ca(OH)2,R}$ est le nombre de moles de $Ca(OH)_2$ ayant réagi lors de la déshydratation (mol), $F_{H2Oe}\ (t)$ et $F_{H2Os}\ (t)$ sont respectivement les débits molaires d'eau à l'entrée et à la sortie de la section d'essais (mol.s^{-1}) et ACC est le terme d'accumulation (mol).

Pour déterminer les débits molaires d'eau à l'entrée et à la sortie de la section d'essais, les relations (IV-11) et (IV-12) sont utilisées.

$$F_{H_2Oe}(t) = \frac{D_{eau_e}(t)}{M_{H_2O}} \qquad (\text{IV-11})$$

$$F_{H_2Os}(t) = \frac{D_{eau_H2}(t)}{M_{H_2O}} \qquad (\text{IV-12})$$

L'évaluation du temps de réaction (t_0 et t_f) se fait en analysant le débit massique d'eau en entrée (D_{eau_e}) et en sortie (D_{eau_H2}) (cf. Figure IV-8). Quand les débits sont égaux (+/-0,005 kg.h^{-1}), on peut considérer que la réaction commence ou qu'elle se termine. La détermination du terme d'accumulation *ACC* est présentée dans le paragraphe 1.4.5.3..

Le taux de conversion de la réaction de déshydratation, X_{Dehyd}, est ensuite calculé en utilisant la relation (IV-13).

$$X_{Dehyd}(t) = \frac{n_{Ca(OH)_2,R}(t)}{n_{Ca(OH)_2,initial}} \qquad \text{(IV-13)}$$

La puissance consommée par la réaction de déshydratation, Q_{Dehyd}, est déduite de la relation (IV-14).

$$Q_{Dehyd}(t) = n_{Ca(OH)_2,initial} \cdot \Delta H_r \cdot \frac{dX_{Dehyd}}{dt} \qquad \text{(IV-14)}$$

Où, Q_{Dehyd} est la puissance instantanée consommée par la réaction (W), ΔH_r est l'enthalpie de la réaction (J.mol^{-1}) et dX_{Dehyd}/dt est la variation de l'avancement de la réaction de déshydratation dans le temps (s^{-1}).

1.4.5.3. Réaction d'hydratation

La Figure IV-9 illustre les variations des débits d'eau entrant, D_{eau_e}, et sortant, D_{eau_H2}, de la section d'essais lors de l'hydratation. Dans cet exemple, le débit d'eau en entrée, D_{eau_e}, est égal à 0,49 kg.h^{-1}.

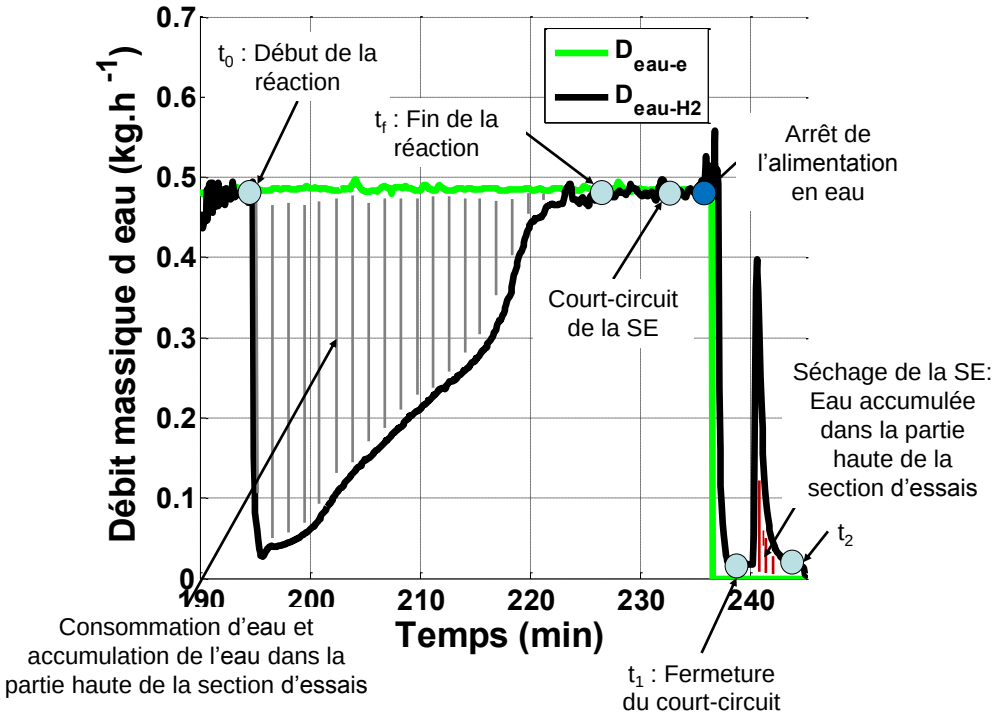


Figure IV-9 : Variation du débit d'eau en entrée et en sortie de la section d'essais lors de l'hydratation – T_{p2} = 350°C ; D_{eau_e} = 0,49 kg.h^{-1} et D_{gaz_sec} = 2,5 kg.h^{-1}.

Le nombre de moles de CaO consommées par la réaction est égal à la différence entre le nombre de moles d'eau entrant et sortant de la section moins l'accumulation de matière. Le bilan de matière permettant de déterminer le nombre de moles de CaO qui a réagi est le suivant :

$$n_{CaO,R} = \int_{t=t_0}^{t=t_f} F_{H_2Oe}(t)\,\mathrm{dt} - \int_{t=t_0}^{t=t_f} F_{H_2Os}(t)\,\mathrm{dt} - \mathrm{ACC} \qquad \text{(IV-15)}$$

Où, $n_{CaO,R}$ est le nombre de moles de CaO ayant réagi lors de l'hydratation (mol), F_{H2Oe} *(t)* et F_{H2Os} *(t)* sont respectivement les débits molaires d'eau à l'entrée et à la sortie de la section d'essais (mol.s^{-1}) et ACC est le terme d'accumulation (mol).

Les débits molaires sont déterminés de la même façon que précédemment (relations (IV-11) et (IV-12)). Une partie de l'eau injectée dans la section d'essais est accumulée dans la partie haute de celle-ci, notamment dans la zone de désengagement, et ne participe pas à la réaction. Pour déterminer cette quantité d'eau, *ACC*, il suffit d'intégrer D_{eau_H2} entre t_1 et t_2 (cf. Figure IV-9).

Le taux de conversion de la réaction d'hydratation, X_{Hyd}, est ensuite calculé en utilisant la relation (IV-16).

$$X_{Hyd}(t) = \frac{n_{CaO,R}(t)}{n_{CaO,\max}} \qquad \text{(IV-16)}$$

La puissance restituée par la réaction d'hydratation, Q_{Hyd}, est déduite par la relation (IV-17).

$$Q_{Hyd}(t) = n_{CaO,\max} \cdot \Delta H_r \cdot \frac{dX_{Hyd}}{dt} \qquad \text{(IV-17)}$$

Où, Q_{Hyd} est la puissance instantanée dégagée par la réaction (W) et dX_{Hyd}/dt est la variation de l'avancement de la réaction d'hydratation dans le temps (s^{-1}).

2. Résultats expérimentaux

L'objet des paragraphes suivants est de présenter les résultats expérimentaux obtenus dans la boucle CaStoRRe. Dans un premier temps la mise en œuvre des réactions est présentée, suivie de l'étude de cyclage et de l'étude paramétrique.

2.1. Fluidisation du mélange 30%w $Ca(OH)_2$/70%w Al_2O_3

Avant la mise en œuvre des réactions, un test de fluidisation est réalisé. La Figure IV-10 illustre les variations des pertes de charge du lit de particules en fonction de la vitesse superficielle du gaz à 25°C.

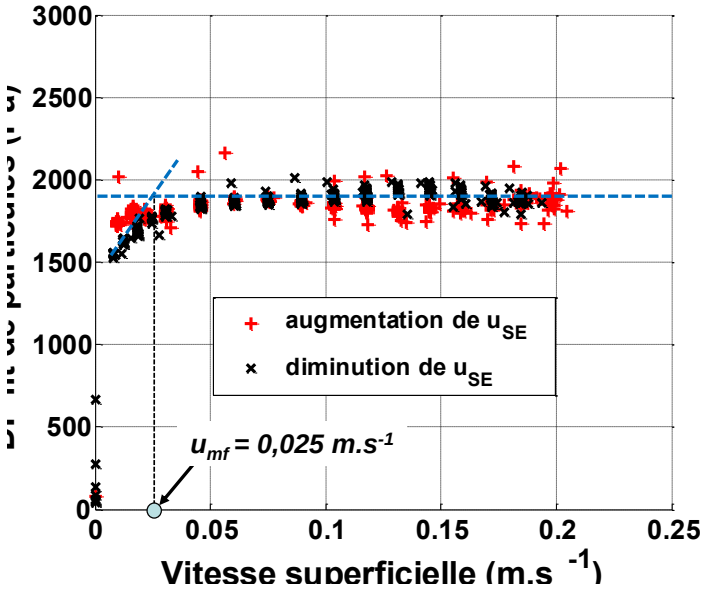


Figure IV-10 : Variation des pertes de charge du lit de particules en fonction de la vitesse superficielle.

L'incertitude de mesure des pertes de charge est de +/- 460 Pa ($\Delta P_{colonne}$). Lorsque le lit de particules atteint un état fluidisé, les pertes de charge générées par celui-ci sont égales au poids du lit de particules divisé par la section de passage (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Dans cette étude, les pertes de charge théoriques sont estimées à 1990 Pa. Elles sont identifiées sur la Figure IV-10 par la droite en pointillés bleue. Dans la boucle CaStoRRe, on peut considérer que la vitesse minimale de fluidisation u_{mf} du mélange 30%w$Ca(OH)_2$/70%w Al_2O_3 est égale à 0,025 m.s^{-1}.

En comparant ces résultats à ceux de la maquette froide, dans laquelle la vitesse minimale de fluidisation déterminée pour le même mélange était de 0,1 m.s^{-1}, une différence de - 0,075 m.s^{-1} est observée. Cet écart peut s'expliquer par deux phénomènes. Tout d'abord, les matériaux des deux sections d'essais sont différents, du PMMA pour la maquette froide et de l'inox 316L pour la boucle CaStoRRe. Des forces électrostatiques peuvent apparaître avec le PMMA, alors qu'avec l'inox 316L qui est un conducteur électrique, elles ne seront pas observées. De plus, les diamètres des sections d'essais sont différents,

0,07 m pour la maquette froide et 0,110 m pour la boucle CaStoRRe. Le diamètre ne devrait pas avoir d'impact sur la vitesse de fluidisation, mais à cette échelle (surtout d = 0,07 m), les effets de paroi ne sont pas toujours négligeables.

2.2. Déshydratation et hydratation à la même température

L'exemple décrit ci-dessous, présente la mise en œuvre des réactions de déshydratation et d'hydratation dans le réacteur à lit fluidisé à une température de 430°C. La température de stockage des produits entre les phases de charge et de décharge est, elle aussi, maintenue constante à 430°C. Un des intérêts majeurs de restituer la chaleur au même niveau de température que celui de l'étape de charge est de garder la même « qualité » d'énergie. Les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Conditions opératoires des réactions : déshydratation et hydratation à 430°C.

	Déshydratation	**Hydratation**
Débit d'azote (Q_{gaz})	2,500 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 3,130 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$	1,800 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,260 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$	0,990 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$
Pression partielle en entrée de section d'essais, P_{H2Oe}	0 Pa	64000 +/- 2500 Pa
Pression totale en entrée de section d'essais, P_2	152000 +/- 1000 Pa	154500 +/- 1000 Pa
u_0	9,9 +/- 0,5 $cm.s^{-1}$	11,6 +/- 0,5 $cm.s^{-1}$
T_{p2}	430 +/- 1°C	430 +/- 1°C (température initiale)

La Figure IV-11 présente les résultats obtenus lors de ce test à travers l'évolution des températures, des débits d'eau, des puissances et du taux de conversion.

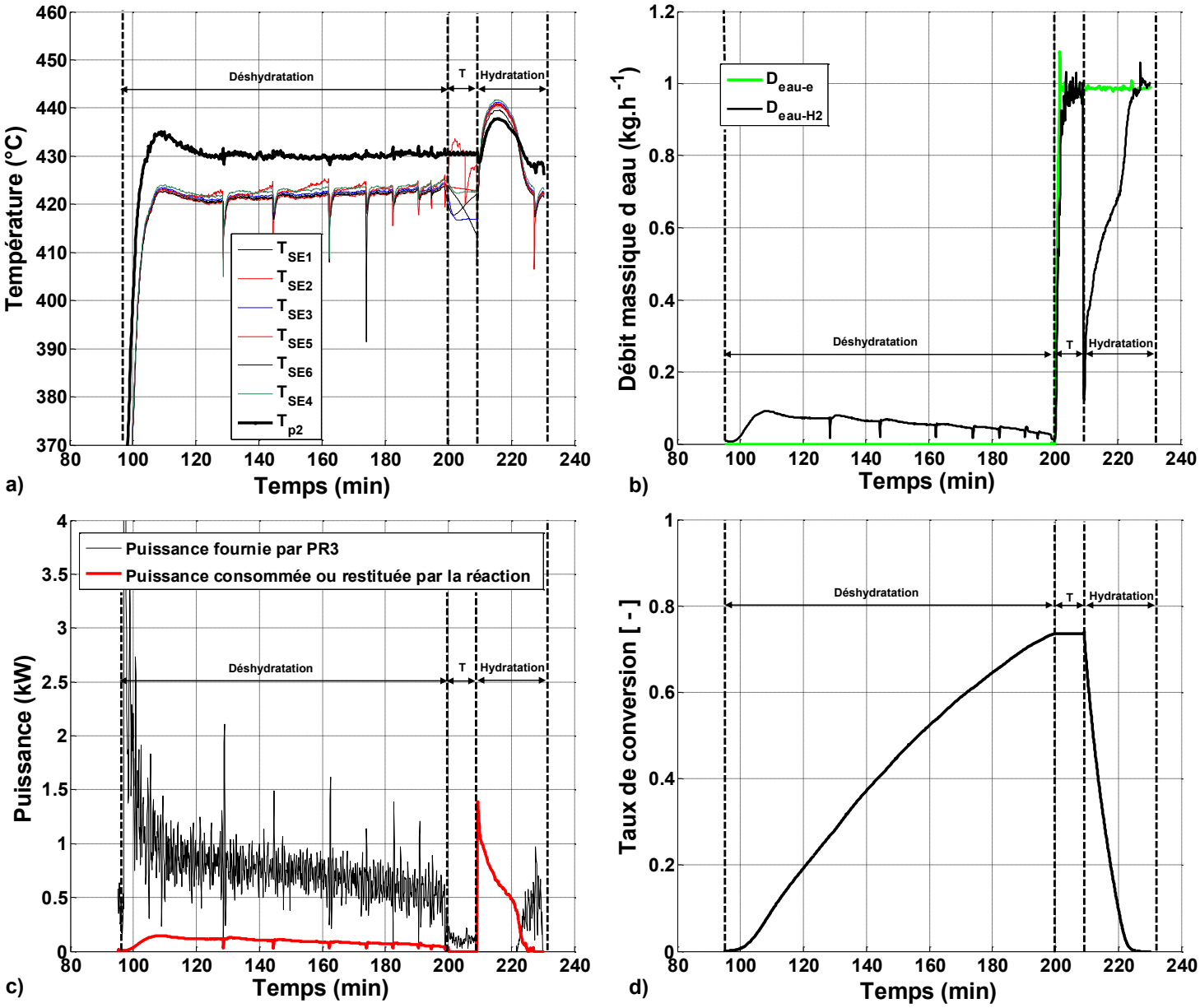


Figure IV-11 : Déshydratation et hydratation à 430°C : a) variation de la température de paroi, T_{p2}, et des températures dans la section d'essais, T_{SE1} à T_{SE6} ; b) variation des débits massiques en entrée, D_{eau_e}, et en sortie, D_{eau_H2}, de la section d'essais ; c) variation de la puissance fournie par PR3 et de la puissance consommée ou restituée par la réaction ; d) évolution du taux de conversion.

L'évolution de la pression partielle en eau à la sortie du lit fluidisé, P_{H2Os}, en fonction de la température dans la section d'essais (TSE) ainsi que l'équilibre thermochimique (*Halstead et al., 1957*) sont illustrés sur la Figure IV-12. P_{H2Os} correspond à la pression partielle en aval du filtre F1. Elle est déterminée par la relation (IV-18).

$$P_{H_2Os} = \frac{Y_{H2} \times \left(P_2 - \Delta P_{colonne}\right)}{\frac{M_{H_2O}}{M_{gaz_sec}} + Y_{H2}} \qquad \text{(IV-18)}$$

Où, P_{H2Os} est la pression partielle en eau à la sortie du lit fluidisé (Pa), la différence $P_2 - \Delta P_{colonne}$ correspond à la pression à la sortie du lit fluidisé en aval du filtre F1 (Pa), M_{gaz_sec} et M_{eau} sont respectivement les masses molaires du gaz sec et de l'eau (kg.mol^{-1}) et Y_{H2} est l'humidité spécifique au niveau du capteur H2 ($kg_{eau}.kg_{gaz_sec}^{-1}$).

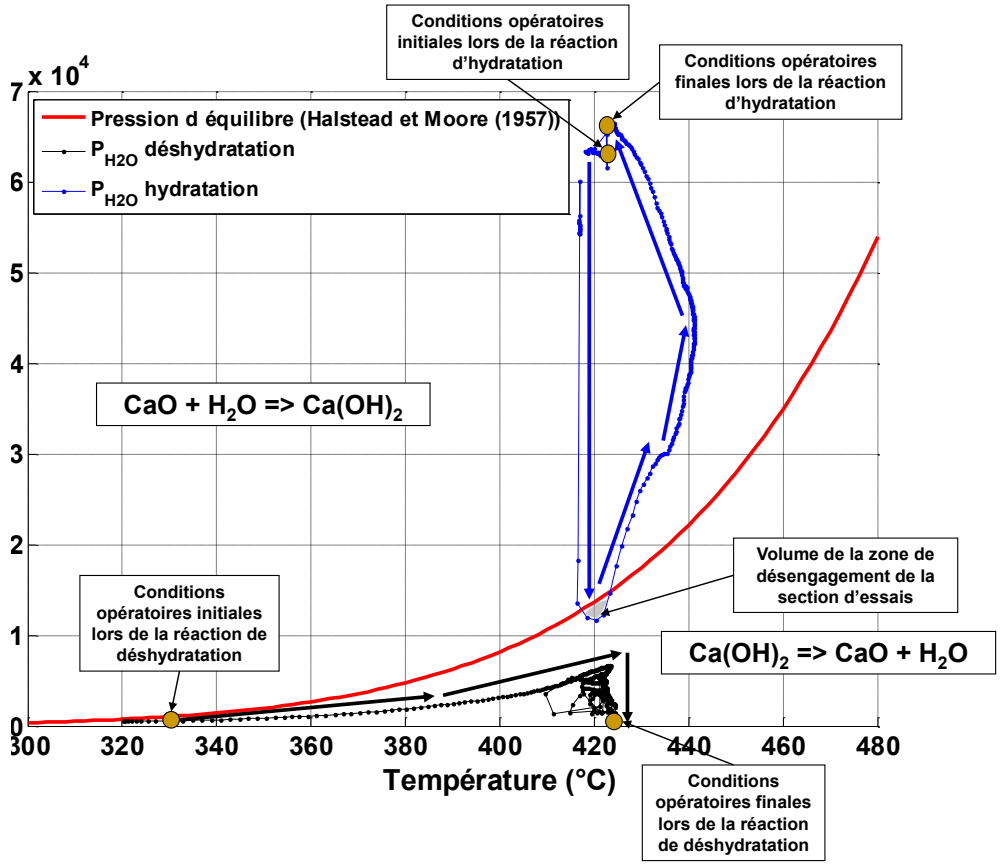


Figure IV-12 : Évolution de la pression partielle en eau en sortie du lit fluidisé en fonction de la température dans la section d'essais (T_{SE}).

Observons dans un premier temps, les variations de la pression partielle en eau en sortie du lit fluidisé lors de la réaction de déshydratation (Figure IV-12). Les conditions opératoires de températures et de pressions partielles en eau au début de la réaction sont respectivement de 330°C et de 0 Pa. Lors de la rampe de température, la valeur de la pression partielle en eau, P_{H2Os}, augmente car il y a un dégagement d'eau lors de la réaction de déshydratation (Figure IV-11 (b)). Le débit d'eau sortant atteint 0,09 kg.h^{-1} quand la température est égale à 435°C, ce qui correspond à une pression partielle en eau d'environ 6600 Pa sur la Figure IV-12. Avec l'avancement de la réaction, le débit d'eau sortant diminue et donc la pression partielle en eau diminue jusqu'à ce qu'elle atteigne 0 Pa (Figure IV-12). La réaction est alors terminée.

Si l'on observe maintenant les puissances (Figure IV-11 (c)), on remarque que la résistance chauffante PR3 fournit un pic de puissance de 4 kW pour monter le réacteur en température de 330 à 430°C. Ensuite, celle-ci diminue et atteint une valeur comprise entre 0,8 kW et 0,5 kW. Une partie de cette puissance est consommée par la réaction (0,14 kW et 0,05 kW) et le reste sert à vaincre les pertes thermiques et chauffer le gaz de fluidisation. La réaction endothermique utilise environ 15 % de l'énergie fournie par la résistance chauffante PR3.

Entre les deux réactions (200 - 210 min), la température de paroi, T_{p2}, est maintenue constante à 430°C (Figure IV-11 (a)-T). La section d'essais est court-circuitée et le débit d'eau est fixé à 0,99 $kg.h^{-1}$ (Figure IV-11 (b)-T).

Observons maintenant, les variations de la pression partielle en eau en sortie du lit fluidisé lors de la réaction d'hydratation (Figure IV-12). Les conditions opératoires de températures et de pressions partielles en eau au début de la réaction sont respectivement de 425°C et de 64 kPa. À t = 210 min, le gaz est injecté dans la section d'essais. La réaction d'hydratation débute. La température dans le réacteur chute à 415°C avant de ré-augmenter rapidement à cause de l'exothermicité de la réaction (Figure IV-11 (a)). On remarque que la pression partielle chute elle aussi rapidement et passe de l'autre côté de l'équilibre thermochimique. La section d'essais étant sèche au début de la réaction, une partie de l'eau sert à remplir le volume de la zone de désengagement. Il faut environ une minute avant que la pression partielle en eau se retrouve de nouveau du bon côté de l'équilibre.

D'après la Figure IV-11 (c), la résistance PR3 ne fournit pas de puissance. Au début de la réaction, la puissance générée par la réaction atteint 1,4 kW, puis diminue entre 1 kW et 0,5 kW. Cette diminution est due à l'augmentation de la température du lit de particules, qui a pour effet de ralentir la réaction. À t = 221 min, la réaction ne fournit plus assez d'énergie pour compenser les pertes thermiques de l'installation. La résistance chauffante PR3 reprend progressivement le relais pour maintenir la température de paroi à 430°C. Lorsque la réaction se termine, la pression partielle en sortie atteint 67 kPa (Figure IV-12). Cette valeur est un peu plus élevée (+3000 Pa) que la valeur de pression partielle initiale car lors de la réaction, la pression totale dans le réacteur augmente en raison du colmatage du filtre F1.

La variation des taux de conversion présentée sur la Figure IV-11 (d), montre que la réaction de déshydratation est plus lente que la réaction d'hydratation. En effet, pour atteindre une conversion de 74% (taux de conversion maximal atteint), 100 minutes sont nécessaires lors de la déshydratation, alors qu'il faut seulement 15 minutes pour l'hydratation. À cette température, c'est la réaction de déshydratation qui limite la puissance de fonctionnement. En effet, les conditions opératoires de pression partielle en eau en entrée de section d'essais sont optimales (P_{H2Oe} = 0 Pa). Pour augmenter la vitesse de la réaction et donc la puissance du procédé de stockage, il sera nécessaire d'augmenter la température de paroi ou d'améliorer le transport de matière dans le lit de particules afin de réduire la pression partielle en eau dans celui-ci.

Cette application prouve que l'énergie thermique peut être chargée et restituée à la même température en utilisant la réaction réversible $Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ dans un réacteur à lit fluidisé. Maintenant que la faisabilité du procédé a été démontrée, une étude de cyclabilité va être mise en œuvre dans la boucle CaStoRRe.

2.3. Étude de cyclabilité

Deux études de cyclage ont été réalisées, une avec de l'air et l'autre avec de l'azote. La première étude permet d'analyser la perte de réversibilité du produit lorsque de l'air est utilisé en tant qu'agent de fluidisation. En effet, une réaction secondaire apparaît, c'est la carbonatation de l'oxyde de calcium avec le dioxyde de carbone présent dans l'air (*Azpiazu et al., 2003*). La seconde étude permet de démontrer la cyclabilité de la réaction en utilisant de l'azote qui est inerte avec les produits, mais plus coûteux.

2.3.1. Résultats expérimentaux

Pour les deux études, un mélange de 1,959 kg de 30%w $Ca(OH)_2$/ 70%w Al_2O_3 est utilisé. Les Tableaux IV-7 et IV-8 répertorient respectivement les conditions opératoires des études de cyclabilité en air et en azote.

Tableau IV-7 : Conditions opératoires de l'étude de cyclabilité en air.

AIR	Déshydratation	Hydratation
Débit d'air (Q_{gaz})	2,000 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,500 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$	2,000 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,500 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$	0,990 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	0 Pa	64000 +/- 2500 Pa
P_2	140000 +/-1000 Pa	146000 +/- 1000 Pa
u_0	8,6 +/- 0,5 $cm.s^{-1}$	13,4 +/- 0,7 $cm.s^{-1}$
T_{p2}	480 +/- 1°C	400 +/- 1°C

Tableau IV-8 : Conditions opératoires de l'étude de cyclabilité en azote.

AZOTE	Déshydratation	Hydratation
Débit d'azote (Q_{gaz})	2,000 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,500 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$	2,000 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,500 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$	0,490 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	0 Pa	34300 +/- 1300 Pa
P_2	140000 +/- 1000 Pa	144000 +/- 1000 Pa
u_{SE}	8,6 +/- 0,5 $cm.s^{-1}$	10,5 +/- 0, 6 $m.s^{-1}$
T_{p2}	480 +/- 1°C	350 +/- 1°C

Les conditions opératoires lors des réactions d'hydratation des deux études de cyclage sont différentes. Lors de l'étude utilisant l'azote, les conditions opératoires permettent d'obtenir un temps de réaction plus court et donc trois cycles par jour peuvent être réalisés au lieu de deux.

La Figure IV-13 présente la variation des taux de conversion des réactions de déshydratation et d'hydratation en fonction du nombre de cycles et en fonction du gaz de fluidisation utilisé.

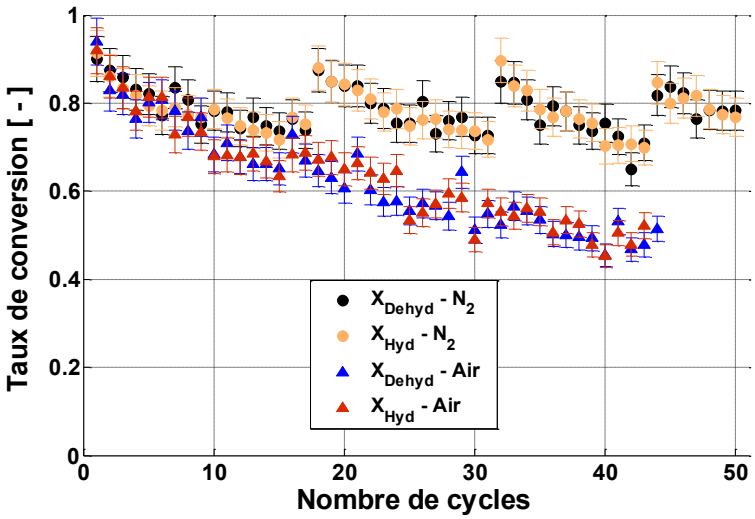


Figure IV-13 : Évolution des taux de conversion des réactions de déshydratation, X_{Dehyd}, et d'hydratation, X_{Hyd}, en fonction du nombre de cycles et en fonction du gaz de fluidisation utilisé (Air ou Azote).

D'après la définition du taux de conversion de la réaction d'hydratation (cf. équation (IV-16)), X_{Hyd} est calculé en fonction du nombre de moles initialement chargées dans le réacteur et non pas en fonction du nombre de moles ayant réagi lors de la déshydratation précédente. Cela signifie que si les taux de conversion des deux réactions, X_{Dehyd} et X_{Hyd}, sont égaux, la totalité des moles d'oxyde de calcium présentes dans le réacteur après la déshydratation ont réagi lors de l'hydratation.

Lors du premier cycle, les taux de conversion atteints sont d'environ 90 %. Une diminution des taux de conversion apparaît au fur et à mesure des cycles. Après le 16ème cycle, la section d'essais a été ouverte lors des deux études afin de faire tomber les particules solides bloquées dans la zone de désengagement. Cette étape de nettoyage est détaillée en annexe (annexe N° 3 du Chapitre IV). À la suite de cette étape, on remarque que le taux de conversion retrouve sa valeur initiale avec l'azote (~ 90%), alors qu'aucun effet n'est observé avec l'air. Cette étape a été répétée aux cycles 31 et 43 pour les deux études.

Lorsque l'azote est utilisé, 50 cycles ont été mis en œuvre sans perte de réversibilité. Les taux de conversion obtenus sont compris entre 70% et 90%. Le taux de conversion de chaque cycle dépend de la quantité de particules accumulées dans la zone de désengagement et de la fréquence des étapes de nettoyage. L'intégration d'un cyclone et d'une jambe de renvoi vers le lit fluidisé dans la section d'essais aurait permis d'obtenir un taux de conversion, à chaque cycle, égal au taux de conversion maximal atteint

dans cette étude, soit 90%. Avec l'air, le taux de conversion chute de 90 à 50% en 44 cycles malgré les étapes de nettoyage. La perte de réversibilité observée à chaque cycle est comprise entre 0,4 et 5 %, ce qui représente sur l'ensemble de l'étude une diminution d'environ 0,9% par cycle.

2.3.2. Analyse des particules avant et après cyclage

Afin d'analyser la pureté et d'observer la morphologie et la granulométrie des particules avant et après l'étude de cyclage, des analyses DRX, MEB et granulométrique ont été réalisées. Les échantillons cyclés ont été prélevés à l'intérieur du réacteur dans la partie supérieure du lit de particules.

La Figure IV-14 présente les résultats de l'analyse DRX de l'hydroxyde de calcium pur, de l'alumine pur et des échantillons de poudre cyclés dans l'air et dans l'azote.

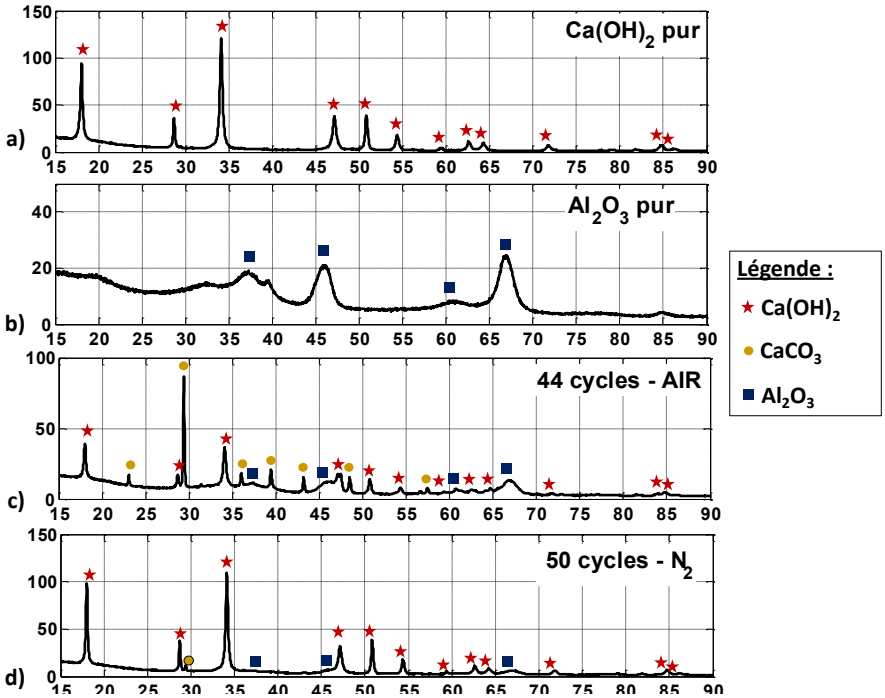


Figure IV-14 : Analyse DRX : a) hydroxyde de calcium pur ; b) alumine pur ; c) mélange 30%w $Ca(OH)_2$/ 70%w Al_2O_3 cyclé dans l'air (44 cycles) ; d) mélange 30%w $Ca(OH)_2$/ 70%w Al_2O_3 cyclé dans l'azote (50 cycles).

Les analyses DRX confirment que lorsque l'azote est utilisé en tant qu'agent de fluidisation, la réversibilité de la réaction est assurée car aucun produit secondaire ne s'est formé (pas de pic supplémentaire sur la Figure IV-14 (d)). On observe une légère trace de $CaCO_3$ vers l'angle $2\Theta = 29$. Lorsque de l'air est utilisé il y a formation de carbonate de calcium (Figure IV-14 (c)). L'intensité des pics de $CaCO_3$ devient aussi importante que celle de $Ca(OH)_2$. Cela signifie que la quantité de carbonate de calcium dans le mélange est importante et donc qu'à des températures dans le lit particules inférieures à 600°C (température de décomposition de $CaCO_3$), l'oxyde de calcium ne peut pas être régénéré, d'où la perte de réversibilité observée lors du cyclage en air.

La Figure IV-15 présente les résultats de l'analyse MEB de l'hydroxyde de calcium pur et de l'hydroxyde de calcium cyclé dans l'air et dans l'azote. On remarque que la morphologie des grains après l'étude de cyclage est similaire (empilement de plaque) à celle du produit initial.

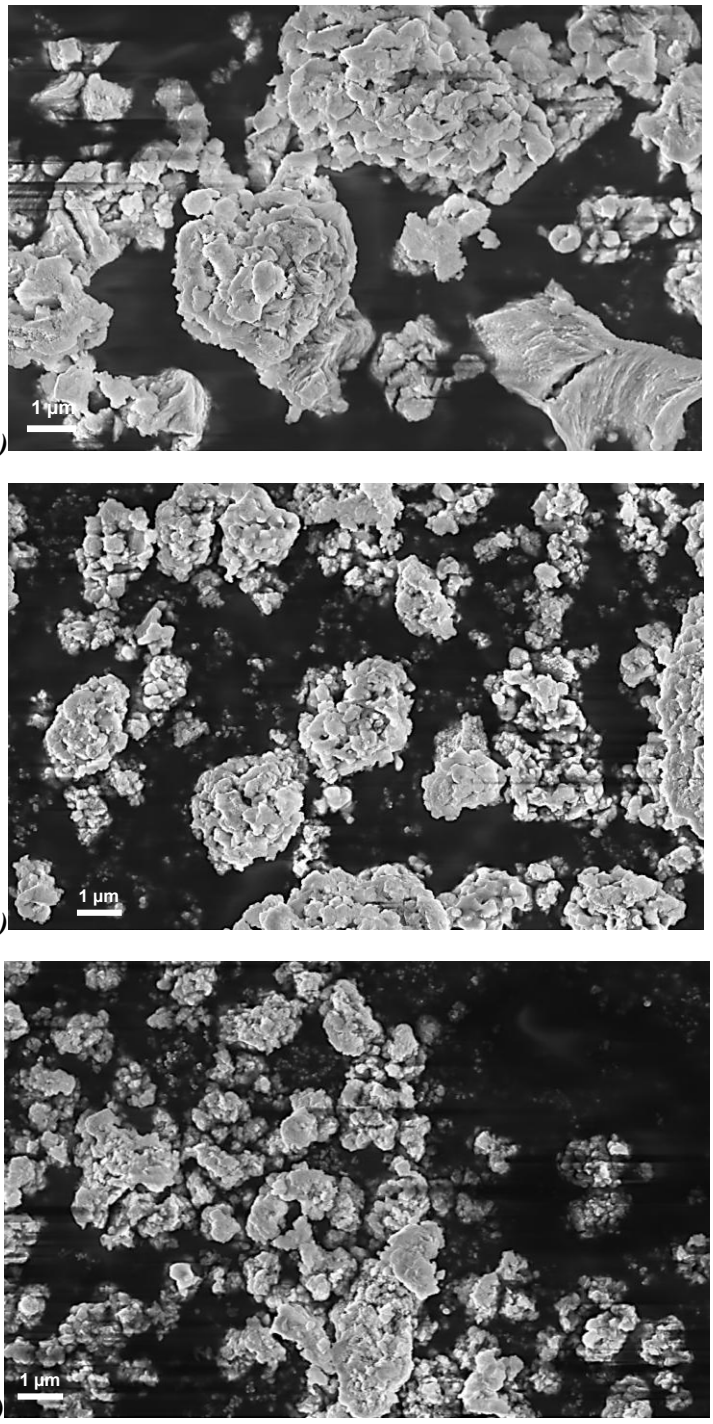


Figure IV-15 : Analyse MEB grandissement × 25000 : a) hydroxyde de calcium pur ; b) hydroxyde de calcium cyclé dans l'air (44 cycles) ; c) hydroxyde de calcium cyclé dans l'azote (50 cycles).

La Figure IV-16 présente les résultats de l'analyse granulométrique de l'hydroxyde de calcium pur, de l'alumine pur et des échantillons de poudre cyclés dans l'air et dans l'azote.

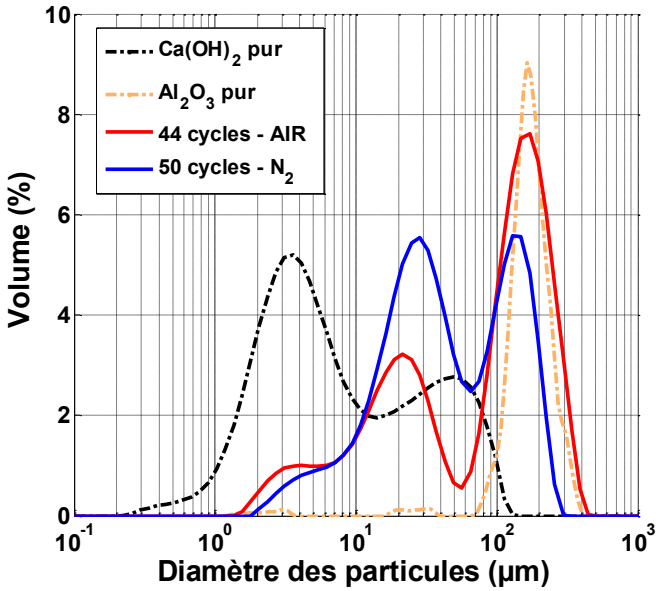


Figure IV-16 : Analyse granulométrique avant et après l''étude de cyclage.

Observons dans un premier temps les résultats obtenus pour les produits purs. L'analyse granulométrique de l'hydroxyde de calcium pur montre une dispersion de diamètre de particules comprise entre 0,2 et 120 µm. Il y a une hétérogénéité des diamètres de particules puisque deux pics sont observées. Le premier pic est centré à 2,5 µm (%vol = 5) et le second à 40 µm (%vol = 2,8). Le diamètre moyen des particules d'hydroxyde de calcium pur est de 5,85 µm. L'analyse granulométrique de l'alumine pur montre, quant à elle, une dispersion de diamètre de particules comprise entre 1 et 485 µm. Le diamètre des particules d'alumine est homogène puisque on observe un seul pic à 171,7 µm (%vol = 9). On remarque que quelques particules fines sont présentes dans l'échantillon analysé (2 et 20 µm).

Observons maintenant les résultats obtenus pour les échantillons de poudre cyclés. Les analyses granulométriques des deux échantillons montrent respectivement une dispersion de diamètre de particules comprise entre 1,2 et 363 µm pour celui cyclé dans l'air et entre 1,9 et 275 µm pour celui cyclé dans l'azote. Pour les deux échantillons, deux pics sont observés. Les premiers pics sont centrés autour de 160 µm pour l'échantillon cyclé dans l'air et autour de 140 µm pour celui cyclé dans l'azote. Ces pics correspondent aux particules d'alumine. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour l'alumine pur, on peut supposer qu'un phénomène d'attrition apparaît puisque le diamètre moyen des particules initialement introduites dans le réacteur diminue après l'étude de cyclage. Les seconds pics sont centrés autour de 21 µm pour l'échantillon cyclé dans l'air et autour de 28 µm pour celui cyclé dans l'azote. Ces pics pourraient correspondre aux particules d'hydroxyde de calcium qui se sont agglomérées ou aux particules d'alumine qui se sont divisées. Deux zones moins marquées sont observées entre 1,5 et 6 µm pour l'échantillon cyclé dans l'air et entre 2 et 6 µm pour celui cyclé dans l'azote. Ces zones correspondent aux particules d'hydroxyde de calcium mais aussi aux fines particules d'alumine présentent

initialement ou qui se sont formées au cours des cycles suite à l'attrition des particules. Des analyses complémentaires devront être réalisées pour confirmer ces hypothèses.

2.3.3. Conclusion de l'étude

Aucune étude de cyclage utilisant la réaction réversible $Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ dans un réacteur à lit fluidisé n'avait encore été réalisée. Lorsque l'azote a été utilisé en tant qu'agent de fluidisation, 50 cycles ont été mis en œuvre avec des taux de conversion compris entre 70 et 90%. Si la section d'essais avait été conçue avec un cyclone et une jambe de renvoi vers le lit fluidisé, le taux de conversion aurait pu être égal à 90% à chaque cycle.

Dans un procédé de stockage, la densité énergétique est un paramètre primordial à déterminer. Dans le réacteur de la boucle CaStoRRe, elle est calculée par la relation (IV-19).

$$D_v = \frac{n_{Ca(OH)_2,initial} \cdot X_{Dehyd,\max} \cdot \left(\Delta H_r / 3600\right)}{V_{Ca(OH)_2} + V_{Al_2O_3}} \qquad \text{(IV-19)}$$

Où, D_v est la densité énergétique volumétrique ($kWh.m^{-3}_{mélange}$), $n_{Ca(OH)2,initial}$ est le nombre de moles d'hydroxyde de calcium initialement insérées dans le réacteur (mol), ΔH_r est l'enthalpie de réaction ($J.mol^{-1}$), $X_{Dehyd,max}$ est le taux de conversion maximal obtenu lors de la réaction de déshydratation ([-]) et $V_{Ca(OH)2}$ et V_{Al2O3} sont respectivement les volumes d'hydroxyde de calcium et d'alumine dans le réacteur (m^3).

La densité énergétique volumétrique obtenue est égale à 67 $kWh.m^{-3}_{mélange}$. Si l'inerte et le réactif sont séparés après les réactions, la densité énergétique atteinte serait de 172 $kWh.m^{-3}_{Ca(OH)2}$. Cette étape de séparation sera indispensable dans un procédé industriel puisqu'elle permettra de diminuer les volumes de stockage.

Suivant le fonctionnement du système de stockage d'énergie thermique, inter-saisonnier (une réaction réversible par an) ou journalier (une réaction réversible par jour), il pourra être intéressant d'utiliser soit de l'air, soit de l'azote. En effet, pour un stockage inter-saisonnier de 10 ans, soit 10 cycles, si de l'air est utilisé, une perte de réversibilité de 90% à 70% serait observée. Cette perte de conversion et donc de rendement doit être comparée au coût de mise en œuvre d'un système permettant le stockage et le traitement de l'azote. L'air extérieur pourrait devenir économiquement compétitif dans ce cas. À l'inverse, pour un stockage journalier, il sera préférable d'utiliser un gaz inerte en boucle fermée afin de conserver une réversibilité de réaction stable et maximale. La prévision de l'impact financier de l'utilisation de l'air ou de l'azote est complexe et devra faire l'objet d'une étude technico-économique complète.

L'objet des paragraphes qui suivent est consacré à l'étude paramétrique sur les conditions opératoires de réaction.

2.4. Étude paramétrique

L'objectif de l'étude paramétrique est de déterminer l'influence de la température de paroi, de l'humidité et de la vitesse du gaz en entrée de la section d'essais sur les réactions. Cette étude permettra de déterminer les limitations du système et d'obtenir les données expérimentales nécessaires à la validation du modèle numérique. Pour mettre en œuvre cette étude, de l'azote est utilisé en tant qu'agent de fluidisation évitant ainsi toute réaction secondaire et le mélange inséré dans la section d'essais est cyclé 10 fois avant d'être remplacé. Aucune étape de nettoyage (annexe N°3 du chapitre IV) ne sera mise en œuvre, donc suivant le cycle, la quantité de produit qui réagit pourra être différente.

Afin de comparer les vitesses de réaction entre les différents essais, une vitesse apparente de réaction est définie. Généralement, le taux de conversion est linéaire entre X = 0,1 et X = 0,5. La vitesse apparente sera donc assimilée à la pente entre ces deux points suivant la relation (IV-20).

$$v_{apparente} = \frac{0{,}5 - 0{,}1}{t_{(X=0{,}5)} - t_{(X=0{,}1)}} \qquad \text{(IV-20)}$$

Où, $v_{apparente}$ est la vitesse apparente (min^{-1}) et $t_{(X = 0,1)}$ et $t_{(X = 0,5)}$ sont respectivement les temps nécessaires pour atteindre des taux de conversion de 0,1 et de 0,5.

2.4.1. Déshydratation

Lors de la réaction de déshydratation, l'influence de la température de paroi est étudiée entre 400 et 520 °C. L'influence de l'humidité est étudiée sur deux points de fonctionnement : sans humidité et avec une pression partielle correspondant à un air saturé en eau à 40°C (~ 7416 Pa). Ces points pourraient correspondre aux bornes de fonctionnement du procédé industriel. L'étude de l'influence de la vitesse de fluidisation sera quant à elle limitée. En effet, dès lors que la vitesse superficielle est doublée, les pertes de charge de l'installation deviennent trop importantes (> 400 mbar) et sont hors de la gamme du capteur $\Delta P_{colonne}$. Ici, son influence est donc étudiée entre 6,8 et 10 $cm.s^{-1}$.

Pour rappel, lors de la réaction de déshydratation, des périodes de décolmatage du filtre F1 sont nécessaires, celles-ci se traduisent par des variations brutales du débit d'eau en sortie de la section d'essais, D_{eau_H2}, et des températures du lit de particules, T_{SE}.

2.4.1.1. Influence de la température de paroi, T_{p2}

L'influence de la température de paroi, T_{p2}, sur la réaction de déshydratation a été étudiée entre 400 et 520°C. Les conditions opératoires des essais sont répertoriées dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Conditions opératoires des réactions de déshydratation : Influence de T_{p2}.

T_{p2} (+/- 1°C)	400 – 410 – 430 – 450 – 460 – 480 – 500 – 520°C
Débit d'azote (Q_{gaz})	2,000 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,500 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	0 Pa
P_2	140000 +/- 1000 Pa
u_0	8,6 +/- 0,5 $cm.s^{-1}$

La Figure IV-17 illustre les résultats obtenus à travers l'évolution du débit d'eau dégagé, D_{eau_H2}, de la variation de la température du lit de particules, T_{SE}, et du taux de conversion, X_{Dehyd}.

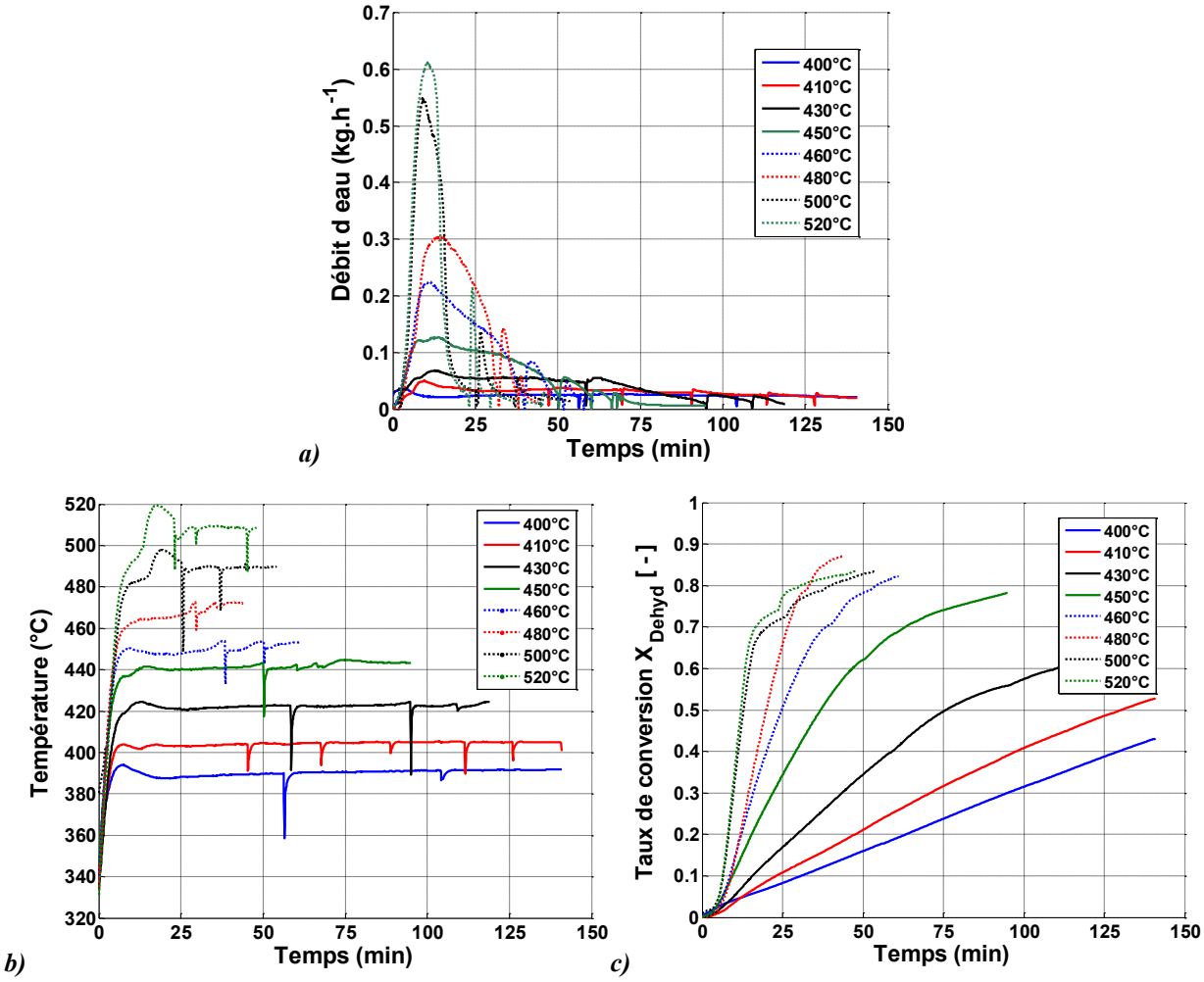


Figure IV-17 : Influence de la température de paroi du réacteur, T_{p2}, lors de la réaction de déshydratation : a) évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2} ; b) évolution de la température dans le lit de particules, T_{SE} ; c) évolution du taux de conversion, X_{Dehyd}.

D'après les résultats obtenus sur la Figure IV-17 (c), on remarque que plus la température de paroi est élevée plus la réaction de déshydratation est rapide. En effet, d'après le théorème de le Chatelier, la réaction endothermique sera favorisée lorsque la température augmente. Ainsi, sur la Figure IV-17 (a), on remarque que plus la température de paroi est élevée, plus la valeur maximale de D_{eau_H2} atteinte est importante. Par exemple, à 520°C le débit d'eau maximal atteint est de 0,61 kg.h^{-1} alors qu'il est seulement de 0,05 kg.h^{-1} à 400°C.

À la fin des réactions à 500 et à 520°C, des ruptures de pente sont observées sur les variations du taux de conversion (cf. Figure IV-17 (c)). Ces sauts sont dus aux étapes de décolmatage. De plus, lorsque X_{Dehyd} est environ égal à 0,75 et à 0,8, la courbe d'évolution du taux de conversion de la réaction à 480°C croise celles des réactions à 500 et à 520°C. Étant donné que la réaction à 480°C a été mise en œuvre au premier cycle et que celles à 500 et à 520°C ont été mises en œuvre au cycle n°3 et n°5, peu de particules avaient encore été emportées dans la zone de désengagement lors de l'essai à 480°C. La quantité de produit qui réagit est donc plus importante que lors des deux autres réactions. Ces deux phénomènes seront aussi observés dans la suite de l'étude paramétrique.

Afin de comparer quantitativement les résultats, la vitesse apparente de chaque essai est calculée et tracée sur la Figure IV-18 en fonction de la température de paroi, T_{p2}.

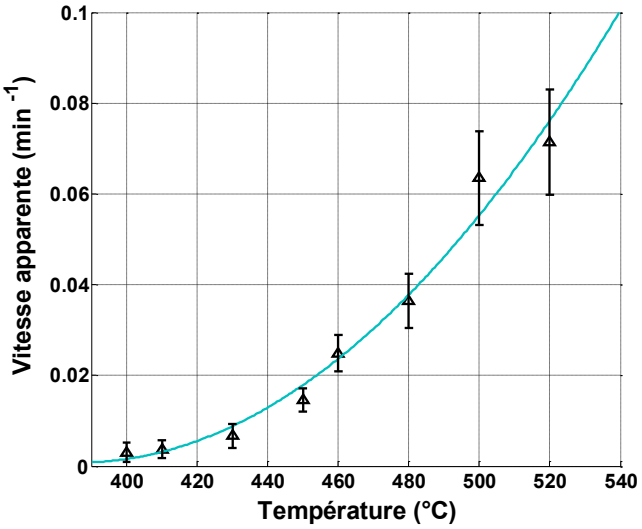


Figure IV-18 : Évolution de la vitesse apparente en fonction de la température de paroi du réacteur, T_{p2}.

D'après la Figure IV-18, on remarque que la vitesse apparente de la réaction varie de façon exponentielle avec la température. Cette tendance valide le choix de l'utilisation d'une loi d'Arrhenius pour traduire l'effet de la température sur la cinétique intrinsèque. Il existe un facteur 23 entre la vitesse de réaction apparente à 400°C et celle à 520°C. Dans les conditions opératoires testées (u_0 = 8,6 cm.s^{-1} et P_{H2Oe} = 0 Pa), la température minimale à laquelle la réaction de déshydratation peut être mise en œuvre dans le lit fluidisé est de 400°C. Au-dessous de cette température la vitesse de réaction est très lente

(< 0,003 min^{-1}) et les débits d'eau en sortie sont tellement faibles qu'ils sont compris dans l'incertitude de mesure.

2.4.1.2. Influence de la pression partielle en eau, P_{H2Oe}

L'influence de la pression partielle en eau en entrée, P_{H2Oe}, sur la réaction de déshydratation a été étudiée pour deux points de fonctionnement, 0 Pa et 7416 Pa (soit de l'azote à 100 %HR à 40°C) et pour trois températures différentes, 450, 480 et 520°C. Les conditions opératoires des essais sont répertoriées dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Conditions opératoires des réactions de déshydratation : Influence de P_{H2Oe}.

P_{H2Oe}	**0 Pa**	**7416 +/- 281 Pa**
Débit d'azote (Q_{gaz})	2,000 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,500 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$	1,940 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,410 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$	0,088 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$
P_2	140000 +/- 1000 Pa	140000 +/- 1000 Pa
u_0	8,6 +/- 0,5 $cm.s^{-1}$	8,6 +/- 0, 5 $cm.s^{-1}$
T_{p2} (+/- 1°C)	450 – 480 – 520°C	450 – 480 – 520°C

La Figure IV-19 illustre les résultats obtenus à travers l'évolution du débit d'eau dégagé, D_{eau_H2} - D_{eau_e}, de la variation de la température du lit de particules, T_{SE}, et du taux de conversion, X_{Dehyd}.

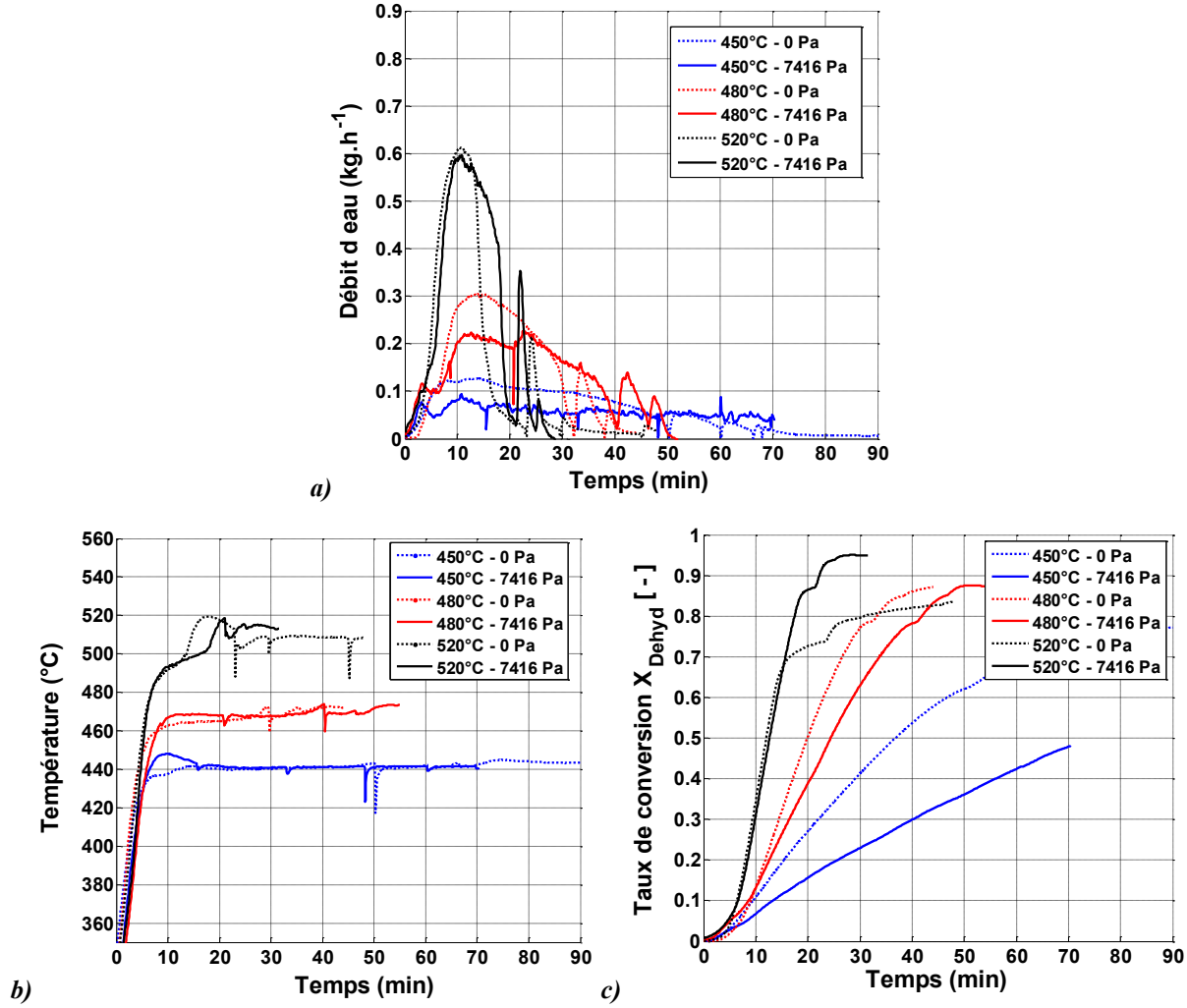


Figure IV-19 : Influence de la pression partielle en eau en entrée de section d'essais, P_{H2Oe}, lors de la réaction de déshydratation : a) évolution du débit d'eau dégagé par la réaction, D_{eau_H2} - D_{eau_e} ; b) évolution de la température dans le lit de particules, T_{SE} ; c) évolution du taux de conversion, X_{Dehyd}.

L'observation des résultats obtenus montre que plus la pression partielle est élevée plus la réaction de déshydratation est lente (Figure IV-19 (c)). D'après le théorème de le Chatelier, la réaction de déshydratation est défavorisée lorsque la pression partielle en eau augmente. Ainsi, sur la Figure IV-19 (a), on remarque que plus la pression partielle en eau est élevée, moins la valeur maximale de D_{eau_H2} atteinte est importante. Par exemple, à une température de paroi de 480°C, lorsque la pression partielle en eau est nulle, le débit d'eau maximal atteint est de 0,3 $kg.h^{-1}$ alors qu'il est seulement de 0,22 $kg.h^{-1}$ lorsque la pression partielle en eau vaut 7416 Pa.

Afin de comparer quantitativement les résultats, la vitesse apparente de chaque essai est calculée et tracée sur la Figure IV-20 en fonction de la température de paroi, T_{p2}.

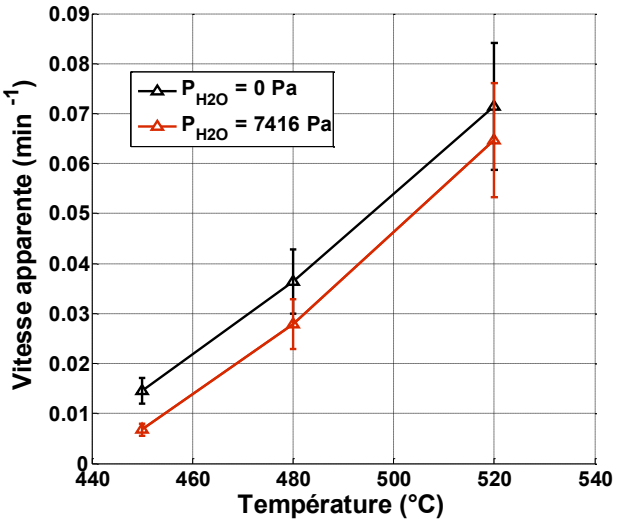


Figure IV-20 : Évolution de la vitesse apparente en fonction de la température, T_{p2}, pour des pressions partielles en eau de 0 et 7416 Pa.

Sur la Figure IV-20, on remarque que les vitesses apparentes des réactions à 450, 480 et 520°C diminuent respectivement de 53%, 31% et 9%, pour une pression partielle en eau de 7416 Pa comparée à une pression partielle en eau nulle. Dans les conditions opératoires testées, l'impact de la pression partielle en eau est négligeable à 520°C comparé à celui à 450°C, puisque la vitesse apparente de réaction est seulement diminuée d'un facteur 1,1 à 520°C alors qu'elle est diminuée d'un facteur 2 à 450°C. La pression partielle devient donc le paramètre limitant si la température de réaction est trop faible, car les conditions opératoires se rapprochent de l'équilibre. Dans ce cas, il est donc conseillé de mettre en œuvre la réaction de déshydratation en utilisant un gaz de fluidisation sec.

2.4.1.3. Influence de la vitesse superficielle, u_0

L'influence de la vitesse superficielle, u_0, a été étudiée à deux vitesses différentes, 6,8 et 10 cm.s^{-1} pour trois températures de paroi, 410, 480 et 520°C. Les conditions opératoires des essais sont répertoriées dans le Tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Conditions opératoires des réactions de déshydratation : Influence de u_0.

u_0	**6,8 +/- 0,4 cm.s^{-1}**	**10 +/- 0,5 cm.s^{-1}**
Débit d'azote (Q_{gaz})	1,500 +/- 0,056 Nm^3.h^{-1} 1,880 +/- 0,035 kg.h^{-1}	2,500 +/- 0,056 Nm^3.h^{-1} 3,130 +/- 0,035 kg.h^{-1}
Débit d'eau (Q_{eau})	0 kg.h^{-1}	0 kg.h^{-1}
P_{H2Oe}	0 Pa	0 Pa
P_2	135000 +/- 1000 Pa	155000 +/- 1000 Pa
T_{p2} (+/- 1°C)	410 – 480 – 520°C	410 – 480 – 520°C

La Figure IV-21 illustre les résultats obtenus à travers l'évolution du débit d'eau dégagé, D_{eau_H2}, de la variation de la température du lit de particules, T_{SE}, et du taux de conversion, X_{Dehyd}.

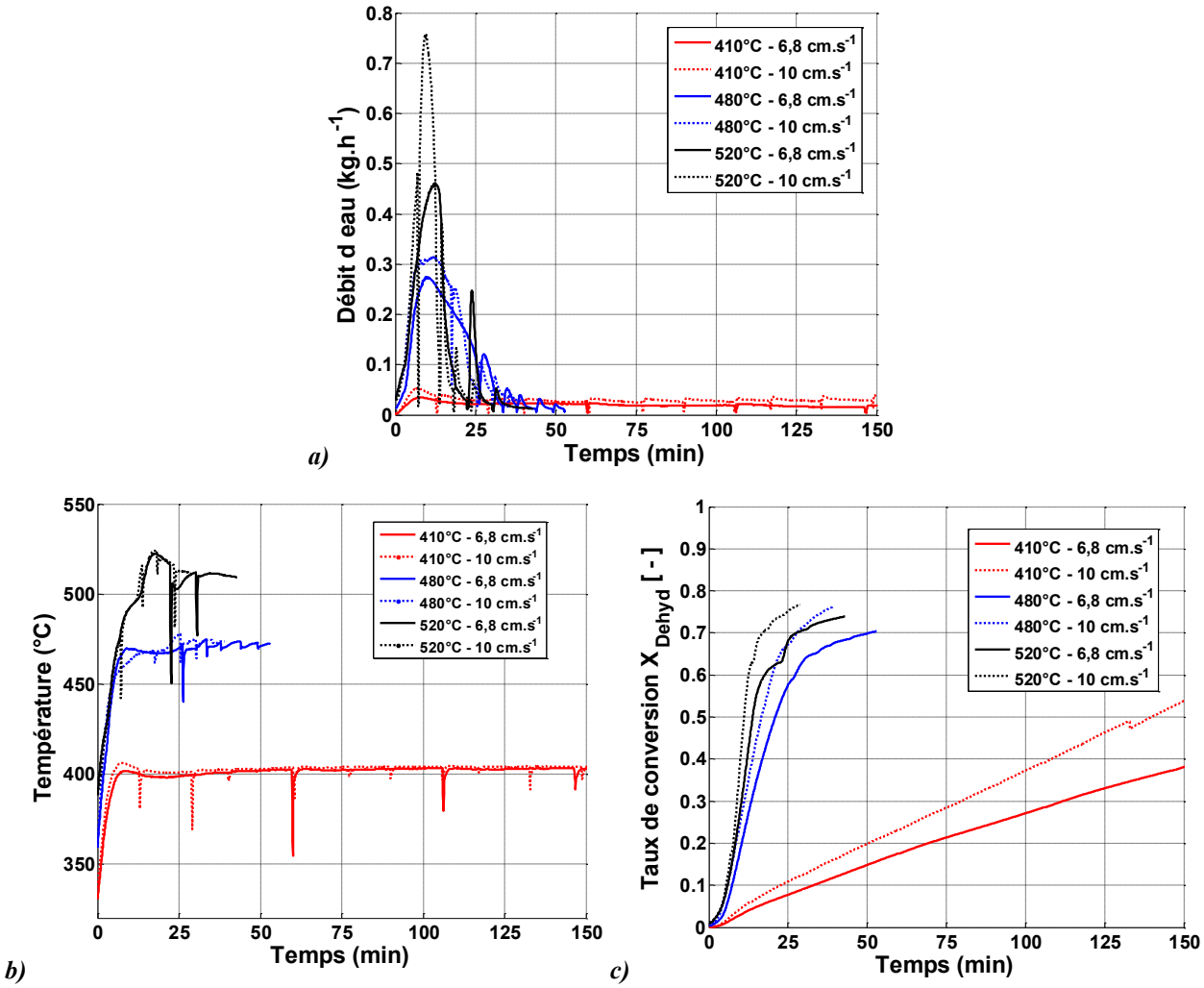


Figure IV-21 : Influence de la vitesse superficielle en entrée de la section d'essais, u_0, lors de la réaction de déshydratation : a) évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2} ; b) évolution de la température dans le lit de particules T_{SE} ; c) évolution du taux de conversion X_{Dehyd}.

D'après la Figure IV-21 (c), plus la vitesse superficielle est élevée plus la réaction de déshydratation est rapide. En effet, l'augmentation de la vitesse permet de renouveler plus rapidement l'atmosphère gazeuse autour des particules et donc d'abaisser la pression partielle en eau dans le lit. Ainsi, sur la Figure IV-21 (a), on remarque que plus la vitesse superficielle est élevée, plus la valeur maximale de D_{eau_H2} atteinte est importante. Par exemple, à une température de paroi de 520°C, lorsque la vitesse est égale à 10 $cm.s^{-1}$, le débit d'eau maximal atteint est de 0,75 $kg.h^{-1}$ alors qu'il est seulement de 0,45 $kg.h^{-1}$ lorsque la vitesse vaut 6,8 $cm.s^{-1}$.

Afin de comparer quantitativement les résultats, la vitesse apparente de chaque essai est calculée et tracée sur la Figure IV-22 en fonction de la température de paroi, T_{p2}, pour les deux vitesses superficielles étudiées.

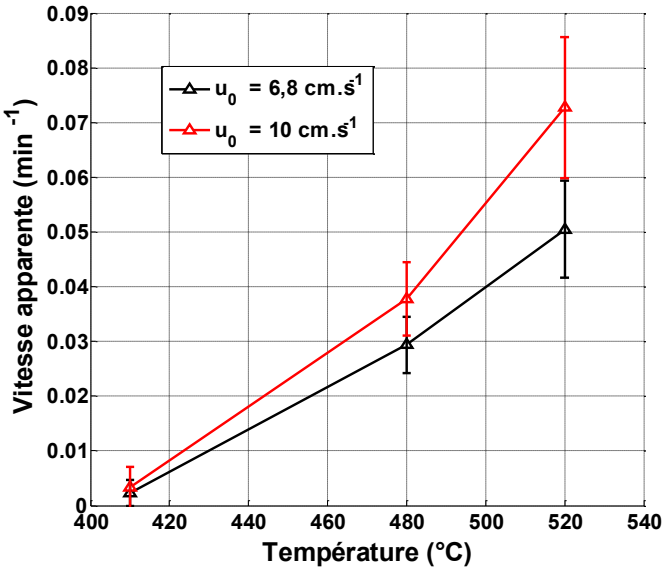


Figure IV-22 : Évolution de la vitesse apparente en fonction de la température, T_{p2}, pour des vitesses superficielles de 6,8 et 10 cm.s^{-1}.

L'incertitude sur D_{eau_H2} est d'environ +/- 0,02 kg.h^{-1} et à 410°C le débit d'eau mesuré est de l'ordre de 0,04 kg.h^{-1}. Étant donné que l'incertitude sur ce résultat est trop importante (+/- 50%), nous n'en tiendrons pas compte dans l'analyse présentée ci-dessous.

D'après la Figure IV-22, les vitesses apparentes des réactions à 480 et 520°C sont respectivement augmentées de 28% et de 44% lorsque la vitesse de fluidisation augmente. Plus les conditions opératoires sont éloignées de l'équilibre (donc favorables à la réaction), plus la vitesse de fluidisation influence la vitesse apparente de réaction.

Dans le réacteur de la boucle CaStoRRe, c'est la vitesse de fluidisation qui contrôle le transport de matière. Le « moteur » de la réaction de déshydratation étant la différence entre la pression partielle en eau à l'équilibre et la pression partielle eau dans le système (cf. équation (II-6) du chapitre II), plus ce gradient est important, plus la vitesse de réaction est rapide. Étant donné que le transport de matière contrôle la pression partielle en eau dans le système, il contrôle aussi la vitesse apparente de réaction et donc si le gradient de pression partielle en eau maximal pouvant être atteint est important (i.e. des conditions opératoires éloignées de l'équilibre), l'influence de la vitesse de fluidisation sur la vitesse de réaction sera, elle aussi, plus importante. Un exemple présenté sur la Figure IV-23 permet d'illustrer cette conclusion. Il présente les différences maximales de pression partielle, $P_{H2Oéq} - P_{H2O}$, pouvant être atteintes à 430°C et à 520°C.

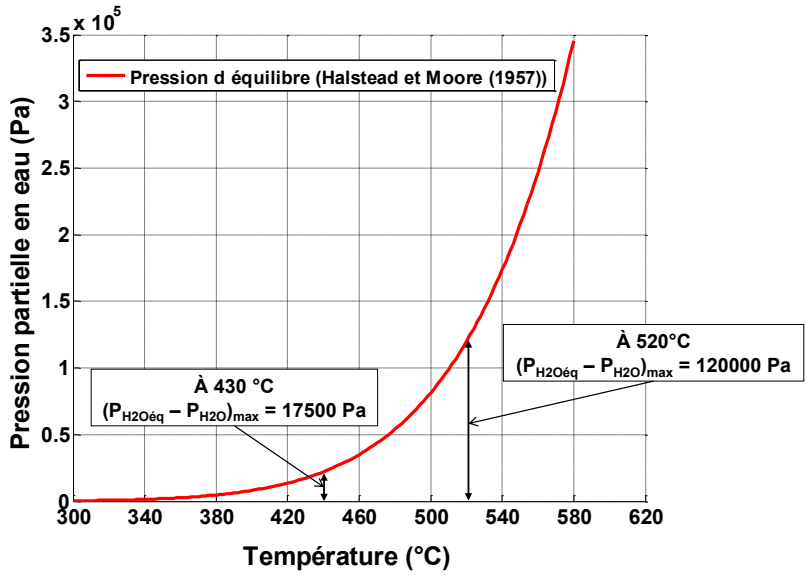


Figure IV-23 : Différence maximale de pressions partielles en eau pouvant être atteinte à 430°C et 520°C pour la déshydratation.

L'augmentation de la vitesse superficielle diminuera la pression partielle en eau autour des particules, or à 430°C le gradient maximal de pression est de 17,5 kPa contre 120 kPa à 520°C, soit un facteur 6,8. L'effet de la vitesse superficielle aura donc plus d'impact sur la réaction pour des conditions opératoires éloignées de l'équilibre. La vitesse de fluidisation est un paramètre assez intéressant puisqu'en la faisant varier (dans l'exemple + 32%), elle permet de contrôler la vitesse de réaction et donc la puissance de la réaction (à 520°C, facteur 1,44).

2.4.1.4. Discussions

Les conclusions obtenues à l'issue de cette étude paramétrique sont les suivantes :

- la réaction est favorisée à haute température et sans humidité ;
- dans les conditions opératoires testées (u_0 = 8,6 cm.s^{-1} et P_{H2Oe} = 0 Pa), la température minimale de paroi à laquelle la réaction de déshydratation peut être mise en œuvre dans le lit fluidisé est de 400°C. Au-dessous de cette température la vitesse de réaction est très lente (< 0,003 min^{-1}) et les débits d'eau en sortie sont tellement faibles qu'ils sont compris dans l'incertitude de mesure ;
- lors de l'augmentation de la température, la vitesse apparente de réaction varie de façon exponentielle ;
- il existe un facteur 23 entre les vitesses de réaction apparentes à 400°C et à 520°C. Cela signifie que les régimes de fonctionnement du réacteur/échangeur pourront être très différents suivant la température du fluide caloporteur et donc que la modélisation du réacteur/échangeur sera nécessaire afin d'optimiser sa géométrie ;
- les essais réalisés en atmosphère humide (P_{H2Oe} = 7416 Pa) montrent que la pression partielle en eau devient le paramètre limitant si la température de réaction est trop faible. Il est donc conseillé

de mettre en œuvre la réaction de déshydratation en utilisant un gaz de fluidisation sec, si les températures de réaction sont inférieures à 450°C ;

- la vitesse de fluidisation a un effet important sur la vitesse apparente de réaction, puisqu'elle contrôle le transport de matière et donc la pression partielle en eau dans le réacteur. Son impact sera plus important pour des réactions mises en œuvre avec des conditions opératoires éloignées de l'équilibre. Par exemple, à 520°C, une augmentation de 32% de la vitesse de fluidisation permet d'augmenter la vitesse apparente de réaction de 44%, mais il y a un risque d'entrainement des particules plus important.

2.4.2. Hydratation

Lors de la réaction d'hydratation la température initiale de paroi, $T_{p2,initial}$, est comprise entre 350 et 400°C. L'influence de la pression partielle en eau est étudiée sur une gamme comprise entre 23,5 et 53,1 kPa. Les tests en humidité sont limités par la mesure hygrométrique en sortie de section d'essais. En effet, l'hygromètre H3 prévu pour mesurer les humidités importantes a dû être renvoyé en réparation. Quant à l'hygromètre H2, il est hors gamme dès que l'humidité spécifique est supérieure à 0,45 $kg_{H2O}.kg_{N2}^{-1}$. Comme précédemment, l'influence de la vitesse de fluidisation est limitée en raison des pertes de charge. Ici, son influence sera étudiée entre 7,2 et 13,8 $cm.s^{-1}$.

Pour rappel, lors de la réaction d'hydratation la température de paroi n'est pas contrôlée. Étant donné, qu'il n'y a pas de source froide permettant de récupérer la chaleur restituée par la réaction, la température dans le réacteur T_{SE} augmente. Lors de cette étude paramétrique, les conditions de température seront toujours variables et donc deux paramètres (le paramètre étudié, $T_{p2,initial}$, P_{H2Oe} ou u_0 et la température dans le réacteur) vont varier simultanément. La vitesse apparente de réaction sera présentée en fonction de la température initiale de paroi.

2.4.2.1. Influence de la température initiale de paroi, $T_{p2,initial}$

L'influence de la température initiale de la paroi du réacteur, $T_{p2,initial}$, sur la réaction de d'hydratation a été étudiée entre 350 et 400°C. Les conditions opératoires des essais sont répertoriées dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Conditions opératoires des réactions d'hydratation : Influence de $T_{p2,initial}$.

$T_{p2,initial}$ (+/- 1°C)	**350 – 370 – 390 – 400°C**
Débit d'azote (Q_{gaz})	1,400 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 1,750 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,590 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	48200 Pa +/- 1827 Pa ($T_{éq}$ = 474,5°C)
P_2	142000 +/- 1000 Pa
u_0	8,8 +/- 0, 5 $cm.s^{-1}$

La Figure IV-24 illustre les résultats obtenus à travers l'évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2}, de la variation de température du lit de particules, T_{SE}, et de l'évolution du taux de conversion, X_{Hyd}. Le débit d'eau en entrée, D_{eau_e}, n'est pas représenté sur la figure, il est égal à 0,59 kg.h^{-1}.

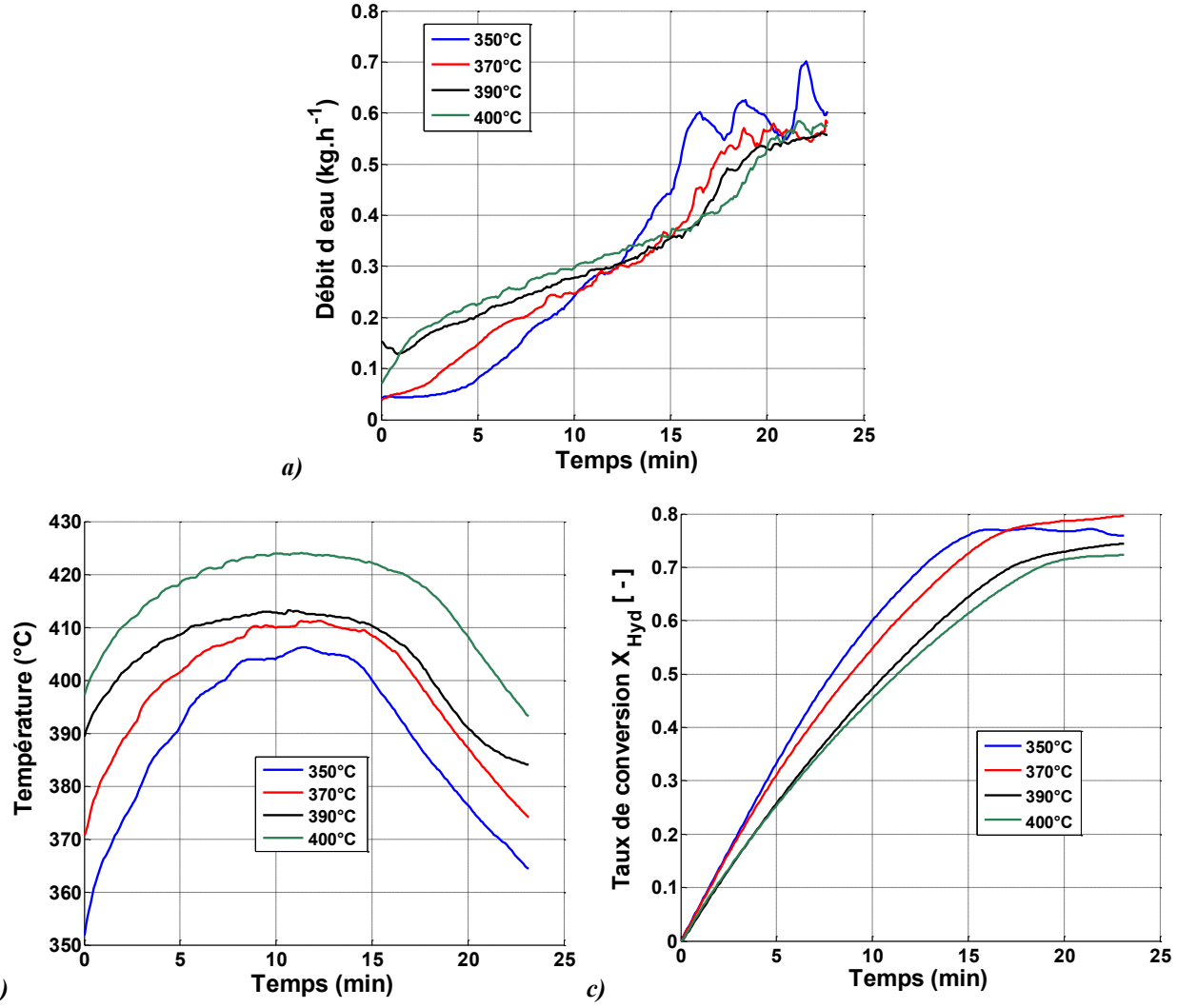


Figure IV-24 : Influence de la température initiale de la paroi du réacteur, T_{p2}, lors de la réaction d'hydratation : a) évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2} ; b) évolution de la température dans le lit de particules, T_{SE} ; c) évolution du taux de conversion, X_{Hyd}.

D'après la Figure IV-24 (c), plus la température initiale de paroi est élevée, plus la réaction d'hydratation est lente. En effet, la réaction exothermique est favorisée lorsque la température diminue. On remarque que plus la température initiale de paroi est élevée, plus la température de restitution atteinte dans le réacteur est élevée (cf. Figure IV-24 (b)). Les températures maximales atteintes dans le réacteur (T_{SE}) sont assez éloignées (écart de 50 à 70°C) de la température d'équilibre en entrée de section d'essais ($T_{éq}$ = 474,5°C). Cet écart est dû au fait que la réaction consomme de l'eau, ce qui engendre une diminution de la pression partielle en eau tout au long du réacteur et donc de la température d'équilibre.

En observant les débits d'eau en sortie de réacteur (Figure IV-24 (a)), on remarque qu'ils augmentent et varient en fonction de la température de paroi initiale. Le « moteur » de la réaction d'hydratation étant la différence entre la pression partielle en eau dans le système et la pression partielle en eau à l'équilibre (cf. équation (II-7) du chapitre II), plus ce gradient sera important, plus la vitesse de réaction sera rapide. Or dans la section d'essais, la température dans le lit de particules augmente, donc la pression partielle à l'équilibre augmente elle aussi, ce qui a pour effet de diminuer la vitesse de réaction et donc d'augmenter le débit d'eau en sortie du réacteur puisque moins d'eau y est consommée. Ici, les réactions comparées ont des taux de conversion finaux équivalents (compris entre 72 et 80%), cela signifie que la même quantité d'oxyde de calcium et donc la même quantité d'eau y ont été consommées. Si les conditions opératoires d'une réaction sont plus favorables que pour une autre (ici, une température de paroi initiale plus faible), l'eau sera plus rapidement consommée, ce qui explique le croisement des courbes de débit.

Afin de comparer quantitativement les résultats, la vitesse apparente de chaque essai est calculée et tracée sur la Figure IV-25 en fonction de la température initiale de paroi, $T_{p2,initial}$.

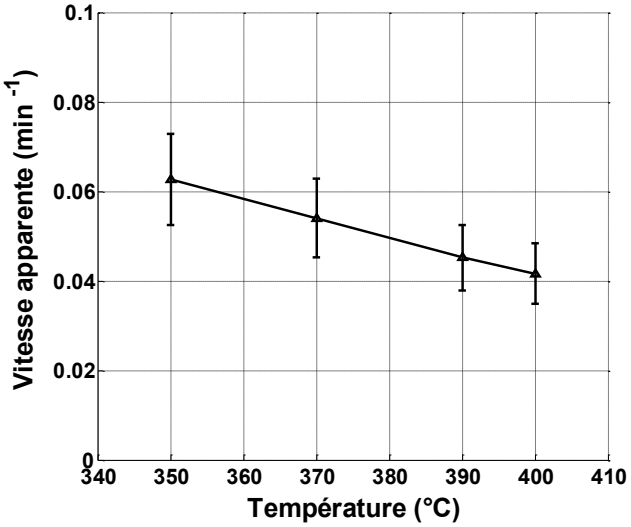


Figure IV-25 : Évolution de la vitesse apparente en fonction de la température initiale de paroi du réacteur, $T_{p2,initial}$.

D'après la Figure IV-25, la vitesse apparente de la réaction diminue linéairement en fonction de la température initiale de paroi. Il est important de rappeler que la température de paroi varie au cours du temps et donc que les résultats expérimentaux ne permettent pas de confirmer cette tendance pour une température de paroi constante. Théoriquement, si celle-ci était constante, la diminution de la vitesse devrait avoir un comportement inverse d'une loi d'Arrhenius. Entre 350 et 400°C la vitesse apparente de réaction est diminuée d'un facteur 1,5.

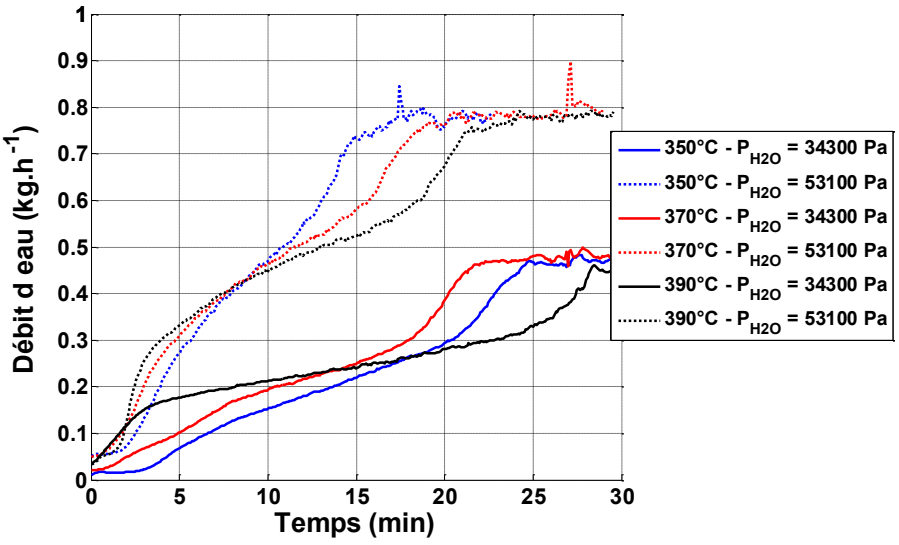
2.4.2.2. Influence de la pression partielle en eau, P_{H2Oe}

L'influence de la pression partielle en eau, P_{H2Oe}, sur la réaction d'hydratation a été étudiée à trois températures différentes, 350, 370 et 390°C, pour deux valeurs de pression partielle en eau, 34,3 et 53,1 kPa. Les conditions opératoires des essais sont répertoriées dans le Tableau IV-13.

Tableau IV-13 : Conditions opératoires des réactions d'hydratation : Influence de P_{H2Oe}

P_{H2Oe}	34300 +/- 1300 Pa ($T_{éq}$ = 459°C)	53100 +/- 2012 Pa ($T_{éq}$ = 479°C)
Débit d'azote (Q_{gaz})	2,000 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,500 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$	1,760 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,200 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,490 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$	0,790 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$
P_2	144000 +/- 1000 Pa	145000 +/- 1000 Pa
u_0	10,5 +/- 0,6 $cm.s^{-1}$	11 +/- 0,6 $cm.s^{-1}$
$T_{p2,initial}$ (+/- 1°C)	350 – 370 – 390°C	350 – 370 – 390°C

La Figure IV-26 illustre les résultats obtenus à travers l'évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2}, de la variation de température du lit de particules, T_{SE}, et de l'évolution du taux de conversion, X_{Hyd}. Le débit d'eau en entrée, D_{eau_e}, n'est pas représenté sur la figure, il est égal à 0,49 $kg.h^{-1}$ lors de l'étude à 34,3 kPa et à 0,79 $kg.h^{-1}$ lors de l'étude à 53,1 kPa.



a)

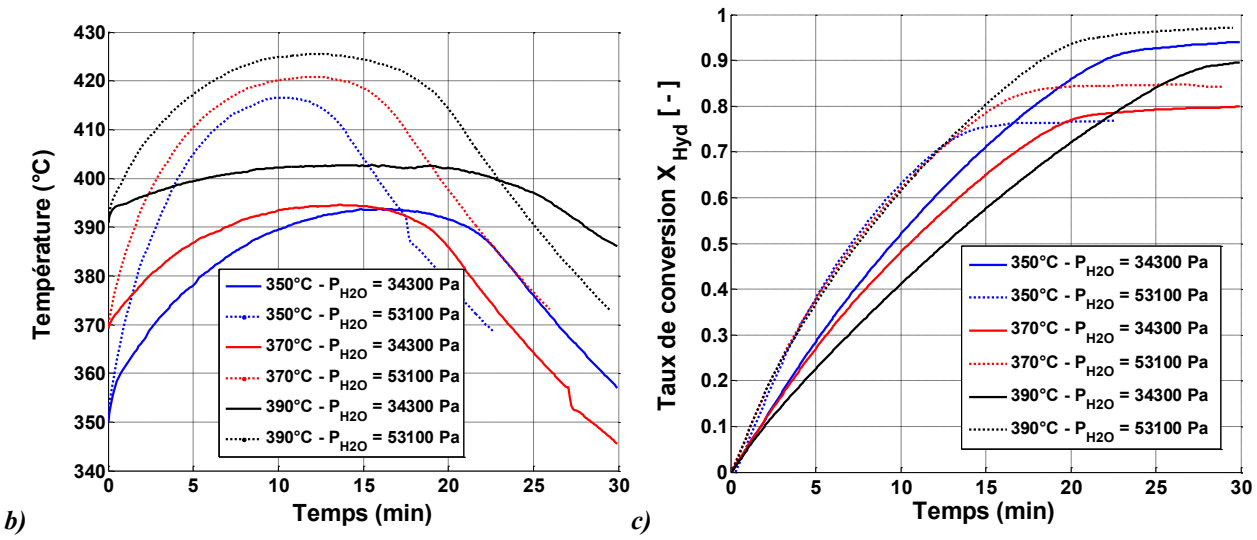


Figure IV-26 : Influence de la pression partielle en eau en entrée de section d'essais, P_{H2Oe}, lors de la réaction d'hydratation : a) évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2} ; b) évolution de la température dans le lit de particules, T_{SE} ; c) évolution du taux de conversion, X_{Hyd}.

D'après les résultats obtenus, plus la pression partielle en eau est élevée, plus la réaction d'hydratation est rapide (cf. Figure IV-26 (c)). En effet, la réaction exothermique est favorisée lorsque la pression partielle en eau est importante. De plus, pour une même température de paroi initiale, plus la pression partielle en eau est élevée, plus la température de restitution atteinte dans le réacteur sera importante (cf. Figure IV-26 (b)). L'augmentation de la pression partielle en eau permettra de restituer la chaleur de la réaction à plus haute température.

Sur la Figure IV-26 (b), on remarque que pour une pression partielle en eau donnée, l'écart de température, entre la température initiale et la température maximale atteinte dans le réacteur, est d'autant plus important que la température initiale est basse. Par exemple, pour une pression partielle en eau de 34300 Pa, les écarts de température pour les réactions mises en œuvre à des températures de paroi initiales, de 350°C et de 370°C, sont respectivement égaux à 45°C et à 25°C.

Afin de comparer quantitativement les résultats, la vitesse apparente de chaque essai est calculée et tracée sur la Figure IV-27 en fonction de la température initiale de paroi, $T_{p2,initiale}$.

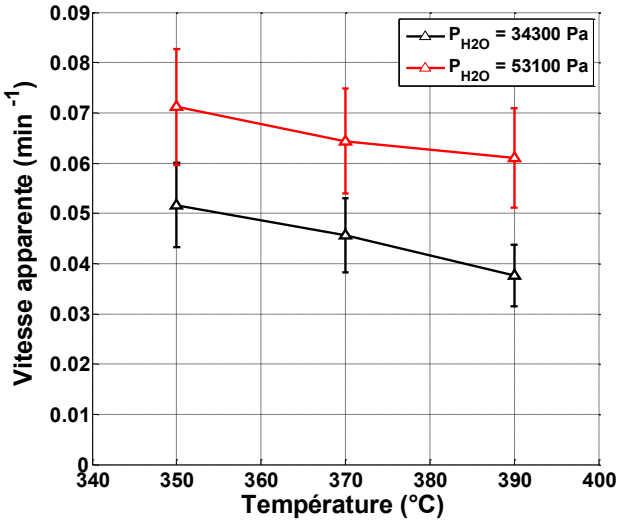


Figure IV-27 : Évolution de la vitesse apparente en fonction de la température initiale de paroi du réacteur, $T_{p2,initial}$, pour des pressions partielles en eau en entrée de section d'essais, P_{H2Oe}, de 33,4 et 53,1 Pa.

D'après la Figure IV-27, la vitesse apparente de réaction diminue linéairement en fonction de la température initiale de paroi pour une pression partielle en eau donnée. Comme précédemment, les résultats expérimentaux ne permettent pas de généraliser cette tendance, car les températures varient au cours de l'essai. Pour une température initiale donnée et une pression partielle en eau 1,5 fois plus importante en entrée, la vitesse apparente de réaction est augmentée d'un facteur 1,3 à 350°C, 1,4 à 370°C et 1,6 à 390°C.

2.4.2.3. Influence de la vitesse superficielle, u_0

L'influence de la vitesse superficielle, u_0, a été étudiée pour deux températures initiales de paroi, 350°C et 370°C, et trois vitesses, 7, 10,5 et 12,5 cm.s^{-1}. Les conditions opératoires des essais sont répertoriées dans le Tableau IV-14.

Tableau IV-14 : Conditions opératoires des réactions d'hydratation : Influence de u_0.

u_0	**7 +/- 0,4 cm.s^{-1}**	**10,5 +/- 0,6 cm.s^{-1}**	**13,8 +/- 0,7 cm.s^{-1}**
Débit d'azote (Q_{gaz})	1,200 +/- 0,056 Nm^3.h^{-1} 1,510 +/- 0,035 kg.h^{-1}	2,000 +/- 0,056 Nm^3.h^{-1} 2,500 +/- 0,035 kg.h^{-1}	2,500 +/- 0,056 Nm^3.h^{-1} 3,130 +/- 0,035 kg.h^{-1}
Débit d'eau (Q_{eau})	0,290 +/- 0,053 kg.h^{-1}	0,490 +/- 0,053 kg.h^{-1}	0,620 +/- 0,053 kg.h^{-1}
P_{H2Oe}	29800 +/- 1130 Pa ($T_{éq}$ = 452°C)	34300 +/- 1300 Pa ($T_{éq}$ = 459°C)	37088 +/- 1406 Pa ($T_{éq}$ = 462,6°C)
P_2	124960 +/- 1000 Pa	144000 +/- 1000 Pa	155300 +/- 1000 Pa
P_{H2Oe}/P_2	0,238	0,238	0,238
$T_{p2,initial}$ (+/- 1°C)	350°C	350 – 370°C	370°C

La Figure IV-21 illustre les résultats obtenus à travers l'évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2}, de la variation de température du lit de particules, T_{SE}, et de l'évolution du taux de conversion X_{Hyd}. Les débits d'eau en entrée D_{eau_e} ne sont pas représentés sur la figure.

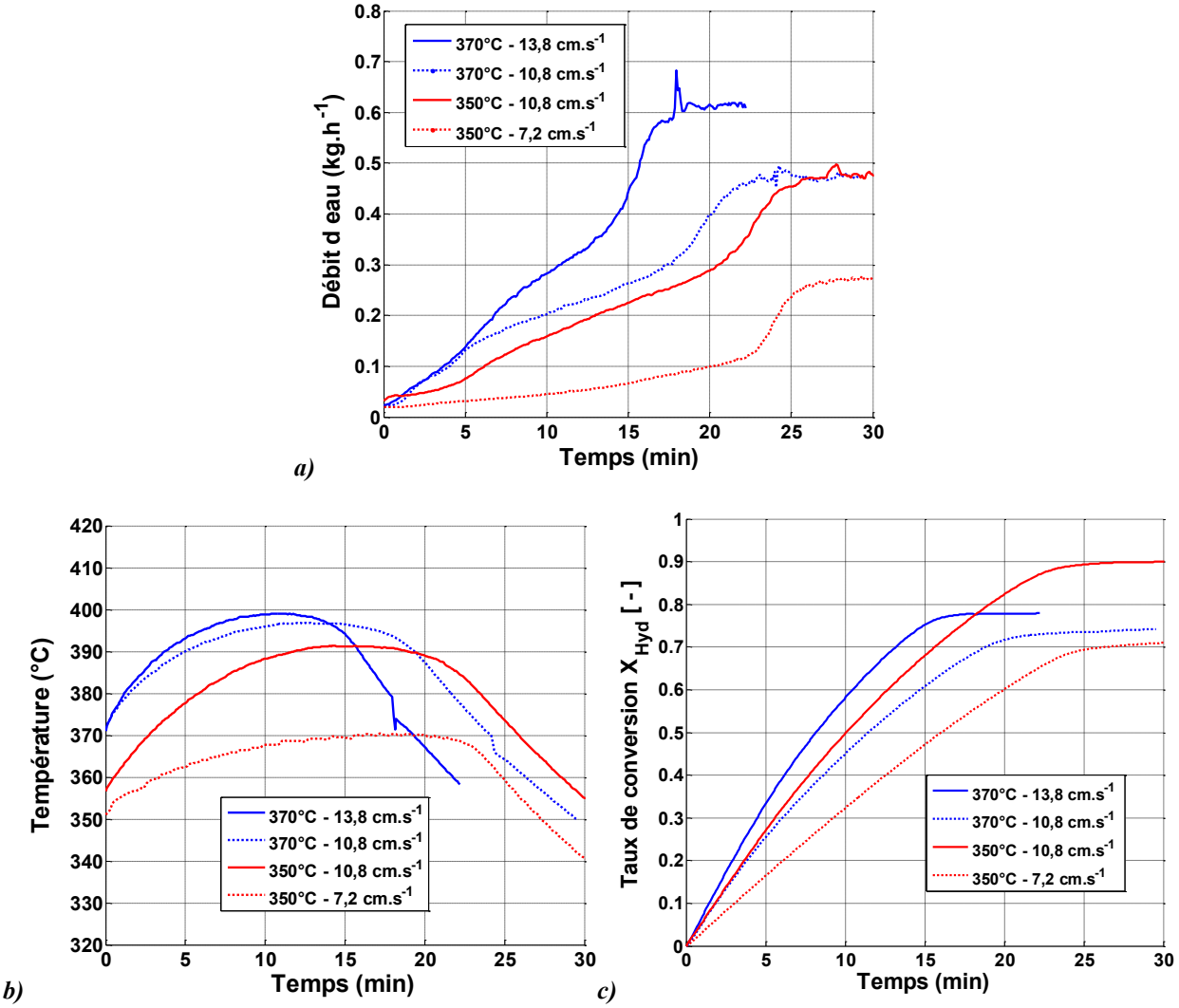


Figure IV-28 : Influence de la vitesse superficielle en entrée de la section d'essais, u_0, lors de la réaction d'hydratation : a) évolution du débit d'eau sortant de la section d'essais, D_{eau_H2} ; b) évolution de la température dans le lit de particules, T_{SE} ; c) évolution du taux de conversion, X_{Hyd}.

D'après la Figure IV-28 (c), pour une même température initiale de réaction, plus la vitesse superficielle est élevée plus la réaction d'hydratation est rapide. Il est important de remarquer que la réaction réalisée avec la vitesse de fluidisation la plus élevée est la plus rapide (370°C et 13,8 $cm.s^{-1}$) malgré les températures dans le réacteur qui sont plus élevées (Figure IV-28 (b)).

Afin de comparer quantitativement les résultats, la vitesse apparente de chaque essai est calculée et reportée sur la Figure IV-29 en fonction de la température initiale de paroi, $T_{p2,initial}$.

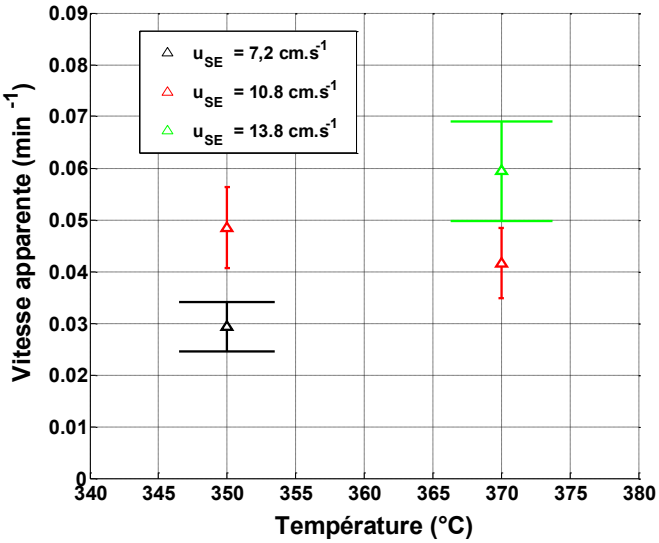


Figure IV-29 : Évolution de la vitesse apparente en fonction de la température initiale de paroi du réacteur, $T_{p2,initial}$, pour des vitesses superficielles de 7,2, 10,8 et 13,8 cm.s^{-1}.

Il est important de noter que lorsque la vitesse augmente, la pression en entrée de section d'essais P_2 augmente elle aussi (cf. Tableau IV-14). Son augmentation a pour effet d'augmenter la pression partielle en eau en entrée et donc de favoriser la réaction. Ces deux phénomènes varient simultanément et dans le même sens. Étant donné que l'effet de la pression partielle en eau a été quantifié dans le paragraphe précédent, l'influence de la vitesse de fluidisation peut être étudiée.

Lors de la réaction d'hydratation de l'eau est consommée, donc l'augmentation de la vitesse superficielle doit favoriser la réaction en renouvelant plus rapidement l'atmosphère humide autour des particules. Pour une température de paroi initiale identique, la vitesse apparente de réaction augmente lorsque la vitesse superficielle, u_0, augmente. D'après l'étude réalisée sur l'influence de la pression partielle en eau (dans les conditions opératoires testées), une augmentation de 50% de celle-ci fait augmenter la vitesse de réaction apparente de 50%. Dans cette étude, à 370°C, la pression partielle en eau est augmentée de 8% entre l'essai mis en œuvre à 10,8 cm.s^{-1} et celui mis en œuvre à 13,8 cm.s^{-1}. En faisant l'hypothèse que l'augmentation de la vitesse apparente est linéaire en fonction de la pression partielle en eau, la vitesse de réaction à 13,8 cm.s^{-1} devrait être augmentée de 8%. Or, la vitesse est augmentée de 44%. Cela signifie que dans ces conditions opératoires, la réaction est limitée par le transport de matière.

2.4.2.4. Discussion

Étant donné que deux paramètres variaient lors de cette étude paramétrique, il est difficile de quantifier l'impact des conditions opératoires sur la réaction. Néanmoins, des tendances générales ont pu être observées. Les conclusions obtenues sont les suivantes :

- la réaction est favorisée à basse température et haute pression partielle en eau ;
- dans les conditions opératoires testées (u_0 = 8,8 cm.s^{-1} et P_{H2Oe} = 48,2 kPa), il existe un facteur 1,5 entre la vitesse apparente de réaction à 350 et à 400°C. Cela signifie que les régimes de fonctionnement du réacteur/échangeur pourront être différents suivant la température du fluide caloporteur et donc que la modélisation du réacteur/échangeur sera nécessaire afin d'optimiser sa géométrie ;
- les essais réalisés en atmosphère humide montrent que plus la pression partielle en eau est importante, plus la réaction est rapide et plus les températures de restitution sont élevées. Dans les conditions opératoires testées, son effet est quasiment constant suivant la température de paroi initiale, une augmentation de 50% de la pression partielle en eau augmente d'environ 50% la vitesse apparente de réaction ;
- pour les conditions opératoires testées, une augmentation de 31% de la vitesse de fluidisation a permis d'augmenter la vitesse apparente de réaction de 44% ;
- lors de la réaction d'hydratation, les réactions sont limitées par le débit d'eau injectée dans la section d'essai.

3. Synthèse de l'étude expérimentale des réactions

La boucle CaStoRRe (développée et construite au laboratoire des systèmes thermiques du CEA de Grenoble) est le premier prototype de procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique mettant en œuvre la réaction réversible $Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$ dans un réacteur à lit fluidisé. Les niveaux de températures atteints dans celle-ci sont compris entre 320 et 550°C. Les trois objectifs de la boucle étaient de démontrer la faisabilité de la réaction, de réaliser une étude de cyclage et d'étudier l'influence des conditions opératoires sur les réactions.

La faisabilité des réactions a été démontrée pour les conditions opératoires suivantes :

- des températures comprises entre 400 et 520°C et des pressions partielles en eau comprises entre 0 et 7416 Pa pour la réaction de déshydratation (soit 100%HR à 40°C) ;
- des températures comprises entre 350 et 430°C et des pressions partielles en eau comprises entre 29 et 64 kPa pour la réaction d'hydratation.

50 cycles ont été mis en œuvre avec des taux de conversion compris entre 70 et 90%. En ajoutant un cyclone et une jambe de renvoi à la section d'essais, le taux de conversion aurait pu être égal à 90% à chaque cycle. La densité énergétique volumétrique obtenue à l'intérieur du réacteur est égale à 67 kWh.m$^{-3}_{mélange}$. Si l'inerte et le réactif sont séparés après les réactions, la densité énergétique atteinte serait de 172 kWh.m$^{-3}_{Ca(OH)2}$. Cette étape de séparation sera indispensable dans un procédé industriel puisqu'elle permettra de diminuer les volumes de stockage et de limiter la quantité d'inerte à utiliser (ce point sera abordé au chapitre VI).

Deux gaz de fluidisation ont été étudiés lors de ces cyclages : l'air et l'azote. L'intérêt était d'observer la perte de réversibilité de la réaction causée par la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium dans l'air. Avec les conditions opératoires choisies, une perte de réversibilité de 40% en 44 cycles a été observée. Pour un stockage d'énergie inter-saisonnier, il sera intéressant de comparer l'impact financier de l'utilisation de l'air ou d'un gaz inerte sur l'ensemble du procédé afin d'estimer quelle sera la solution la plus viable économiquement.

L'étude paramétrique a montré que suivant les conditions opératoires, les facteurs limitant la réaction n'étaient pas les mêmes. Pour les conditions proches de l'équilibre, la cinétique sera le facteur limitant. Dès que les conditions opératoires seront éloignées de l'équilibre le transport de la matière deviendra à son tour limitant.

Lors de la réaction d'hydratation, c'est le débit d'eau entrant dans le réacteur qui est le paramètre limitant. En effet, le nombre de moles d'eau entrant dans le réacteur n'est pas assez important pour que la réaction soit limitée par la cinétique ou le transfert thermique.

La température de mise en œuvre de la réaction a un effet très important sur la vitesse apparente de réaction, notamment lors de la déshydratation (facteur 23). Dans un procédé industriel, si le fluide caloporteur doit céder sa chaleur entre 400 et 520°C, les vitesses de réaction seront très différentes tout au long du réacteur suivant sa température. Étant donné que la puissance est directement reliée à la cinétique de la réaction, les puissances consommées lors de la réaction de déshydratation seront elles aussi fortement impactées par la température du fluide caloporteur. Les régimes de fonctionnement le long du réacteur/échangeur seront donc différents, il sera nécessaire de modéliser l'ensemble du système afin d'optimiser la géométrie et le dimensionnement d'un réacteur/échangeur industriel.

La boucle CaStoRRe a montré des limitations techniques lors de cette étude. En effet, lors de la réaction d'hydratation la température du lit de particules n'étant pas contrôlée, l'interprétation des résultats a été limitée.

Les données expérimentales obtenues seront utilisées pour valider le modèle numérique du réacteur présenté dans le chapitre suivant et une étude paramétrique complémentaire sera réalisée avec le modèle. L'objet du chapitre suivant est la modélisation du réacteur de la boucle expérimentale CaStoRRe.

Chapitre V/ Modélisation du réacteur

Précédemment, l'étude expérimentale a démontré la faisabilité du procédé de stockage par voie thermochimique dans des conditions de fonctionnement réelles. L'objet de ce chapitre est de modéliser le fonctionnement du réacteur de la boucle CaStoRRe lors des réactions de déshydratation et d'hydratation afin de comprendre le couplage des phénomènes chimiques, thermiques et hydrodynamiques mis en jeu.

La première partie du chapitre décrira les phénomènes hydrodynamiques et thermiques rencontrés dans les lits fluidisés bouillonnants ainsi que les modèles permettant de les simuler. Le modèle dynamique 1D développé sera ensuite présenté. Pour cela, les hypothèses réalisées, les équations constitutives et la méthode de résolution seront détaillées. La deuxième partie présentera la validation du modèle numérique et une étude paramétrique sur les conditions opératoires des réactions (température de paroi, pression partielle en eau et vitesse de fluidisation).

1. Phénomènes physiques rencontrés dans les lits fluidisés bouillonnants

Les essais expérimentaux réalisés dans la boucle CaStoRRe ont été mis en œuvre dans un lit fluidisé bouillonnant. Le paragraphe suivant décrit les phénomènes physiques rencontrés au sein de ce procédé.

1.1. Hydrodynamique du lit fluidisé

Le régime de bullage, ou fluidisation bouillonnante, est atteint pour des particules de classe A ou B de la classification de Geldart lorsque la vitesse superficielle entrant dans le réacteur dépasse la vitesse minimale de fluidisation, u_{mf}. Un régime de fluidisation hétérogène apparaît alors avec la formation de bulles de gaz qui remontent le long du lit. Deux régions distinctes peuvent être observées, une contenant principalement du gaz et l'autre contenant majoritairement du solide. Il n'existe pas de barrière interfaciale entre ces deux régions, le gaz passe de l'une à l'autre sans changement d'état. La terminologie adoptée pour caractériser chacune de ces deux régions consiste à nommer la région contenant principalement du gaz par *phase de bulle* et le reste du lit par *phase d'émulsion*.

1.1.1. Les bulles

Dans un lit fluidisé bouillonnant, les bulles naissent au niveau du distributeur. La géométrie de celui-ci va influencer leurs tailles, leurs formes et la qualité de la fluidisation (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Au cours de leur ascension, les bulles coalescent et explosent lorsqu'elles atteignent la surface du lit. Trois caractéristiques physiques définissent les bulles dans le lit, leurs diamètres, d_b, leurs vitesses, u_b, et la fraction de solide qu'elles transportent dans leur sillage. Ces trois caractéristiques évoluent suivant la position dans le lit.

De nombreux travaux ont été consacrés à la description de l'écoulement du gaz et du solide au voisinage d'une bulle (études répertoriées dans l'ouvrage de *Kunii et Levenspiel, 1991*), l'objectif étant de déterminer les flux gazeux échangés entre la bulle et la phase d'émulsion qui l'entoure. Ces grandeurs sont prépondérantes dans le dimensionnement d'un lit fluidisé. La Figure V-1 présente les deux régimes généralement observés. C'est le rapport entre la vitesse d'ascension des bulles et la vitesse interstitielle du gaz dans la phase d'émulsion, u_b/u_e, qui caractérise le régime.

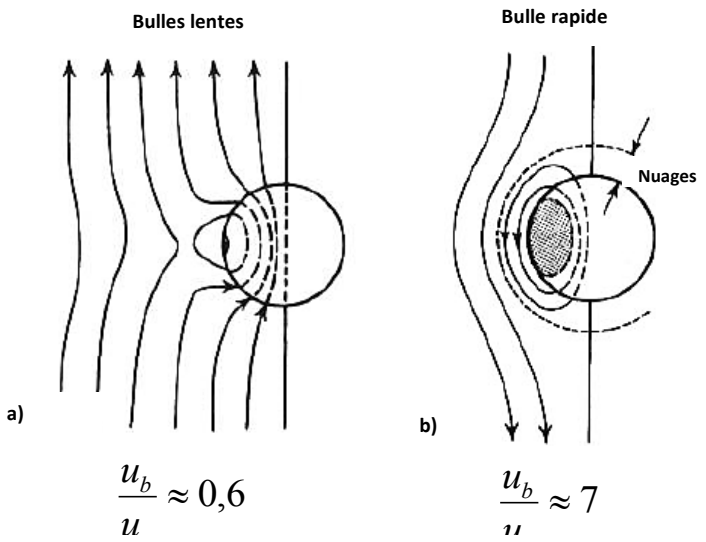


Figure V-1 : Caractérisation des bulles suivants leur régime de fluidisation : a) bulle lente ; b) bulle rapide.

Le premier régime est dit de bulle lente, $u_b/u_e < 1$. Le gaz de la phase d'émulsion entre par le bas de la bulle et en ressort par le haut. Le contenu de la bulle est donc sans cesse renouvelé.

Le second régime est dit de bulle rapide, $u_b/u_e > 1$. Le gaz recircule continuellement dans la bulle en formant un nuage autour de celle-ci. Nous verrons par la suite qu'il s'agit du régime observé dans la boucle CaStoRRe.

1.1.2. Phase d'émulsion

La phase d'émulsion est composée de gaz et de solide. Le solide présent dans le lit fluidisé est en grande partie localisé dans cette phase. Des réactions solide-gaz sont mises en œuvre dans la boucle expérimentale. La phase d'émulsion est donc, dans notre cas, la région où la majorité des réactions vont se dérouler. La porosité de cette phase, ε_e, devient alors un paramètre très important pour le terme réactionnel, puisque c'est elle qui fixe la vitesse interstitielle du gaz, u_e, dans la phase.

Comme on peut le voir sur la Figure V-2, pour une distribution de gaz uniforme, la circulation du solide se fait suivant plusieurs modes selon la géométrie (diamètre du réacteur, d_i, hauteur du lit expansé, L_{fb}) et la vitesse superficielle du gaz, u_0.

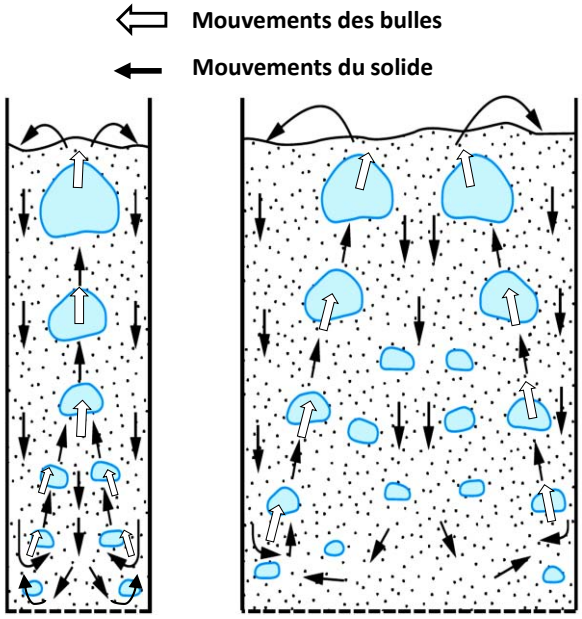


Figure V-2 : Mouvements des bulles et du solide dans un lit fluidisé bouillonnant (Antonini, BE 8255).

Lors de leur ascension, les bulles transportent du solide dans leurs sillages. Lorsqu'elles atteignent la surface du lit, elles éclatent et le solide retombe alors dans le lit. Il en résulte une circulation importante du solide dans la direction axiale. L'ascension des bulles n'étant pas strictement verticale, une circulation radiale plus ou moins intense peut être observée. Tous ces phénomènes permettent le transport et le mélange du solide au sein du lit fluidisé (*Antonini, BE 8255*).

La géométrie de gauche de la Figure V-2 présente un rapport L_{fb}/d_i supérieur à 2, les courants de circulation de particules forment quatre vortex. Les deux premiers sont situés près du distributeur et contribuent à alimenter les deux autres vortex situés dans la partie supérieure du lit. Le solide monte exclusivement au centre du lit et descend près des parois. C'est dans cette configuration que fonctionne la boucle expérimentale CaStoRRe.

Dans la géométrie de droite, le rapport L_{fb}/d_i est compris entre 1 et 2. Le mouvement ascendant des bulles décrit une forme conique. L'explosion des bulles en surface conduit à la répartition du solide entraîné entre la zone centrale du lit et la zone proche des parois où les particules entament leurs descentes. Les autres configurations existantes sont répertoriées dans l'ouvrage de *Kunii et Levenspiel, 1991*.

1.2. Transferts thermiques

Parmi les phénomènes de transfert de chaleur dans les lits fluidisés, on distingue d'une part le transfert de chaleur entre le gaz et le lit de particules et, d'autre part, le transfert de chaleur entre la couche fluidisé et les parois (externes ou internes) (*Yang, 2003*).

1.2.1. Transfert thermique gaz/ particules dans un lit

Les transferts de chaleur au sein du lit fluidisé s'effectuent en deux étapes, la convection à la surface des particules et la conduction en leur sein. Cette dernière peut être négligée pour des particules de taille inférieure à 1 mm car le nombre de Biot est généralement inférieur à 0,2 (*Marias, 1999*). Le coefficient de transfert par convection à la surface des particules, h_{sg}, est compris entre 1 et 600 $W.m^{-2}.K^{-1}$. La surface d'échange gaz-particules, a_s, étant très élevée (10^3 à 10^6 $m^2.m^{-3}$), l'équilibre thermique entre le solide et le gaz dans un lit fluidisé est très rapidement atteint sans faire notablement changer la température du solide, puisque son inertie thermique est bien supérieure à celle du gaz. Comparativement au transfert externe, ce coefficient est très important et n'est donc pas un facteur limitant pour le transfert thermique (*Antonini, BE 8256*).

L'expression permettant de calculer le coefficient de transfert, h_{sg}, entre le gaz et les particules dans un lit fluidisé est une modification de la corrélation de *Ranz et Marshall, 1952* traduisant le transfert entre une particule isolée et un gaz. Le coefficient de transfert, h_{sg}, s'exprime en fonction du nombre de Reynolds particulaire :

Si $0,1 < Re_p < 100$

$$\frac{h_{sg} \cdot d_p}{\lambda_g} = 0,03\,\mathrm{Re}_p^{\,1,3} \qquad (V\text{-}1)$$

Et si $Re_p > 100$

$$\frac{h_{sg} \cdot d_p}{\lambda_g} = 2 + 0,74\,\mathrm{Re}_p^{\,0,5}\,\mathrm{Pr}^{0,3} \qquad (V\text{-}2)$$

Où, h_{sg} est le coefficient de transfert thermique convectif entre le gaz et le lit de particules ($W.m^{-2}.K^{-1}$), d_p est le diamètre des particules (m) et λ_g est la conductivité thermique du gaz ($W.m^{-1}.K^{-1}$).

Le nombre de Reynolds particulaire, Re_p, et le nombre de Prandtl, Pr, sont calculés par :

$$\mathrm{Re}_p = \frac{\rho_g \cdot u_0 \cdot d_p}{\mu_g} \quad \text{et} \quad \mathrm{Pr} = \frac{\mu_g \cdot C_{p_g}}{\lambda_g} \qquad (V\text{-}3)$$

Où, ρ_g est la masse volumique du gaz (kg.m^{-3}), u_0 est la vitesse superficielle traversant le lit (m.s^{-1}), μ_g est la viscosité du gaz (Pa.s) et C_{pg} est la chaleur spécifique du gaz (J.kg^{-1}.K^{-1}).

1.2.2. Transfert thermique lit de particules/paroi

Dans un lit fluidisé bouillonnant, le phénomène de transfert thermique entre un lit et une paroi résulte de l'action combinée de trois mécanismes de transfert : le transfert par convection particulaire, h_{ps}, le transfert par convection gazeuse, h_{pg}, et le transfert radiatif, h_r (*Antonini, BE 8256*). Le transfert global, h_p, est la somme de ces trois processus :

$$h_p = h_{ps} + h_{pg} + h_r \qquad (V\text{-}4)$$

L'importance de ces trois mécanismes dans un lit fluidisé est illustrée sur la Figure V-3 en fonction du diamètre des particules et de la température.

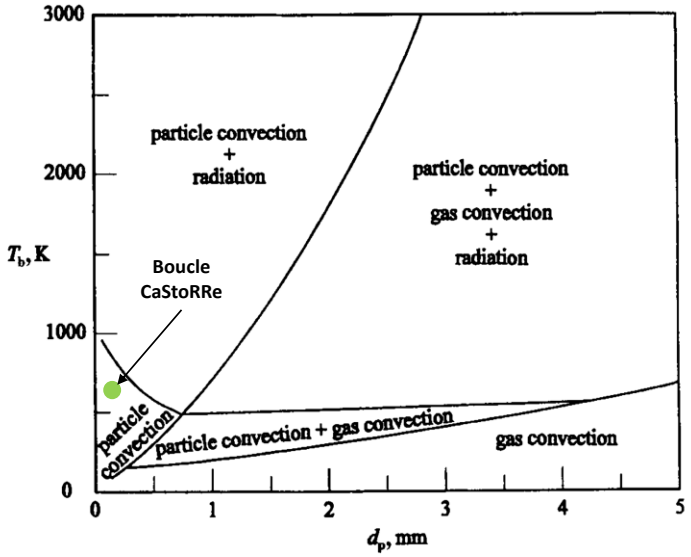


Figure V-3 : Importance des différents mécanismes de transfert de chaleur entre le lit et la paroi en fonction du diamètre des particules et de la température (Flamant et al., 1992).

Le premier mécanisme est le transfert par convection particulaire caractérisé par h_{ps}, lié à la circulation des particules entre le cœur du lit et la région proche de la surface d'échange. Le solide échange sa chaleur avec la paroi par conduction et est renvoyé dans le lit. Ce mécanisme est prépondérant pour des particules ayant des diamètres inférieurs à 600 µm et des températures inférieures à 600°C. Différents modèles ont été développés pour décrire le transfert par convection particulaire, ils sont généralement classés en trois catégories : le modèle du film, le modèle de la particule unique et le modèle d'agrégat (*Yang, 2003*). Pour la boucle CaStoRRe qui travaille entre 320 et 550°C avec des particules de 5 et 172 µm, ce mécanisme est prédominant dans le transfert de chaleur entre la paroi et le solide (cf. Figure V-3).

Le second mécanisme est le transfert par convection gazeuse à la paroi caractérisé par h_{pg}. Ce transfert de chaleur se fait via l'écoulement du gaz. Il n'est pas prépondérant dans un lit fluidisé utilisant des particules des groupes A ou B de la classification de Geldart du fait des faibles vitesses interstitielles. Par contre pour des particules ayant des diamètres supérieurs à 600 µm, son influence est appréciable.

Le dernier mécanisme est le transfert radiatif particules/gaz/paroi caractérisé par h_r. Ce type de transfert ne devient significatif que pour des températures supérieures à 600°C.

Le coefficient de transfert global augmente fortement quand le lit de particules est en état de fluidisation. En augmentant la vitesse de fluidisation, il passe par un maximum avant de décroître. Ce maximum est d'autant plus important que les particules sont fines et que la température et/ou la pression du gaz sont élevées. Le coefficient de transfert global, h_p, entre le lit et les parois est généralement compris entre 200 et 800 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

Plusieurs articles répertorient les corrélations permettant de calculer ce coefficient, on peut notamment citer la revue de *Wagialla et al., 1990*, l'article d'*Antonini, BE 8256* et l'ouvrage de *Yang, 2003*. En 1995, *Molerus et al. (1995a* et *1995b)* ont établi une corrélation empirique obtenant de très bons résultats lors de sa confrontation avec des essais expérimentaux. La corrélation est valable sur une grande plage d'utilisation ($25 < T < 780$°C, $0{,}03 < P < 2$ MPa ; $0 < u_0 - u_{mf} < 2{,}5$ $m.s^{-1}$; $74 < d_p < 4000$ µm et $26 < \rho_p < 11800$ $kg.m^{-3}$). Pour un nombre d'Archimède Ar inférieur à 10^8, la corrélation est donnée par :

$$\frac{h_p \cdot l_l}{\lambda_g} = \left(\frac{0{,}125 \cdot \left(1-\varepsilon_{mf}\right) \cdot A^{-1}}{1+\left(\frac{\lambda_g}{2 \cdot C_{p_s} \cdot \mu_g}\right) \cdot B} + 0{,}165 \cdot \mathrm{Pr}^{1/3} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_s - \rho_g}\right)^{1/3} C^{-1} \right)$$

ou

$$A = 1 + 33{,}3 \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{u_0 - u_{mf}}{u_{mf}}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho_s \cdot C_{p_s}}{\lambda_g \cdot 9{,}81}} \cdot \left(u_0 - u_{mf}\right) \right)^{-1} \qquad \text{(V-5)}$$

$$B = 1 + 0{,}28 \cdot \left(1-\varepsilon_{mf}\right)^2 \sqrt{\left(\frac{\rho_g}{\rho_s - \rho_g}\right)} \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{\rho_s \cdot C_{p_s}}{\lambda_g \cdot 9{,}81}} \cdot \left(u_0 - u_{mf}\right) \right)^2 \cdot \frac{u_{mf}}{u_0 - u_{mf}}$$

$$C = 1 + 0{,}05\left(\frac{u_{mf}}{u_0 - u_{mf}}\right)$$

$$l_l = \frac{\mu_g}{\left(\sqrt{9{,}81} \cdot \left(\rho_s - \rho_g\right)\right)^{2/3}}$$

et

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot \left(\rho_s - \rho_g\right) \cdot d_p^3 \cdot g}{\mu_g^2} \qquad \text{(V-6)}$$

Où, h_p est le coefficient de transfert entre le lit et la paroi ($W.m^{-2}.K^{-1}$), ρ_s est la masse volumique du solide ($kg.m^{-3}$), u_0 est la vitesse superficielle traversant le lit ($m.s^{-1}$), u_{mf} est la vitesse minimale de fluidisation ($m.s^{-1}$) et ε_{mf} est la porosité au minimum de fluidisation ([-]).

Les principaux phénomènes physiques intervenant lors de la fluidisation bouillonnante ayant été présentés, un recensement des différents modèles est réalisé dans le paragraphe suivant.

2. Recensement des modèles de lit fluidisé de la littérature

Cette description ne saurait être exhaustive au regard de l'importance des travaux réalisés dans ce domaine. Cependant, les résultats présentés ici sont les plus utilisés et les différents progrès réalisés par rapport à ces modèles n'en constituent que des variantes, affinant certains aspects des descriptions. Plusieurs articles répertorient ces modèles de lit fluidisé, on peut notamment citer les articles de *Chavarie et Grace, 1975a, b et c,* l'ouvrage de *Yang, 2003* et plus récemment la revue de *Mahecha-Botero et al., 2009*.

2.1. Modèles de la littérature

- Modèles pseudo-homogène :

Ces modèles supposent que le lit est constitué d'une phase unique pseudo-homogène et dont les propriétés sont des propriétés moyennes incluant bulle et émulsion. Les modèles d'écoulement pouvant être utilisés sont : des modèles d'écoulement idéaux (parfaitement agité et piston), des modèles à dispersion, etc (*Yang, 2003*). Un exemple d'une telle modélisation est donné par *Bukur et Amundson, 1975*. L'approche des modèles pseudo-homogène est généralement inadéquate pour la modélisation d'un lit fluidisé.

- Modèle diphasique de *Davidson et Harrison, 1963* :

Ce modèle repose sur la théorie des deux phases développée par *Toomey et Johnstone, 1952*. Ce modèle suppose que la phase d'émulsion conserve les propriétés qu'elle possède au minimum de fluidisation et que le gaz en excès de ce minimum traverse le lit sous forme de bulles. Plusieurs variantes de ce modèle existent, selon le modèle d'écoulement choisi pour chacune des phases.

- Modèle de *Kunii et Lenvenspiel, 1968* :

En plus de prendre en compte les phases de bulle et d'émulsion, ce modèle considère une troisième phase formée par les nuages entourant les bulles. Ainsi, les particules qu'ils véhiculent et les mouvements de gaz

induits sont pris en compte. Ce type de modèle est également connu sous le nom de modèle à contre-courant, relatif au mouvement du gaz dans l'émulsion.

- Modèle de *Kato et Wen, 1969* :

Ce modèle considère deux phases et discrétise le lit en plusieurs réacteurs montés en série, dont la dimension caractéristique est donnée par la taille des bulles qui dépend de la position dans le lit (suivant la hauteur).

- Modélisation de type Euler/Euler :

Ce type de modélisation fait intervenir deux phases (gaz et particules dispersées) répondant aux équations locales de conservation de la masse et de la quantité de mouvement. Les différents échanges thermiques et massiques entre chacun de ces milieux continus sont retranscris par l'intermédiaire de termes sources dans les équations régissant le comportement de ces milieux. Leur utilisation nécessite d'intégrer la géométrie du réacteur, y compris celle du distributeur, et de les discrétiser à l'aide d'un maillage afin de transformer les équations aux dérivées partielles qui régissent les conservations d'espèces et de quantité de mouvement, en équations algébriques résolvables numériquement. Il est également nécessaire d'intégrer les grandeurs physiques du gaz de fluidisation (densité, viscosité, température) et des particules mises en suspension (masse volumique, diamètre). Enfin, les conditions limites spatio-temporelles (vitesse superficielle de fluidisation, porosité du lit à l'instant initial) doivent être introduites afin d'assurer l'unicité de la solution.

2.2. Choix du modèle

L'objet de la modélisation du réacteur est de simuler l'hydrodynamique et les phénomènes transferts dans un lit fluidisé mettant en œuvre une réaction consommable solide/gaz. Ce type de modélisation est généralement rencontré lors de l'étude de la gazéification de la biomasse en lit fluidisé (*Gómez-Barea* et *Sadaka et al., 2002a,b et c*). D'après *Shakourzadeh, J4100* et *Gómez-Barea et Leckner, 2010*, un modèle basé sur la théorie des deux phases est adapté pour modéliser le gaz et des modèles de bilan de population, à dispersion axiale ou encore à flux à coutre-courant pour le solide.

Dans le modèle développé, un écoulement piston du gaz est supposé dans chacune des phases (la phase de bulle et la phase d'émulsion). La phase d'émulsion conserve les propriétés qu'elle possède au minimum de fluidisation (porosité et vitesse ascensionnelle). Le solide est uniquement localisé dans la phase d'émulsion et est considérée comme parfaitement agitée. Pour le parfait mélange du solide, une étape de re-mélange sera mise en œuvre à chaque pas de temps (cf. paragraphe 3.4.). Ce type de modèle est illustré schématiquement sur la Figure V-4.

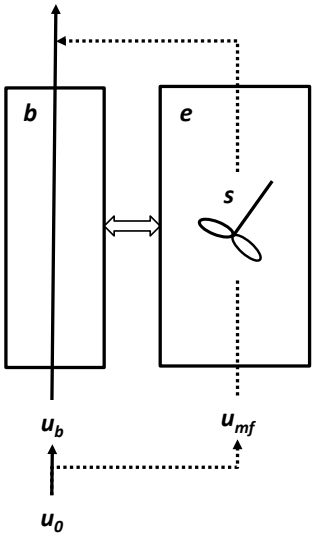


Figure V-4 : Modélisation d'un lit fluidisé mettant en œuvre une réaction consommable solide/gaz.

Le paragraphe suivant présente la description du modèle développé pour modéliser le réacteur de la boucle CaStoRRe.

3. Modélisation du réacteur de la boucle CaStoRRe

Afin de modéliser le réacteur de la boucle CaStoRRe, un modèle hydrodynamique à trois phases est développé. Les différentes phases prisent en compte sont : le gaz dans les bulles, le gaz dans l'émulsion et le solide dans l'émulsion. Le gaz est composé de deux constituants : l'azote et l'eau ; et le solide est composé de trois constituants : l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium et l'alumine inerte. Étant donné que la boucle expérimentale fonctionne en mode discontinu, un modèle dynamique 1D a été développé. Les phénomènes pris en compte sont répertoriés ci-dessous :

- le transport du gaz présent dans les bulles ;
- le transport du gaz présent dans la phase d'émulsion ;
- le transfert de matière entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion ;
- le mélange parfait du solide dans la phase d'émulsion ;
- le transfert de matière entre les particules solides et le gaz de la phase d'émulsion, issu des réactions de déshydratation ou d'hydratation ;
- le transfert thermique entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion ;
- le transfert thermique entre les particules solides et le gaz de la phase d'émulsion ;
- le transfert thermique entre les particules solides et la paroi ;
- la consommation ou le dégagement de chaleur, issu des réactions de déshydratation ou d'hydratation.

La Figure V-5 synthétise l'ensemble de ces phénomènes.

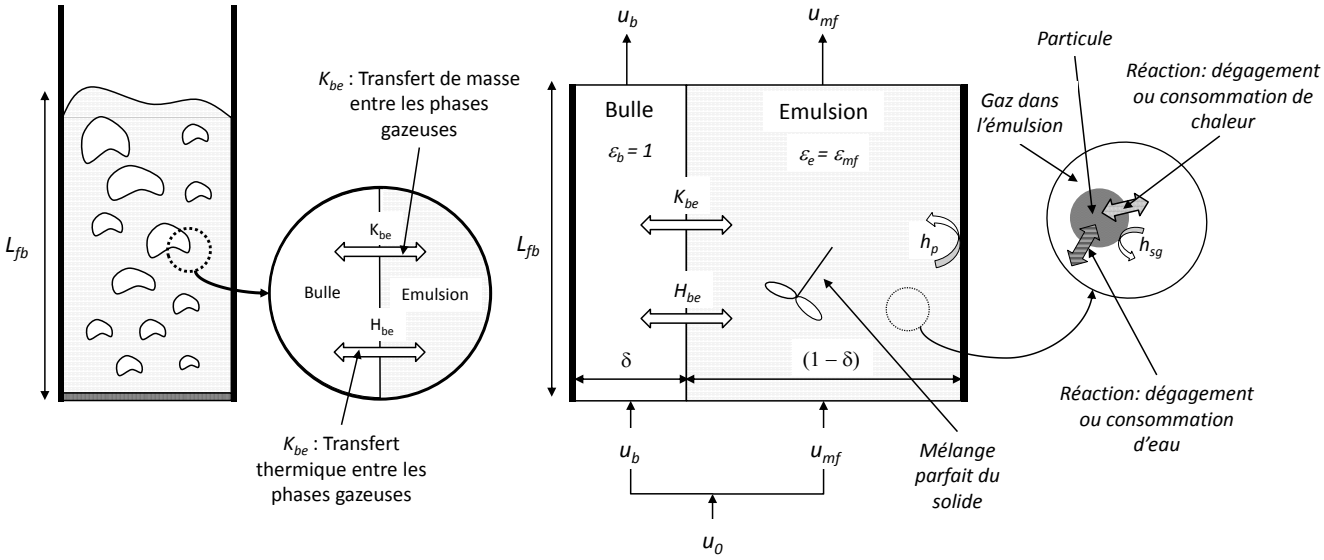


Figure V-5 : Représentation simplifié du modèle de lit en régime de bullage.

Les hypothèses faites lors de la modélisation sont les suivantes :

- **H1** : les gaz sont considérés comme parfaits et incompressibles ;
- **H2** : l'azote est inerte chimiquement ;
- **H3** : les bulles ne contiennent pas de solides, soit $\varepsilon_b = 1$;
- **H4** : le diamètre des bulles est considéré comme constant. Ce diamètre de bulle est calculé avec la corrélation de *Mori et Wen, 1975* au milieu du lit ;
- **H5** : le gaz dans la phase de bulle et dans la phase d'émulsion admet un écoulement piston selon z ;
- **H6** : la phase d'émulsion reste aux conditions du minimum de fluidisation, soit $\varepsilon_e = \varepsilon_{mf}$. Le gaz en excès de u_{mf} passe dans la phase de bulle ;
- **H7** : le solide est considéré comme parfaitement agité dans la phase d'émulsion. Cette hypothèse est cohérente avec les observations expérimentales ;
- **H8** : la consommation ou le dégagement d'eau par les réactions n'affecte pas les vitesses du gaz. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats expérimentaux, puisque les variations de vitesse observées lors des réactions sont comprises entre 5 à 10% ;
- **H9** : le changement de volume du solide réactif lors des réactions n'est pas pris en compte. Le solide réactif étant dilué dans un solide inerte, les changements de volume induits par les réactions n'affectent pas l'hydrodynamique dans le lit fluidisé ;
- **H10** : le transfert de matière a lieu entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion (K_{be}) et entre le gaz présent dans l'émulsion et le solide réactif (réaction chimique) ;

- **H11** : le transfert thermique a lieu entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion (H_{be}), entre le gaz présent dans l'émulsion et le solide (h_{sg}), entre le lit de particules et la paroi (h_p) ;
- **H12** : la diffusion est négligeable au vu des vitesses convectives ;
- **H13** : les vitesses des constituants gazeux sont égales aux vitesses de la phase à laquelle ils appartiennent ;
- **H14** : les solides ont tous la même température au sein d'un volume élémentaire représentatif ;
- **H15** : L'équilibre thermique au sein des phases est considéré ;
- **H16** : l'alumine est inerte chimiquement.

3.1. Paramètres du modèle

Les paramètres utilisés dans le modèle sont présentés dans ce paragraphe. Les propriétés physiques des matériaux sont quant à elles répertoriées en annexe N°1 du chapitre V.

3.1.1. Vitesses d'ascensions du gaz, u_b et u_e

Dans le modèle basé sur la théorie des deux phases, l'écoulement du gaz est décrit dans la phase de bulle et dans la phase d'émulsion. La vitesse d'ascension des bulles, u_b, est généralement calculée par la corrélation de *Davidson et Harrison, 1963* :

$$u_b = u_0 - u_{mf} + 0{,}711\sqrt{9{,}81 \cdot d_b} \qquad (V\text{-}7)$$

Où, u_b est la vitesse d'ascension des bulles (m.s^{-1}), u_0 est la vitesse superficielle traversant le lit (m.s^{-1}), u_{mf} est la vitesse minimale de fluidisation (m.s^{-1}) et d_b est le diamètre des bulles (m). u_0 est calculée par la relation (IV-7) du chapitre IV.

La vitesse minimale de fluidisation, u_{mf}, du mélange d'hydroxyde de calcium et d'alumine a été déterminée expérimentalement au chapitre IV. Sa valeur est de 0,025 m.s^{-1}. Cette vitesse peut être calculée de façon théorique à partir des relations du paragraphe 1.2. présentées au chapitre III. La porosité au minimum de fluidisation est quant à elle déduite par la relation de *Sadaka et al., 2002a :*

$$\varepsilon_{mf} = 0{,}4025 + 603{,}7 \cdot 10^{-6} d_p \qquad (V\text{-}8)$$

Où, ε_{mf} est la porosité du minimum de fluidisation ([-]) et d_p est le diamètre des particules (m).

Le diamètre des bulles, d_b, est déterminé par la corrélation de *Mori et Wen, 1975*. Ce diamètre sera calculé à la hauteur moyenne du lit de particules lors de la fluidisation ($z = L_{fb}/2$).

$$d_b = d_{bM} - \left(d_{bM} - d_{b0}\right) \times e^{\left(\frac{-0{,}3 \cdot z}{d_t}\right)} \qquad (V\text{-}9)$$

avec

$$d_{b0} = 0{,}871 \times \left[S \times \left(u_0 - u_{mf}\right)\right]^{0.4} \quad \text{(V-10)}$$

$$d_{bM} = 1{,}64 \times \left[S \times \left(u_0 - u_{mf}\right)\right]^{0.4} \quad \text{(V-11)}$$

Où, d_b est le diamètre des bulles (m), d_{b0} est le diamètre des bulles initial en bas du lit (m), d_{bM} est le diamètre des bulles maximal (m), L_{fb} est la hauteur du lit en fluidisation (m) et S est la section de passage du gaz (m^2).

Étant donné que le gaz en excès de u_{mf} passe dans la phase de bulle (Figure V-5), la fraction volumique occupée par les bulles, δ ($m^3_{bulle}.m^{-3}_{lit}$), est déterminée par la relation (V-12).

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \quad \text{(V-12)}$$

La fraction volumique occupée par la phase d'émulsion sera donc *(1 - δ)*.

D'après l'hypothèse **H6**, la phase d'émulsion reste aux conditions du minimum de fluidisation. Donc, la vitesse interstitielle du gaz circulant dans la phase d'émulsion, u_e, peut être déterminée par la relation (V-13).

$$u_e = \frac{u_{mf}}{\left(1-\delta\right) \times \varepsilon_{mf}} \quad \text{(V-13)}$$

Où, u_e est la vitesse interstitielle du gaz dans la phase d'émulsion ($m.s^{-1}$) et δ est la fraction de bulle dans le lit ($m^3_{bulle}.m^{-3}_{lit}$).

La hauteur du lit au minimum de fluidisation, L_{mf} (m), est calculée par la relation (V-14).

$$L_{mf} = \frac{\dfrac{m_{Ca(OH)_2,tot,initial}}{\rho_{app,Ca(OH)_2}} + \dfrac{m_{CaO,tot,initial}}{\rho_{app,CaO}} + \dfrac{m_{Al_2O_3,tot,initial}}{\rho_{app,Al_2O_3}}}{S \cdot \left(1 - \varepsilon_{mf}\right)} \quad \text{(V-14)}$$

Où, $m_{Ca(OH)2,tot,initial}$, $m_{CaO,tot,initial}$ et $m_{Al2O3,tot,initial}$ sont respectivement les masses d'hydroxyde de calcium, d'oxyde de calcium et d'alumine initialement insérées dans le réacteur (kg), $\rho_{app,Ca(OH)2}$, $\rho_{app,CaO}$ et $\rho_{app,Al2O3}$ sont respectivement les masses volumiques apparentes de l'hydroxyde de calcium, de l'oxyde de calcium et de l'alumine ($kg.m^{-3}$) et S est la section du réacteur (m^2).

Finalement, la hauteur du lit en fluidisation bouillonnante, L_{fb} (m), est déduite par la relation (V-15) (*Kunii et Lenvenspiel, 1991*) :

$$L_{fb} = \frac{L_{mf}}{\left(1-\delta\right)} \quad \text{(V-15)}$$

3.1.2. Coefficients de transfert

Les coefficients de transfert dans un lit fluidisé sont difficiles à caractériser, notamment le coefficient de transfert de matière entre les phases gazeuses qui, suivant les auteurs, peut avoir des valeurs comprises en 0,01 et 15 s^{-1} (*Yang, 2003*). Plusieurs corrélations permettent de calculer les coefficients de transfert massique et thermique. Elles sont répertoriées dans l'article de *Chavarie et Grace, 1975b* et dans les ouvrages de *Kunii et Lenvenspiel, 1991* et *Yang, 2003*.

3.1.2.1. Transfert de matière gaz/gaz

Chavarie et Grace, 1975b ont comparé les différents modèles de lit fluidisé à des résultats expérimentaux (réaction de décomposition catalytique d'ozone). Le modèle de *Kunii et Lenvenspiel, 1968* a obtenu les meilleurs résultats, car les auteurs considèrent l'importance des nuages entourant les bulles (cf. Figure V-1 (b)). Le coefficient de transfert de matière, K_{be}, est alors composé de deux résistances : le transfert de matière entre les bulles et les nuages, K_{bc}, et le transfert de matière entre les nuages et l'émulsion, K_{ce}. Dans le modèle développé, la phase de nuage n'a pas été modélisée, mais nous avons tenu compte de la résistance au transfert de matière qu'elle génère. K_{be} est déterminé par la relation suivante (*Kunii et Lenvenspiel, 1991*) :

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \qquad (V\text{-}16)$$

avec

$$K_{bc} = 4{,}5 \cdot \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5{,}85 \cdot \left(\frac{D_g^{\,0.5} \cdot 9{,}81^{0.25}}{d_b^{\,5/4}} \right) \qquad (V\text{-}17)$$

$$K_{ce} = 6{,}77 \cdot \left(\frac{0{,}711 \cdot D_g \cdot \varepsilon_{mf} \cdot \sqrt{9{,}81 \cdot d_b}}{d_b^{\,3}} \right)^{0.5} \qquad (V\text{-}18)$$

Où, K_{be} est le coefficient de transfert de matière entre les bulles et l'émulsion (s^{-1}), K_{bc} est le coefficient de transfert de matière entre les bulles et les nuages (s^{-1}), K_{ce} est le coefficient de transfert de matière entre les nuages et l'émulsion (s^{-1}), ε_{mf} est la porosité du minimum de fluidisation ([-]) et D_g est le coefficient de diffusion du réactif gazeux ($m^2.s^{-1}$).

3.1.2.2. Transfert thermique gaz/gaz

Le coefficient de transfert thermique entre les phases gazeuses, H_{be} ($W.m^{-3}_{bulle}.s^{-1}$), est issu de la corrélation de *Kunii et Lenvenspiel, 1991* :

$$H_{be} = 4{,}5 \cdot \left(\frac{u_{mf} \cdot \rho_g \cdot Cp_g}{d_b} \right) + 5{,}85 \cdot \left(\frac{\left(\lambda_g \cdot \rho_g \cdot Cp_g\right)^{1/2} 9{,}81^{1/4}}{d_b^{5/4}} \right) \qquad (V\text{-}19)$$

Les paramètres du modèle ayant été répertoriés, les équations constitutives du modèle sont présentées dans le paragraphe suivant.

3.2. Équations constitutives

3.2.1. Conservation de la masse

Les équations de conservation de la masse de chacun des constituants *i* du modèle sont présentées ci-dessous. Elles ont été écrites dans un volume élémentaire, V_m (V-20).

$$V_m = \frac{\pi}{4} \times d_i^2 \times \frac{L_{fb}}{Nl} \qquad \text{(V-20)}$$

Où, V_m est le volume élémentaire (m^3), d_i est le diamètre intérieur du réacteur, L_{fb}, la hauteur du lit en fluidisation bouillonnante (m) et *Nl* est le nombre d'élément ([-]).

Les indices *b* et *e* correspondent respectivement à la phase de bulle et à la phase d'émulsion. Les constituants du modèle sont l'eau, l'azote, l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium et l'alumine. Leurs indices respectifs sont : H_2O, N_2, $Ca(OH)_2$, CaO et Al_2O_3.

Les équations de bilan de matière sur l'eau ont été écrites en fonction de l'humidité spécifique du gaz, *Y* ($kg_{H2O}.kg_{N2}^{-1}$). Les termes sources correspondent aux termes réactionnels. Ces termes sont fonction de l'avancement de la réaction, *X* ([-]), et de la masse initial de réactif (indice *initial*) présente dans un volume élémentaire.

3.2.1.1. Phases gaz

L'expression générale de l'équation de la conservation de la masse est donnée par la relation (V-21).

$$\forall \alpha = e, b \quad \text{et} \quad i = H_2O, N_2 \qquad \underbrace{\frac{\partial \rho_{i,\alpha}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{i,\alpha} \vec{u}_{i,\alpha})}_{\text{Transport}} = \underbrace{-K_{\alpha\beta} \cdot (\rho_{i,\alpha} - \rho_{i,\beta})}_{\text{Terme de transfert}} + \underbrace{r_{i,\alpha}}_{\text{Terme Source}} \qquad \text{(V-21)}$$

En considérant les hypothèses suivantes :

- **H1** : les gaz sont considérés comme parfaits et incompressibles ;
- **H2** : l'azote est inerte chimiquement ;
- **H3** : les bulles ne contiennent pas de solides, soit $\varepsilon_b = 1$;
- **H10** : le transfert de matière a lieu entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion (K_{be}) et entre le gaz présent dans l'émulsion et le solide réactif (réaction chimique) ;
- **H12** : la diffusion est négligeable au vu des vitesses convectives ;
- **H13** : les vitesses des constituants sont égales aux vitesses de la phase à laquelle ils appartiennent.

On obtient alors selon z :

i. N_2

$$\forall \alpha = e, b \qquad \underbrace{\frac{\partial \rho_{N_2,\alpha}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{N_2,\alpha} \vec{u}_{N_2,\alpha})}_{\text{Transport}} = 0 \qquad \text{(V-22)}$$

ii. H_2O

La masse volumique de l'eau est liée à la masse volumique d'azote et à l'humidité spécifique, *Y*, par la relation (V-23).

$$\forall \alpha = e, b \qquad \rho_{H_2O,\alpha} = \rho_{N_2,\alpha} \cdot Y_\alpha \qquad \text{(V-23)}$$

- Bulle :

$$\underbrace{\varepsilon_b \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{\partial Y_b}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} = \underbrace{-u_b \cdot \varepsilon_b \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{\partial Y_b}{\partial z}}_{\text{Transport}} - \underbrace{K_{be} \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot (Y_b - Y_e)}_{\text{Transfert de masse entre phases}} \qquad \text{(V-24)}$$

- Émulsion :

$$\underbrace{\varepsilon_e \cdot \rho_{N_2} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{\partial Y_e}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} = \underbrace{-u_e \cdot \varepsilon_e \cdot \rho_{N_2} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{\partial Y_e}{\partial z}}_{\text{Transport}} + \underbrace{K_{be} \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot (Y_b - Y_e)}_{\text{Transfert de masse entre phases}} + \underbrace{r^{Hyd}_{H_2O,e} + r^{Dehyd}_{H_2O,e}}_{\text{Réaction solide/gaz}} \qquad \text{(V-25)}$$

Avec, lors de la réaction d'hydratation :

$$r^{Hyd}_{H_2O,e} = -m_{CaO,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CaO}} \cdot \frac{\partial X_{Hyd,e}}{\partial t} \qquad \text{(V-26)}$$

$$r^{Dehyd}_{H_2O,e} = 0$$

Et lors de la réaction de déshydratation :

$$r^{Dehyd}_{H_2O,e} = m_{Ca(OH)_2,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{\partial X_{Dehyd,e}}{\partial t} \qquad \text{(V-27)}$$

$$r^{Hyd}_{H_2O,e} = 0$$

3.2.1.2. Phases solides

L'expression générale de la conservation de la masse est donnée par la relation (V-28).

$$\forall s = Ca(OH)_{2(s)}, CaO_{(s)}, Al_2O_{3(s)}, \qquad \underbrace{\frac{\partial \rho_s}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_s \vec{u}_s)}_{\text{Transport}} = \underbrace{r_s}_{\text{Terme source}} \qquad \text{(V-28)}$$

En considérant les hypothèses suivantes :

- **H3** : les bulles ne contiennent pas de solides, soit $\varepsilon_b = 1$;
- **H7** : le solide est considéré comme parfaitement agité dans la phase d'émulsion ;
- **H10** : le transfert de matière a lieu entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion (K_{be}) et entre le gaz présent dans l'émulsion et le solide réactif (réaction chimique) ;
- **H16** : l'alumine est inerte chimiquement.

Étant donné que le solide subit une étape de re-mélange à chaque pas de temps et donc qu'il est parfaitement mélangé dans la phase d'émulsion, le terme de transport selon z est nul. Les termes sources correspondent aux termes réactionnels. On obtient alors :

- <u>Émulsion :</u>

i. CaO

$$\underbrace{\frac{\partial m_{CaO,e}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} = \underbrace{r_{CaO,e}^{Hyd} + r_{CaO,e}^{Dehyd}}_{\text{Réaction solide/gaz}} \qquad \text{(V-29)}$$

avec

$$r_{CaO,e}^{Hyd} = -m_{CaO,e,initial} \cdot \frac{\partial X_{Hyd,e}}{\partial t} \qquad \text{(V-30)}$$

$$r_{CaO,e}^{Dehyd} = m_{Ca(OH)_2,e,initial} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{\partial X_{Dehyd,e}}{\partial t} \qquad \text{(V-31)}$$

ii. Ca(OH)₂

$$\underbrace{\frac{\partial m_{Ca(OH)_2,e}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} = \underbrace{r_{Ca(OH)_2,e}^{Hyd} + r_{Ca(OH)_2,e}^{Dehyd}}_{\text{Réaction solide/gaz}} \qquad \text{(V-32)}$$

avec

$$r_{Ca(OH)_2,e}^{Hyd} = m_{CaO,e,initial} \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \cdot \frac{\partial X_{Hyd,e}}{\partial t} \quad \text{(V-33)}$$

$$r_{Ca(OH)_2,e}^{Dehyd} = -m_{Ca(OH)_2,e,initial} \cdot \frac{\partial X_{Dehyd,e}}{\partial t} \quad \text{(V-34)}$$

iii. Alumine inerte

Étant donné que la masse d'alumine ne varie pas au cours du temps on obtient :

$$\frac{\partial m_{Al_2O_3,e}}{\partial t} = 0 \quad \text{(V-35)}$$

La variation de la masse totale de solide dans la phase d'émulsion, $m_{s,e}$, s'écrit :

$$\frac{\partial m_{s,e}}{\partial t} = \frac{\partial m_{Ca(OH)_2,e}}{\partial t} + \frac{\partial m_{CaO,e}}{\partial t} + \frac{\partial m_{Al_2O_3,e}}{\partial t} \quad \text{(V-36)}$$

3.2.2. Conservation de l'énergie

Les équations de conservation d'énergie pour chaque constituant *i* (gaz ou solide) du modèle sont présentées ci-dessous. Les indices correspondant au gaz, au solide et à la paroi sont notés respectivement, *g, s* et *p*.

3.2.2.1. Phases gaz

L'expression générale de la conservation de l'énergie est donnée par la relation (V-37).

$$\forall \alpha = \text{e, b} \quad \text{et} \quad \text{i} = g \qquad \underbrace{\frac{\partial \sum_i \rho_{i,\alpha}.h_{i,\alpha}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot (\sum_i \rho_{i,\alpha} \vec{u}_{i,\alpha}.h_{i,\alpha} - \vec{q}_{g,\alpha})}_{\text{Transport}} = \underbrace{\varphi_{g,\alpha}}_{\text{Terme source}} \quad \text{(V-37)}$$

En considérant les hypothèses suivantes :

- **H1** : les gaz sont considérés comme parfaits et incompressibles ;
- **H3** : les bulles ne contiennent pas de solides, soit $\varepsilon_b = 1$;
- **H11** : le transfert thermique a lieu entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion (H_{be}), entre le gaz présent dans l'émulsion et le solide (h_{sg}), entre lit de particules et la paroi (h_p) ;
- **H12** : la diffusion est négligeable au vu des vitesses convectives ;
- **H13** : les vitesses des constituants sont égales aux vitesses de la phase à laquelle ils appartiennent.

Les équations de bilan thermique ont été écrites dans un volume élémentaire de volume, V_m (m^3), en fonction de la température, T (°C).

On obtient alors selon z :

- Bulle :

$$\underbrace{\varepsilon_b \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{\partial T_{g,b}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} = \underbrace{-u_b \cdot \varepsilon_b \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{\partial T_{g,b}}{\partial z}}_{\text{Transport}} + \underbrace{H_{be} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \left(T_{g,e} - T_{g,b}\right)}_{\text{Transfert de chaleur entre phases}} \quad \text{(V-38)}$$

- Émulsion :

$$\underbrace{\varepsilon_e \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{\partial T_{g,e}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} = \underbrace{-u_e \cdot \varepsilon_e \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{\partial T_{g,e}}{\partial z}}_{\text{Transport}} - \underbrace{H_{be} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \left(T_{g,e} - T_{g,b}\right)}_{\text{Transfert de chaleur entre phases}} + \underbrace{h_{sg} \cdot a_s \cdot \frac{m_{s,e}}{\rho_s} \cdot \left(T_{s,e} - T_{g,e}\right)}_{\text{Transfert convectif gaz/particules}} \quad \text{(V-39)}$$

3.2.2.2. Phases solides

L'expression générale de la conservation de l'énergie du solide est donnée par la relation (V-40).

$$\forall \alpha = \text{e} \quad \underbrace{\frac{\partial \rho_{s,\alpha} . h_{s,\alpha}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho_{s,\alpha} \vec{u}_{s,\alpha} . h_{s,\alpha} - \vec{q}_{s,\alpha})}_{\text{Transport}} = \underbrace{\varphi_{s,\alpha}}_{\text{Terme source}} \quad \text{(V-40)}$$

En considérant les hypothèses suivantes :

- **H3** : les bulles ne contiennent pas de solides, soit $\varepsilon_b = 1$;
- **H7** : le solide est considéré comme parfaitement agité dans la phase d'émulsion ;
- **H11** : le transfert thermique a lieu entre le gaz présent dans les bulles et celui présent dans l'émulsion (H_{be}), entre le gaz présent dans l'émulsion et le solide (h_{sg}), entre le lit de particules et la paroi (h_p) ;
- **H14** : les solides ont tous la même température au sein d'un volume élémentaire représentatif ;
- **H15** : L'équilibre thermique au sein des phases est considéré ;

Étant donné que le solide est parfaitement mélangé dans la phase d'émulsion, le terme de transport selon z est nul. Le terme S_p correspond à la surface de la paroi dans un volume élémentaire (m^2). Les termes

sources correspondent aux termes réactionnels. Les termes ρ_s et C_{ps} correspondent respectivement à la masse volumique et à la chaleur spécifique moyenne du mélange solide. On obtient alors :

- Émulsion :

$$\underbrace{(1-\varepsilon_e)\cdot(1-\delta)\cdot V_m\cdot\rho_s\cdot C_{p_s}\cdot\frac{\partial T_{s,e}}{\partial t}}_{\text{Terme instationnaire}} = \underbrace{Q_r}_{\text{Réaction}} \underbrace{-h_{sg}\cdot a_s\cdot\frac{m_{s,e}}{\rho_s}\cdot\left(T_{s,e}-T_{g,e}\right)}_{\text{Transfert convectif gaz/particules}} + \underbrace{h_p\cdot(1-\delta)\cdot S_p\cdot\left(T_p-T_{s,e}\right)}_{\text{Transfert convectif particules/paroi}} \quad (V\text{-}41)$$

Avec, lors de la réaction d'hydratation :

$$Q_r = \frac{\partial m_{CaO,e}}{\partial t}\cdot\frac{-\Delta H_r}{M_{CaO}} \quad (V\text{-}42)$$

Et lors de la réaction de déshydratation :

$$Q_r = \frac{\partial m_{Ca(OH)_2,e}}{\partial t}\cdot\frac{\Delta H_r}{M_{Ca(OH)_2}} \quad (V\text{-}43)$$

3.2.3. Cinétiques de réaction

Les expressions cinétiques implémentées dans le modèle sont celles qui ont été déterminées au chapitre II. Elles sont présentées ci-dessous.

i. Déshydratation

$$\frac{\partial X_{Dehyd,e}}{\partial t} = \frac{7{,}1676}{60}\times\exp\left(\frac{-2097{,}4}{R\times\left(T_{s,e}+273{,}15\right)}\right)\left(\frac{P_{H_2Oéq,e}-P_{H_2O,e}}{P_{tot}}\right)^{1{,}57}\times 3\times\left(1-X_{Dehyd,e}\right)^{2/3} \quad (V\text{-}44)$$

ii. Hydratation

$$\frac{\partial X_{Hyd,e}}{\partial t} = \frac{2{,}6905\times10^{-7}}{60}\exp\left(\frac{92180}{R\times\left(T_{s,e}+273{,}15\right)}\right)\left(\frac{P_{H_2O,e}-P_{H_2Oéq,e}}{P_{tot}}\right)^{2{,}2}\times 3\times\left(1-X_{Hyd,e}\right)^{2/3} \quad (V\text{-}45)$$

La pression partielle en eau dans la phase d'émulsion est calculée par la relation (V-46).

$$P_{H_2O,e} = \frac{Y_e \times P_{tot}}{\frac{M_{H_2O}}{M_{N_2}} + Y_e} \qquad \text{(V-46)}$$

3.3. Discrétisation des équations

Le schéma de discrétisation utilisé est de type volumes finis, centré d'ordre 1, en espace et implicite en temps. Le terme de volumes finis indique que les équations sont intégrées sur un volume élémentaire, permettant aux bilans de masse et d'énergie d'être exactement respectés quel que soit le nombre d'éléments, dans la mesure où la résolution des équations est exacte. C'est pourquoi cette méthode est dite conservative. Étant donné que la résolution numérique n'est pas exacte, les bilans sont respectés avec une certaine précision, typiquement 10^{-6}.

Les inconnues dans un élément sont :

- l'humidité spécifique dans les bulles Y_b ;
- l'humidité spécifique dans l'émulsion Y_e ;
- la masse de $Ca(OH)_2$ dans l'émulsion, $m_{Ca(OH)2,e}$;
- la masse de CaO dans l'émulsion, $m_{CaO,e}$;
- la masse de solide dans la phase d'émulsion, $m_{s,e}$;
- l'avancement de la réaction de déshydratation dans l'émulsion, $X_{Dehyd,e}$;
- l'avancement de la réaction d'hydratation dans l'émulsion, $X_{Hyd,e}$;
- la température du gaz dans les bulles, $T_{g,b}$;
- la température du gaz dans l'émulsion, $T_{g,e}$;
- la température du solide dans l'émulsion, $T_{s,e}$.

La position des inconnues dans un volume élémentaire est centrée au milieu de celui-ci. Les paramètres d'entrée du modèle ainsi que l'initialisation des variables sont présentés en annexe N°2 du chapitre V et la discrétisation des équations est présentée en annexe N°3 du chapitre V.

3.4. Résolution numérique du système

Un programme développé sous Matlab® permet de résoudre le système d'équation non linéaire du modèle. La résolution numérique de ces équations est effectuée par la méthode de Newton-Raphson. Cette méthode est présentée dans l'annexe N°4 du chapitre V. Une étape de re-mélange du solide est nécessaire à la fin de chaque pas de temps *t* afin de prendre en compte l'hypothèse **H7**. Les étapes mises en œuvre pour réaliser ce re-mélange sont les suivantes :

1. calcul de la masse totale de réactif et de produit dans le réacteur, $m_{Ca(OH)2,e,tot}$ et $m_{CaO,e,tot}$ (kg) :

$$m_{Ca(OH)_2,e,tot}(t) = \sum_{n=1}^{Nl} m_{Ca(OH)_2,e}(n,t) \quad \text{(V-47)}$$

$$m_{CaO,e,tot}(t) = \sum_{n=1}^{Nl} m_{CaO,e}(n,t) \quad \text{(V-48)}$$

2. calcul de l'avancement global dans le réacteur, $X_{Hyd,e,tot}$ ou $X_{Dehyd,e,tot}$ ([-]) ;

$$X_{Hyd,e,tot}(t) = \frac{m_{CaO,tot,initial} - m_{CaO,e,tot}(t)}{m_{CaO,tot,initial}} \quad \text{(V-49)}$$

$$X_{Dehyd,e,tot}(t) = \frac{m_{Ca(OH)_2,tot,initial} - m_{Ca(OH)_2,e,tot}(t)}{m_{Ca(OH)_2,tot,initial}} \quad \text{(V-50)}$$

3. calcul de la température moyenne du solide dans le réacteur, $T_{s,e,moyen}$ (°C) ;

$$T_{s,e,moyen}(t) = T_{s,e,moyen}(t-1) + \frac{\sum_{n=1}^{Nl}\left(m_{s,e}(n,t)\cdot C_{p_s}\cdot\left(T_{s,e}(n,t) - T_{s,e,moyen}(t-1)\right)\right)}{m_{s,e,tot}(t)\cdot C_{p_s}} \quad \text{(V-51)}$$

4. redistribution du solide dans le réacteur : initialisation des variables $m_{CaO,e}(n,t)$, $m_{Ca(OH)2,e}(n,t)$, $X_{Hyd,e}(n,t)$, $X_{Dehyd,e}(n,t)$ et $T_{s,e}(n,t)$ avec les valeurs globales avant le nouveau pas de temps.

L'étape de re-mélange crée une discontinuité dans le calcul. Étant donné que cette étape est mise en œuvre à chaque pas de temps, t (5 s, cf. paragraphe 3.6.1.), et que ce pas de temps est faible devant le temps de réaction, qui est généralement compris entre 15 et 30 minutes pour obtenir une conversion totale, nous faisons l'hypothèse que son influence est négligeable.

3.5. Calcul du débit d'eau sortant du réacteur

Afin de confronter les résultats du modèle numérique avec les résultats expérimentaux, le débit d'eau sortant du réacteur et la température du solide ont été utilisés comme éléments de comparaison. La température du solide est directement calculée par le modèle et est notée $T_{s,e,moyen}$. Quant au débit d'eau sortant du réacteur, D_{eau_s}, il est calculé en utilisant la démarche suivante :

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer le débit massique de gaz total entrant dans le réacteur, $D_{tot,entrée}$ ($kg.s^{-1}$) :

$$D_{tot,entrée} = D_{N_2,entrée} + D_{H_2O,entrée} \quad \text{(V-52)}$$

Où, $D_{N2,entrée}$ est le débit massique d'azote entrant dans le réacteur ($kg.s^{-1}$) et $D_{H2O,entrée}$ est le débit massique d'eau entrant dans le réacteur ($kg.s^{-1}$). $D_{N2,entrée}$ et $D_{H2O,entrée}$ sont des données d'entrée du modèle.

Le débit massique de gaz passant au travers des bulles, D_b (kg.s^{-1}), est déterminé par :

$$D_b = u_b \cdot \varepsilon_b \cdot S \cdot \delta \cdot \rho_g \quad \text{(V-53)}$$

Où, u_b est la vitesse des bulles (m.s^{-1}), ε_b est la porosité dans les bulles ([-]), S est la section de passage du gaz (m^2), δ est la fraction volumique occupée par les bulles ([-]) et ρ_g est la masse volumique du gaz (kg.m^{-3}).

Le débit massique de gaz passant au travers de la phase d'émulsion, D_e (kg.s^{-1}), est alors calculé soit par :

$$D_e = u_e \cdot \varepsilon_e \cdot S \cdot (1-\delta) \cdot \rho_g \quad \text{(V-54)}$$

Soit, plus simplement par :

$$D_e = D_{tot,entrée} - D_b \quad \text{(V-55)}$$

Où, u_e est la vitesse interstitielle du gaz dans la phase d'émulsion (m.s^{-1}).

Les débits d'azote traversant soit la phase de bulle, $D_{N2,b}$ (kg.s^{-1}), soit la phase d'émulsion, $D_{N2,e}$ (kg.s^{-1}), peuvent respectivement être calculés par les relations (V-56) et (V-57).

$$D_{N_2,b} = \frac{D_b}{D_{tot,entrée}} \cdot D_{N_2,entrée} \quad \text{(V-56)}$$

$$D_{N_2,e} = \frac{D_e}{D_{tot,entrée}} \cdot D_{N_2,entrée} \quad \text{(V-57)}$$

Finalement, le débit d'eau sortant du réacteur, D_{eau_s} (kg.s^{-1}), est calculé dans la dernière maille du réacteur, *Nl*, suivant l'équation (V-58).

$$D_{eau_s} = D_{N_2,b} \cdot Y_b(Nl) + D_{N_2,e} \cdot Y_e(Nl) \quad \text{(V-58)}$$

Où, $Y_b\ (Nl)$ et $Y_e\ (Nl)$ sont respectivement les humidités spécifiques dans la phase de bulle et dans la phase d'émulsion de l'élément *Nl* ($kg_{H2O}.kg_{N2}^{-1}$).

3.6. Influence des pas d'espace et de temps

Les paramètres d'espace et de temps, à partir desquels les résultats du modèle sont stables, sont déterminés à l'aide d'une étude de sensibilité numérique.

3.6.1. Influence du pas d'espace

La Figure V-6 présente les variations du débit d'eau en sortie du réacteur lors des réactions de déshydratation et d'hydratation pour différents nombre d'éléments *Nl* allant de 2 à 200 et pour un pas de temps de 0,1 secondes. Plus le nombre d'élément est important plus le pas d'espace *dz* est faible.

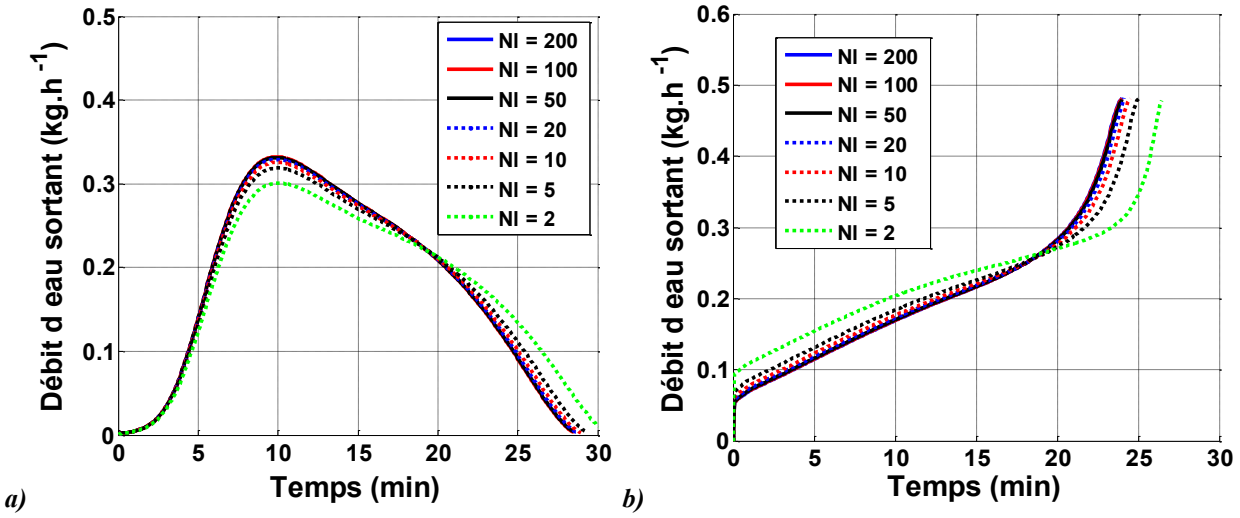


Figure V-6 : Influence du pas d'espace sur la variation du débit d'eau en sortie du réacteur avec un pas de temps dt = 0,1 s : a) réaction de déshydratation ; b) réaction d'hydratation.

D'après la Figure V-6, on remarque que pour les deux réactions, l'évolution du débit d'eau en sortie du réacteur ne varie plus pour un nombre d'éléments *Nl* supérieur ou égal à 50, puisque au-delà de 50 toutes les courbes se superposent. Pour un nombre d'éléments inférieur à 50, le maillage n'est pas assez raffiné. Par conséquent, le nombre d'éléments *Nl* utilisé dans la suite des travaux est fixé à 50.

3.6.2. Influence du pas de temps

La Figure V-7 présente les variations du débit d'eau en sortie du réacteur lors des réactions de déshydratation et d'hydratation pour différents pas de temps allant de 0,1 à 50 secondes et pour un nombre d'élément *Nl* égal à 50.

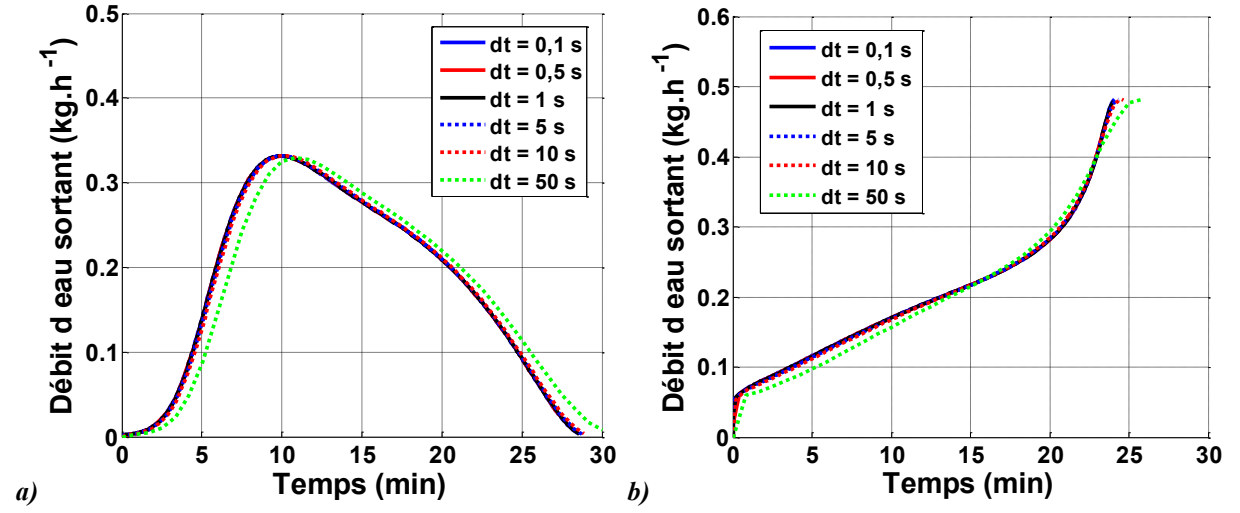


Figure V-7 : Influence du pas de temps sur la variation du débit d'eau en sortie du réacteur avec un nombre d'éléments Nl = 50 : a) réaction de déshydratation ; b) réaction d'hydratation.

D'après la Figure V-7, on remarque que pour les deux réactions, l'évolution du débit d'eau en sortie du réacteur ne varie plus pour un pas de temps *dt* inférieur à 10 secondes, puisque toutes les courbes se superposent. Le pas de temps utilisé dans la suite des travaux est de 5 secondes car il correspond à la durée d'acquisition des données expérimentales.

Avec les paramètres de discrétisation retenus, un nombre d'éléments, *Nl*, égal à 50 et un pas de temps, *dt*, égal à 5 secondes, le temps de calcul est compris entre deux et cinq minutes sur un processeur Intel Core Duo à 3 GHz.

4. Comparaison du modèle et des résultats expérimentaux

L'objet de ce paragraphe est de comparer les résultats numériques et expérimentaux afin de valider le modèle numérique. Dans le chapitre IV, il est expliqué que la température de paroi évolue au cours des réactions et qu'elle dépend de plusieurs paramètres qui n'ont pas été mesurés, notamment l'inertie thermique du calorifuge. Pour s'affranchir de la modélisation de la température de paroi et se concentrer sur les phénomènes intervenant à l'intérieur du réacteur, son évolution a été déduite des résultats expérimentaux puis implémentée dans le modèle. Ainsi, la variation de la température de paroi Tp (t) devient un paramètre d'entrée du modèle, notée *Tp Modèle-Fit*. De plus, durant l'étude expérimentale, des étapes de décolmatage ont été mises en œuvre lors des réactions de déshydratation. Le modèle ne les prend pas en compte. Les résultats expérimentaux ont donc été post-traités pour retirer ces périodes d'instabilités. Dans l'exemple illustré sur la Figure V-8, deux étapes de décolmatage ont été mises en œuvre.

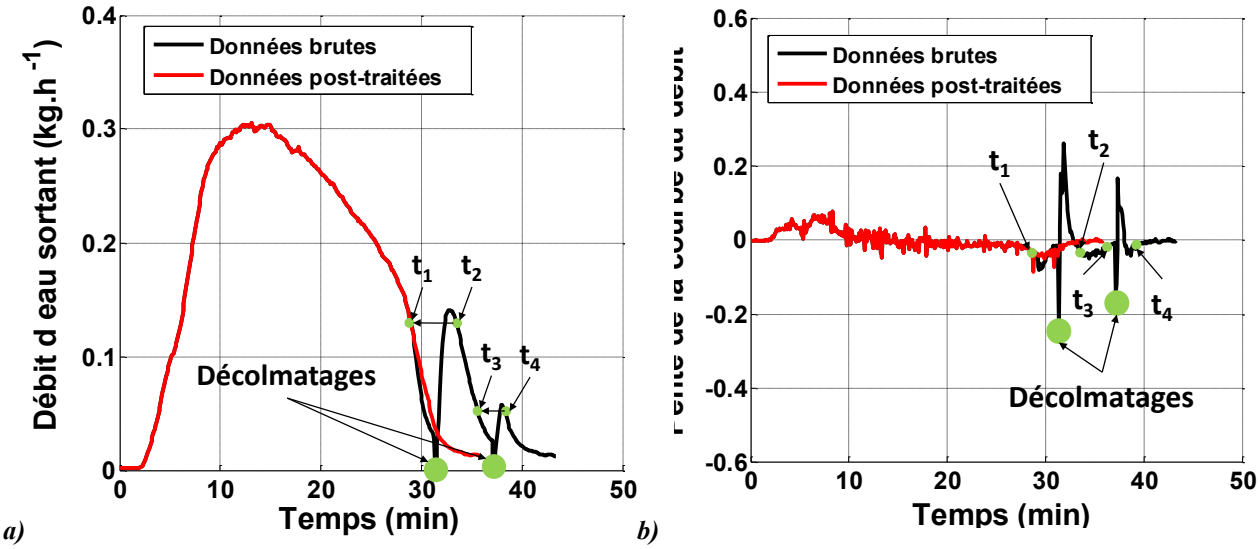


Figure V-8 : Exemple de post-traitement des données expérimentales pour la réaction de déshydratation ; a) variation du débit d'eau en sortie ; b) variation de la pente de la courbe du débit.

Afin de déterminer les intervalles de temps dans lesquels les périodes d'instabilité sont rencontrées, la dérivée de la courbe de débit est tracée (Figure V-8 (b)). Les périodes d'instabilité sont repérées par les forts changements de pente engendrés par les étapes de décolmatage (pics Figure V-8 (b)). Dans l'exemple présenté, on trouve deux intervalles de temps, t_1 - t_2 et t_3 - t_4, où des instabilités sont rencontrées. Les données comprises entre ces deux intervalles sont supprimées des données brutes et une nouvelle courbe de débit est tracée (Figure V-8 (a)), courbe rouge). La même démarche est utilisée pour post-traiter les courbes de températures.

Afin de quantifier l'écart entre les résultats numériques et expérimentaux, les écarts relatifs de débit et de température sont calculés par les relations (V-59) et (V-60).

$$E_{\text{débit}} = \frac{D_{eau_H2} - D_{eau_s}}{\max\left(D_{eau_H2}\right)} \times 100 \qquad \text{(V-59)}$$

Où, $E_{débit}$ est l'écart relatif de débit (%), D_{eau_H2} est le débit d'eau expérimental ($kg.h^{-1}$) et D_{eau_s} est le débit d'eau calculé par le modèle ($kg.h^{-1}$).

$$E_{\text{température}} = \frac{T_{SE} - T_{s,e,moyen}}{\max\left(T_{SE}\right)} \times 100 \qquad \text{(V-60)}$$

Où, $E_{température}$ est l'écart relatif de température (%), T_{SE} est la température expérimentale du lit de particules dans la section d'essais (°C) et $T_{s,e,moyen}$ est la température du solide du modèle (°C).

Pour sa validation, le modèle a été comparé à quatre essais expérimentaux. Un exemple de comparaison modèle/expérience est présenté pour chacune des réactions dans les paragraphes suivants. Les autres comparaisons sont répertoriées en annexe N°5 du chapitre V pour la déshydratation et en annexe N°6 du chapitre V pour l'hydratation.

4.1. Déshydratation

Les premiers résultats de modélisation présentaient une cinétique trop rapide, donc pour que les résultats expérimentaux et simulés concordent un paramètre devait être ajusté. Dans un premier temps, une correction (diminution) a été réalisée sur le coefficient de transfert de matière, K_{be}, obtenu par la corrélation de *Kunii et Levenspiel, 1991*, mais son influence étant mineure, il a été réinitialisé à sa valeur calculée par l'équation (V-16). Dans un second temps, la cinétique intrinsèque a été corrigée à l'aide d'un facteur correctif, $f_{correctif}$, d'une valeur de 0,13 et la comparaison des résultats expérimentaux et simulés a montré une meilleure concordance. Dans le chapitre II, la cinétique de la réaction a été établie sur une gamme de température comprise entre 390 et 430°C et les essais expérimentaux réalisés dans la boucle CaStoRRe ont quant à eux été mis en œuvre dans une gamme de température comprise entre 400 et 520°C. Le modèle cinétique du chapitre II couvre seulement la partie basse de la gamme de température de la boucle CaStoRRe, il est donc possible que celui-ci ne soit pas valable pour des températures

supérieures à 430°C. Le facteur correctif permet de réduire l'effet de la température dans l'équation cinétique d'un facteur 7,7.

Les conditions opératoires expérimentales et implémentées dans le modèle lors de la réaction de déshydratation N°1 sont répertoriées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Conditions opératoires de la réaction de déshydratation N°1.

Masse $Ca(OH)_2$	0,365 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote en entrée (Q_{gaz})	2 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau en entrée (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$
u_0	8,6 $cm.s^{-1}$
P_{H2Oe}	0 Pa
Pression totale en entrée de SE, P_2	140000 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C

Les Figures V-9 (a) et V-9 (b) illustrent respectivement les comparaisons entre les variations du débit d'eau en sortie du réacteur et des températures dans le réacteur. Pour chacune de ces comparaisons, l'écart relatif entre l'expérience et le modèle est représenté en fonction du temps (Figures V-9 (c) et V-9 (d)). La température expérimentale de paroi (T_p Expérience) est représentée par une loi polynômiale. Cette loi a été implémentée dans le modèle numérique pour traduire les variations de la température de paroi (*T_p Modèle-Fit*).

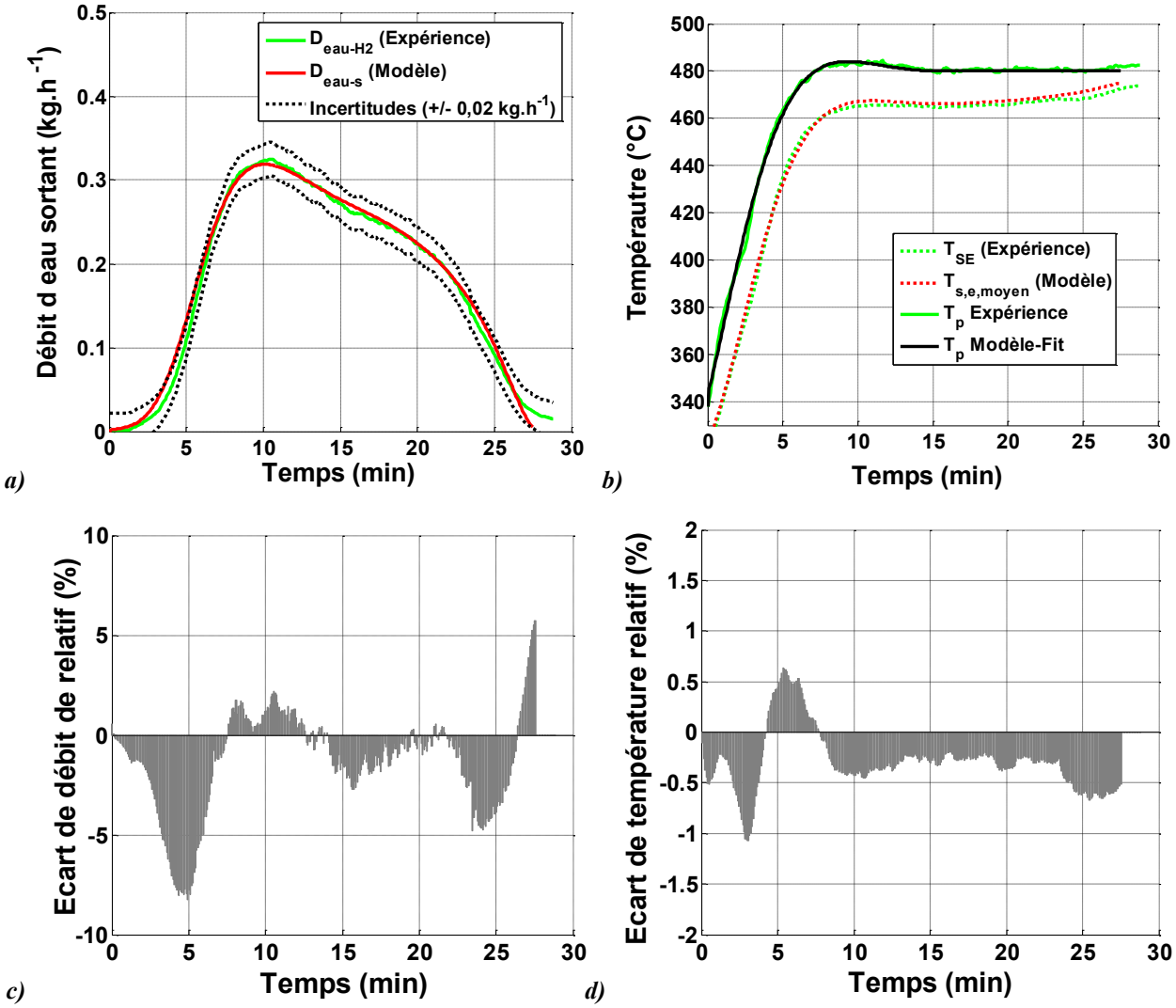


Figure V-9 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction de déshydratation N°1 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

Examinons dans un premier temps les différents phénomènes observés. Lorsque la température de paroi, T_p, augmente, la température du lit de particules, T_{SE}, augmente elle aussi grâce au transfert de chaleur entre la paroi et le solide. Au cours de la rampe de température, un dégagement d'eau apparaît indiquant que la réaction de déshydratation débute, puis le débit d'eau sortant du réacteur augmente de plus en plus avec l'élévation de la température du solide jusqu'à atteindre un maximum à t = 11 min avec T_{SE} = 468°C. On remarque qu'au début de la rampe, le débit d'eau calculé par le modèle est légèrement surestimé (~7,5 %), la prédiction de la température est quant à elle très bonne (écart d'environ 1%). Ensuite, la température de paroi devient quasiment constante et le débit d'eau sortant du réacteur diminuent linéairement, les résultats du modèle admettent alors les mêmes variations que ceux de l'essai expérimental (écart inférieur à 2,5%, cf. Figure V-9 (c)). À t = 22 min, le débit d'eau expérimental chute

rapidement (fin de réaction), cette variation est bien prise en compte par le modèle. À t = 26 min, il y a un décrochage entre les résultats prédits et les résultats expérimentaux.

Le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux avec des écarts relatifs maximums de +/- 7,5% pour le débit et de +/- 1,2% pour les températures. Les variations du débit d'eau sortant du réacteur dans le modèle sont comprises dans l'intervalle d'incertitude de mesure, ici +/- 0,02 $kg.h^{-1}$. Les autres comparaisons présentées en annexe N°5 du chapitre V montrent elles aussi de bonnes concordances avec des écarts relatifs maximums de +/- 20% pour le débit et de +/- 2% pour les températures. Le modèle de déshydratation est donc validé pour les gammes opératoires suivantes :

- T_p = 430 – 480 °C (Température de paroi stabilisée) ;
- P_{H2Oe} = 0 – 7416 Pa (avec une pression totale de 140 kPa) ;
- u_0 = 8,6 – 10 $cm.s^{-1}$.

4.2. Hydratation

Comme précédemment, pour que les résultats expérimentaux et les résultats simulés concordent, un paramètre devait être ajusté. Le coefficient de transfert de matière, K_{be}, obtenu avec la corrélation de *Kunii et Levenspiel, 1991* a été corrigé par un facteur multiplicateur *m* égal à 6. En effet, les auteurs préconisent de faire attention lors de son utilisation pour des phénomènes d'adsorption du gaz sur des particules solides. Dans ces conditions les mesures expérimentales montrent que le coefficient de transfert K_{be} est compris entre 10 et 15 s^{-1} alors que la corrélation de *Kunii et Levenspiel, 1991* prédit des valeurs comprises entre 1 et 3 s^{-1}. Dans le modèle d'hydratation le coefficient de transfert K_{be} corrigé vaut entre 7 et 8 s^{-1}.

Les conditions opératoires expérimentales et implémentées dans le modèle numérique lors de la réaction d'hydratation N°1 sont répertoriées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Conditions opératoires de la réaction d'hydratation N°1.

Masse CaO	0,342 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	2 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,49 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	34300 Pa
u_0	10,5 $cm.s^{-1}$
Pression totale en entrée de SE, P_2	144000 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C

Les Figures V-10 (a) et V-10 (b) illustrent respectivement les comparaisons entre les variations du débit d'eau en sortie du réacteur et des températures dans le réacteur. Pour chacune de ces comparaisons, l'écart relatif entre l'expérience et le modèle est représenté en fonction du temps (Figures V-10 (c) et V-10 (d)). La température expérimentale de paroi (T_p Expérience) est représentée par une loi polynômiale. Cette loi a été implémentée dans le modèle numérique pour traduire les variations de la température de paroi (*T_p Modèle-Fit*).

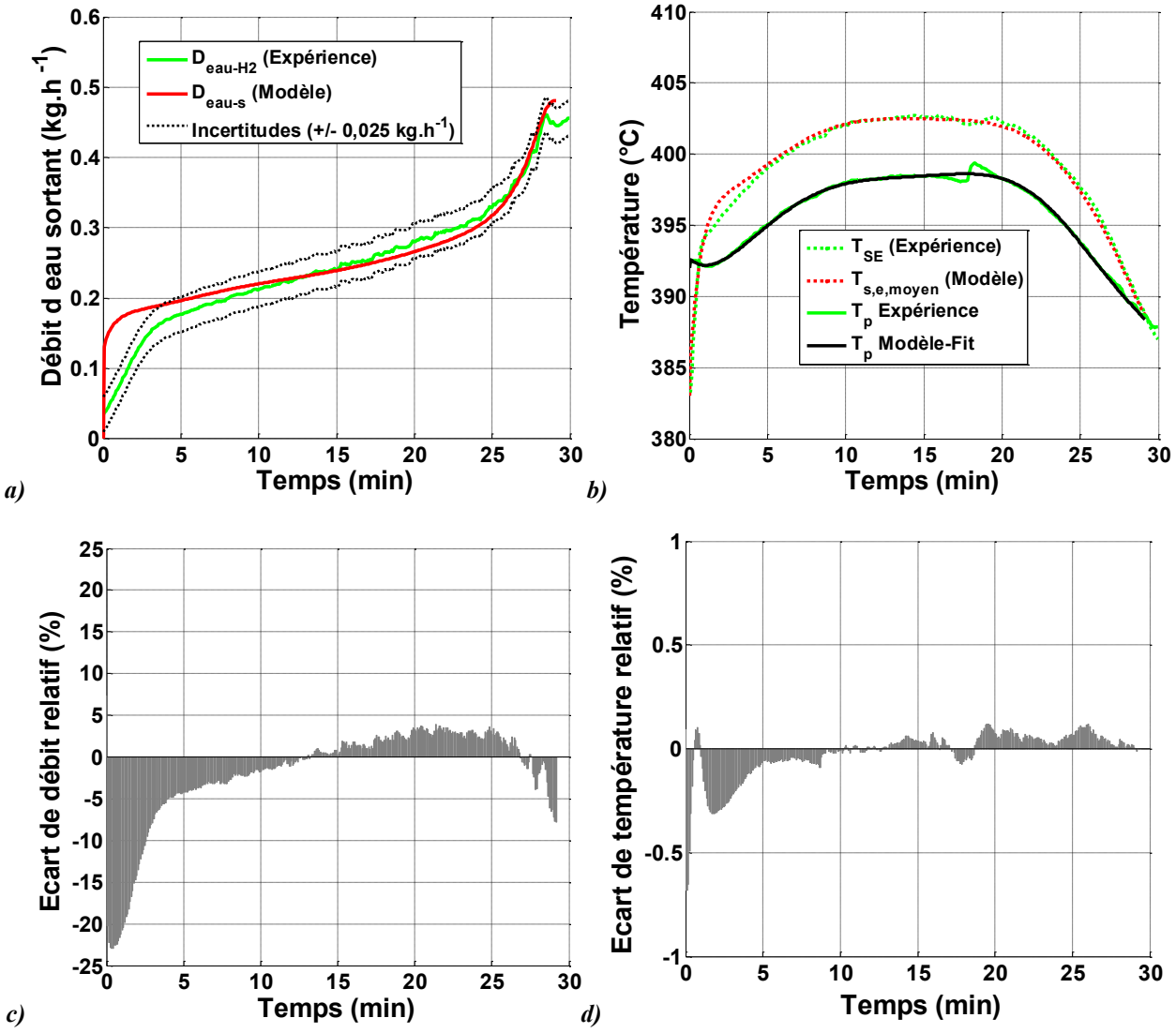


Figure V-10 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction d'hydratation N°1 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

Examinons dans un premier temps les différents phénomènes observés. La température du lit de particules, T_{SE}, augmente fortement au début de la réaction ce qui a pour effet, grâce au transfert de chaleur entre la paroi et le solide, de faire augmenter la température de paroi, T_p. L'écart entre ces deux températures au cours de la réaction est d'environ 5°C. Au cours de la montée en température entre 5 et

20 min, la variation du débit d'eau sortant du réacteur augmente de façon linéaire. En effet, l'augmentation de la température freine la réaction exothermique. Au-delà d'un temps supérieur à 20 min, le débit d'eau augmente rapidement pour atteindre sa valeur d'entrée (0,49 $kg.h^{-1}$) car la réaction se termine et au même moment les températures dans le lit de particules et à la paroi chutent.

Entre 0 et 5 min, l'observation du débit d'eau montre que le modèle n'admet pas les mêmes variations que les résultats expérimentaux avec des écarts relatifs atteignant jusqu'à - 22%. Les phénomènes intervenants au début de la réaction sont représentés sur la Figure V-11.

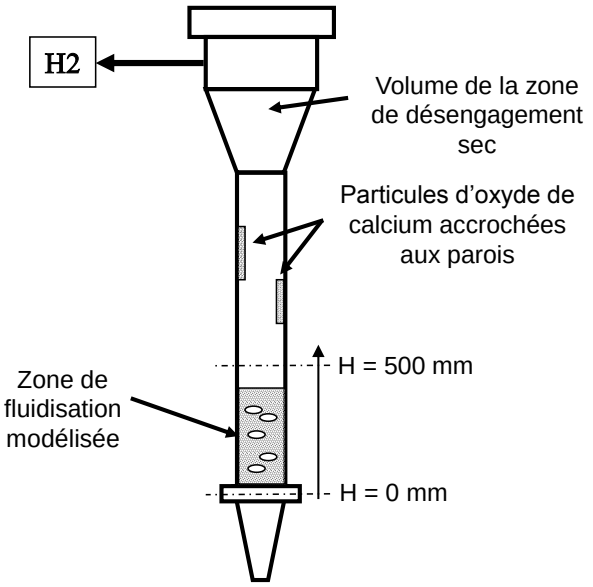


Figure V-11 : Illustration des phénomènes intervenant au début de la réaction d'hydratation.

Au début de la réaction d'hydratation, la section d'essais est sèche et lorsque l'eau est injectée en entrée, une partie sert à la réaction et l'autre se dilue dans le volume de la zone de désengagement. De plus, il est possible que des particules d'oxyde de calcium soient agglomérées sur la paroi au-dessus du lit (H > 500 mm), là où la température n'est pas contrôlée et donc plus faible, favorisant ainsi la réaction. La mesure hygrométrique H2 étant placée en aval de la section d'essais, elle est affectée par ces deux phénomènes. Il faudrait donc les prendre en compte lors de la modélisation pour obtenir les mêmes variations en début de réaction.

Au-delà de 5 min, le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux avec des écarts relatifs compris entre +/- 5%. Les variations du débit d'eau sortant du réacteur dans le modèle sont comprises dans l'incertitude de mesure, ici +/- 0,025 $kg.h^{-1}$. La température à l'intérieur du réacteur est quant à elle convenablement modélisée puisque l'écart relatif est compris entre +/- 0,7%.

Les autres comparaisons présentées en annexe N°6 du chapitre V montrent elles aussi de bonnes concordances, avec l'observation des mêmes phénomènes en début de simulation (t < 5min) puis des

écarts maximums de +/-7 % pour les débits et de +/- 2% pour les températures. Le modèle d'hydratation est donc validé pour les gammes opératoires suivantes :

- T_p = 350 – 390°C (Température de paroi stabilisée) ;
- P_{H2Oe} = 29,8 – 53,1 kPa (avec une pression totale de 140 kPa) ;
- u_0 = 7 –11 cm.s^{-1}.

4.3. Conclusion

Les confrontations entre le modèle numérique et les résultats expérimentaux ont montré que le modèle admettait les mêmes variations que les essais expérimentaux avec des écarts relatifs maximums compris entre +/- 20% pour le débit d'eau sortant du réacteur et entre +/- 2% pour la température dans le réacteur. Cela prouve la validité des hypothèses émises, notamment celle du mélange parfait du solide et la bonne modélisation des phénomènes thermiques à l'intérieur du réacteur. L'utilisation de la corrélation de *Kunii et Levenspiel, 1991* calculant le coefficient de transfert de matière, K_{be}, ainsi que la cinétique de la réaction de déshydratation déterminée au chapitre II ont respectivement été ajustés lors des validations du modèle en hydratation et en déshydratation et devront donc être caractérisés plus finement dans le futur. Les modèles ont été validés pour la géométrie du réacteur étudié, c'est-à-dire un réacteur de petite taille. Lors d'un passage à échelle industrielle, certains phénomènes comme les changements de volumes du solide, la coalescence des bulles, les changements de vitesses débitantes dans le réacteur dus à la consommation ou au dégagement d'eau par les réactions devront être pris en compte.

Le modèle numérique va maintenant être utilisé pour réaliser une étude paramétrique permettant de compléter celle mise en œuvre expérimentalement dans la boucle CaStoRRe.

5. Etude paramétrique

L'objet de ce paragraphe est de mettre en évidence les effets de la température de paroi, de la pression partielle en eau en entrée de réacteur et de la vitesse de fluidisation sur les vitesses de réaction de déshydratation et d'hydratation. Les températures ainsi que les pressions partielles préalablement établies dans le cahier de charges ont permis de borner l'étude paramétrique de la réaction de déshydratation. Pour la réaction d'hydratation, la seule condition du cahier des charges est d'avoir une température de restitution supérieure à 330°C. Pour les vitesses de fluidisation, les bornes sont comprises entre deux fois la vitesse minimale de fluidisation (2,5 cm.s^{-1}) et deux fois la vitesse de fluidisation opératoire (10 cm.s^{-1}). Les bornes de l'étude paramétrique pour chacune des réactions sont répertoriées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Bornes de l'étude paramétrique.

Réaction	Température	Pression partielle en eau	Vitesse de fluidisation
Déshydratation	400 - 560°C	0 – 14,2 kPa	5 - 20 $cm.s^{-1}$
Hydratation	330 - 490°C	0 – 100,5 kPa	7,5 - 20 $cm.s^{-1}$

La comparaison des essais est réalisée de la même façon que lors de l'étude expérimentale (cf. chapitre IV). Les vitesses apparentes de réaction sont calculées entre un taux de conversion de 0,1 et 0,5 par la relation (IV-20).

$$v_{apparente} = \frac{0,5 - 0,1}{t_{(X=0,5)} - t_{(X=0,1)}} \qquad (V\text{-}61)$$

Où, $v_{apparente}$ est la vitesse apparente (min^{-1}) et $t_{(X=0,1)}$ et $t_{(X=0,5)}$ sont respectivement les temps nécessaires pour atteindre des taux de conversion de 0,1 et 0,5.

5.1. Déshydratation

5.1.1. Influence de la température de paroi, T_p

Pour étudier l'influence de la température de paroi, celle-ci est fixée à une valeur constante. Les températures étudiées sont comprises entre 400 et 560°C. La température du solide est quant à elle initialisée à 390 °C afin que la réaction de déshydratation commence lentement assurant ainsi la bonne convergence du modèle en début de réaction. Les conditions de l'étude sont répertoriées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Conditions opératoires d'entrée implémentées dans le modèle lors de l'étude de l'influence de T_p.

Masse Al_2O_3	1,350 kg
Masse $Ca(OH)_2$	0,579 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	2 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	0 Pa
P_2	142500 Pa
u_0	10 $cm.s^{-1}$
Température initiale du solide	390°C
Température du gaz entrant dans le réacteur	390°C

La Figure V-12 illustre les variations de la vitesse apparente de la réaction de déshydratation en fonction de la température de paroi.

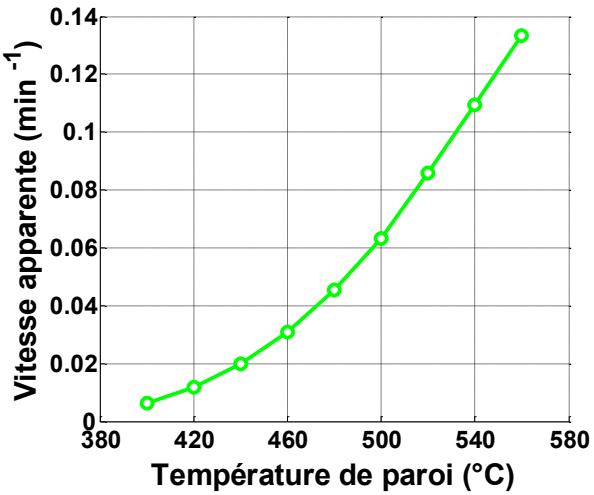


Figure V-12 : Influence de la température sur la vitesse apparente de la réaction de déshydratation.

D'après la Figure V-12, la vitesse apparente de réaction augmente exponentiellement avec la température. Cette tendance a aussi été observée lors de l'étude expérimentale. En effet, comme la cinétique de réaction traduit l'effet de la température par une loi d'Arrhenius, cette tendance était attendue. Dans le procédé industriel, le fluide caloporteur cèdera sa chaleur entre 400 et 560°C le long du réacteur. À ces températures, il existe un facteur 20 entre les vitesses apparentes et donc les puissances consommées par la réaction seront elles aussi impactées d'un facteur 20. Étant donné que ces variations sont très importantes, la modélisation du réacteur industriel nécessitera la prise en compte de ces gradients thermiques pour optimiser la géométrie et le dimensionnement du réacteur/échangeur.

5.1.2. Influence de la pression partielle en eau, P_{H2Oe}

Lors de l'étude de l'influence de la pression partielle en eau, la température de paroi est fixée à une valeur constante. Trois pressions partielles en eau ont été étudiées, 0, 7100 et 14200 Pa pour des températures de paroi comprises entre 400 et 560°C. Les conditions de l'étude sont répertoriées dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Conditions opératoires d'entrée implémentées dans le modèle lors de l'étude de l'influence de P_{H2Oe}.

P_{H2Oe}	0 Pa	7100 Pa	14200 Pa
Masse Al_2O_3	1,350 kg	1,350 kg	1,350 kg
Masse $Ca(OH)_2$	0,579 kg	0,579 kg	0,579 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	2 $Nm^3.h^{-1}$	1,9 $Nm^3.h^{-1}$	1,8 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$	0,082 $kg.h^{-1}$	0,16 $kg.h^{-1}$
P_2	142500 Pa	142500 Pa	142500 Pa
u_0	10 $cm.s^{-1}$	10 $cm.s^{-1}$	10 $cm.s^{-1}$
Température initiale du solide	390°C	390°C	390°C
Température du gaz entrant dans le réacteur	390°C	390°C	390°C

La Figure V-13 illustre les variations de la vitesse apparente de la réaction de déshydratation en fonction de la température de paroi et de la pression partielle en eau.

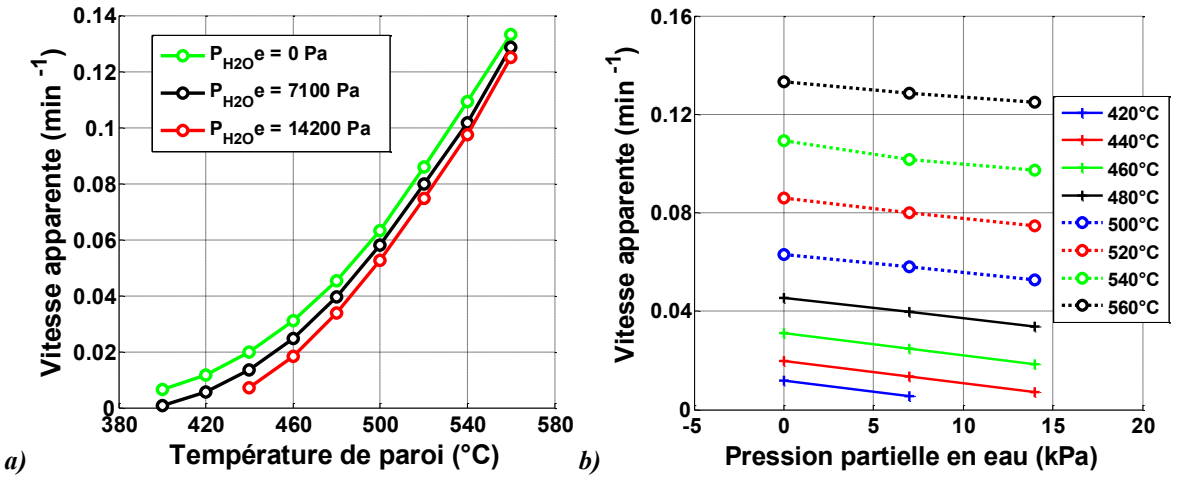


Figure V-13 : Influence de la pression partielle en eau sur la vitesse apparente de la réaction de déshydratation : a) fonction de la température ; b) fonction de la pression partielle en eau.

D'après la Figure V-13 (b), à une température donnée, la vitesse apparente de réaction diminue de façon linéaire lorsque la pression partielle augmente. Pour les conditions de pression partielle en eau testées et pour des températures supérieures à 500°C, l'effet de la pression partielle en eau est faible. Par exemple à 500°C, la vitesse apparente de réaction diminue de 20% lorsque la pression partielle en eau passe de 0 à 14,2 kPa. Pour des températures inférieures à 500°C, la cinétique de réaction de déshydratation sera plus fortement impactée (variations de 35 à 50 %), voire impossible à mettre en œuvre puisque les conditions opératoires seront trop proches de l'équilibre.

5.1.3. Influence de la vitesse de fluidisation, u_0

Lors de l'étude de l'influence de la vitesse de fluidisation, la température de paroi est fixée à une valeur constante. Trois vitesses de fluidisation ont été comparées, 5, 10 et 20 $cm.s^{-1}$ pour des températures de paroi comprises entre 400 et 560°C. Les conditions de l'étude sont répertoriées dans le Tableau V-6.

Tableau V-6 : Conditions opératoires implémentées dans le modèle lors de l'étude de l'influence de u_0.

u_0	5 $cm.s^{-1}$	10 $cm.s^{-1}$	20 $cm.s^{-1}$
Masse Al_2O_3	1,350 kg	1,350 kg	1,350 kg
Masse $Ca(OH)_2$	0,579 kg	0,579 kg	0,579 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	1 $Nm^3.h^{-1}$	2 $Nm^3.h^{-1}$	4 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$	0 $kg.h^{-1}$	0 $kg.h^{-1}$
P_2	142500 Pa	142500 Pa	142500 Pa
P_{H2Oe}	0 Pa	0 Pa	0 Pa
Température initiale du solide	390°C	390°C	390°C
Température du gaz entrant dans le réacteur	390°C	390°C	390°C

La Figure V-14 illustre les variations de la vitesse apparente de la réaction de déshydratation en fonction de la température de paroi et de la vitesse de fluidisation.

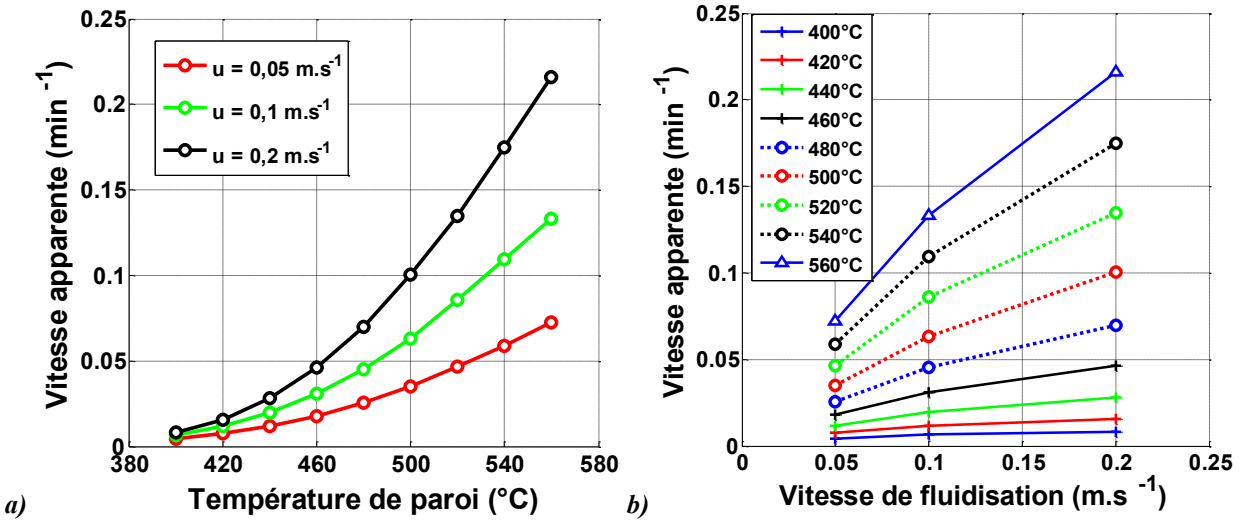


Figure V-14 : Influence de la vitesse de fluidisation sur la vitesse apparente de la réaction de déshydratation : a) fonction de la température ; b) fonction de la vitesse de fluidisation.

D'après la Figure V-14 (b), à une température donnée, la vitesse apparente de réaction augmente lorsque la vitesse de fluidisation augmente. En augmentant la vitesse de fluidisation, le transport de la matière sera amélioré et donc la pression partielle en eau autour des particules diminuera plus rapidement, favorisant ainsi la réaction. L'augmentation de la vitesse apparente de réaction n'est pas constante (Figure V-14 (b)) et l'effet de la vitesse de fluidisation est plus prononcé si la réaction se fait dans des conditions opératoires éloignées de l'équilibre. Par exemple à 400°C, la vitesse apparente de réaction augmente d'un facteur 1,9 lorsque la vitesse de fluidisation passe de 0,05 à 0,2 $m.s^{-1}$, alors qu'elle est augmentée d'un facteur 3 à 500°C.

5.1.4. Conclusion

Dans les conditions opératoires testées, le paramètre influençant le plus la réaction de déshydratation est la température. Sur la gamme de température étudiée, il existe un facteur 20 entre les vitesses apparentes des réactions mises en œuvre à 400°C et à 560°C. L'effet de la pression partielle en eau en entrée du réacteur a été quantifié pour différentes températures et peut être rédhibitoire pour la mise en œuvre de la réaction selon les conditions. Le transport de matière pourra être amélioré en augmentant la vitesse de fluidisation et les vitesses apparentes de réaction seront alors augmentées d'un facteur 2 pour une vitesse de fluidisation passant de 10 à 20 $cm.s^{-1}$. L'impact de la vitesse de fluidisation sera plus important pour des conditions opératoires éloignées de l'équilibre, puisque dans ce cas, le transport de matière est le facteur limitant dans le réacteur. Cette étude conforte les conclusions émises lors de l'étude paramétrique expérimentale.

Le paragraphe suivant est consacré à l'étude paramétrique pour la réaction d'hydratation.

5.2. Hydratation

5.2.1. Influence de la température de paroi, T_p

Lors de cette étude, la température de paroi est fixée à une valeur constante. Les températures de paroi étudiées sont comprises entre 330 et 470°C. La pression partielle en eau en entrée du réacteur est fixée à 67 kPa. Les conditions de l'étude sont répertoriées dans le Tableau V-7.

Tableau V-7 : Conditions opératoires d'entrée implémentées dans le modèle lors de l'étude de l'influence de T_p.

Masse Al_2O_3	1,350 kg
Masse CaO	0,438 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	1,108 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,8 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	67000 Pa
P_2	141500 Pa
u_0	10 $cm.s^{-1}$
Température initiale du solide	350°C
Température du gaz entrant dans le réacteur	350°C

La Figure V-15 illustre les variations de la vitesse apparente de la réaction d'hydratation en fonction de la température de paroi.

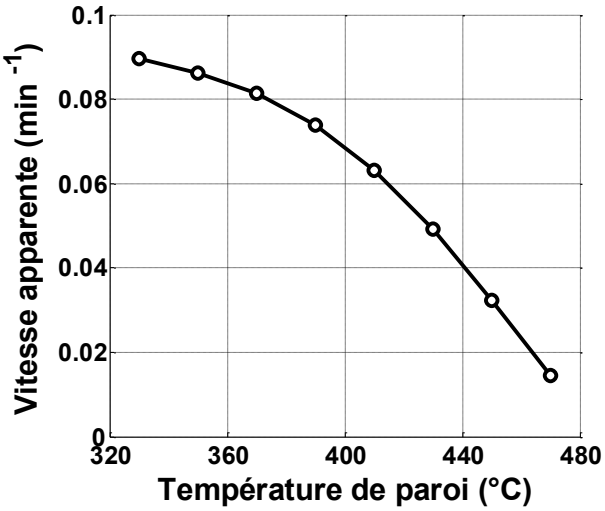


Figure V-15 : Influence de la température de paroi sur la vitesse apparente de la réaction d'hydratation.

Sur la Figure V-15, on remarque que la vitesse apparente de réaction diminue avec l'augmentation de la température. Cette tendance est cohérente avec le fait que la cinétique de réaction traduit l'effet de la température par une loi d'anti-Arrhenius. La vitesse apparente de réaction diminue très légèrement entre 330 et 370°C (facteur 1,12) alors qu'entre 370 et 470°C elle chute d'un facteur 8.

Dans le procédé industriel, la réaction exothermique sera mise en œuvre à des températures supérieures à 320°C afin de chauffer un fluide caloporteur. S'il n'y a pas de changement de phase de celui-ci, un gradient de température va apparaître dans le réacteur. Avec les conditions opératoires présentées dans l'exemple, il existe un facteur 9 entre les vitesses apparentes à 330 et 470°C, et donc les puissances restituées par la réaction seront elles aussi impactées d'un facteur 9. Étant donné que ces variations sont très importantes, la modélisation du réacteur industriel nécessitera la prise en compte de ces gradients thermiques pour optimiser la géométrie et le dimensionnement du réacteur/échangeur.

5.2.2. Influence de la pression partielle en eau, P_{H2Oe}

Lors de l'étude de l'influence de la pression partielle en eau, la température de paroi est fixée à une valeur constante. Trois pressions partielles en eau ont été étudiées, 33,5, 67 et 100,5 kPa pour des températures de paroi comprises entre 330 et 490°C. Les conditions de l'étude sont répertoriées dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 : Conditions opératoires d'entrée implémentées dans le modèle lors de l'étude de l'influence de P_{H2Oe}.

P_{H2Oe}	33,5 kPa	67 kPa	100,5 kPa
Masse Al_2O_3	1,350 kg	1,350 kg	1,350 kg
Masse CaO	0,438 kg	0,438 kg	0,438 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	1,6 $Nm^3.h^{-1}$	1,108 $Nm^3.h^{-1}$	0,61 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,4 $kg.h^{-1}$	0,8 $kg.h^{-1}$	1,2 $kg.h^{-1}$
P_2	141500 Pa	141500 Pa	141500 Pa
u_0	10 $cm.s^{-1}$	10 $cm.s^{-1}$	10 $cm.s^{-1}$
Température initiale du solide	350°C	350°C	350°C
Température du gaz entrant dans le réacteur	350°C	350°C	350°C

La Figure V-16 illustre les variations de la vitesse apparente de la réaction d'hydratation en fonction de la température de paroi et de la pression partielle en eau.

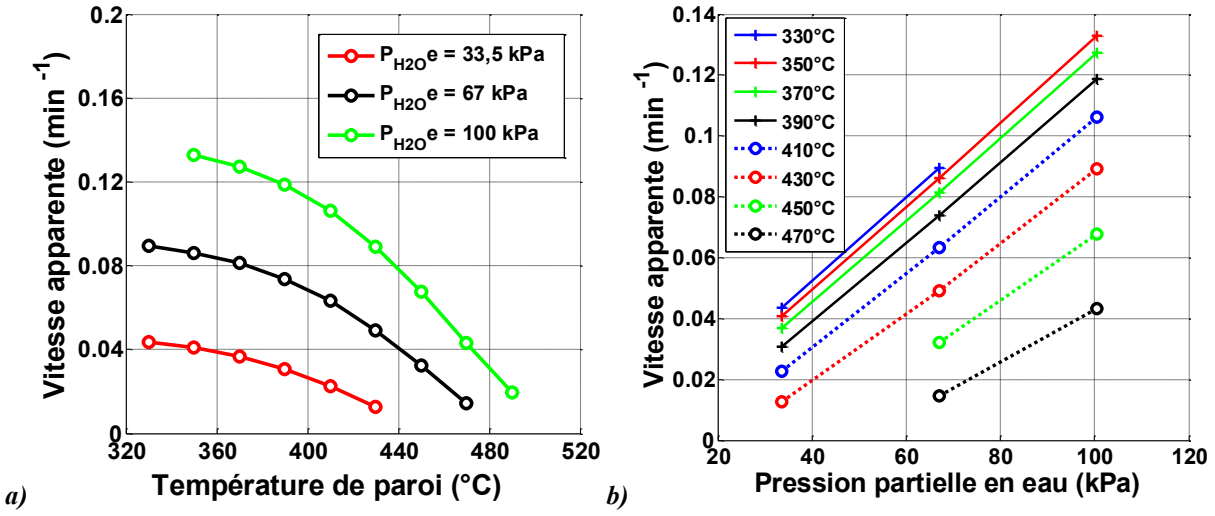


Figure V-16 : Influence de la pression partielle en eau sur la vitesse apparente de la réaction d'hydratation : a) fonction de la température ; b) fonction de la pression partielle en eau.

D'après la Figure V-16 (b), à une température donnée, la vitesse apparente de réaction augmente de façon linéaire lorsque la pression partielle augmente. En augmentant la pression partielle en eau d'un facteur 3, la vitesse de réaction est augmentée d'un facteur 3,2 à 3,4, entre 330 et 350°C et d'un facteur 3,9 à 7, entre 390 et 430°C. L'effet de la pression partielle en eau est d'autant plus prononcé que la réaction se fait dans des conditions proches de l'équilibre. En plus d'accélérer la vitesse de réaction, l'augmentation de la pression partielle en eau permet de restituer la chaleur de la réaction à une température plus élevée.

5.2.3. Influence de la vitesse de fluidisation, u_0

Lors de l'étude de l'influence de la vitesse de fluidisation, la température de paroi est fixée à une valeur constante. Trois vitesses de fluidisation ont été étudiées, 7,5, 10 et 20 $cm.s^{-1}$ pour des températures de paroi comprises entre 330 et 470°C. La pression partielle en eau en entrée du réacteur est fixée à 67 kPa. Les conditions de l'étude sont répertoriées dans le Tableau V-9.

Tableau V-9 : Conditions opératoires implémentées dans le modèle lors de l'étude de l'influence de u_0.

u_0	7,5 $cm.s^{-1}$	10 $cm.s^{-1}$	20 $cm.s^{-1}$
Masse Al_2O_3	1,350 kg	1,350 kg	1,350 kg
Masse CaO	0,438 kg	0,438 kg	0,438 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	0,831 $Nm^3.h^{-1}$	1,108 $Nm^3.h^{-1}$	2,216 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,6 $kg.h^{-1}$	0,8 $kg.h^{-1}$	1,6 $kg.h^{-1}$
P_2	141500 Pa	141500 Pa	141500 Pa
P_{H2Oe}	67000 Pa	67000 Pa	67000 Pa
Température initiale du solide	350°C	350°C	350°C
Température du gaz entrant dans le réacteur	350°C	350°C	350°C

La Figure V-17 illustre les variations de la vitesse apparente de la réaction d'hydratation en fonction de la température de paroi et de la vitesse de fluidisation.

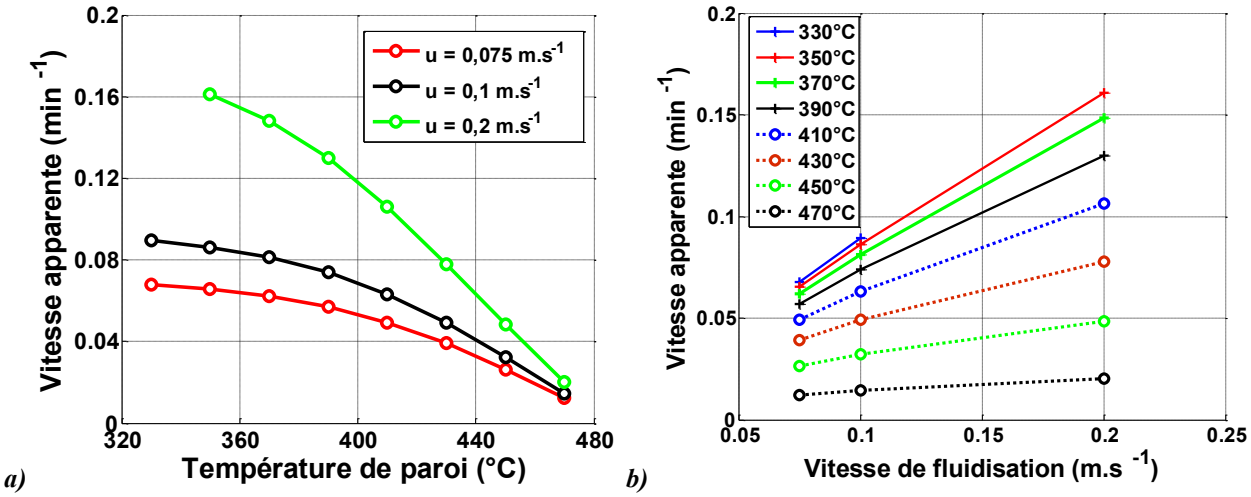


Figure V-17 : Influence de la vitesse de fluidisation sur la vitesse apparente de la réaction d'hydratation : a) fonction de la température ; b) fonction de la vitesse de fluidisation.

D'après la Figure V-17 (a), à une température donnée, la vitesse apparente de réaction augmente lorsque la vitesse de fluidisation est augmentée. En augmentant la vitesse débitante, le transport de matière est plus important et donc la pression partielle en eau autour des particules est plus rapidement renouvelée favorisant ainsi la réaction d'hydratation. Sur la Figure V-17 (b), on remarque que cette augmentation n'est pas constante puisque les pentes des droites sont différentes (0,3 - 0,75 $min^{-1}.m^{-1}.s$). En effet, en augmentant la vitesse de fluidisation d'un facteur 2,6, la vitesse de réaction est augmentée d'un facteur 2 à 2,5, entre 350 et 430°C et d'un facteur 1,6 à 1,8, entre 450 et 470°C. Cet effet est d'autant plus prononcé que la réaction se fait dans des conditions éloignées de l'équilibre car dans ce cas, la réaction est limitée par le débit d'eau entrant dans le réacteur.

5.2.4. Conclusion

Sur la gamme de température étudiée, il existe un facteur 9 entre les vitesses apparentes des réactions à 330°C et à 470°C pour une pression partielle en eau de 67 kPa. L'effet de la pression partielle en eau joue un rôle très important lors de la réaction d'hydratation puisque plus la pression partielle sera élevée plus la réaction sera rapide. En augmentant la pression partielle en eau d'un facteur 3 (33,5 à 100 kPa), la vitesse de réaction est augmentée d'un facteur 3,2 à 7 pour des températures comprises entre 330 et 430°C. En plus d'accélérer la vitesse de réaction, l'augmentation de la pression partielle en eau permettra de restituer la chaleur à une température plus élevée. Dans les conditions opératoires testées, la variation de la vitesse de fluidisation a moins d'impact que la température et que la pression partielle en eau, mais elle reste un paramètre très important. En effet, à une température donnée et une pression partielle en eau de 67 kPa, une augmentation de la vitesse de fluidisation d'un facteur 2,3, augmentera la vitesse apparente de réaction d'un facteur 1,6 à 2,5 pour des températures comprises entre 330 et 470°C. L'impact de la vitesse

de fluidisation sera plus important pour des conditions opératoires éloignées de l'équilibre, puisque dans ce cas, le transport de matière est le facteur limitant dans le réacteur. Cette étude conforte les conclusions émises lors de l'étude paramétrique expérimentale.

6. Synthèse de la modélisation du réacteur

Ce chapitre a permis de présenter les phénomènes hydrodynamiques et thermiques dans un lit fluidisé bouillonnant ainsi que leurs modélisations. À l'issue de l'étude bibliographique, un modèle reposant sur la théorie des deux phases a été sélectionné pour modéliser la phase gazeuse et la phase solide a été modélisée par un mélange parfait.

Un modèle numérique dynamique 1D a été développé pour simuler un lit fluidisé bouillonnant dans lequel une réaction, de déshydratation de l'hydroxyde de calcium ou d'hydratation de l'oxyde de calcium, est mise en œuvre. Un couplage entre les phénomènes chimiques, thermiques et hydrodynamiques a été réalisé, aboutissant à un système de 11 équations, résolues en utilisant la méthode de Newton-Raphson.

La confrontation entre le modèle et les résultats expérimentaux a montré une bonne concordance avec des écarts relatifs maximums de +/- 20% pour le débit d'eau sortant du réacteur et de +/- 2% pour la température dans le réacteur. Lors du passage à une échelle plus importante, certains phénomènes comme les changements de volume du solide, la coalescence des bulles, les changements de vitesse débitante dans le réacteur dus à la consommation ou au dégagement d'eau par les réactions devront être pris en compte. En effet ces différents phénomènes vont avoir un impact sur les surfaces d'échange entre le lit de particules et les parois et sur les réactions dans le réacteur. De plus, l'hypothèse du modèle théorique à deux phases n'est plus valable pour des sections de passage ayant des diamètres supérieurs à 30 cm (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Avec quelques compléments, ce modèle pourra servir d'outil de pré-dimensionnement lors du développement d'un futur réacteur/échangeur.

D'après l'étude paramétrique deux limitations majeures apparaissent : le transport de matière et la température de réaction. Cette étude a validé les hypothèses obtenues à partir des résultats expérimentaux.

L'influence de la température sur les réactions est très importante, puisque les vitesses apparentes de réactions mises en jeu peuvent être affectées d'un facteur allant jusqu'à 20 selon les conditions opératoires. Étant donné que ces variations sont très importantes, la modélisation du réacteur industriel nécessitera la prise en compte de ces gradients thermiques pour optimiser la géométrie et le dimensionnement du réacteur/échangeur.

Lors de la déshydratation, l'effet de la pression partielle en eau en entrée du réacteur a été quantifié pour différentes températures et peut être rédhibitoire pour la mise en œuvre de la réaction selon les conditions. Lors de la réaction d'hydratation, l'influence de la pression partielle en eau sur la vitesse apparente de

réaction est importante puisque plus celle-ci est élevée plus la réaction est rapide et plus la température de restitution de la réaction sera élevée.

L'influence de la vitesse de fluidisation permet d'accélérer ou de ralentir les réactions (facteur 1,5 à 3). Lorsque celle-ci est élevée, le transport de matière est plus important et donc l'atmosphère autour des particules est plus rapidement renouvelée favorisant ainsi les réactions. Cet effet est d'autant plus prononcé que la réaction se fait dans des conditions éloignées de l'équilibre. Il est intéressant de noter que la vitesse de fluidisation peut servir, dans une certaine mesure (facteur 1,5 à 3), de régulation de puissance dans le réacteur. En effet, dans un champ solaire la puissance à stocker varie tout au long de la journée suivant la courbe d'irradiation du soleil. Comme la vitesse de réaction conditionne la puissance qu'elle consomme, on peut imaginer que pour des variations de puissance comprises entre un facteur 1 et 3, seule la vitesse de fluidisation soit utilisée pour réguler la vitesse de réaction et donc la puissance consommée.

Le chapitre suivant présente une analyse énergétique du procédé de stockage par voie thermochimique et les pistes d'amélioration qui ont été proposées.

Chapitre VI/ Perspectives industrielles

Dans les chapitres précédents un procédé de stockage par voie thermochimique a été développé, sa faisabilité a été prouvée et un modèle numérique a permis d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans le réacteur. L'objectif de ce chapitre est de déterminer le potentiel du système à l'échelle industrielle.

La première partie présente une analyse énergétique du procédé de stockage par voie thermochimique. Pour cela, un schéma de principe du procédé est proposé pour chacune des étapes (charge et décharge), puis les bilans matière et énergie sont réalisés. Le procédé est ensuite comparé aux systèmes de stockage par chaleur sensible existants pour les centrales solaires GEMASOLAR et ANDASOL 1.

La deuxième partie du chapitre aborde des pistes d'amélioration du procédé, et notamment l'intérêt d'utiliser des particules se fluidisant sans l'aide d'un agent inerte. Une étude de cyclage avec un nouveau matériau est réalisée et les propriétés physiques des particules, avant et après l'étude, sont analysées et comparées. L'analyse énergétique est également réalisée avec ce matériau.

1. Analyse énergétique du procédé de stockage

L'objectif de cette analyse est de déterminer les volumes de réacteurs et de stockage ainsi que les rendements énergétiques d'une installation industrielle utilisant un procédé de stockage par voie thermochimique mettant en œuvre le couple $Ca(OH)_2/CaO$, H_2O.

1.1. Intégration du procédé de stockage dans une centrale solaire thermodynamique

Les schémas de procédé des étapes de charge et de décharge sont respectivement illustrés sur les Figures IV-1 et VI-2. Les différentes hypothèses émises pour réaliser ces schémas sont répertoriées ci-dessous :

- le système fonctionne en boucle fermée, c'est-à-dire que les flux entrant dans le procédé de l'étape de charge sont les flux sortant de l'étape de décharge et les flux entrant dans le procédé de l'étape de décharge sont les flux sortant de l'étape de charge ;

- l'agent inerte est parfaitement séparé du solide réactif après la réaction, il est totalement recyclé dans le réacteur et reste à la température du réacteur (unité de séparation, Figures IV-1 et VI-2) ;
- l'efficacité des échangeurs est considérée comme parfaite ;
- les échanges solide/solide, HX1 et HX4, sont en réalité un couplage de deux échangeurs de chaleur à lit fluidisé dans lesquels circulent un fluide caloporteur en boucle fermée, transférant ainsi la chaleur d'un solide à l'autre ;
- les bilans sont réalisés en régime permanent.

1.1.1. Étape de charge

Lors de l'étape de charge, le champ solaire transfère sa chaleur au fluide caloporteur. Une partie de l'énergie thermique transportée par ce fluide est utilisée dans un échangeur de chaleur pour produire de la vapeur, qui est ensuite envoyée dans une turbine pour produire de l'électricité. L'autre partie de l'énergie thermique est stockée.

Le schéma de principe du procédé de stockage durant cette étape est présenté sur la Figure VI-1.

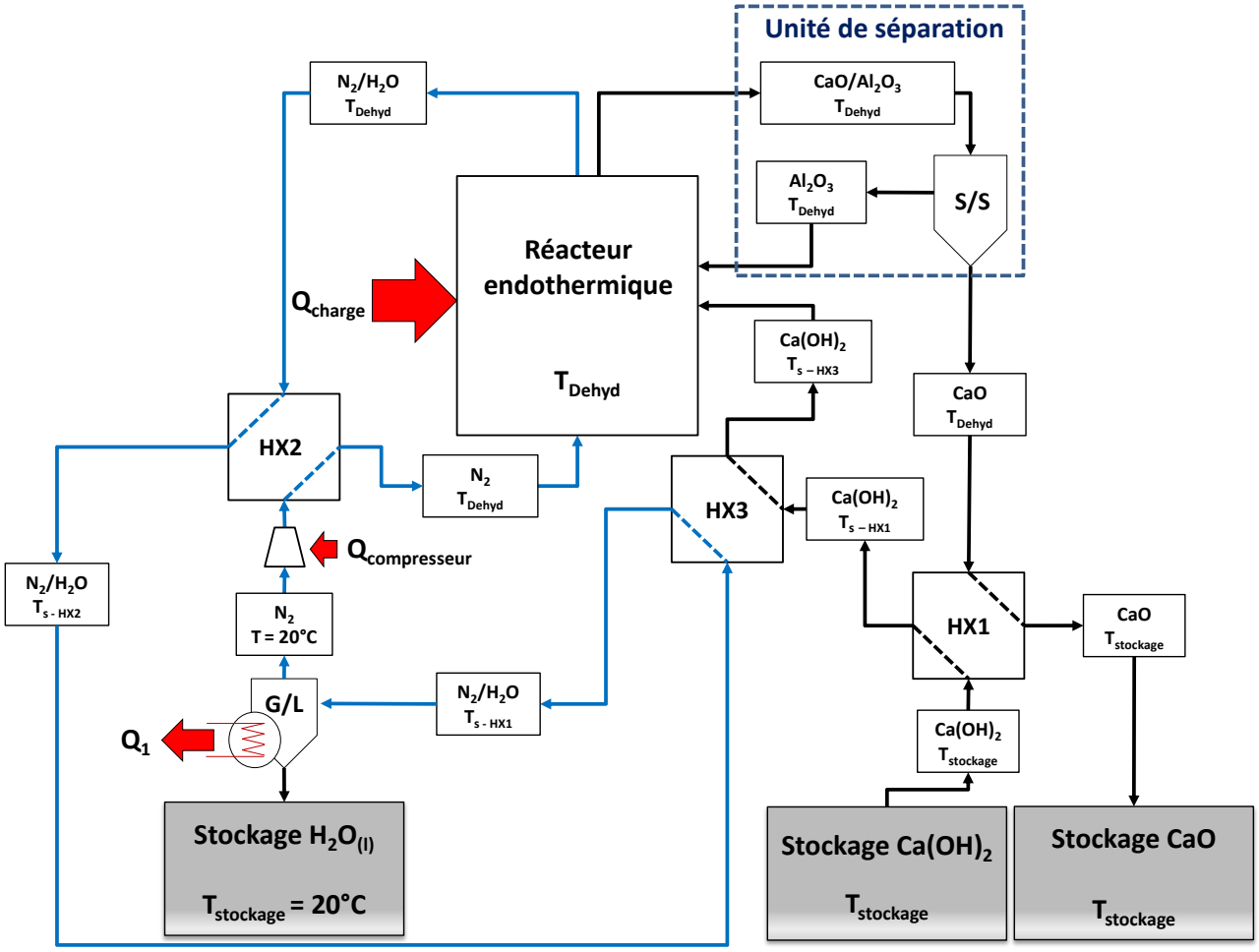


Figure VI-1 : Schéma de principe du procédé de l'étape de charge.

L'hydroxyde de calcium stocké est préchauffé dans l'échangeur de chaleur HX1 par le courant d'oxyde de calcium sortant de l'unité de séparation. Sa température passe de la température de stockage à la température $T_{s\text{-}HX1}$. Il est ensuite chauffé dans l'échangeur HX3 par le courant gazeux sortant de l'échangeur HX2 jusqu'à la température $T_{s\text{-}HX3}$. Le réacteur endothermique est alimenté par deux courants solides, le courant d'hydroxyde de calcium sortant de l'échangeur HX3 et le courant de recyclage d'alumine, et un courant gazeux d'azote. Le champ solaire fournit une puissance, Q_{charge}, au réacteur. Cette puissance permet de préchauffer l'hydroxyde de calcium de $T_{s\text{-}HX3}$ jusqu'à la température de réaction T_{Dehyd} et de mettre en œuvre la réaction endothermique. Les courants sortant du réacteur sont un courant gazeux composé d'eau et d'azote et un courant solide composé d'oxyde de calcium et d'alumine. L'alumine et l'oxyde de calcium sont séparés dans un séparateur solide/solide et l'alumine est ensuite recyclée dans le réacteur. L'oxyde de calcium est refroidi dans l'échangeur de chaleur HX1 de la température de réaction T_{Dehyd} à sa température de stockage. Le courant gazeux sortant du réacteur est refroidi dans les échangeurs de chaleur HX2 et HX3 en cédant sa chaleur à l'azote entrant dans le réacteur et à l'hydroxyde de calcium sortant de l'échangeur de chaleur HX1. L'eau et l'azote sont ensuite séparés dans un séparateur gaz/liquide en condensant l'eau jusqu'à la température de saturation de 20°C, où la puissance Q_1 est évacuée. L'azote est comprimé, puis préchauffé dans l'échangeur de chaleur HX2 de 20°C à la température de réaction T_{Dehyd}.

La puissance Q_1 est majoritairement issue de la condensation de l'eau lors de sa séparation avec l'azote. Ce flux d'énergie est très élevé mais son niveau de température est bas (~100°C), il ne peut donc pas être utilisé dans le procédé de stockage. Il pourra néanmoins être utilisé pour une autre application comme par exemple, dans une installation de dessalement d'eau de mer où les niveaux de température nécessaires pour la mise en œuvre du procédé sont moins importants.

1.1.2. Étape de décharge

Lors de l'étape de décharge, le champ solaire ne fournit plus de puissance. Le procédé de stockage prend alors le relais, en restituant la chaleur stockée, pour produire de la vapeur qui est ensuite envoyée vers la turbine pour produire de l'électricité.

Le schéma de principe du procédé de stockage durant cette étape est présenté sur la Figure VI-2.

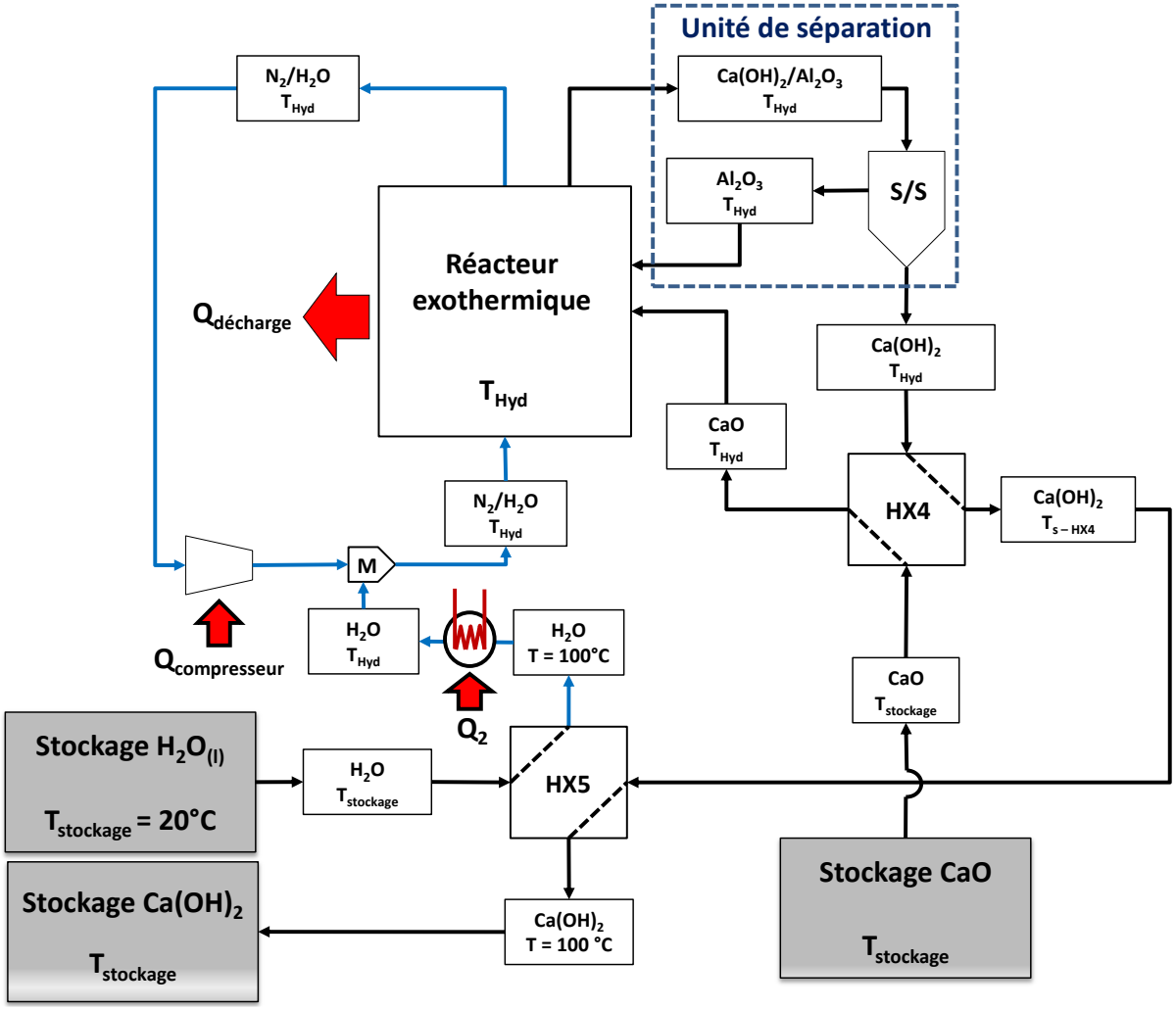


Figure VI-2 : Schéma de principe du procédé de l'étape de décharge.

L'oxyde de calcium est préchauffé dans l'échangeur de chaleur HX4 par le courant d'hydroxyde de calcium sortant de l'unité de séparation. Sa température passe de la température de stockage à la température de réaction T_{Hyd}. Le réacteur est alimenté par deux courants solides, le courant d'oxyde de calcium sortant de l'échangeur HX4 et le courant de recyclage d'alumine, et par un courant gazeux composé d'azote et de vapeur d'eau. Dans le réacteur, l'oxyde de calcium réagit avec la vapeur d'eau pour former l'hydroxyde de calcium. Cette réaction exothermique restitue la puissance $Q_{décharge}$. Deux courants sortent du réacteur, un courant gazeux composé de vapeur d'eau et d'azote, et un courant solide composé d'hydroxyde de calcium et d'alumine. L'alumine et l'hydroxyde de calcium sont séparés dans un séparateur solide/solide et l'alumine est ensuite recyclée dans le réacteur. L'hydroxyde de calcium est refroidi dans les échangeurs de chaleur HX4 et HX5 en cédant respectivement sa chaleur à l'oxyde de calcium puis à l'eau. Il est ensuite stocké. Dans l'échangeur de chaleur HX5, l'eau liquide est préchauffée et partiellement vaporisée. La vaporisation et la surchauffe de l'eau à la température de réaction T_{Hyd} sont complétées en fournissant la puissance Q_2. La vapeur et le courant d'azote sont ensuite mélangés avant d'entrer dans le réacteur.

Un des inconvénients majeurs du procédé est la nécessité de vaporiser et surchauffer l'eau stockée, car cette opération est énergivore. Deux configurations sont proposées pour mettre en œuvre cette opération. La première utilise la puissance fournie par la réaction. Ce système est dit « autonome ». La réaction exothermique doit générer suffisamment d'énergie pour vaporiser et surchauffer l'eau (Q_2) et pour produire de l'électricité ($Q_{décharge}$).

La puissance restituée par la réaction lors de l'utilisation du système autonome est calculée par la relation (VI-1).

$$Q_{\text{exo}} = Q_{\text{décharge}} + Q_2 \qquad \text{(VI-1)}$$

Où Q_{exo} est la puissance restituée par la réaction exothermique (W), $Q_{décharge}$ est la puissance de décharge disponible pour la production d'électricité (W) et Q_2 est la puissance nécessaire à fournir au courant d'eau pour vaporiser et surchauffer l'eau (W).

La seconde solution consiste à utiliser une source énergétique extérieure (i.e. combustible) permettant de fournir la puissance Q_2. Ce système est dit « couplé ». Ainsi, la puissance dégagée par la réaction exothermique est exclusivement utilisée pour produire de l'électricité.

$$Q_{exo} = Q_{\text{décharge}} \qquad \text{(VI-2)}$$

Le principe de fonctionnement du procédé ayant été décrit, les équations générales permettant la mise en œuvre du bilan de matière sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.2. Bilan de matière

Le bilan de matière a été réalisé à l'aide du schéma illustré sur la Figure VI-3. Il est important de noter que le système global fonctionne en boucle fermée. Ce schéma présente les entrées et les sorties des réactifs dans les réacteurs endothermique et exothermique. Les différentes séparations gaz/liquide, gaz/solide et solide/solide, n'y sont pas représentées et sont considérées comme parfaites. Les exposants *e* et *s* correspondent respectivement aux courants d'entrée et de sortie des réacteurs et les indices *C* et *D* correspondent respectivement aux étapes de charge et de décharge.

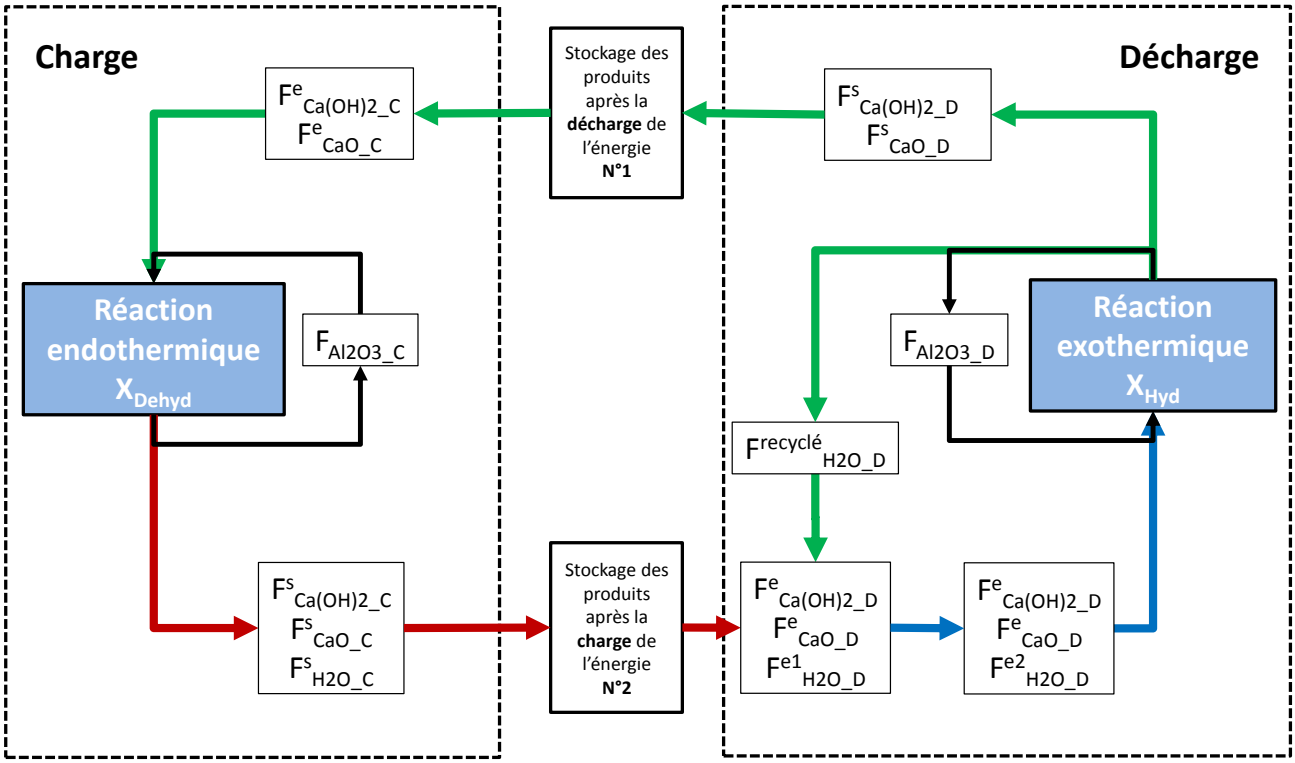


Figure VI-3 : Flux de matière dans le procédé de stockage en boucle fermée.

Dans la partie du schéma notée **charge,** l'hydroxyde de calcium réagit dans le réacteur endothermique pour former de l'oxyde de calcium et de l'eau en consommant de la chaleur. Les flux de matière entrant dans le réacteur sont les débits molaires d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de calcium sortant du réservoir de stockage N°1 respectivement $F^{e}_{Ca(OH)2_C}$ et $F^{e}_{CaO_C}$. Les flux de matière sortant du réacteur sont les débits molaires d'oxyde de calcium et d'eau formés lors de la réaction endothermique, respectivement $F^{s}_{CaO_C}$ et $F^{s}_{H2O_C}$, et le débit molaire d'hydroxyde de calcium qui n'a pas réagi, $F^{s}_{Ca(OH)2_C}$ (fonction de X_{Dehyd}). Ils sont envoyés vers le réservoir de stockage N°2. L'alumine inerte circule en boucle dans le réacteur et son débit molaire représente 70%w. du débit massique de solide réactif entrant dans le réacteur endothermique (cf. chapitre III). Son débit est noté F_{Al2O3_C}.

Dans la partie du schéma notée **décharge**, l'oxyde de calcium et l'eau réagissent dans le réacteur exothermique pour produire de l'hydroxyde de calcium et restituer la chaleur. Les flux de matière entrant du réacteur sont les débits molaires d'oxyde de calcium, d'hydroxyde de calcium et d'eau. Les débits molaires d'oxyde de calcium et d'hydroxyde de calcium, respectivement $F^{e}_{Ca(OH)2_D}$ et $F^{e}_{CaO_D}$, proviennent du réservoir de stockage N°2 et le débit molaire d'eau $F^{e2}_{H2O_D}$ correspond à la combinaison du débit d'eau $F^{e1}_{H2O_D}$ issu du réservoir de stockage N°2 et du débit d'eau qui n'a pas réagi dans le réacteur exothermique $F^{s}_{H2O_D}$ (recyclage). Les flux de matière sortant du réacteur sont les débits molaires d'hydroxyde de calcium formé lors de la réaction exothermique, $F^{s}_{Ca(OH)2_D}$, et d'oxyde de calcium et d'eau qui n'ont pas réagi, respectivement $F^{s}_{CaO_D}$ et $F^{recyclé}_{H2O_D}$ (fonction de X_{Hyd}). Comme précédemment,

l'alumine inerte circule en boucle fermée dans le réacteur et son débit molaire représente 70%w. du débit massique de solide réactif entrant dans le réacteur endothermique. Son débit est noté F_{Al2O3_D}.

Étant donné que le système fonctionne en boucle fermée, les bilans de matière dans l'installation peuvent être écrits en fonction d'un seul réactif, des taux de conversion et des temps caractéristiques des étapes de charge de décharge. Les expressions générales des bilans sont présentées en annexe N°1 du chapitre VI. Pour la résolution du système, elles ont été exprimées en fonction du débit molaire d'hydroxyde de calcium entrant dans le réacteur de l'étape de charge $F^{e}_{Ca(OH)2_C}$.

1.2.1. Bilan de matière de l'étape de charge

Les expressions du Tableau VI-1 découlent du bilan de matière de l'étape de charge.

Tableau VI-1 : Équations du bilan de matière pour l'étape de charge.

	Entrée	Sortie
$Ca(OH)_2$	$F^{e}_{Ca(OH)_2_C}$	$F^{s}_{Ca(OH)_2_C} = F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot (1 - X_{Dehyd})$
CaO	$F^{e}_{CaO_C} = \frac{F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot X_{Dehyd}}{X_{Hyd}} \cdot (1 - X_{Hyd})$	$F^{s}_{CaO_C} = \frac{F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot X_{Dehyd}}{X_{Hyd}}$
H_2O	$F^{e}_{H_2O_C} = 0$	$F^{s}_{H_2O_C} = F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot X_{Dehyd}$
Al_2O_3	$F_{Al_2O_3_C} = \frac{\left(F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot M_{Ca(OH)_2} + F^{e}_{CaO_C} \cdot M_{CaO}\right)}{M_{Al_2O_3}} \cdot \frac{0,7}{0,3}$	

1.2.2. Bilan de matière de l'étape de décharge

Entre l'étape de charge et l'étape de décharge, les réactifs sont stockés dans le réservoir N°2. Si les temps opératoires de ces deux étapes sont différents, les flux de matière seront différents, mais le nombre de moles traité restera identique. En conséquence, les bilans de matière de l'étape de décharge doivent être établis en fonction du temps de l'étape de charge. Par exemple, le débit molaire d'oxyde de calcium entrant dans le réacteur de l'étape de décharge, $F^{e}_{CaO_D}$, est égal à celui sortant du réacteur de l'étape de charge $F^{s}_{CaO_C}$ multiplié par le rapport entre le temps de charge, t_{charge}, et le temps de décharge, $t_{décharge}$. On obtient alors la relation (VI-3).

$$F^{e}_{CaO_D} = F^{s}_{CaO_C} \cdot \frac{t_{\text{charge}}}{t_{\text{décharge}}}$$

soit en fonction de $F^{e}_{Ca(OH)_2_C}$, (VI-3)

$$F^{e}_{CaO_D} = \left(\frac{F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot X_{Dehyd}}{X_{Hyd}} \right) \cdot \frac{t_{\text{charge}}}{t_{\text{décharge}}}$$

La même démarche est utilisée pour calculer les autres débits molaires. Les équations du Tableau VI-2 décrivent le bilan de matière de l'étape de décharge.

Tableau VI-2 : Equations du bilan de matière pour l'étape de décharge.

	Entrée	Sortie
$Ca(OH)_2$	$F^{e}_{Ca(OH)_2_D} = \left(F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot \left(1 - X_{Dehyd}\right)\right) \cdot \frac{t_{\text{charge}}}{t_{\text{décharge}}}$	$F^{s}_{Ca(OH)_2_D} = F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot \frac{t_{\text{charge}}}{t_{\text{décharge}}}$
CaO	$F^{e}_{CaO_D} = \left(\frac{F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot X_{Dehyd}}{X_{Hyd}}\right) \cdot \frac{t_{\text{charge}}}{t_{\text{décharge}}}$	$F^{s}_{CaO_C} = F^{e}_{CaO_D} \cdot \left(1 - X_{Hyd}\right)$
H_2O	$F^{e1}_{H_2O_D} = \left(F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot X_{Dehyd}\right) \cdot \frac{t_{\text{charge}}}{t_{\text{décharge}}}$ $F^{e2}_{H_2O_D} = F^{e1}_{H_2O_D} + F^{recyclé}_{H_2O_D}$	$F^{recyclé}_{H_2O_D} = \left(F^{e}_{Ca(OH)_2_C} \cdot X_{Dehyd} \cdot \frac{t_{\text{charge}}}{t_{\text{décharge}}}\right) \cdot \frac{\left(1 - X_{Hyd}\right)}{X_{Hyd}}$
Al_2O_3	$F_{Al_2O_3_D} = \frac{\left(F^{e}_{Ca(OH)_2_D} \cdot M_{Ca(OH)_2} + F^{e}_{CaO_D} \cdot M_{CaO}\right)}{M_{Al_2O_3}} \cdot \frac{0{,}7}{0{,}3}$	

1.2.3. Volumes de réacteur

Les volumes des réacteurs sont déterminés pour des conditions de fonctionnement idéales, c'est-à-dire que le temps de séjour dans le réacteur est égal au temps déterminé par les cinétiques intrinsèques. Cela signifie que tous les phénomènes de limitation de transfert sont négligés et que les volumes de réacteur calculés seront de tailles minimales.

Le volume du réacteur est calculé à l'aide des relations (VI-4) et (VI-5).

$$\forall \mathrm{i} = \mathrm{CaO}, \mathrm{Ca(OH)_2}, \mathrm{Al_2O_3}$$

$$V_{réacteur}(R) = \sum_{i}^{3}\left(\frac{F^{e}_{i} \cdot M_i}{\rho_{bi}}\right) \cdot t_{séjour}(R) \text{ avec R= } Dehyd \text{ ou } Hyd \qquad \text{(VI-4)}$$

Où, $V_{réacteur}$ est le volume du réacteur en lit fixe (m^3), F^{e}_{i} est le flux molaire d'entrée du composé solide i ($mol.s^{-1}$), M_i est la masse molaire du composé solide i ($kg.mol^{-1}$), ρ_{bi} est la masse volumique en vrac du composé solide i ($kg.m^{-3}$) et $t_{séjour}$ est le temps de séjour dans le réacteur (s).

Avec cette relation, les volumes de réacteur ne prennent pas en compte l'expansion du lit lors de la fluidisation. Ils sont donc ré-estimés et exprimés par la relation (VI-5) en utilisant la porosité du lit lors de la fluidisation, ε_{fb}, égale à 0,6 (paramètre obtenu grâce au modèle numérique).

$$V_{réacteur,fb}(R) = \frac{V_{réacteur}(R)}{\varepsilon_{fb}} \quad \text{avec R= } Dehyd \text{ ou } Hyd \qquad \text{(VI-5)}$$

Où, $V_{réacteur,fb}$ est le volume du réacteur en lit fluidisé (m^3), ε_{fb} est la porosité du lit durant la fluidisation bouillonnante ([-]).

Le débit volumique d'azote nécessaire à la mise en œuvre de la fluidisation du lit de particules est calculé par la relation (VI-6). Pour cela la section de passage, $S_{réacteur}$, doit être déterminée. La largeur, $l_{réacteur}$, ainsi que hauteur, $h_{réacteur}$, du réacteur en lit fixe sont arbitrairement fixées, quant à la longueur, $L_{réacteur}$, elle sera un paramètre ajustable en fonction des cas étudiés. La vitesse superficielle, u_0, est fixée à 0,2 m.s^{-1}.

$$\begin{aligned} &\dot{V}_{N_2} = S_{réacteur} \cdot u_0 \\ &\text{avec } S_{réacteur} = l_{réacteur} \cdot L_{réacteur} \\ &l_{réacteur} = 5\,\text{m} \\ &h_{réacteur} = 1{,}5\,\text{m} \end{aligned} \qquad \text{(VI-6)}$$

Où $\dot{V}_{N_2}$ est le débit volumique d'azote (m^3.s^{-1}), $l_{réacteur}$ est la largeur du réacteur (m), $L_{réacteur}$ est la longueur du réacteur (m) et $S_{réacteur}$ est la section de passage du réacteur (m^2).

Les équations du bilan de matière ayant été décrites, les équations du bilan thermique vont être présentées dans le paragraphe suivant.

1.3. Bilan thermique

1.3.1. Puissance dans les réacteurs

Dans le réacteur endothermique, la puissance nécessaire pour mettre en œuvre la réaction est notée Q_{endo}. Elle est calculée par la relation (VI-7).

$$Q_{endo} = \Delta H_r \cdot F^e_{Ca(OH)2_C} \cdot X_{Dehyd} \qquad \text{(VI-7)}$$

Où, Q_{endo} est la puissance nécessaire pour mettre en œuvre la réaction endothermique (W), ΔH_r est l'enthalpie de réaction (J.mol^{-1}), $F^e_{Ca(OH)2_C}$ est le débit molaire d'hydroxyde de calcium entrant dans le réacteur de l'étape de charge (mol.s^{-1}) et X_{Dehyd} est le taux de conversion de la réaction de déshydratation ([-]).

Dans le réacteur exothermique, la puissance fournie par la réaction est notée Q_{exo}. Elle est calculée par la relation (VI-8).

$$Q_{exo} = \Delta H_r \cdot F^e_{CaO_D} \cdot X_{Hyd} \qquad \text{(VI-8)}$$

Où, Q_{exo} est la puissance restituée par la réaction exothermique (W), $F^e_{CaO_D}$ est le débit molaire d'oxyde de calcium entrant dans le réacteur de l'étape de décharge (mol.s^{-1}) et X_{Hyd} est le taux de conversion de la réaction d'hydratation ([-]).

1.3.2. Échangeurs de chaleur

De façon générale, la puissance échangée dans les échangeurs de chaleur est définie par la relation (VI-9).

$$Q_{éch} = \sum_i \left(\left(F_i \cdot M_i \right) \cdot C_{p_i} \right) \cdot \Delta T \qquad \text{(VI-9)}$$

Où, $Q_{éch}$ est la puissance échangée (W), C_{pi} est la chaleur spécifique du composé i (J.kg^{-1}.K^{-1}) et ΔT est la différence de température du composé i entre l'entrée et la sortie de l'échangeur (°C).

S'il y a un changement de phase (notamment pour l'eau qui se vaporise ou se condense), d'autres termes apparaissent dans l'équation :

$$Q_{éch} = \sum_i \left(\left(F_i \cdot M_i \right) \cdot \left(C_{p_{l,i}} \cdot \left(T_{éb,i} - T \right) + \Delta H_{vap,i} + C_{p_{v,i}} \cdot \left(T' - T_{éb,i} \right) \right) \right) \qquad \text{(VI-10)}$$

Où, $C_{pl,i}$ et $C_{pv,i}$ sont respectivement les chaleurs spécifiques du composé i à l'état liquide et vapeur (J.kg^{-1}.K^{-1}), $\Delta H_{vap,i}$ est l'enthalpie de vaporisation (J.mol^{-1}), T est la température en entrée de l'échangeur (°C), $T_{éb}$ est la température d'ébullition du composé i et T' est la température de sortie de l'échangeur (°C).

1.3.3. Compression du gaz de fluidisation

La mise en mouvement du gaz de fluidisation se fait à l'aide d'un compresseur. En faisant l'hypothèse que la compression du gaz est adiabatique et réversible et que les gaz sont parfaits, la puissance consommée par le compresseur, $Q_{compresseur,idéal}$, est calculée grâce à la relation (VI-11).

$$Q_{compresseur,idéal} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot P_1 \cdot \dot{V}_{N_2} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] \qquad \text{(VI-11)}$$

Où $Q_{compresseur,idéal}$ est la puissance idéale nécessaire à fournir au gaz pour le compresser de P_1 à P_2 (W), γ est le rapport entre la chaleur spécifique du gaz à pression constante et celle à volume contant, typiquement 1,4 pour un gaz diatomique ([-]), $\dot{V}_{N_2}$ est le débit volumique d'azote (m^3.s^{-1}) et P_1 et P_2 sont respectivement les pressions en amont et en aval du compresseur (Pa).

Pour des opérations réelles qui présentent des pertes par friction, la puissance réelle consommée par le compresseur $Q_{compresseur}$ est majorée en utilisant l'efficacité du compresseur $\eta_{compresseur}$, fixée à 0,75 (*Kunii et Levenspiel, 1991*). On obtient alors :

$$Q_{compresseur} = \frac{Q_{compresseur,idéal}}{\eta_{compresseur}} \qquad \text{(VI-12)}$$

La pression avant la compression du gaz, P_1, est égale à la pression atmosphérique ($1{,}0135\times10^5$ Pa). La compression du gaz permet de vaincre les pertes de charge générées par le lit de particules ΔP_{lit} et par le distributeur ΔP_{dist}. La pression de sortie du compresseur est calculée par la relation (VI-13).

$$P_2 = P_1 + \Delta P_{lit} + \Delta P_{dist} \qquad \text{(VI-13)}$$

Où, ΔP_{lit} sont les pertes de charge du lit de particules (Pa) et ΔP_{dist} sont les pertes de charge du distributeur (Pa).

ΔP_{lit} est calculé par la relation (VI-14) :

$$\Delta P_{lit} = \frac{m \cdot g}{S_{réacteur}} \qquad \text{(VI-14)}$$

Où m est la masse totale de solide dans le réacteur (kg) et g est l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$).

Afin d'obtenir une distribution convenable du gaz, il faut que le distributeur génère des pertes de charge suffisamment importantes. D'après les règles de dimensionnement des lits fluidisés, les pertes de charge du distributeur sont de l'ordre de 0,2 à 0,4 fois celles du lit de particules (*Kunii et Levenspiel, 1991*). Dans ces travaux, ΔP_{dist} est calculé par la relation suivante :

$$\Delta P_{dist} = 0{,}4 \cdot \Delta P_{lit} \qquad \text{(VI-15)}$$

1.3.4. Rendement énergétique

Le rendement énergétique du procédé se calcule sur l'ensemble du système (charge et décharge). La formule générique pour le calculer est donnée par la relation (VI-16).

$$\eta = \frac{Q_{\text{décharge}} \cdot t_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}} \cdot t_{\text{charge}} + \text{Pertes}} \qquad \text{(VI-16)}$$

Où, $Q_{décharge}$ est la puissance restituée par la réaction lors de l'étape de décharge (W), Q_{charge} est la puissance fournie par le champ solaire lors de l'étape de charge (W) et suivant la configuration, le terme de « Pertes » est égal à l'énergie consommée dans le procédé (J).

La méthode de résolution du système d'équations est présentée dans le paragraphe suivant.

1.4. Résolution du système

Les paramètres d'entrée du modèle sont :

- les taux de conversion, X_{Dehyd} et X_{Hyd} ;
- la puissance de production thermique souhaitée, $Q_{décharge}$;
- le temps de charge, t_{charge} ;
- le temps de décharge, $t_{décharge}$;
- le type de système utilisé, « autonome » ou « couplé » ;
- les températures de stockage, $T_{stockage}$ CaO et $T_{stockage}$ $Ca(OH)_2$.

En fixant la puissance de décharge, on obtient alors :

$$Q_{\text{décharge}} = Q_{\text{décharge-cahier des charges}}$$

Système autonome :

$$Q_{\text{décharge}} = Q_{\text{exo}} - Q_2 \qquad \text{(VI-17)}$$

Système couplé :

$$Q_{\text{décharge}} = Q_{\text{exo}}$$

avec n_{CaO} comme variable.

Le nombre de moles d'oxyde de calcium, n_{CaO}, est ensuite déterminé par la relation (VI-18).

$$n_{CaO} = \frac{Q_{\text{exo}} \cdot t_{\text{décharge}}}{\Delta H_r \cdot X_{Hyd}} \qquad \text{(VI-18)}$$

Où, n_{CaO} est le nombre de moles d'oxyde de calcium (mol), Q_{exo} est la puissance générée par la réaction exothermique (W), $t_{décharge}$ est le temps de décharge (s), X_{Hyd} est le taux de conversion lors de l'hydratation ([-]) et ΔH_r est l'enthalpie de réaction ($J.mol^{-1}$).

Le nombre de moles d'hydroxyde de calcium est ensuite calculé par la relation (VI-19).

$$n_{Ca(OH)_2} = \frac{n_{CaO}}{X_{Dehyd}} \qquad \text{(VI-19)}$$

Où, $n_{Ca(OH)2}$ est le nombre de moles d'hydroxyde de calcium (mol) et X_{Dehyd} est le taux de conversion de la réaction de déshydratation ([-]).

Étant donné que tous les flux de molaire sont reliés les uns aux autres et qu'ils sont exprimés en fonction de $F^{e}_{Ca(OH)2_C}$, le système peut être résolu.

1.5. Résultats

Avant de comparer les systèmes « autonome » et « couplé », les paramètres du modèle sont détaillés. La répartition des puissances mises en jeu dans le procédé pour un fonctionnement inter-saisonnier est ensuite présentée. L'impact de la part d'énergie stockée par chaleur sensible dans l'alumine comparée à celle stockée par voie thermochimique est également examiné et la dernière partie de l'étude concerne les rendements énergétiques et les volumes de stockage obtenus pour différents cas de fonctionnement du procédé de stockage thermochimique. Il est finalement comparé aux systèmes de stockage par chaleur sensible des centrales GEMASOLAR et ANDASOL 1.

1.5.1. Paramètres

Les paramètres utilisés dans les étapes de charge et de décharge sont décrits ci-dessous.

1.5.1.1. Propriétés des matériaux

Les propriétés des matériaux sont considérées comme étant indépendantes de la température. Elles sont répertoriées dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Propriétés des matériaux.

i	$CaO_{(s)}$	$Ca(OH)_{2(s)}$	$H_2O_{(l)}$	$H_2O_{(g)}$	$Al_2O_{3(s)}$	$N_{2(g)}$
M_i (kg.mol^{-1})	0,056	0,074	0,018	0,018	0,102	0,028
$\rho_{b,i}$ (kg.m^{-3})	650	500	1000	0,6	736	0,5
$C_{p,i}$ (J.kg^{-1}.K^{-1})	875	1340	4200	2015	910	1100

1.5.1.2. Charge de l'énergie : Réaction de déshydratation

- le taux de conversion de la réaction de déshydratation, X_{Dehyd}, est fixé à 0,9. C'est le taux de conversion maximal obtenu lors de l'étude de cyclage du chapitre IV ;
- la réaction se fait à pression atmosphérique ;
- l'azote entrant dans le réacteur est considéré comme étant sec ;
- la température du réacteur est constante et fixée à 500°C ;
- le temps de séjour dans le réacteur est de 255 s (déterminé par l'équation (II-13) * $f_{correctif}$ (0,13) du chapitre V paragraphe 4.1.).

1.5.1.3. Décharge de l'énergie : Réaction d'hydratation

- le taux de conversion de la réaction d'hydratation est égal à 1. C'est le taux de conversion obtenu lors de l'étude de cyclage du chapitre IV ;
- la réaction se fait à pression atmosphérique ;

- le gaz entrant dans le réacteur est composé d'azote et de vapeur d'eau. La pression partielle en eau entrant dans le réacteur est d'environ 73000 Pa ;
- la température du réacteur est constante et fixée à 450°C ;
- le temps de séjour dans le réacteur est de 300 s (déterminé par l'équation (II-14)) ;
- dans tous les cas étudiés, le rendement de la conversion thermique/électrique utilisé est égal à 40%. Cette valeur est très optimiste mais c'est le rendement de conversion théorique de la centrale solaire GEMASOLAR (*Gil et al., 2010* ; *Relloso et Lata, 2011*).

Les rendements des systèmes « autonome » et « couplé » sont comparés dans le paragraphe suivant.

1.5.2. Comparaison des systèmes « autonome » et « couplé »

Lors de la présentation des schémas de procédé (cf. paragraphe 1.1.), deux systèmes ont été proposés pour vaporiser et surchauffer l'eau lors de l'étape de décharge, le « système autonome » et le « système couplé ». Les rendements énergétiques de ces deux systèmes sont respectivement calculés par les relations (VI-20) et (VI-21).

$$\eta_{\text{système autonome}} = \frac{Q_{\text{décharge}} \cdot t_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}} \cdot t_{\text{charge}} + Q_{\text{compresseur charge}} \cdot t_{\text{charge}} + Q_{\text{compresseur décharge}} \cdot t_{\text{décharge}}} \qquad \text{(VI-20)}$$

$$\eta_{\text{système couplé}} = \frac{Q_{\text{décharge}} \cdot t_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}} \cdot t_{\text{charge}} + Q_{\text{compresseur charge}} \cdot t_{\text{charge}} + Q_{\text{compresseur décharge}} \cdot t_{\text{décharge}} + Q_2 \cdot t_{\text{décharge}}} \qquad \text{(VI-21)}$$

Afin de déterminer quel système est le plus efficace, les rendements pour des fonctionnements journalier et inter-saisonnier ont été comparés. Prenons par exemple les conditions de fonctionnements suivantes : lors du fonctionnement journalier le procédé de stockage doit produire une puissance électrique de 20 MW_e, 15 h par jour, et lors du fonctionnement inter-saisonnier le procédé de stockage doit produire une puissance électrique de 5 MW_e, 7 h par jour pendant 4 mois. Dans les deux cas, le temps de l'étape de charge est de 7 h. Les paramètres fixés lors de cette comparaison sont répertoriés dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Paramètres fixés lors de la comparaison entre le système autonome et système couplé.

Type de fonctionnement	Journalier	Inter-saisonnier
$\mathbf{Q_{décharge}}$	20 MW_e	5 MW_e
$\mathbf{t_{charge}}$	7 h	7 h (4 mois)
$\mathbf{t_{décharge}}$	15 h	7 h (4 mois)
$\mathbf{T_{stockage}}$ **CaO**	450°C	20°C
$\mathbf{T_{stockage}}$ $\mathbf{Ca(OH)_2}$	100°C	20°C

Les rendements énergétiques sont répertoriés dans le Tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Rendements énergétiques des différentes configurations proposées.

Type de fonctionnement	Journalier	Inter-saisonnier
Système autonome	62,3%	46,3%
Système couplé	67,6%	60,9%

D'après les résultats obtenus, deux tendances sont observées :

Premièrement, les rendements énergétiques du fonctionnement journalier sont meilleurs que ceux du fonctionnement inter-saisonnier, avec une augmentation de 16% pour le système autonome et de 6,7% pour le système couplé. En effet, lors d'un fonctionnement inter-saisonnier, les produits sont stockés à température ambiante et étant donné que l'énergie n'est pas totalement recyclée dans le procédé, les pertes y sont plus importantes que lors d'un fonctionnement journalier. Les rendements du fonctionnement inter-saisonnier restent bons, notamment avec le système couplé, où 60,9% de l'énergie stockée est restituée lors de l'étape de décharge. Il est important de souligner que le stockage par voie thermochimique est le seul système permettant de stocker la chaleur de façon inter-saisonnière et éventuellement de la transporter.

De plus, les rendements énergétiques du système couplé sont plus élevés que ceux du système autonome, avec une augmentation de 5,3% pour un fonctionnement journalier et de 14,6% pour un fonctionnement inter-saisonnier. En effet, lors de l'utilisation du système autonome, la réaction d'hydratation génère suffisamment d'énergie pour produire l'électricité ($Q_{décharge}$) et pour vaporiser et surchauffer l'eau (Q_2). Cela signifie que la puissance fournie par la réaction d'hydratation est plus importante que lors de l'utilisation d'un système couplé. Or, une augmentation de la puissance de la réaction d'hydratation signifie une augmentation des débits dans l'installation et donc une augmentation de la puissance de charge (Q_{charge}). De plus, ce phénomène est amplifié par le fait que lorsque le débit d'eau augmente, la puissance nécessaire à sa vaporisation, Q_2, augmente aussi. D'après la définition du rendement, on comprend pourquoi les rendements obtenus avec ce système sont plus faibles, puisque la même puissance est déchargée tandis que les puissances de charge et de vaporisation et de surchauffe de l'eau sont augmentées. Dans l'exemple, si un système autonome est utilisé, les volumes sont respectivement augmentés de 25% lors d'un fonctionnement journalier et de 80% lors d'un fonctionnement inter-saisonnier comparé au système couplé.

En conclusion, pour une production d'électricité donnée, la quantité de réactifs et les volumes de stockage dans un système autonome seront plus importants que ceux d'un système couplé, altérant ainsi les rendements énergétiques. Il semble donc judicieux d'utiliser un système couplé à une source extérieure (i.e. combustible) pour mettre en œuvre le procédé de stockage. Dans la suite du chapitre seul le système couplé sera étudié.

La répartition des puissances mises en jeu dans le procédé est présentée dans le paragraphe ci-dessous.

1.5.3. Répartition des puissances dans le procédé

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer la répartition des puissances entre les opérations unitaires. La Figure VI-4 illustre les puissances mises en jeu dans les deux étapes, charge et décharge, lors du fonctionnement inter-saisonnier du système couplé.

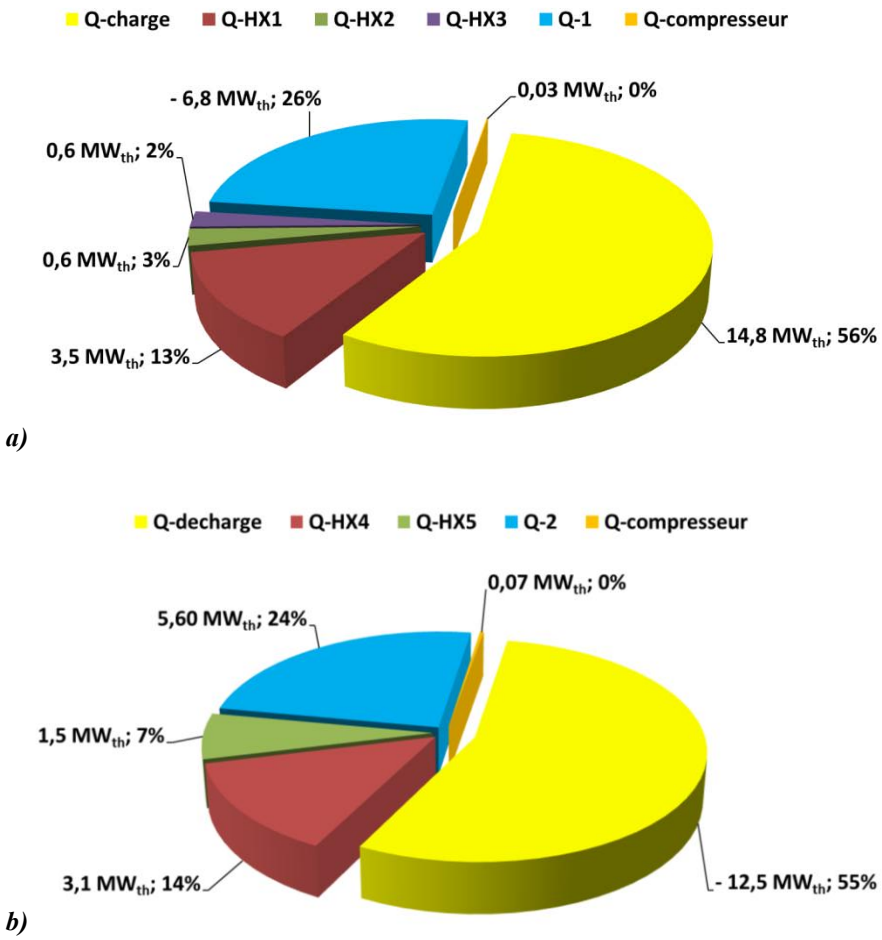


Figure VI-4 : Répartition de la puissance échangée dans le procédé lors d'un fonctionnement inter-saisonnier : a) étape de charge ; b) étape de décharge.

On remarque que les opérations unitaires mettant en jeu les puissances les plus importantes sont :

- les réacteurs (56% et 55% de la puissance totale) ;
- la condensation de l'eau lors de l'étape de charge, Q_1, avec 26% de la puissance totale mise en jeu lors de l'étape de charge ;
- la vaporisation et la surchauffe de l'eau, Q_2, avec 24% de la puissance totale mise en jeu lors de l'étape de décharge.

Dans un procédé industriel, l'utilisation de l'énergie disponible au condenseur (Q_1) est fortement conseillée pour améliorer les rendements, puisqu'elle représente un quart de la puissance totale de l'étape de charge. On remarque que la puissance fournie au compresseur est négligeable (0,1% et 0,3% de la puissance totale). Cela signifie que la fluidisation des particules n'a quasiment pas d'impact sur le rendement énergétique de l'installation.

Le paragraphe suivant présente la comparaison entre la part d'énergie stockée par chaleur sensible dans l'alumine et celle stockée par voie thermochimique.

1.5.4. Comparaison entre l'énergie stockée par chaleur sensible et l'énergie stockée par voie thermochimique

Pour mettre en œuvre la fluidisation de l'hydroxyde de calcium utilisé dans ces travaux, une quantité importante d'alumine est nécessaire, 70 %w. (cf. chapitre III). Son utilisation implique deux inconvénients majeurs. Le premier est la nécessité de séparer le solide inerte et les particules réactives après la réaction afin de conserver une densité énergétique importante lors des périodes de stockage et le second est la nécessité de recycler les particules inertes dans le réacteur après la séparation afin de diminuer la part d'énergie sensible stockée dans l'alumine inerte.

La part d'énergie sensible stockée dans l'alumine est comparée à celle stockée par voie thermochimique en fonction du temps de travail (temps de charge ou de décharge). Dans les conditions opératoires utilisées, l'étape de charge est l'étape où le ratio d'énergie sensible stockée dans l'alumine sur l'énergie stockée par voie thermochimique, $E_{Al2O3}/E_{réaction}$, est le plus important. C'est donc celui-ci qui est commenté.

Pour une puissance de procédé fixée, l'énergie stockée par voie thermochimique dépend du temps de travail. L'énergie stockée par la réaction est définie par la relation (VI-22).

$$E_{réaction} = Q_{endo} \cdot t_{\text{charge}} \qquad \text{(VI-22)}$$

Où, $E_{réaction}$ est l'énergie stockée par voie thermochimique (J).

La masse d'alumine nécessaire dans le réacteur est déduite à partir de la relation (VI-23).

$$m_{Al_2O_3} = F_{Al_2O_3_C} \cdot M_{Al_2O_3} \cdot t_{séjour}(Dehyd) \qquad \text{(VI-23)}$$

Où, m_{Al2O3} est la masse d'alumine dans le réacteur (kg), F_{Al2O3_C} est le débit molaire d'alumine ($mol.s^{-1}$), M_{Al2O3} est la masse molaire d'alumine ($kg.mol^{-1}$) et $t_{séjour}$ *(Dehyd)* est le temps de séjour dans le réacteur lors de la déshydratation (s).

Ce cas est idéal puisque nous considérons que la quantité d'alumine nécessaire est seulement celle qui se trouve dans le réacteur. En réalité, une partie de l'alumine circule dans l'unité de séparation solide/solide

et dans les conduites entre la sortie et l'entrée du réacteur. De plus, nous ne considérons pas l'énergie sensible stockée dans la masse d'acier du réacteur/échangeur qui pourrait représenter une part non négligeable.

Finalement, l'énergie sensible stockée dans l'alumine est obtenue par la relation (VI-24).

$$E_{Al_2O_3} = m_{Al_2O_3_C} \cdot Cp_{Al_2O_3} \cdot \left(T_{réaction}(Dehyd) - T_{stockage}\right) \quad \text{(VI-24)}$$

Où, E_{Al2O3} est l'énergie thermique stockée dans l'alumine (J), Cp_{Al2O3} est la chaleur spécifique de l'alumine ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) et $T_{réction}$ *(Dehyd)* et $T_{stockage}$ sont respectivement les températures de la réaction de déshydratation et de stockage de l'alumine (°C).

Dans cette exemple l'alumine est stocké à 20°C et donc au démarrage de l'installation, elle doit être préchauffée jusqu'à 500°C (T_{Dehyd}). La Figure VI-5 présente la variation du ratio $E_{Al2O3}/E_{réaction}$ en fonction de la durée de l'étape de charge.

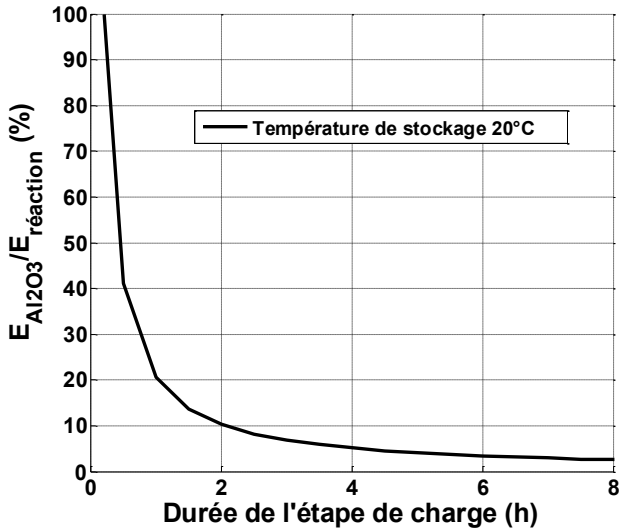


Figure VI-5 : Variation du ratio $\mathbf{E_{Al2O3}/E_{réaction}}$ ***en fonction de la durée de l'étape de charge pour une température de stockage de 20°C.***

On remarque que si la durée de l'étape de charge est inférieure à 2 h, la part d'énergie sensible stockée dans l'alumine est supérieure à 10% de la part d'énergie stockée par voie thermochimique et celle-ci n'est donc pas négligeable. En revanche, si le temps de l'étape charge est supérieur à 4 heures, la part d'énergie sensible stockée dans l'alumine devient inférieure à 5% de la part d'énergie stockée par voie thermochimique. En été, lors d'une journée ensoleillée, le temps de travail d'une centrale solaire à concentration varie généralement entre 4 et 8 heures. Le système de stockage d'énergie thermique reste donc efficace avec plus de 95% de l'énergie stockée par voie thermochimique pour des temps de charge supérieurs à 4 heures, même avec 70%w. d'Al_2O_3 dans le réacteur.

Dans le paragraphe suivant différents cas de fonctionnement de procédé de stockage sont présentés.

1.5.5. Étude de cas de fonctionnement du procédé de stockage d'énergie thermique

L'objet de ce paragraphe est de donner les ordres de grandeurs d'une installation de stockage par voie thermochimique. Trois cas de fonctionnement sont étudiés, deux correspondent à ceux présentés au chapitre I paragraphe 2.2. et le dernier est spécifique à la thermochimie, c'est le stockage inter-saisonnier. Ils sont répertoriés ci-dessous :

- extension de la période de production (GEMASOLAR) ;
- déplacement de la période de production électrique (ANDASOL 1) ;
- stockage inter-saisonnier.

Les principales caractéristiques des différents cas étudiés sont répertoriées dans le Tableau VI-6.

Tableau VI-6 : Les différentes caractéristiques des types de fonctionnements de centrales solaires.

Type de fonctionnement	$Q_{décharge}$ (MW_e)	t_{charge} (h)	$t_{décharge}$ (h)
Cas N°1 : Extension de la période de production (GEMASOLAR)	20	7 h	15 h
Cas N°2 : Déplacement de la période de production (ANDASOL 1)	50	7 h	7,5 h
Cas N°3 : Production inter-saisonnière	5	7 h (4 mois)	7 h (4 mois)

L'ensemble des résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau VI-7.

Tableau VI-7 : Résultats obtenus pour les différents cas de fonctionnement.

	Extension de la période de production (GEMASOLAR)	Déplacement de la période de production (ANDASOL I)	Production inter-saisonnière
Rendement	67,6%	67,4%	60,9%
Q_{charge} (MW_{th})	136,1	170,9	14,8
Q_{exo} (MW_{th})	50,0	125,0	12,5
Volume de stockage de $Ca(OH)_2$ (m^3)	4300	5400	61200
Volume de stockage de CaO (m^3)	2600	3200	37100
Volume de stockage de H_2O (m^3)	500	600	6800
Volume du réacteur nécessaire lors de l'étape de charge (m^3)	190	235	22
Volume du réacteur nécessaire lors de l'étape de décharge (m^3)	75	184	18

1.5.5.1. Cas 1 : extension de la période de production (GEMASOLAR)

Le cas 1 correspond au fonctionnement de la centrale GEMASOLAR. Le schéma de principe est illustré sur la Figure VI-6.

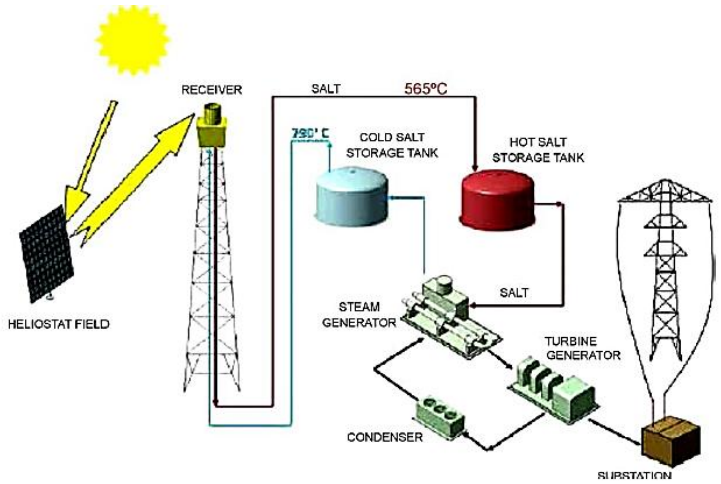


Figure VI-6 : Schéma de principe de la centrale GEMASOLAR (Gil et al., 2010).

Cette centrale est une centrale solaire à tour atteignant des niveaux de température de l'ordre de 565°C en sortie de champ solaire. L'énergie y est stockée entre 290 et 565°C dans deux réservoirs de sels fondus ($NaNO_3/KNO_3$) en fonctionnement direct. Environ 8000 tonnes de sels sont utilisés dans le procédé et les réservoirs de stockage ont un volume de 4000 m^3 chacun, soit un volume total de 8000 m^3 de stockage (*Relloso et Lata, 2011*). L'énergie étant stockée sur une grande gamme de température, la densité énergétique intrinsèque du produit atteint des valeurs très importantes pour un système de stockage par chaleur sensible, 168 $kWh.m^{-3}$. Le prix du sel utilisé dans l'installation est d'environ 0,5 $€.kg^{-1}$ (*Zhao et Wu, 2011*), soit un total de 4 M€ de produit de stockage. Si l'on considère une consommation moyenne par foyer de 30 kWh par jour, une centrale de type GEMASOLAR peut alimenter en électricité 10000 foyers 22 h par jour.

Pour un système thermochimique fonctionnant avec les mêmes puissances et les mêmes temps de charges et décharge, la masse totale d'hydroxyde de calcium dans l'installation est de 2200 tonnes. Le volume de stockage total est de 7400 m^3, soit 600 m^3 de moins que le système utilisé dans la centrale GEMASOLAR. La densité énergétique intrinsèque du produit est de 176 $kWh.m^{-3}$. Sachant que le prix de la chaux est de 0,05 $€.kg^{-1}$ (*Carrières & Chaux Balthazard & Cotte membre du groupe Lhoist, 2013*), le coût total de matériau de stockage dans l'installation est de 0,11 M€, soit environ 36 fois moins que le prix du sel. D'après cette comparaison, les volumes de stockage sont équivalents et le prix du matériau de stockage du procédé par voie thermochimique est plus compétitif que celui du système sensible de GEMASOLAR. Néanmoins, la mise en œuvre du procédé de stockage par voie thermochimique est plus complexe.

1.5.5.2. Cas 2 : déplacement de la période de production électrique (ANDASOL 1)

Le cas 2 correspond au fonctionnement de la centrale ANDASOL 1. Le schéma de principe est illustré sur la Figure VI-7.

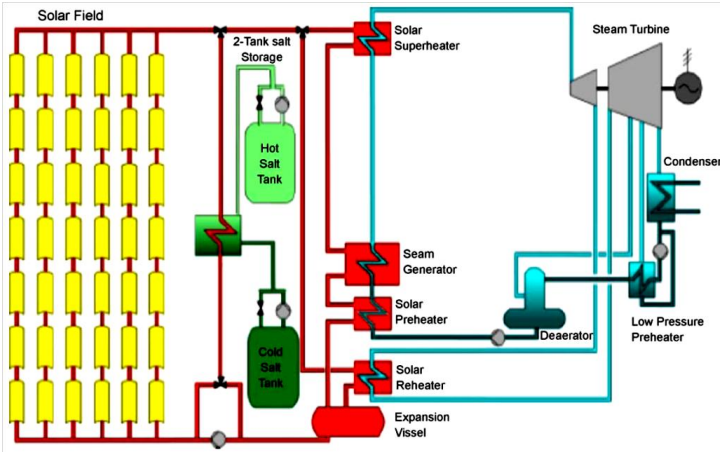


Figure VI-7 : Schéma de principe de la centrale ANDASOL 1 (Gil et al., 2010).

ANDASOL 1 est une centrale solaire utilisant des réflecteurs cylindro-paraboliques. Les niveaux de température atteints sont de l'ordre de 400°C en sortie de champ solaire. Le fluide caloporteur utilisé dans le champ solaire est de l'huile Dowtherm A. L'huile cède sa chaleur au système de stockage via un échangeur de chaleur. L'énergie y est stockée entre 291 et 389°C dans deux réservoirs de sels fondus ($NaNO_3/KNO_3$) en fonctionnement indirect. Environ 28500 tonnes de sels sont utilisés dans le procédé et les réservoirs de stockage ont un volume de 14250 m^3 chacun, soit un volume total de 28500 m^3 de stockage (*NREL*). Le coût total de sel utilisé dans l'installation est d'environ 14,2 M€ et la densité énergétique intrinsèque du produit est égale à 60 $kWh.m^{-3}$. Une centrale de type ANDASOL 1 peut alimenter en électricité 33500 foyers 14 h par jour (consommation de 30 kWh par jour par foyer).

Pour un système thermochimique fonctionnant avec les mêmes puissances et les mêmes temps de charges et décharge, la masse totale d'hydroxyde de calcium dans l'installation est de 2700 tonnes. Le volume de stockage total est de 9200 m^3, soit 1,5 fois moins important que le système utilisé dans la centrale ANDASOL 1. Le coût total de matériau de stockage dans l'installation est de 0,13 M€, soit environ 110 fois moins que le prix du sel. Ici, les volumes de stockage ainsi que le prix du matériau du procédé par voie thermochimique sont plus compétitifs que ceux du système sensible d'ANDASOL 1. Malgré la complexité du système thermochimique, les prix et les volumes de stockage en font, ici, un procédé attractif.

1.5.5.3. Cas 3 : stockage inter-saisonnier

Le cas 3 correspond au fonctionnement inter-saisonnier. Pour le moment aucun système de stockage ne permet de stocker la chaleur durant une période théoriquement illimitée. L'exemple présente une centrale solaire d'une puissance de 5 MW_e, fonctionnant 7 h par jour durant 8 mois par an. Les durées des étapes

de charge et de décharge sont de 4 mois. Après l'étape de charge, les volumes de stockage de l'oxyde de calcium et de l'eau seront respectivement de 37100 m^3 et 6800 m^3 et après l'étape de décharge, le volume de stockage d'hydroxyde de calcium sera de 61200 m^3. Il est important de préciser que lors du fonctionnement inter-saisonnier, les produits ne sont pas obligatoirement stockés sur le lieu de production, mais qu'ils peuvent être transportés et stockés à un autre endroit. Pour ce système, le coût total de matériau de stockage dans l'installation est de 1,5 M€. Le système de stockage inter-saisonnier présenté permettrait d'alimenter environ 1150 foyers en électricité 7 h par jour durant 4 mois.

Le procédé de stockage par voie thermochimique est un système attractif puisque les volumes de stockage ainsi que le coût du matériau de stockage sont dans tous les cas plus faibles. De plus, c'est le seul système qui permettra de mettre en œuvre un stockage de chaleur inter-saisonnier.

Des perspectives d'amélioration du procédé sont présentées dans les paragraphes suivants.

2. Perspectives d'amélioration du procédé

L'objet de ce paragraphe est de présenter des pistes d'amélioration du procédé afin de simplifier son fonctionnement et sa mise en œuvre à l'échelle industrielle. Ces travaux de thèse ont permis de démontrer la faisabilité du procédé de stockage thermochimique malgré le fait que le diamètre des particules d'hydroxyde de calcium utilisées soit très faible (5,85µm). Si l'ajout de particules inertes ne détériore pas, dans une moindre mesure (<10%), les bilans énergétiques et permet la mise en œuvre de la fluidisation, la taille du réacteur est à la fois plus importante et une unité de séparation est nécessaire en sortie du réacteur pour recycler l'inerte. D'un point de vue industriel, cela induit des coûts énergétique et financier supplémentaires. La première amélioration à réaliser est donc d'utiliser des particules d'hydroxyde de calcium se fluidisant sans l'ajout d'agent inerte.

Dans le cadre du projet européen StoRRe (Procédé de **Sto**ckage de l'énergie thermique à haute température par **R**éaction thermochimique **Ré**versible), une collaboration a été mise en place entre le CEA et le CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Espagne). Ce centre de recherche travaille sur la décarbonatation du carbonate de calcium en lit fluidisé circulant. Des particules d'oxyde de calcium ayant un diamètre moyen de 65 µm nous ont été fournies pour être testées dans le réacteur à lit fluidisé de la boucle CaStoRRe.

Une étude expérimentale permettant de démontrer la faisabilité du procédé en utilisant ces particules ainsi que des analyses physico-chimiques (morphologie, granulométrie, pureté) réalisées après plusieurs cycles sont présentées dans les paragraphes suivants.

La démarche expérimentale utilisée est identique à celle du chapitre IV. Dans un premier temps, un test de fluidisation est mis en œuvre afin de déterminer la vitesse minimale de fluidisation de l'oxyde de calcium.

Une étude de cyclage dans le lit fluidisé est ensuite réalisée et les propriétés physiques des particules, avant et après le cyclage, sont analysées et comparées. Le dernier point traité dans ce chapitre concerne la comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec ceux des modèles numériques développés au chapitre V, ainsi que le calcul des rendements énergétiques et des volumes de réacteur de l'installation.

2.1. Étude de cyclage

Lors de l'étude, une masse initiale de 3,17 kg de CaO est utilisée. Le diamètre moyen de particules est de 64,9 µm et la masse volumique du lit de particules de CaO est d'environ 860 kg.m^{-3}. La masse volumique du produit hydraté est de 630 kg.m^{-3}.

2.1.1. Fluidisation

Avant la mise en œuvre des réactions, un test de fluidisation à température ambiante a été réalisé. La Figure VI-8 présente les variations des pertes de charge du lit de particules en fonction de l'augmentation et de la diminution la vitesse superficielle du gaz, u_0.

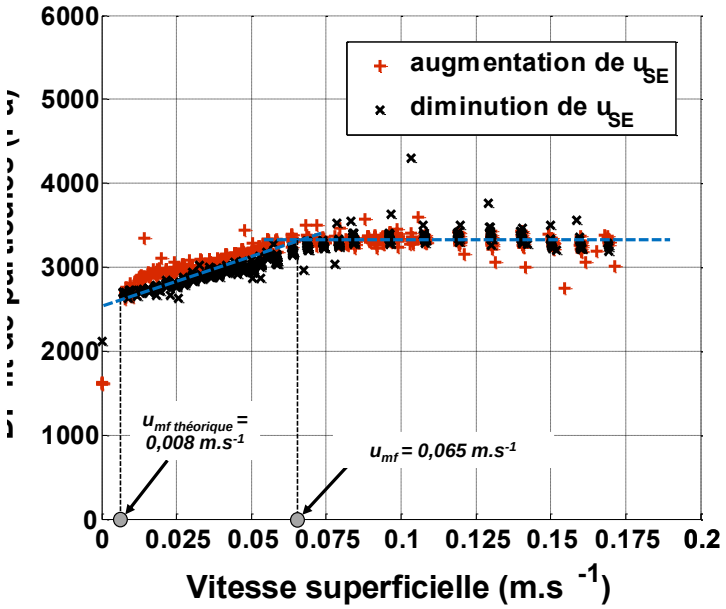


Figure VI-8 : Variation des pertes de charge du lit de particules d'oxyde de calcium à 25°C en fonction de la vitesse superficielle.

L'incertitude de mesure des pertes des charges présentées est de +/- 460 Pa ($\Delta P_{colonne}$). Théoriquement, les pertes de charge sont de 3250 Pa et la vitesse minimale de fluidisation est égale à 0,008 m.s^{-1}. Dans cette étude, le palier de pertes de charge à 3250 Pa est bien observé mais pour des vitesses superficielles supérieures à 0,065 m.s^{-1}, soit, un facteur 8,2 entre la vitesse minimale de fluidisation théorique et la vitesse pour laquelle le palier de pertes de charge est atteint expérimentalement. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence, comme notamment les effets de paroi et la dispersion granulométrique de la

poudre (paragraphe 2.1.3.). De plus, la régulation de débit ne permet pas d'atteindre des vitesses superficielles dans la section d'essais inférieures à 0,005 $m.s^{-1}$, il est donc difficile d'observer l'augmentation des pertes de charge dans le lit et de prédire précisément la vitesse minimale de fluidisation. Dans la boucle CaStoRRe, la vitesse minimale de fluidisation, u_{mf}, de l'oxyde de calcium est fixée à 0,065 $m.s^{-1}$.

2.1.2. Cyclage

L'objectif de cette étude de cyclage est d'une part de vérifier la réversibilité du produit au cours des cycles et d'autre part de déterminer l'impact de la fluidisation et des réactions sur la granulométrie et la morphologie des particules.

Dans cette étude, de l'azote est utilisé en tant que gaz de fluidisation. Le Tableau IV-8 répertorie les conditions opératoires de l'étude de cyclabilité.

Tableau VI-8 : Conditions opératoires de l'étude de cyclabilité en azote.

AZOTE	Déshydratation	Hydratation
Débit d'azote (Q_{gaz})	2,200 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,760 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$	2,200 +/- 0,056 $Nm^3.h^{-1}$ 2,760 +/- 0,035 $kg.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$	0,540 +/- 0,053 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	0 Pa	36700 +/- 1200 Pa
P_2	152000-168000 +/- 1000 Pa	155000 +/- 1000 Pa
u_0	9,1 +/- 0,5 $cm.s^{-1}$	11,6 +/- 0,8 $cm.s^{-1}$
T_{p2}	500 +/- 1°C	350 +/- 1°C

Les taux de conversion des réactions de déshydratation X_{Dehyd} et d'hydratation X_{Hyd} sont calculés grâce aux corrélations (IV-13) et (IV-16) établies au chapitre IV.

La Figure VI-9 présente la variation des taux de conversion des réactions de déshydratation et d'hydratation en fonction du nombre de cycles.

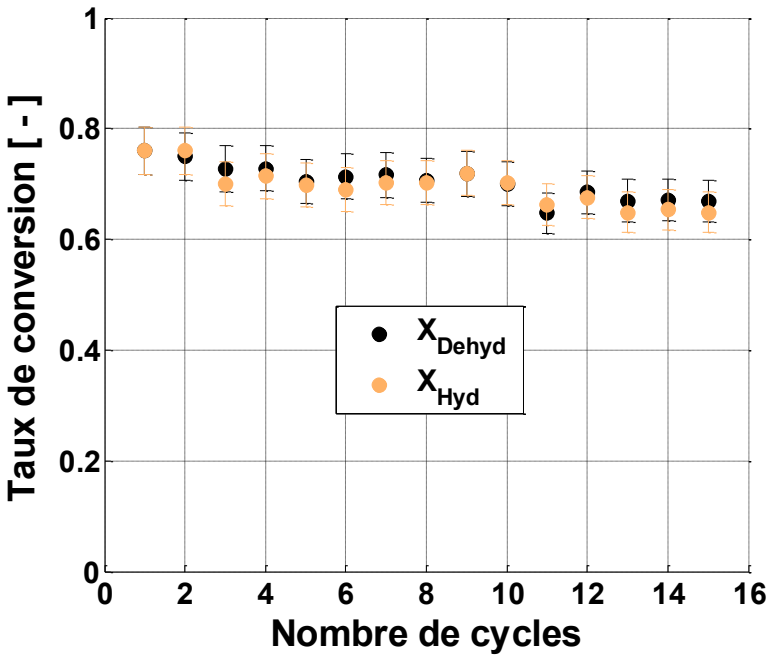


Figure VI-9 : Évolution des taux de conversion des réactions de déshydratation et d'hydratation en fonction du nombre de cycles.

Quinze cycles ont été mis en œuvre dans le réacteur à lit fluidisé. Lors du 1er cycle, le taux de conversion est de 75 %, puis une légère diminution apparaît au fur et à mesure des cycles pour atteindre 67% au 15ème cycle. Contrairement à l'étude de cyclage réalisée au chapitre IV, aucune étape de nettoyage permettant de faire tomber les particules bloquées dans la zone de désengagement n'a été mise en œuvre. Or lors de l'ouverture de la section d'essais au 15ème cycle, des particules étaient accumulées dans cette zone et donc ne pouvaient plus réagir.

2.1.3. Analyse des particules avant et après cyclage

Afin d'analyser la pureté et d'observer la morphologie et la granulométrie des particules avant et après l'étude de cyclage, des analyses DRX, MEB et granulométrique ont été réalisées. L'échantillon cyclé a été prélevé à l'intérieur du réacteur dans la partie supérieure du lit de particules.

La Figure VI-10 présente les analyses DRX de l'oxyde de calcium initial (CSIC) et de l'hydroxyde de calcium cyclé (CEA).

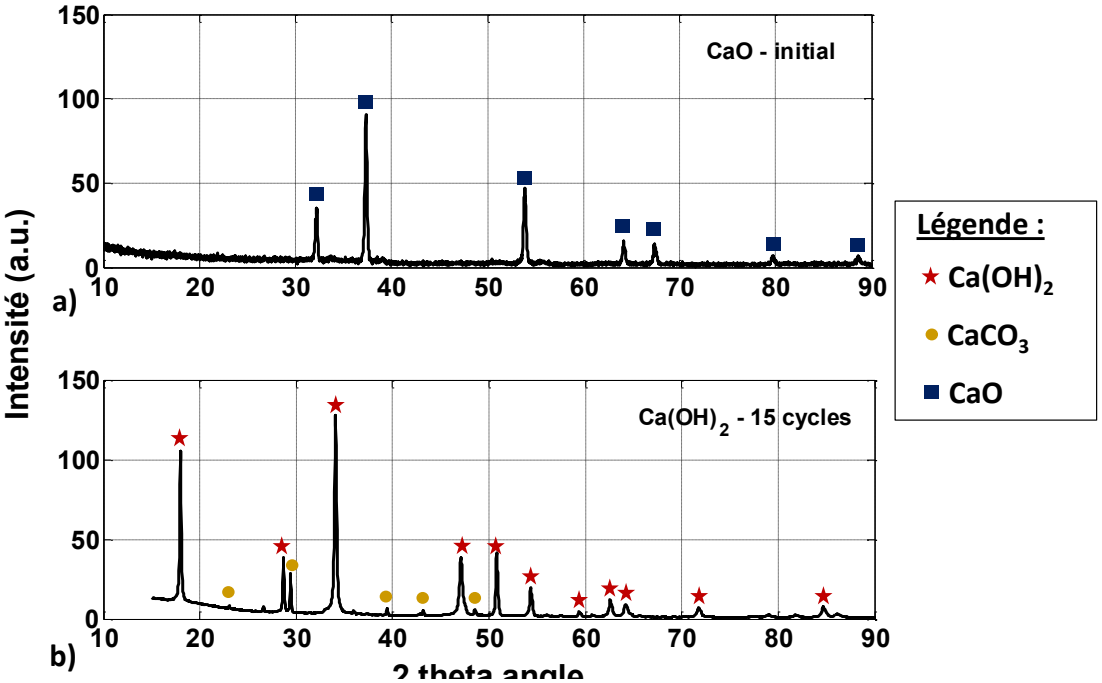


Figure VI-10 : Analyse DRX : a) oxyde de calcium initial ; b) hydroxyde de calcium cyclé dans l'azote (15 cycles).

D'après la Figure VI-10 (a), l'oxyde de calcium initial est pur puisqu'aucun autre produit n'a été détecté. Cette analyse DRX a été réalisée au CSIC. Après l'étude de cyclage (Figure VI-10 (b)), le produit analysé est essentiellement composé d'hydroxyde de calcium, mais des traces de carbonate de calcium apparaissent. Le produit n'ayant pas été conservé sous atmosphère inerte durant son transport, on peut considérer que l'oxyde de calcium initial a réagi avec du dioxyde de carbone avant d'être inséré dans le réacteur.

La réactivité du produit est moins élevée que celle de l'hydroxyde de calcium pur utilisé dans le chapitre IV, où le taux de conversion maximal atteint était de 90% alors qu'il est de 75% dans cette étude. Ceci s'explique en partie par le fait que les particules d'oxyde de calcium utilisées contiennent du carbonate de calcium et qu'à des températures inférieures à 600°C dans le lit particules (température de décomposition de $CaCO_3$) l'oxyde de calcium ne peut pas être régénéré. La réactivité globale du produit est donc moins élevée.

La Figure VI-11 présente les résultats de l'analyse MEB de l'oxyde de calcium (CSIC) et de l'hydroxyde de calcium cyclé (CEA).

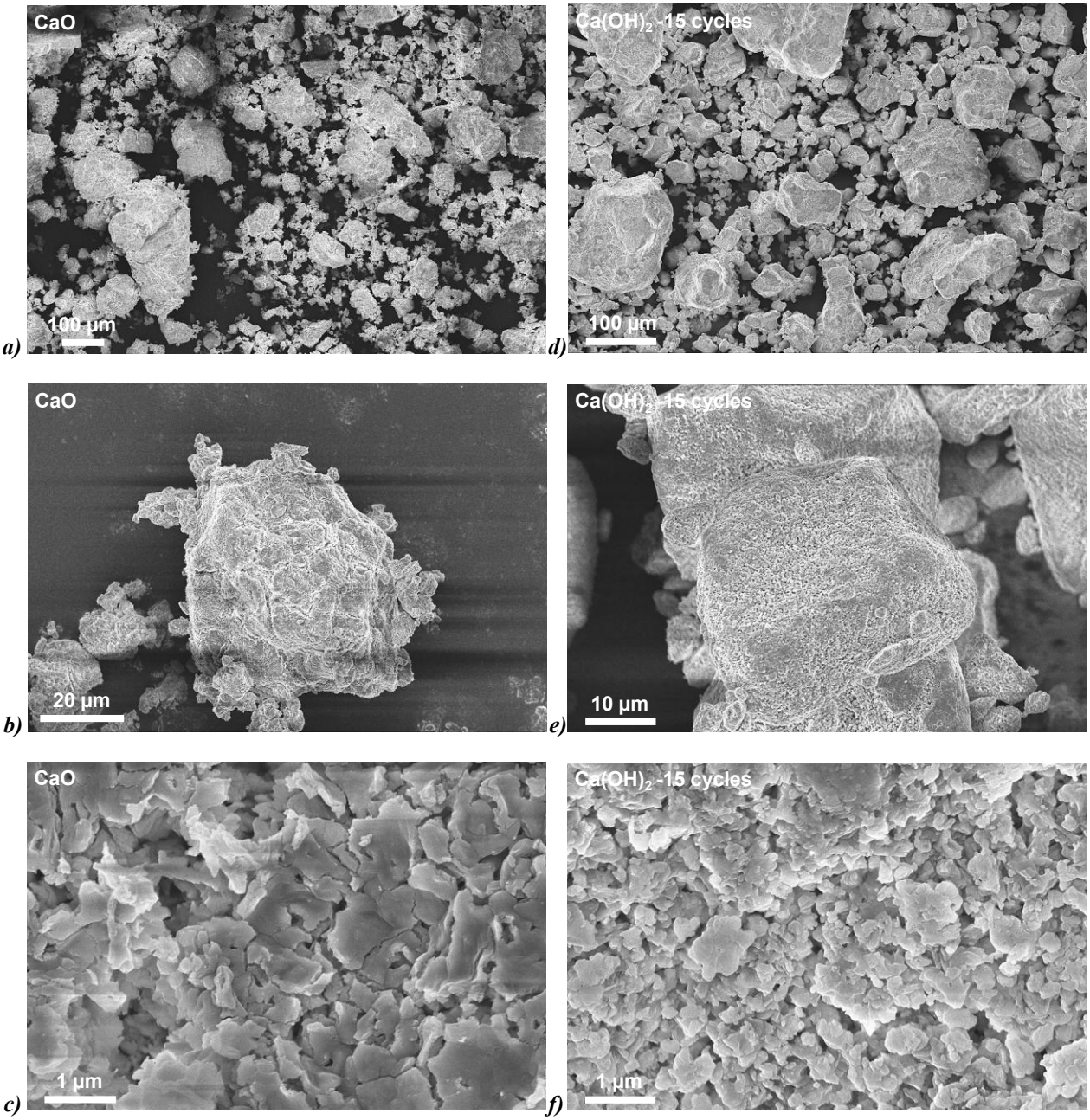


Figure VI-11 : Analyse MEB : a) oxyde de calcium pur × 300 ; b) oxyde de calcium pur × 3000 ; c) oxyde de calcium pur × 50000 ; d) hydroxyde de calcium (15 cycles - N_2) × 500 ; e) hydroxyde de calcium (15 cycles - N_2) × 5000 ; f) hydroxyde de calcium (15 cycles - N_2) × 50000.

D'après la Figure VI-11, on remarque que la morphologie des poudres avant et après cyclage est quasiment identique. Les clichés ayant un grandissement maximal (× 50000) montrent que les particules sont faites d'un agglomérat de plus petites particules de l'ordre du micromètre, semblables aux particules

d'hydroxyde de calcium pur du chapitre II. Des pores ayant des diamètres de l'ordre du 10ème de micromètre sont observés à la surface des particules.

La Figure VI-12 présente les résultats de l'analyse granulométrique de l'oxyde de calcium (CISC) et de l'hydroxyde de calcium cyclé (CEA).

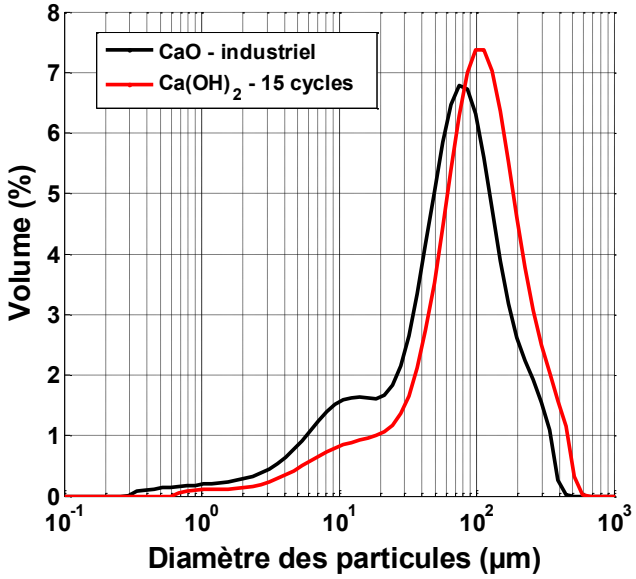


Figure VI-12 : Analyse granulométrique avant et après l''étude de cyclage.

Observons dans un premier temps les résultats obtenus pour l'oxyde de calcium initial. L'analyse granulométrique montre une dispersion de diamètre de particules comprise entre 0,2 et 447 µm. Les particules sont assez homogènes puisque les diamètres de particules sont centrés sur un pic de 74,3 µm (%vol = 6,8). On remarque la présence de particules fines dans l'échantillon analysé entre 0,2 et 20 µm. Le diamètre moyen des particules d'oxyde de calcium initial est de 64,9 µm.

Observons maintenant les résultats obtenus pour la poudre cyclée ($Ca(OH)_2$ – 15 cycles). L'analyse granulométrique montre une dispersion de diamètre de particules comprise entre 0,2 et 600 µm. Les particules sont homogènes puisque les diamètres de particules sont centrés sur un pic de 110 µm (%vol = 7,4). On remarque ici aussi, la présence de particules fines dans l'échantillon analysé entre 0,4 et 20 µm. Le diamètre moyen des particules d'hydroxyde de calcium cyclées est de 94,5 µm.

Une expansion du volume du lit entre les particules déshydratées (1er cycle) et hydratées (15ème cycle) a été observée. La hauteur initiale du lit d'oxyde de calcium au repos dans le réacteur était de 36 cm et après l'étude de cyclage, la hauteur du lit d'hydroxyde de calcium au repos est de 59 cm, soit une expansion de volume de 63%. Les résultats de l'analyse granulométrique montrent que le diamètre moyen des particules hydratées est plus gros que celui des particules d'oxyde de calcium initial, ce qui est cohérent avec l'expansion de volume observée. D'après *Garg et al., 1985*, une expansion de volume de 95% entre le

produit déshydraté et le produit hydraté est attendue si la conversion est totale. L'expansion de volume observée expérimentalement est donc en accord avec la conversion obtenue dans le réacteur (70 %).

2.1.4. Conclusion de l'étude de cyclage

Quinze cycles ont été mis en œuvre avec l'oxyde de calcium du CSIC. La fluidisation du produit a été effective durant toute l'étude et son impact sur la granulométrie et la morphologie des particules n'est pas visible. Les produits analysés avant et après l'étude de cyclage n'étant pas sous la même forme chimique, il serait intéressant de compléter l'analyse granulométrique pour confirmer qu'il n'y a pas eu d'attrition.

Dans un procédé de stockage, la densité énergétique est un paramètre primordial à déterminer. Dans le réacteur de la boucle CaStoRRe, elle est calculée par la relation (IV-19).

$$D_v = \frac{n_{Ca(OH)_2,initial} \cdot X_{Dehyd,\max} \cdot \left(\Delta H_r / 3600\right)}{V_{Ca(OH)_2}} \qquad \text{(VI-25)}$$

Où, D_v est la densité énergétique volumétrique (kWh.m^{-3}), $n_{Ca(OH)2,initial}$ est le nombre de moles d'hydroxyde de calcium initial (mol), ΔH_r est l'enthalpie de réaction (J.mol^{-1}), $X_{Dehyd,max}$ est le taux de conversion maximal de la réaction de déshydratation ([-]) et $V_{Ca(OH)2}$ est le volume de l'hydroxyde de calcium inséré dans le réacteur (m^3).

La densité énergétique volumétrique obtenue dans la section d'essais est égale à 171 kWh.m^{-3}.

Cette étude de cyclage prouve la faisabilité de l'utilisation de la réaction réversible $Ca(OH)_2 \Leftrightarrow CaO + H_2O$ pour une application inter-saisonnière utilisant des particules d'oxyde de calcium facilement fluidisables, puisque 15 cycles ont été mis en œuvre. Si un cycle correspond à une année, le procédé de stockage pourra fonctionner 15 ans. L'étude devra être poursuivie pour déterminer l'impact de la fluidisation et des réactions sur un nombre de cycles plus important (au moins 100 cycles), et ainsi valider la faisabilité du système pour un fonctionnement journalier.

2.2. Comparaison modèle/expérience

Le modèle développé lors du chapitre V a été modifié afin d'être adapté aux nouvelles conditions dans réacteur. Les modifications réalisées consistaient à initialiser la masse d'alumine dans le réacteur à zéro et à implanter les nouvelles valeurs expérimentales de vitesse minimale de fluidisation et de masses volumiques des produits. Les conditions opératoires implémentées dans le modèle sont répertoriées dans le Tableau IV-8 du paragraphe 2.1.2..

La Figure VI-13 illustre les comparaisons entre les variations du débit d'eau en sortie du réacteur et des températures dans le réacteur lors de la réaction de déshydratation. Pour chacune de ces comparaisons, l'écart relatif entre l'expérience et le modèle est représenté en fonction du temps. La température expérimentale de paroi (T_p Expérience) est représentée par une loi polynômiale. Cette loi est implémentée dans le modèle numérique pour traduire les variations de la température de paroi, elle est notée T_p Modèle-Fit.

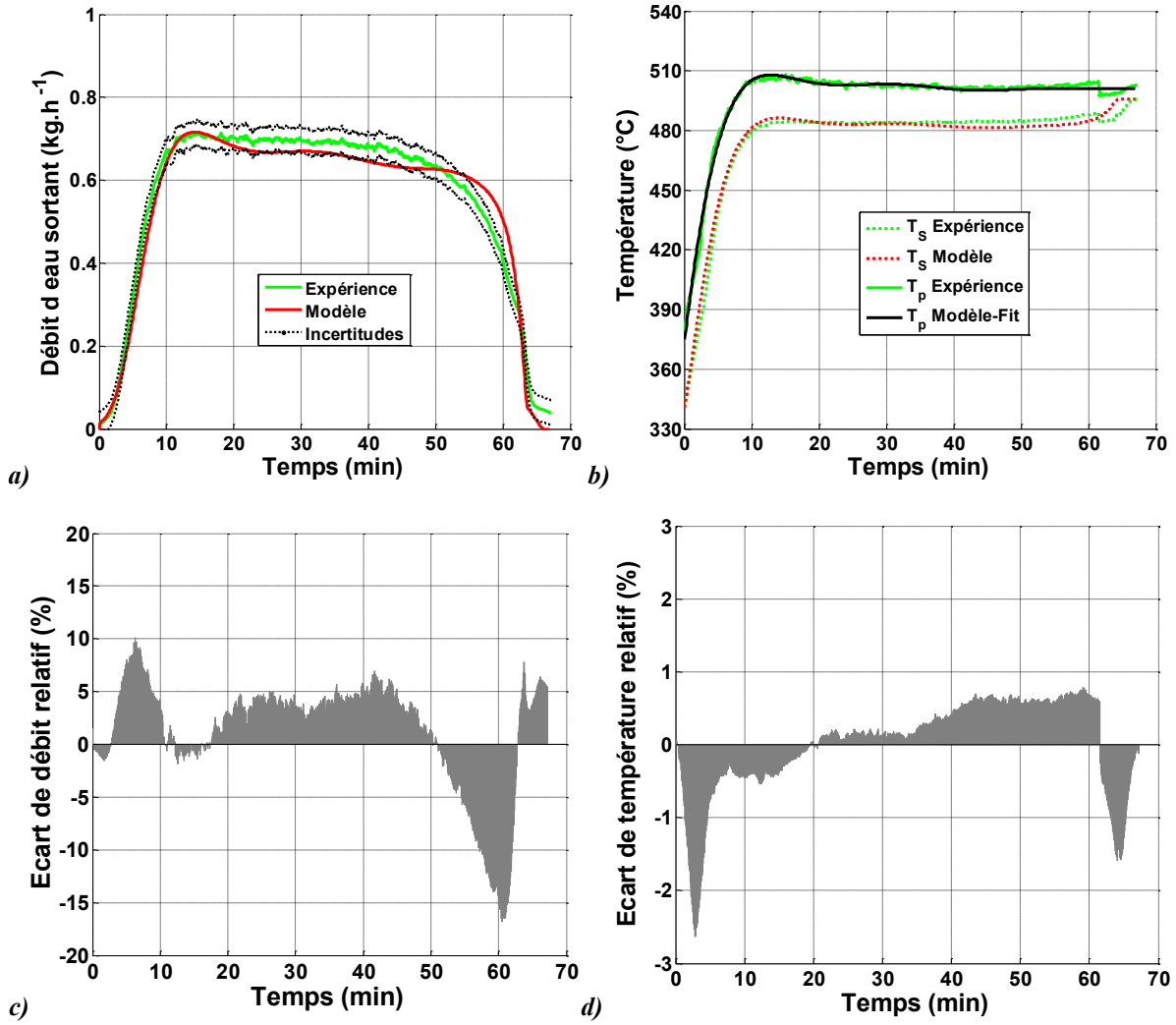


Figure VI-13 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction de déshydratation : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

Lors de la réaction de déshydratation, le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux avec des écarts relatifs maximaux de +/- 15% pour le débit et de +/- 2,5% pour les températures. À 500°C, le modèle cinétique est très sensible à la température, c'est pour cela que le débit d'eau en sortie du réacteur fluctue (cf. Figure VI-13 (a)). Les variations du débit d'eau sortant du réacteur dans le modèle sont comprises dans l'intervalle d'incertitude de mesure, ici +/- 0,03 $kg.h^{-1}$.

La Figure VI-14 illustre les comparaisons entre les variations du débit d'eau en sortie du réacteur et des températures dans le réacteur lors de la réaction d'hydratation. Pour chacune de ces comparaisons, l'écart relatif entre l'expérience et le modèle est représenté en fonction du temps. La température expérimentale de paroi (T_p Expérience) est représentée par une loi polynômiale. Cette loi est implémentée dans le modèle numérique pour traduire les variations de la température de paroi, elle est notée T_p Modèle-Fit.

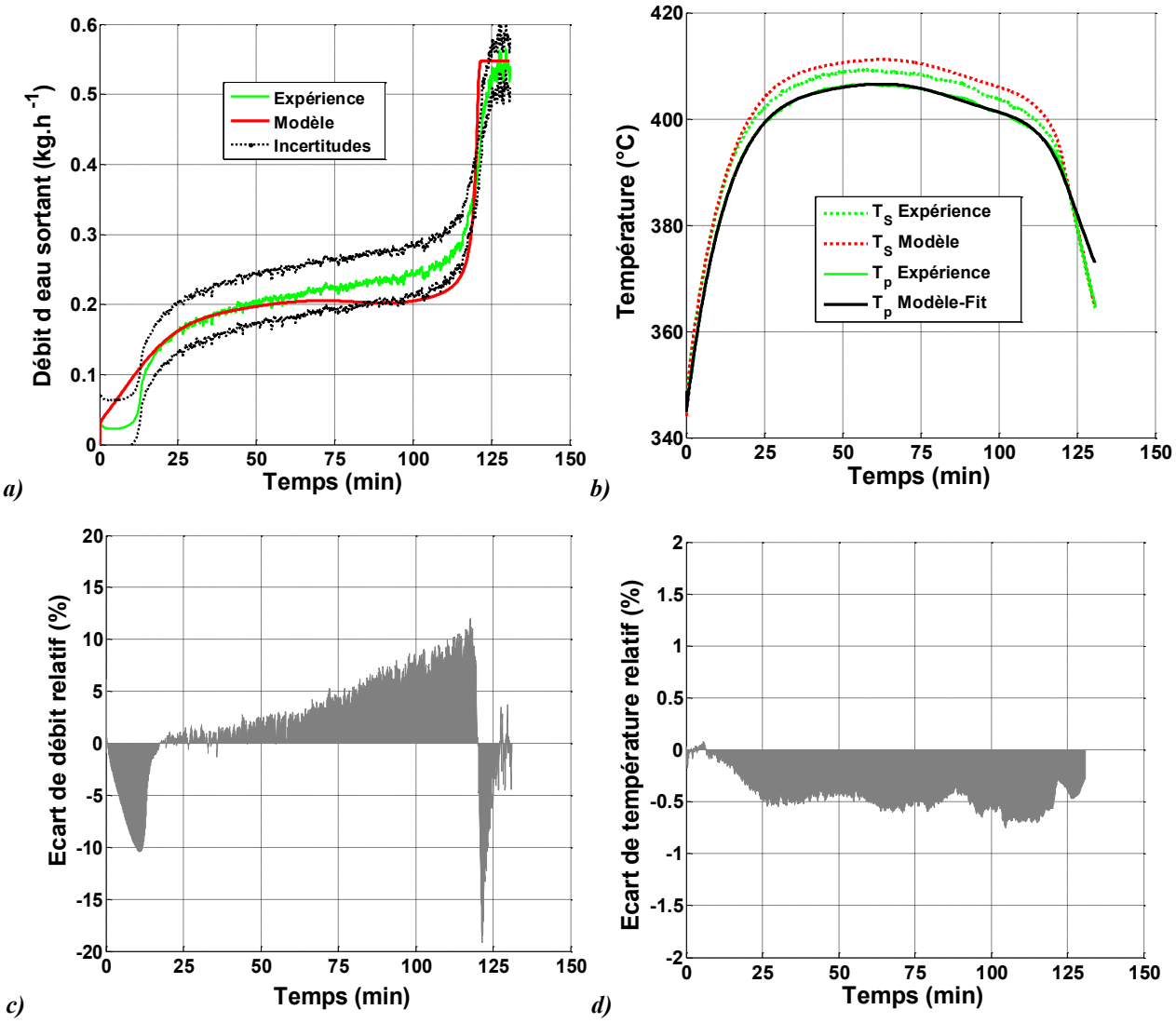


Figure VI-14 : Comparaison entre les résultats du modèle et expérimentaux lors de la réaction d'hydratation : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

Lors de la réaction d'hydratation, le modèle représente les résultats expérimentaux avec des écarts relatifs maximaux compris entre +/- 10% pour les débits d'eau et +/- 0,5 % pour les températures. Observons les variations du débit d'eau en sorite de réacteur (Figure VI-14 (a)). Entre 0 et 12 minutes, les phénomènes physiques ne sont pas convenablement modélisés, puisque les variations du modèle et des expériences sont différentes. Une partie de ces phénomènes sont les mêmes que ceux qui ont été présentés au chapitre

V paragraphe 4.2. (le remplissage de la zone de désengagement sèche en début de réaction dilue la vapeur d'eau sortant du lit de particules et les particules agglomérées sur les parois au-dessus du lit de particules peuvent réagir avec l'eau sortant du lit), mais il est possible les changements de volume dans le réacteur ainsi que la diffusion du gaz dans les particules soient observés. Entre 12 et 75 minutes, le modèle représente convenablement les résultats expérimentaux. Après 75 minutes, la différence entre le modèle et la courbe expérimentale augmente au-delà d'un écart relatif de 5%.

Une expansion volumique de 63% a été observée lors des essais expérimentaux. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle, et suivant les réactions, il aura pour effet d'augmenter ou de diminuer la surface d'échange entre le lit et la paroi et la hauteur du lit de particules.

En conclusion, le modèle donne une approximation correcte des résultats, mais pour représenter parfaitement les résultats expérimentaux, les changements de volume dans le réacteur, la diffusion du gaz dans les particules ainsi que l'écoulement du solide dans le réacteur devront être modélisés.

2.3. Analyse énergétique

L'analyse énergétique du procédé a été réalisée avec ce nouveau matériau. Les schémas de principe des procédés des étapes de charge et de décharge restent identiques à ceux présentés dans le paragraphe 1.1. (cf. Figure VI-1 et Figure VI-2), mise à part l'unité de séparation qui est éliminée.

Durant l'étude de cyclage, le taux de conversion maximal obtenu lors de la réaction de déshydratation est égal à 0,75 et celui de l'hydratation est égal à 1. Les masses volumiques de l'oxyde de calcium et de l'hydroxyde de calcium sont respectivement égales à 860 $kg.m^{-3}$et à 630 $kg.m^{-3}$.

Les cas 1 et 3 traités au paragraphe 1.5.5. sont présentés ci-dessous. Ils correspondant respectivement à un fonctionnement journalier où le procédé de stockage produit une puissance électrique de 20 MWe, 15 h par jour (cf. cas N°1 du Tableau VI-6), et à un fonctionnement inter-saisonnier où le procédé de stockage produit une puissance électrique de 5 MWe, 7 h par jour pendant 4 mois (cf. cas N°3 du Tableau VI-6).

Les résultats obtenus avec le nouveau matériau sont répertoriés et comparés avec le mélange $Ca(OH)_2/Al_2O_3$ dans le Tableau VI-9.

Tableau VI-9 : Résultats obtenus pour les différents cas de fonctionnement ; mélange $Ca(OH)_2/Al_2O_3$ et CaO (CSIC).

	CAS 1 : Extension de la période de production (GEMASOLAR)		Cas N°3 : Production inter-saisonnière	
Matériau	**$Ca(OH)_2/Al_2O_3$**	**CaO (CSIC)**	**$Ca(OH)_2/Al_2O_3$**	**CaO (CSIC)**
Rendement	67,6%	66,5%	60,9%	60,6%
Q_{charge} (MW_{th})	136,1	147,3	14,8	14,7
Q_{exo} (MW_{th})	50,0	50	12,5	12,5
Volume de stockage de $Ca(OH)_2$ (m^3)	4300	4100	61200	58900
Volume de stockage de CaO (m^3)	2600	2500	37100	35300
Volume de stockage de H_2O (m^3)	500	470	6800	6800
Volume du réacteur nécessaire lors de l'étape de charge (m^3)	190	70	22	8
Volume du réacteur nécessaire lors de l'étape de décharge (m^3)	75	26	18	7
Prix total de matériau de stockage (M€)	0,11	0,13	1,5	1,85

Observons dans un premier les rendements énergétiques. On remarque que les rendements de l'installation utilisant le CaO fourni par le CSIC sont à peine plus faibles que ceux de l'installation utilisant le mélange $Ca(OH)_2/Al_2O_3$, avec une différence de 1,1% pour le cas N°1 et de 0,3% pour le cas N°4. Cette différence est due au taux de conversion de la réaction de déshydratation qui est moins élevé avec le CaO fourni par le CSIC ($X_{Dehyd} = 0,75$) qu'avec le mélange de poudre $Ca(OH)_2/Al_2O_3$ ($X_{Dehyd} = 0,9$). Si le CaO fourni par le CSIC n'avait pas été mis en contact avec du dioxyde de carbone, il est possible que le taux de conversion atteint lors de la déshydratation soit plus important, améliorant ainsi les rendements.

Observons maintenant les volumes de stockage et les volumes de réacteur. Dans les deux cas, il faudra environ 4% de volume de stockage en moins si le CaO de CSIC est utilisé. Malgré la conversion de la réaction de déshydratation qui est moins importante, les masses volumiques des matériaux en vrac sont plus importantes, respectivement 100 $kg.m^{-3}$ et 200 $kg.m^{-3}$ de plus pour l'hydroxyde de calcium et pour l'oxyde de calcium, rendant le matériau plus dense et donc les volumes de stockage plus faibles. Les volumes de stockage restent néanmoins très proches.

Le réel potentiel de l'utilisation de l'oxyde de calcium seul apparaît dans le volume du réacteur, puisque ils sont diminués d'un facteur 2,7. De plus son utilisation permet de simplifier l'installation industrielle en éliminant l'utilisation d'alumine et donc l'unité de séparation solide/solide et le recyclage à chaud du solide. Ainsi les coûts de l'installation seront plus faibles et la conduite du procédé sera plus facile à mettre en œuvre.

3. Synthèse des perspectives industrielles

Dans ce chapitre, un schéma de procédé permettant de mettre en œuvre le procédé de stockage par voie thermochimique développé dans ces travaux de thèse a été proposé. Les bilans massique et thermique ont ensuite été décrits pour réaliser une analyse énergétique de l'installation et déterminer les volumes de réacteur et de stockage. De plus, une piste d'amélioration du procédé a été abordée en réalisant une étude expérimentale utilisant de l'oxyde de calcium se fluidisant sans particules inertes.

Les inconvénients du procédé sont d'une part, l'impossibilité d'utiliser l'énergie de condensation de l'eau lors de la charge de l'énergie (niveau de température trop faible), et d'autre part, la nécessité de fournir l'énergie pour la vaporisation de l'eau lors de la décharge. Dans une installation industrielle, pour améliorer les rendements, il est conseillé d'utiliser l'énergie de condensation dans un autre procédé, comme par exemple dans une installation de dessalement où les niveaux de température nécessaires pour la mise en œuvre du procédé sont moins importants. L'analyse énergétique a permis de définir certains choix dans le procédé, comme par exemple l'utilisation d'une source d'énergie extérieure pour vaporiser l'eau lors de la décharge lorsque c'est possible. L'avantage majeur du système couplé est de réduire les flux de matière dans le procédé. Les rendements énergétiques obtenus avec ce système, sont de 67,6% en fonctionnement journalier et de 60,9% en fonctionnement inter-saisonnier.

L'utilisation du procédé de stockage par voie thermochimique ne semble pas réellement intéressante au vue de la complexité du système comparé à celle du procédé de stockage par chaleur sensible utilisé dans la centrale GEMASOLAR. En effet, le système de stockage de GEMASOLAR atteint des densités énergétiques intrinsèques très fortes (168 $kWh.m^{-3}$) grâce à l'importante différence de température rencontrée entre la phase de charge et de décharge dans le système de stockage (275°C) et donc, concurrence le système par voie thermochimique au vue des densités énergétiques. En revanche, pour un système de stockage où la différence de température est plus faible (100°C), typiquement une centrale solaire fonctionnant avec un système de stockage identique à celui de la centrale ANDASOL 1, le procédé de stockage par voie thermochimique devient plus compétitif puisque les volumes de stockage et le prix du matériau sont respectivement diminués d'un facteur 1,5 et 110. L'avantage majeur du stockage par voie thermochimique est que c'est, aujourd'hui, le seul système permettant de stocker la chaleur de façon inter-saisonnière et éventuellement de la transporter.

Parmi les pistes d'amélioration du procédé, l'étude expérimentale utilisant des particules d'oxyde de calcium fluidisables semble très prometteuse, puisque quinze cycles ont été mis en œuvre et la densité énergétique volumétrique obtenue dans la section d'essais est égale à 171 $kWh.m^{-3}$. D'un point de vue industriel, ce produit admet plusieurs avantages par rapport à l'hydroxyde de calcium commercial utilisé dans ces travaux. Sa fluidisation se fait sans l'aide d'un agent inerte, et par conséquent, l'unité de séparation solide/solide en sortie de réacteur n'est plus nécessaire et le volume du réacteur est réduit d'un facteur 2,7. L'étude expérimentale doit se poursuivre pour réaliser une centaine de cycles de

charge/décharge dans le réacteur de la boucle CaStoRRe et ainsi vérifier que la réaction reste réversible au cours des cycles et déterminer si le phénomène d'attrition apparaît.

Dans les pages qui suivent, la conclusion générale de ces travaux de thèse va être présentée. Elle permettra de récapituler la démarche mise en œuvre et de synthétiser les résultats obtenus, pour finalement ouvrir sur les perspectives de travail.

Conclusion

Les travaux présentés dans cette thèse concernent le développement et l'étude d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique. L'intérêt du stockage d'énergie a été mis en évidence lors de l'étude bibliographique, montrant qu'il permet une meilleure utilisation des sources d'énergie et notamment des sources intermittentes. La comparaison des différents types de stockage d'énergie thermique a révélé les avantages de l'utilisation du stockage par voie thermochimique, notamment grâce à ses densités énergétiques élevées ($100 – 500\ kWh.m^{-3}$ ou $0,5 – 1\ kWh.kg^{-1}$), ses températures d'utilisation élevées (100 – 1000°C) et la possibilité de transporter l'énergie. Toutefois, le développement d'un tel procédé de stockage reste aujourd'hui un défi technologique.

L'objectif de ces travaux de thèse était donc de développer un procédé de stockage d'énergie thermique haute température (300 - 550°C) par voie thermochimique et d'en démontrer sa faisabilité, pour une application dans une centrale solaire thermodynamique.

La première partie des travaux a consisté à sélectionner le système réactionnel et la technologie de réacteur. Pour cela un état de l'art des différents systèmes thermochimique existants a été réalisé dans le chapitre I. Le cahier des charges et la définition de critères de choix a permis de sélectionner la réaction la plus prometteuse pour cette application. Il s'agit de la réaction réversible solide/gaz d'hydratation de l'oxyde de calcium et de déshydratation de l'hydroxyde de calcium :

$$Ca(OH)_{2(s)} + \Delta Hr \Leftrightarrow CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

En effet, cette réaction présente plusieurs avantages : elle utilise des matériaux que l'on trouve en abondance sur la Terre, ils sont bons marchés ($50\ €.t^{-1}$), leur stockage est simple à mettre en œuvre et il n'y a pas de problèmes majeurs en termes de sécurité.

Par la suite, une technologie de réacteur à lit fluidisé a été sélectionnée pour mettre en œuvre la réaction réversible. Cette technologie n'avait pas encore été utilisée pour cette réaction et elle doit permettre d'améliorer les transferts de chaleur et de matière dans le réacteur comparé aux procédés à lit fixe (technologie utilisée jusqu'à présent) et de faciliter l'extrapolation du procédé à échelle industrielle.

Les cinétiques des réactions de déshydratation et d'hydratation ainsi que les propriétés physiques des matériaux ont été déterminées dans le chapitre II. Ces données sont indispensables au dimensionnement et à la modélisation des phénomènes observés dans le réacteur.

La poudre d'hydroxyde de calcium utilisée dans cette thèse fait partie de la classe C de la classification de Geldart (d_p = 5,85 µm et ρ_{app} = 646,4 kg.m^{-3}), ce qui signifie qu'elle est cohésive. Dans le chapitre III, une solution a donc été développée pour la fluidiser dans une maquette expérimentale froide. Cette solution consiste à ajouter des particules inertes plus facilement fluidisables aux particules réactives d'hydroxyde de calcium. Plusieurs inertes ont été testés et à l'issue de cette étude, les mélanges de poudre contenant de l'alumine comme inerte ont montré les meilleurs comportements. La composition limite du mélange permettant d'obtenir une fluidisation bouillonnante de l'hydroxyde de calcium est de 65 %w d'Al_2O_3-B (172 µm)/35 %w $Ca(OH)_2$. Cette solution a permis de fluidiser l'hydroxyde de calcium mais présente deux inconvénients dans une perspective industrielle. D'une part, il est primordial de séparer l'inerte et le réactif en sortie de réacteur pour conserver des densités énergétiques de stockage importantes (195 kWh.m$^{-3}_{Ca(OH)2\ vrac}$) et d'autre part, il est nécessaire de recycler l'inerte dans le réacteur afin de ne pas perdre son énergie sensible et d'optimiser la quantité à utiliser.

Une boucle expérimentale nommée CaStoRRe a été développée et construite au laboratoire des systèmes thermiques du CEA de Grenoble. C'est le premier prototype de procédé de stockage d'énergie thermique par voie thermochimique mettant en œuvre la réaction réversible dans un réacteur à lit fluidisé fonctionnant en discontinu. Les résultats expérimentaux ont permis de démontrer la faisabilité de la réaction réversible dans le réacteur, la possibilité de charger et restituer l'énergie thermique à la même température et enfin de cycler les matériaux durant 50 cycles. La densité énergétique volumétrique obtenue à l'intérieur du réacteur est égale à 67 kWh.m$^{-3}_{mélange}$. Si l'inerte et le réactif étaient séparés après les réactions, la densité énergétique atteinte serait alors de 172 kWh.m$^{-3}_{Ca(OH)2}$.

Deux gaz de fluidisation ont été étudiés lors des cyclages : l'air et l'azote. L'intérêt était d'observer la perte de réversibilité de la réaction causée par la réaction de carbonatation de l'oxyde de calcium dans l'air. Dans les conditions opératoires choisies, une perte de réversibilité de 40 % en 44 cycles a été observée. Suivant le fonctionnement du système de stockage d'énergie thermique, inter-saisonnier (une réaction réversible par an) ou journalier (une réaction réversible par jour), il pourra être intéressant d'utiliser soit de l'air, soit de l'azote. En effet, pour un stockage inter-saisonnier de 10 ans, soit 10 cycles, si de l'air était utilisé, une perte de réversibilité de 90% à 70% serait observée. Cette perte de conversion, et donc de rendement, devra être comparée au coût de mise en œuvre d'un système permettant le stockage et le traitement de l'azote, l'air extérieur pourrait devenir économiquement compétitif dans ce cas. À l'inverse, pour un stockage journalier, il sera préférable d'utiliser un gaz inerte en boucle fermée afin de conserver une réversibilité de réaction stable et maximale. La prévision de l'impact financier de l'utilisation de l'air ou de l'azote est complexe et devra faire l'objet d'une étude technico-économique complète en cas d'industrialisation du procédé. Cette analyse dépasse largement le cadre de cette thèse.

Une étude paramétrique a montré que suivant les conditions opératoires de réactions, les facteurs limitant la réaction n'étaient pas les mêmes. Pour les conditions proches de l'équilibre thermodynamique, la cinétique est le facteur limitant. Dès que les conditions opératoires sont éloignées de l'équilibre, c'est le

transport de la matière qui devient limitant. L'étude paramétrique a montré que la température de mise en œuvre de la réaction a un effet très important sur la vitesse apparente de réaction, notamment lors de la déshydratation (facteur 23). Cela signifie que les régimes de fonctionnement du réacteur/échangeur pourront être très différents suivant la température du fluide caloporteur et donc que sa modélisation sera nécessaire afin d'optimiser sa géométrie et sa conduite.

Dans le chapitre V, un modèle dynamique 1D a été développé pour modéliser le réacteur de la boucle CaStoRRe. Un couplage entre les phénomènes chimiques, thermiques et hydrodynamiques a été réalisé. La confrontation entre ce modèle et les résultats expérimentaux a montré une bonne concordance avec des écarts relatifs de +/- 20% pour le débit d'eau sortant du réacteur et de +/- 2% pour la température dans le réacteur. Les résultats de la simulation ont permis de compléter et de valider ceux de l'étude paramétrique expérimentale.

La dernière partie de l'étude (chapitre VI), est consacré à l'analyse énergétique du système et aux pistes d'amélioration du procédé pour une application industrielle. Parmi les pistes d'amélioration, la première à réaliser était d'utiliser des particules réactives se fluidisant sans l'ajout d'agent inerte. Suite à la disponibilité de particules d'oxyde de calcium ayant un diamètre moyen de 65 µm, une étude expérimentale complémentaire a pu être mise en œuvre. L'étude expérimentale est très prometteuse, puisque quinze cycles ont été réalisés. La densité énergétique volumétrique obtenue dans la section d'essais est égale à 171 $kWh.m^{-3}$. D'un point de vue industriel, ce produit admet plusieurs avantages comparé à l'hydroxyde de calcium commercial utilisé dans ces travaux puisque, d'une part, l'unité de séparation solide/solide en sortie de réacteur n'est plus nécessaire et, d'autre part, le volume du réacteur est réduit.

Un schéma de procédé permettant de mettre en œuvre le procédé de stockage par voie thermochimique utilisant la réaction réversible solide/gaz a été proposé. Deux inconvénients apparaissent : d'une part, l'impossibilité d'utiliser l'énergie de condensation de l'eau lors de la charge de l'énergie (niveau de température trop faible) et d'autre part, la nécessité de fournir l'énergie à la vaporisation de l'eau lors de la décharge. Dans une installation industrielle, il sera donc primordial d'utiliser l'énergie de condensation dans un autre procédé, comme par exemple, une installation de dessalement d'eau de mer, où les niveaux de température nécessaires pour la mise en œuvre du procédé sont moins importants. L'analyse énergétique a permis de définir certain choix dans le procédé, comme la nécessité d'utiliser une source d'énergie extérieure pour vaporiser l'eau lors de la décharge. En effet, deux configurations ont été proposées pour vaporiser et surchauffer l'eau, un « système autonome » et un « système couplé ». Le système couplé à une source d'énergie extérieure donne les meilleurs rendements énergétiques avec, 67,6% en fonctionnement journalier et 60,9% en fonctionnement inter-saisonnier. L'impact thermique de l'alumine a été quantifié, si le temps de charge est supérieur à 4 heures, la part d'énergie sensible stockée dans l'alumine devient inférieure à 5% de la part d'énergie stockée par voie thermochimique.

Les avantages majeurs de ce système comparé aux systèmes existants sont : le prix du matériau (10 fois moins cher que les sels fondus), les volumes de stockage qui sont réduits et la possibilité de stocker l'énergie de façon inter-saisonnière.

Ce travail de thèse qui a abouti au développement et à la démonstration de faisabilité d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique, ouvre également de nombreuses perspectives. Il nous semble intéressant de privilégier trois axes :

- une centaine de cycles charge/décharge devra être réalisée dans le réacteur de la boucle CaStoRRe avec des particules d'oxyde de calcium fluidisables et la morphologie de celles-ci, avant et après l'étude de cyclage, devra être observée et caractérisée ;
- le modèle dynamique développé dans ces travaux doit être amélioré en intégrant un échangeur thermique dans lequel circule le fluide caloporteur. De plus, certains phénomènes comme les changements de volumes du solide, la coalescence des bulles, les changements de vitesses débitantes dans le réacteur dus à la consommation ou au dégagement d'eau par les réactions devront être pris en compte. Le modèle ainsi amélioré permettra de dimensionner un réacteur/échangeur fonctionnant en continu ;
- un prototype de réacteur/échangeur de 10 kW_{th} doit être développé. L'idée serait de développer un réacteur/échangeur dans lequel, le solide réactif circule en écoulement piston à l'intérieur du réacteur et le fluide caloporteur circule à contre-courant dans des plaques. Les objectifs de cette boucle serait de : caractériser l'hydrodynamique du solide dans le réacteur (écoulement piston), caractériser le transfert thermique lit/paroi, quantifier l'impact du gradient de température sur les réactions, valider le modèle numérique et déterminer le rendement énergétique du réacteur.

Références

ADEME, Rapport « Feuille de route Solaire thermodynamique », Juin 2010.

AIHARA M., NAGAI T., MATSUSHITA J., NEGISHI Y., OHYA H., Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction. *Applied Energy*, Vol. 69, pp. 225-238, 2001.

ALAVI S., « Etude expérimentale de procédés de mise en fluidisation assistée de poudres microniques et traitements de densification/cristallisation », Thèse de doctorat, Institut nationale polytechnique de Toulouse, 2004.

ALAVI S., CAUSSAT B., Experimental study on fluidization of micronic powders. *Powder technology* , 157, pp. 114-120, 2005.

ANTONINI G., Lits fluidisés. Caractéristiques générales et applications. *Techniques de l'ingénieur*, BE 8 255.

ANTONINI G., Lits fluidisés. Transferts de masse et de chaleur. *Techniques de l'ingénieur*, BE 8 256.

ARISTOV Y.I., PARMON V., CACCIOLA G., GIORDANO N., High-temperature chemical heat pump based on reversible catalytic reactions of cyclohexane-dehydrogenation/benzene-hydrogenation: comparison of the potentialities of different flow diagrams. *International Journal of Energy Research*, Vol. 17, pp. 293-303, 1993.

ASHRAE Fundamentals Handbook, 1997.

AZPIAZU M. N., MORQUILLAS J.M., VASQUEZ A., Heat recovery from a thermal energy storage based on the $Ca(OH)_2$/CaO cycle. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, pp. 733-741, 2003.

BADIE J. M., BONET C., FAURE M., FLAMANT G., FORO R., HERNADEZ D., Decarbonation of calcite and phosphate rock in solar chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, Vol. 35, pp. 413-420, 1980.

BALLAND L., ESTEL L., COSMAO J. M., MOUHAB N., A genetic algorithm with decimal coding for estimation of kinetic and energetic parameters. *Chemometris and Intelligent Laboratory Systems*, 50, pp. 121-135, 2000.

BARKER R., The reversibility of the reaction $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$. *Journal of Applied Chemical and Biotechnology*, Vol. 23, pp. 733-742, 1973.

BARKER R., The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, Vol. 24, pp. 221-227, 1974.

BASTIER R., BOCAN A., GILBERT B. ET REGNAULT A., Fours de cimenterie. Fours rotatifs. *Techniques de l'ingénieur*, BE 8 845.

BEHRINGER R., LOUGE M., Mc ELWAINE J., MORT P., PFEFFER R., SUNDARESAN S., Report of the IFPRI powder flow working group, SAR30-08, May 19, 2005.

BOGDANOVIĆ B., RITTER A., SPIELTHOFF B., Active MgH2-Mg systems for reversible chemical energy storage. *Angewandte Chemie Internationnal Edition in English*, Vol. 29, No. 3, pp. 223-328, 1990.

BOWREY R. G., JUTSEN J., Energy storage using the reversible oxidation of barium oxide. *Solar Energy*, Vol. 21, pp. 523-525, 1978.

BROWN D. R., LAMARCHE J. L., SPANNER G. E., Chemical energy storage system for SEGS solar thermal plant, 1992. BATELLE

BUCKINGHAM R., WONG B., BROWN L., SATTLER C., SCHAUBE F., WÖRNER A., Metal oxide based thermochemical energy storage for concentrated solar power – Thermodynamics and parasitic loads for packed bed reactors, SolarPACES, Grenade, Espagne, 20-23 septembre 2011.

BUKUR, D., AMUNDSON, N.R., Mathematical modelling of fluidized bed reactors-III. Axial dispersion model. *Chemical Engineering Science*, 30 (9) , pp. 1159-1167, 1975.

CACCIOLA G., ANIKEEV V., RECUPERO V., KIRILLOV V., PARMON V., Chemical heat pump using heat of reversible catalytic reactions. *International Journal of Energy Research*, Vol. 11, No. 4, pp. 519-529, 1987.

CARDEN P. O., Energy corradiation using the reversible ammonia reaction. *Solar Energy*, Vol. 19, pp. 365-378, 1977.

CHAVARIE C., GRACE J.R., Performance analysis of a fluidized bed reactor. I. Visible flow behavior. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 14, No. 2, pp. 75-79, 1975a.

CHAVARIE C., GRACE J.R., Performance analysis of a fluidized bed reactor. II. Observed reactor behavior compared with simple two-phase models. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 14, No. 2, pp. 79-86, 1975b.

CHAVARIE C., GRACE J.R., Performance analysis of a fluidized bed reactor. III. Modification and extension of conventional two-phase models. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 14, No. 2, pp. 86-91, 1975c.

CHEN N. H., ARIS R., Determination of Arrhenius constants by linear and nonlinear fitting. *AIChE Journal*, 38 (4), pp. 626-628, 1992.

CHUBB T. A., Analysis of gas dissociation solar thermal power system. *Solar Energy*, Vol. 17, pp. 129-136, 1975.

CONDOTTA M. R., « Coulabilité des poudres cohésives : Mesures aux faibles contraintes, granulaires humides et application à une poudre industrielle », Thèse de doctorat, Institut nationale polytechnique de Toulouse, France, 2005.

DARKWA K., Thermochemical energy storage in inorganic oxides: An experimental evaluation. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 18, No.6, pp. 387-400, 1998.

DAVID R., LIDE Jr., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1992.

DAVIDSON. J. F., HARRISON D., Fluidized particles, Cambridge University Press, New York, 1963.

DUNN R., LOVEGROVE K., BURGESS G., Ammonia receiver design for a 500m² dish. Proceedings of SolarPACES 2010, Perpignan, France, Sept 2010.

DUNN R., LOVEGROVE K., BURGESS G., A Review of Ammonia-Based Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power, Proceeding of the IEEE, 2011.

EDEM N'TSOUKPOE K., LIU H., LE PIERRES N., LUO L., A review on long term sorption solar energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, pp. 2385-2396, 2009.

EDWARDS J. H., MAITRA A. M., The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, Vol. 42, pp. 269-289, 1995.

EDWARDS J. H., DO K.T., MAITRA A. M., The use of solar-based CO_2/CH_4 reforming for reducing greenhouse effect gas emissions during the generation of electricity and process heat. *Energy Conversion Management*, Vol. 37, No. 6-8, pp. 1339-1344, 1996.

ERVIN G., Solar heat storage using chemical reactions. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 22, pp. 51-61, 1977.

FAHIM M. A., FORD J. D., Energy storage using the BaO_2-BaO reaction cycle. *The Chemical Engineering Journal*, Vol. 27, pp. 21-28, 1983.

FEDDERS H., HARTH R., HÖHLEIN B., Experiments for combing nuclear heat with the methane steam-reforming process. *Nuclear Enginnering and Design*, Vol. 34, pp. 119-127, 1975.

FEDDERS H., HÖHLEIN B., Operating a pilot plant circuit for energy transport with hydrogen rich gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 7, No 10, pp. 793-800, 1981.

FELDERHOFF M., BOGDANOVIC B., Review : High temperature metal hydrides as heat storage materials for solar and related applications. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 10, pp. 325-344, 2009.

FERRIERE A., Centrales solaires thermodynamiques, Techniques de l'ingénieur, TI BE 8903.

FLAMANT G., Thermochimie solaire à hautes températures, résultats expérimentaux. Quelques perspectives d'application. *Revue de Physique Appliquées*. Vol. 15, pp. 503-511, 1980.

FLAMANT G., FATAH N., FLITRIS Y., Wall-to-bed heat transfer in gas-solid fluidized beds: Prediction of heat transfer regimes. *Powder Technology*, Vol. 69, Issue 3, p. 223–230, 1992.

FORO R., « Conception et caractérisation d'un réacteur solaire à lit fluidisé annulaire application à la décarbonatation », Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 1981.

FUJII I., ISHINO M., AKIYAMA S., MURTHY M. S., RAJANANDAM K. S., Behaviour of $Ca(OH)_2$/CaO pellet under dehydration and hydration. *Solar Energy*, Vol. 53, No. 4, pp. 329-341, 1994.

FUJIMOTO S., BILGEN E., OGURA H., CaO/$Ca(OH)_2$ chemical heat pump system. *Energy Conversion and Management*, Vol. 43, pp. 947-960, 2002a.

FUJIMOTO S., BILGEN E., OGURA H., Dynamic simulation of CaO/Ca(OH)2 chemical heat pump systems. *Exergy*, Vol. 2, pp. 6-14, 2002b.

GARCIA P., « Outils d'évaluation technico-économique et d'aide à la conception des centrales solaires thermodynamiques du futur », Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France, 2007.

GARG H. P., MULLICK S. C., BHARGARA A.K, Solar thermal energy storage. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, HOLLAND, 1985.

GELDART D., Types of gas fluidization. *Powder Technology*, 7 pp. 285-292, 1973.

GIL A., MEDRANO M., MARTORELL I., LAZARO A., DOLADO P., ZALBA B., CABEZA L. F., State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1- Concepts, materials and modelization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1), pp. 31-55, 2010.

GÓMEZ-BAREA A., LECKNER B., Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, pp. 444-509, 2010.

HALSTEAD P. E., MOORE A. E., The thermal dissociation of Calcium Hydroxide. *Journal of the Chemical Society*, pp. 3873-3875, 1957.

HARRIES D. N., PASKEVICIUS M., SHEPPARD D. A., PRICE T. E. C., BUCKLEY C. E., Concentrating solar thermal heat storage using metal hydrides, Proceedings of the IEEE, Vol. 100, No. 2, pp. 539-549, 2012.

HYLAND R. W., WEXLER A., Formulations for the thermodynamic properties of the saturated phases of H_2O from 173.15 to 473.15 K. *ASHRAE Transactions*, 89, 2A, pp. 500-519, 1983.

IEA, Energy Storage Technology – Overview and Comparison, 2nd Workshop "Energy storage – Matching the supply and demand in future", July 14–16th, Bad Tölz, Germany, 2010.

ISHITOBI H., HIRAO N., RYU J., KATO Y., Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 50, pp. 1639-1644, 2013a.

ISHITOBI H., HIRAO N., RYU J., KATO Y., Evaluation of heat output densities of lithium chloride-modified magnesium hydroxide for thermochemical energy storage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, pp. 5321-5325, 2013b.

ISSANCHOU S., Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles cinétiques en milieu liquide-liquide, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.

KANAMORI M., MATSUDA H., HASATANI M., Heat storing/releasing characteristics of a chemical heat storage unit of electricity using a $Ca(OH)_2/CaO$ reaction. *Heat Transfer-Japanese Research*, 25 (6), pp. 400-409, 1996.

KANZAWA A., ARAI Y., Thermal energy storage by chemical reaction, augmentation of heat transfer and thermal decomposition in the $CaO/Ca(OH)_2$ powder. *Solar Energy*, Vol. 27, No 4, pp. 289-294, 1981.

KATO K., WEN C.Y., Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 24 (8), pp. 1351-1369, 1969.

KATO Y., YAMASHITA N., KOBAYASHI K., YOSHIZAWA Y., Kinetic study of the hydratation of magnesium oxide for a chemical heat pump. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 16, No. 11, pp. 853-862, 1996.

KATO Y., SAKU D., HARADA N., YOSHIZAWA Y., Utilization of high temperature heat from nuclear reactor using inorganic chemical heat pump. *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 32, No. ¾, pp. 563-570, 1998.

KATO Y., HARADA N., YOSHIZAWA Y., Kinetic feasibility of a chemical heat pump for heat utilization of high-temperature processes. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 19, pp. 239-254, 1999a.

KATO Y., NAKAHATA J., YOSHIZAWA Y., Durability characteristics of the hydration magnesium oxide under repetitive reaction. *Journal of Materials Science*, Vol. 34, pp. 475-480, 1999b.

KATO Y., TAKAHASHI F., WATANABE A., YOSHIZAWA Y., Thermal performance of a packed bed reactor of a chemical heat pump for cogeneration. *Trans IChem*, Vol. 78, Part A, pp. 745-748, 2000.

KATO Y., YAMADA M., KANIE T., YOSHIZAWA Y., Calcium oxide/carbon dioxide reactivity in a pack bed reactor of a chemical heat pump for high-temperature gas reactors. *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 210, pp. 1-8, 2001a.

KATO Y., TAKAHASHI F., YOSHIZAWA Y., WATANABE A., Thermal analysis of a magnesium oxide water chemical heat pump for cogeneration. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 21, pp. 1067-1081, 2001b.

KATO Y., SASAKI Y., YOSHIZAWA Y., Magnesium oxide/water chemical heat pump to enhance energy utilization of cogeneration system. *Energy*, Vol. 30, pp. 2144-2155, 2005.

KATO Y., Possibility of chemical heat storage in thermal energy transportation market. IEA, ECES IA Annex 18, Transportation of energy utilizing Thermal Energy Storage Technology. 1st Workshop, 13 – 15 November 2006, Tokyo, Japan.

KATO Y., SAITO T., SOGA T., RYU J., YOSHIZAWA Y., Durable reaction material development for magnesium oxide/water chemical heat pump. *Journal of Chemistry Engineering of Japan*, Vol. 40, No. 13, pp. 1264-1269, 2007.

KATO Y., TAKAHASHI F., SEKIGUCHI T., RYU J., Study on medium temperature chemical heat storage using mixed hydroxides. *International Journal of Refrigeration*, Vol. 32, pp. 661-666, 2009.

KENISARIN M. M., High temperature phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, pp. 955-970, 2010.

KREETZ H., LOVEGROVE K., Theoretical analysis and experimental results of a 1kWchem ammonia synthesis reactor for a solar thermochemical energy storage system. *Solar Energy*, Vol. 67, pp. 287-296, 1999.

KREETZ H., LOVEGROVE K., LUZZI A., Maximizing thermal power output of an ammoniac synthesis, reactor for a solar thermochemical energy storage system. *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 123, pp. 75-82, 2001.

KUGELER K., NIESSEN H.F., RÖTH-KAMAT M., Transport of nuclear heat by means of chemical energy (nuclear long distance energy). *Nuclear Energy and Design*, Vol. 34, pp. 65-72, 1975.

KUNII D., LEVENSPIEL O., Bubbling Bed Model for Kinetic Processes in Fluidized Beds. Gas-Solid Mass and Heat Transfer and Catalytic Reactions. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7 (4), pp. 481–492, 1968.

KUNII D., LEVENSPIEL O., Fluidization engineering, second edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.

KYAW K., KANAMORI M., MATSUDA H., HASATANI M., Study of carbonation reactions of Ca-Mg oxides for high temperature energy storage and heat transformation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 29, No. 1, pp. 112-118, 1996a.

KYAW K., MATSUDA H., HASATANI M., Applicability of carbonation/decarbonation reactions to high-temperature thermal energy storage and temperature upgrading. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 29, No. 1, pp. 119-125, 1996b.

L'VOV B.V., UGOLKOV V.L., Kinetics and mechanism of free-surface decomposition of Group IIA and IIB hydroxides analyzed thermogravimetrically by the third-law method. *Thermochimica Acta*, 413, pp. 7-15, 2004.

LAING D., BAUER T., STEINMANN W. D., LEHMAN D., Advanced high temperature latent heat storage system – Design and tests results, 11th International Conference on thermal Energy storage – Effstock, Stockholm, Sweden, 2009a.

LAING D., BAHL C., BAUER T., LEHMAN D., STEINMANN W. D., Thermal energy storage for direct steam generation, Proceedings SolarSPACES, Berlin, Germany, 2009b.

LIN S., HARADA M., CaO hydration rate at high temperature (~1023 K). *Energy & Fuel*, 20, pp. 903-908, 2006.

LIN S., WANG Y., SUZUKI Y., High temperature CaO hydration/ $Ca(OH)_2$ decomposition over a multitude of cycles. *Energy & Fuel*, Vol. 23, pp. 2855-2861, 2009.

LINDER M., ROßKOPF C., DIETERICH M., SCHMIDT M., WÖRNER A., Thermochemical heat storage based on the reaction system $CaO/Ca(OH)_2$. *18th SolarPACES Conference*, Marrakech, Morocco, 11-14 September 2012.

LOVEGROVE K., Thermodynamic limits on the performance of a solar thermochemical energy storage system. *International Journal of Energy Research*, Vol. 17, pp. 817-829, 1993a.

LOVEGROVE K., Exergetic optimisation of a solar thermochemical energy storage system subject to real constraints. *International Journal of Energy Research*, Vol. 17, pp. 831-845, 1993b.

LOVEGROVE K., LUZZI A., KREETZ H., A solar-driven ammonia-based thermochemical energy storage system. *Solar Energy*, Vol. 67, pp. 309-316, 1999a.

LOVEGROVE K., LUZZI A., McCANN M., FREITAG O., Exergy analysis of ammonia-based solar thermochemical power systems. *Solar Energy*, Vol. 66, No. 2, pp. 103-115, 1999b.

LOVEGROVE K., LUZZI A., SOLDIANI I., KREETZ H., Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants. *Solar Energy*, Vol. 76, pp. 331-337, 2004.

LOVEGROVE K., BURGESS G., PYE J., A new 500 m² paraboloidal dish solar concentrator. *Solar Energy*, Vol. 85, pp. 620-626, 2011.

L'VOV B. V., UGOLKOV V. L., Kinetics and mechanism of free-surface decomposition of group IIA and IIB hydroxides analysed thermogravimetrically by the third-law method. *Thermochemica acta*, 413, pp. 7-15, 2004.

LUZZI A., LOVEGROVE K., FILIPPI E., FRICKER H., SCHMITZ-GOEB M., CHANDAPILLAI M., KANEFF S., Technico-economic analysis of a 10 MWe solar thermal power plant using ammonia-based thermochemical energy storage. *Solar Energy*, Vol. 66, pp. 91-101, 1999.

MA Q., LUO L., WANG R.Z., SAUCE G., A review on transportation of heat energy over long distance : Exploratory development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, pp. 1532-1540, 2009.

MAHECHA-BORETO A., GRACE J.R., ELNASHAIE S.S.E.H, LIM C.J., Advances in modeling of fluidized-bed catalytic reactors : a comprehensive review. *Chemical Engineering Communications*, Vol. 196, pp. 1375-1405, 2009.

MARIAS F., « Procédé d'incinération d'un déchet modèle : de l'approche physique aux simulations en lit fluidisé », Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1999.

MATSUDA H., ISHIZU T., LEE S. K., HASATANI M., Kinetic study of $Ca(OH)_2$/CaO reversible thermochemical reaction for thermal energy storage by means of chemical reaction. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol. 11, pp. 542-548, 1985.

MEDRANO M., GIL A., MARTORELL I., POTAU X., CABEZA L. F., State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2- Case studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1), pp. 56-72, 2010.

MEHLING H., CABEZA L. F., Heat and cold storage with PCM – An up to date introduction into basics and applications, ed. Springer, 2008.

MEIER A., BONALDI E., CELLA G. M., LIPINSKI W., WUILLEMIN D. et PALUMBO R., Design and experimental investigation of a horizontal rotary reactor for the solar thermal production of lime. *Energy*, Vol. 29, pp. 811-821, 2004.

MENG N., SHINODA S., SAITO Y., Improvements on thermal efficiency of chemical heat pump involving the reaction couple of 2-propanol dehydrogenation and acetone hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 4, pp. 361-367, 1997.

MOLERUS O., BURSCHKA A., DIETZ S., Particle migration at solid surfaces and heat transfer in bubbling fluidized beds – I. Particle migration measurement systems. *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, No. 5, pp. 871-877, 1995a.

MOLERUS O., BURSCHKA A., DIETZ S., Particle migration at solid surfaces and heat transfer in bubbling fluidized beds – II. Prediction of heat transfer in bubbling fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, No. 5, pp. 879-885, 1995b.

MORI S., WEN C.Y., Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds. *AIChE Journal*, Vol. 21, Issue 1, pp. 109–115, 1975.

MULLER C., FLAMANT G., Energy storage through magnesia sulfatation in a fluidized-bed reactor. *AIChE Journal*, Vol. 34, No. 3, pp. 519-523.

NEISES M., TESCARI S., DE OLIVEIRA L., ROEB M., SATTLER C., WONG B., Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage. *Solar Energy*, Vol. 86, pp. 3040-3048, 2012.

NEZZAL A., « Etude de la fluidisation agitée des poudres fines », Thèse de doctorat, UTC, Compiègne, 1996.

NREL, http://www.nrel.gov

NIKULSHINA V., GELBALD C., STEINFELD A., CO_2 capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and $CaCO_3$-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, pp. 244-248, 2009.

OCDE/IEA, Technology Roadmap-Concentrating Solar Power, 2010.

OGURA H., SHIMOJYO R., KAGE H., MATSUNO Y., MUJUMDAR A. S., Simulation of hydration/dehydration of CaO/$Ca(OH)_2$ chemical heat pump reactor for cold/hot heat generation. *Drying Technology*, Vol 17 (7&8), pp. 1579-1592, 1999.

OGURA H., YAMAMOTO T., KAGE H., Efficiencies of CaO/H2O/$Ca(OH)_2$ chemical heat pump for heat storing and heating cooling. *Energy*, Vol. 23, pp. 1479-1493, 2003.

OGURA H., ABLIZ S., KAGE H., Studies on applicability of scallop material to calcium oxide/calcium hydroxide chemical heat pump. *Fuel processing technology*, Vol. 85, pp. 1959-1969, 2004.

PASKEVICIUS M., SHEPPARD D. A., BUCKLEY C. E., Thermodynamics changes in mechanochemically synthesized magnesium hydride nanoparticles. *Journal of the American chemical Society*, 132, pp. 5077-5083, 2010.

PRENGLE H. W., SUN C., Operational chemical storage cycles for utilization of solar energy to produce heat or electric power. *Solar Energy*, Vol. 18, pp. 561-567, 1976.

PRITCHARD D. J., BACON D. W., Prospects for reducing correlations among parameter estimates in kinetic models. *Chemical Engineering Science*, 33, pp. 1539-1543, 1978.

RANZ, W.E., MARSHALL, W.R., Evaporation from drops. *Chemical Engineering Progress*, Vol. 48, pp. 141- 46, 1952.

RELLOSO S., LATA J., Molten salt storage: A proven solution to increase plant dispatchability. Experience in GEMASOLAR tower plant, 2011.

REVERTE C., DIRION J. L., LOULOU T., CABASSUD M., Détermination de modèles stoechio-cinétiques des réactions de dégradation thermique. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 92, pp.1-5, 2005.

SADAKA S.S., GHALY A.E., SABBAH M.A., Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part I—model development. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 22, pp. 439 – 462, 2002a.

SADAKA S.S., GHALY A.E., SABBAH M.A., Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part II—model sensitivity. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 22, pp. 463 – 477, 2002b.

SADAKA S.S., GHALY A.E., SABBAH M.A., Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part III—model validation. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 22, pp. 479 – 487, 2002c.

SALEH K., CAMI X.B., THOMAS A., GUIGON P., An Experimental Study on the Fluidisation Behaviour of Geldart C Glass Powders, *KONA*, N°24, 2006.

SAMMS J.A.C., EVANS B.E., Thermal dissociation of $Ca(OH)_2$ at elevated pressures. *Journal of Applied Chemistry*, 18, pp. 5-8, 1968.

SCHAUBE F., WÖRNER A., TAMME R. High temperature thermo-chemical heat storage for CSP using gas-solid reaction. SolarPACES, Perpignan, France, 21-24 septembre 2010.

SCHAUBE F., WÖRNER A., TAMME R., High temperature thermochemical heat storage for concentrated solar power plant using gas-solid reactions. *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 133, 2011.

SCHAUBE F., KOCH L., WÖRNER A., MÜLLER-STEINHAGEN H., A thermodynamic and kinetic study of the de and rehydration of $Ca(OH)_2$ at high H_2O partial pressures for thermo-chemical heat storage, *Thermochemica acta*, 2012a.

SCHAUBE F., KOHZER A., SCHÜTZ J., WÖRNER A., MÜLLER-STEINHAGEN H., De- and rehydration of $Ca(OH)_2$ in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part A: Experimental results. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012b.

SCHAUBE F., KOHZER A., SCHÜTZ J., WÖRNER A., MÜLLER-STEINHAGEN H., De- and rehydration of $Ca(OH)_2$ in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part B: Validation model. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013.

SHABANIAN J., JAFARI R., CHAOUKI J., Fluidization of ultrafine powders. *International Review of Chemical Engineering*, Vol. 4, N°1, pp. 16-50, 2012

SHAKOURZADEH K., Techniques de fluidisation. *Techniques de l'ingénieur* J3390.

SHAKOURZADEH K., Calcul des réacteurs à lits fluidisés. *Techniques de l'ingénieur* J4100.

STANMORE B.R., GILOT P., Review – calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration. *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, pp. 1707-1743, 2005.

TEMKIN M., PYZHEV V., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physicochimica U.R.S.S*, Vol. 12, No. 3, pp. 327-356, 1940.

THOMAS A., SALEH K., GUIGON P., Etude de l'aptitude à l'écoulement de peintures poudre automobile par un dispositif de fluidisation/défluidisation. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92, 2005.

TOOMEY R.D., JOHNSTONE H.F., Gaseous fluidization of solid particles. *Chemical engineering progress*, Vol. 48, No. 5, pp. 220-226, 1952.

U.S. Department of Energy, Thermochemical heat storage for concentrated solar power-Thermochemical system reactor design for thermal energy storage. *Phase II Final Report* for the period September 30, 2008 through April 30, 2011, DE-FG36-08GO18145, October 2011.

VILLERMAUX J., Les réacteurs chimiques solaires, *Entropie*, 85, pp. 25-31, 1979.

VISSER J., Van der Walls and other cohesive forces affecting powder fluidization. *Powder Technology*, 58, pp. 1-10, 1989.

WAGIALLA K.M., ELNASHAIE S.S., FAKEEHA A.H., Review on heat transfer in gas solid fluidized beds. *Journal of King Saud University Engineering Sciences,* 2 (2), pp. 331-346, 1990.

WENTWORTH W. E., CHEN E., Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy. *Solar Energy*, Vol. 18, pp. 205-214, 1976.

WEREKO-BROBBY C. Y., Calcium hydroxide storage for solar thermal power generation systems. Colloque : le génie chimique et le stockage de l'énergie, pp. (4-1) – (4-5), 8 & 9 décembre 1980.

WILLIAMS O. M., CARDEN P. O., Energy storage efficiency for the ammonia/hydrogen-nitrogen thermochemical energy transfer system. *Energy Research*, Vol. 3, pp. 3-9, 1979.

WONG B., BROWN L., SCHAUBE F., TAMME R., SATTLER C., Oxide based thermochemical heat storage. SolarPACES, Perpignan, France, 21-24 septembre 2010.

WONGSUWAN W., KUMAR S., NEVEU P., MEUNIER F., A review of chemical heat pump technology and applications. *Applied Thermal Engineering*, Vol 21, pp. 1489-1519, 2001.

WÖRNER A., TAMME R., CO_2 reforming of methane in a solar driven volumetric receiver-reactor. *Catalysis Today*, Vol. 46, pp. 165-174, 1998.

YANG F.S., WANG G.X., ZHANG Z.X., RUDOLPH V., Investigation on the influences of heat transfer enhancement measures in a thermally driven metal hydride heat pump. *International Journal of Hydrogen energy*, Vol. 35, pp. 9725 -9735, 2010.

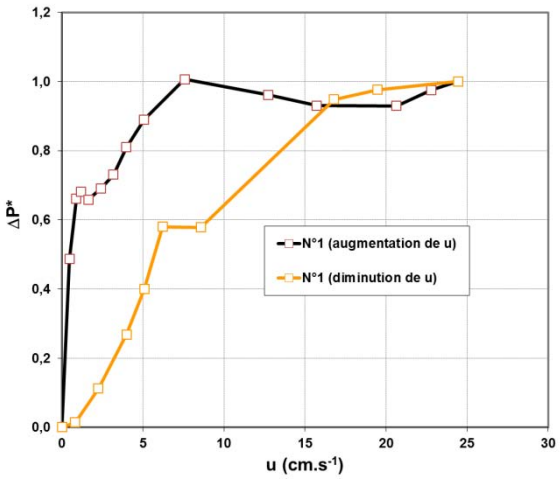
YANG W.C., Handbook of fluidization and fluid-particles systems. Marcel Dekker, New York, 2003.

ZHAO C.Y., WU Z.G., Thermal property characterization of a low melting-temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, pp. 3341–3346, 2011.

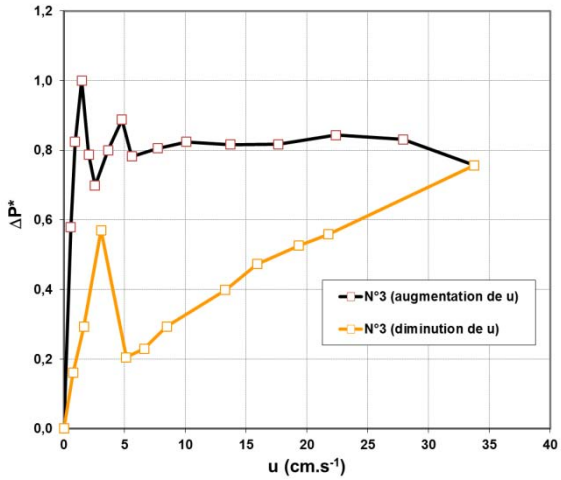
Annexes

1. Annexe Chapitre III, N°1 : Évolution des pertes de charge normalisées des différents mélanges testés

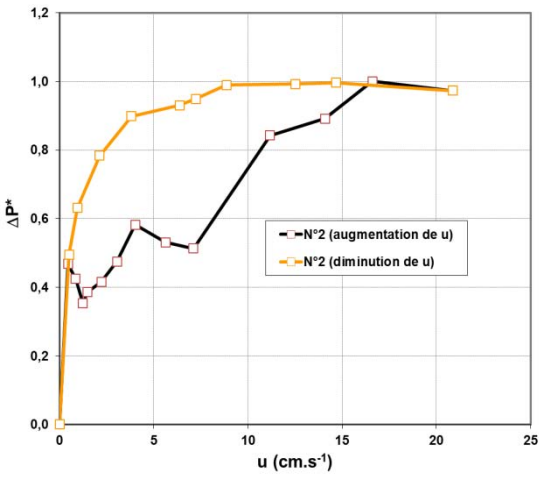
Mélange N°1 : 70%m SiO_2 – A/30%m $Ca(OH)_2$



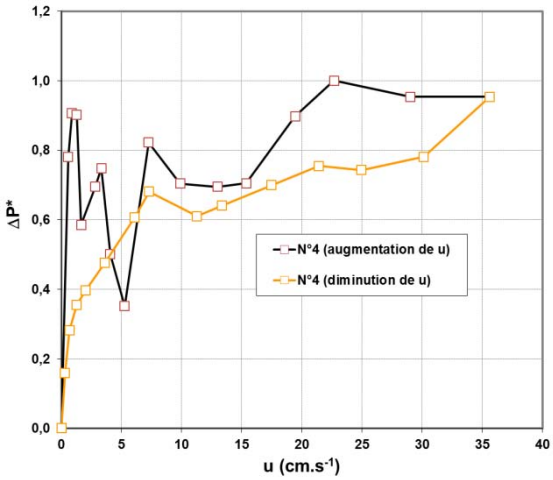
Mélange N°3 : 60%m SiO_2 – B/40%m $Ca(OH)_2$



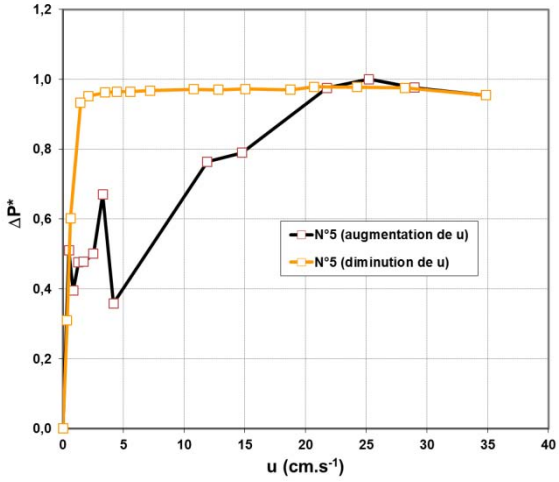
Mélange N°2 : 80%m SiO_2 – A/20%m $Ca(OH)_2$



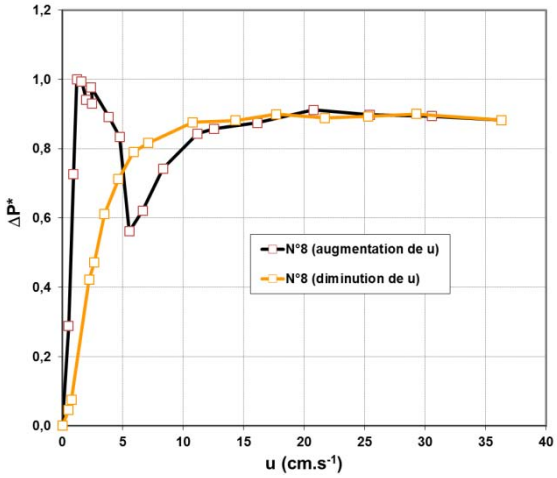
Mélange N°4 : 70%m SiO_2 – B/30%m $Ca(OH)_2$



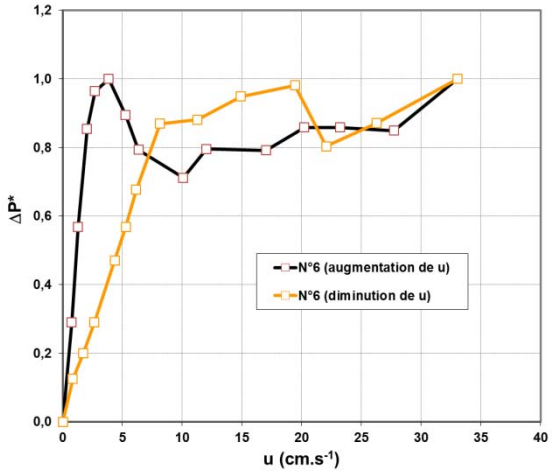
Mélange N°5 : 80%m SiO_2 – B/20%m $Ca(OH)_2$



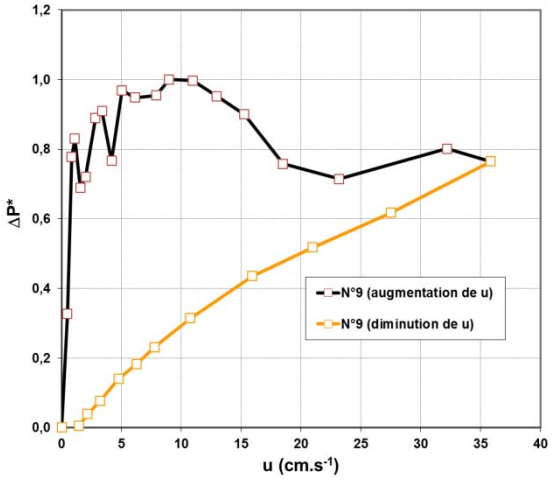
Mélange N°8 : 80%m Al_2O_3 – A/20%m $Ca(OH)_2$



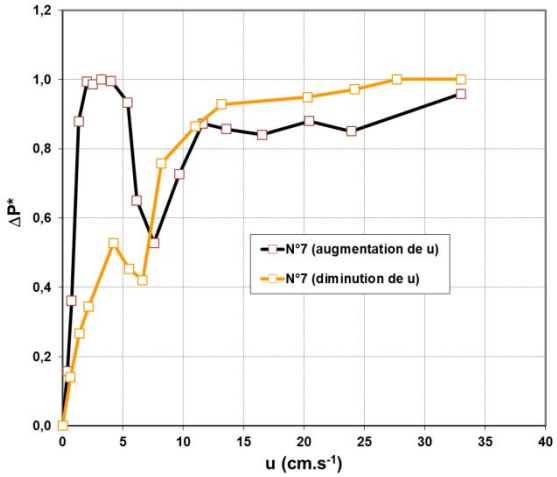
Mélange N°6 : 60%m Al_2O_3 – A/40%m $Ca(OH)_2$



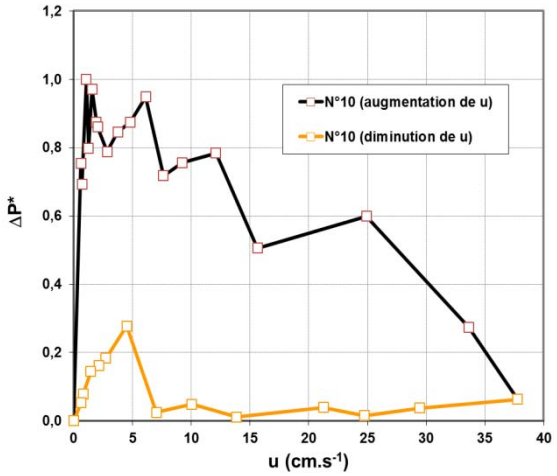
Mélange N°9 : 50%m Al_2O_3 – B/50%m $Ca(OH)_2$



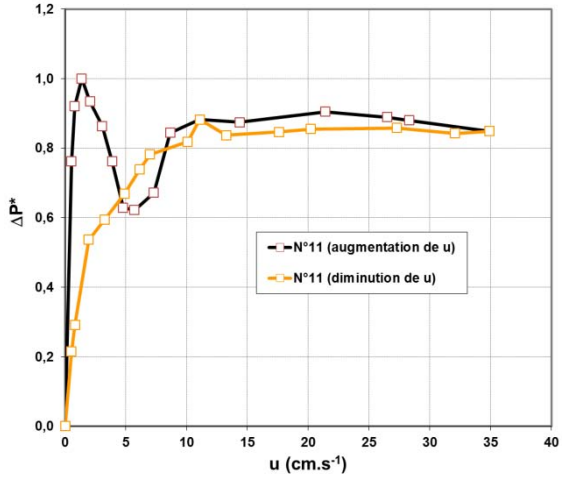
Mélange N°7 : 70%m Al_2O_3 – A/30%m $Ca(OH)_2$



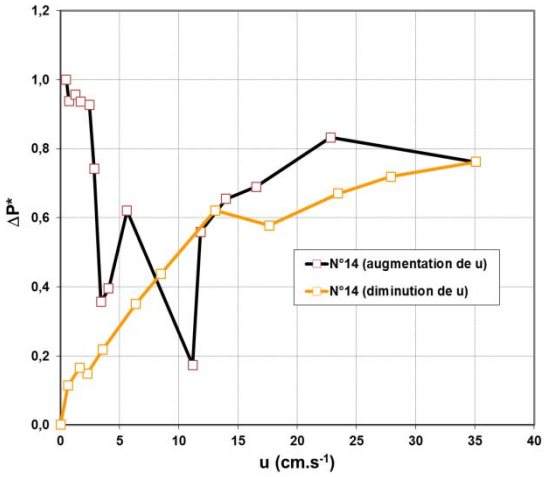
Mélange N°10 : 60%m Al_2O_3 – B/40%m $Ca(OH)_2$



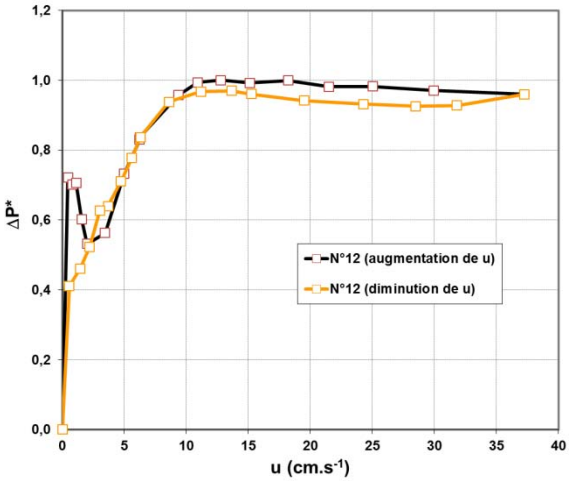
Mélange N°11 : 65%m Al_2O_3 – B/35%m $Ca(OH)_2$



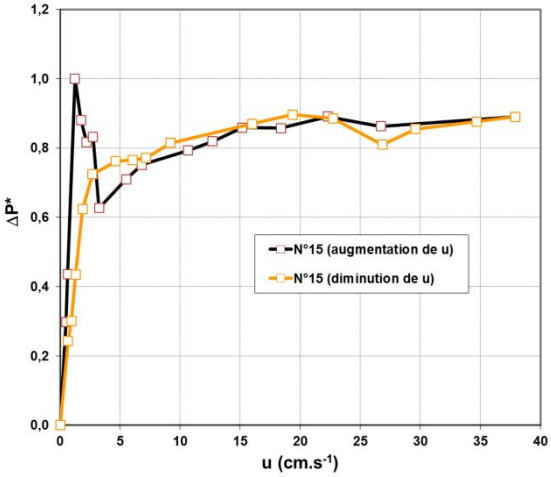
Mélange N°14 : 80%m SiC – A/20%m $Ca(OH)_2$



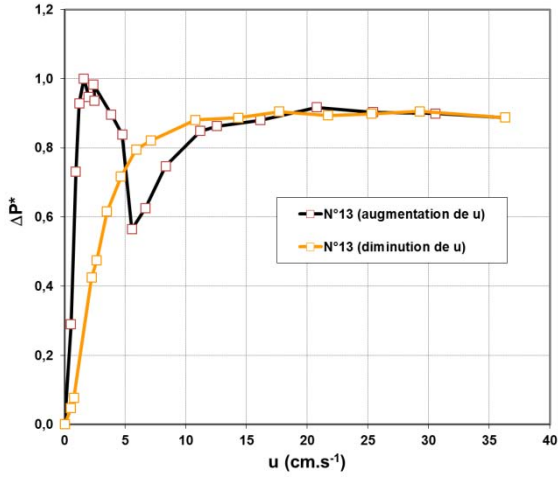
Mélange N°12 : 70%m Al_2O_3 – B/30%m $Ca(OH)_2$



Mélange N°15 : 80%m SiC – B/20%m $Ca(OH)_2$



Mélange N°13 : 80%m Al_2O_3 – B/20%m $Ca(OH)_2$



2. Annexe Chapitre IV, N°1 : Pertes thermiques

Les pertes thermiques de l'installation ont été déterminées entre 350°C et 490°C. Seul de l'alumine est introduit dans la section, permettant ainsi de retirer le terme réactionnel du bilan thermique. La hauteur de solide au repos est de 34,3 cm, soit une masse d'alumine de 2,4 kg. Le débit de gaz injecté pour fluidiser l'alumine est de 2,5 $kg.h^{-1}$ (2 $Nm^3.h^{-1}$). Les pertes thermiques ont été évaluées pour cinq paliers de température.

À une température donnée, lorsque la puissance délivrée par la résistance chauffante PR3 est constante, les pertes thermiques sont considérées comme constantes. La Figure 1 illustre les températures dans la section d'essais et la puissance fournie par la résistance chauffante PR3 pour maintenir l'installation à la température de consigne.

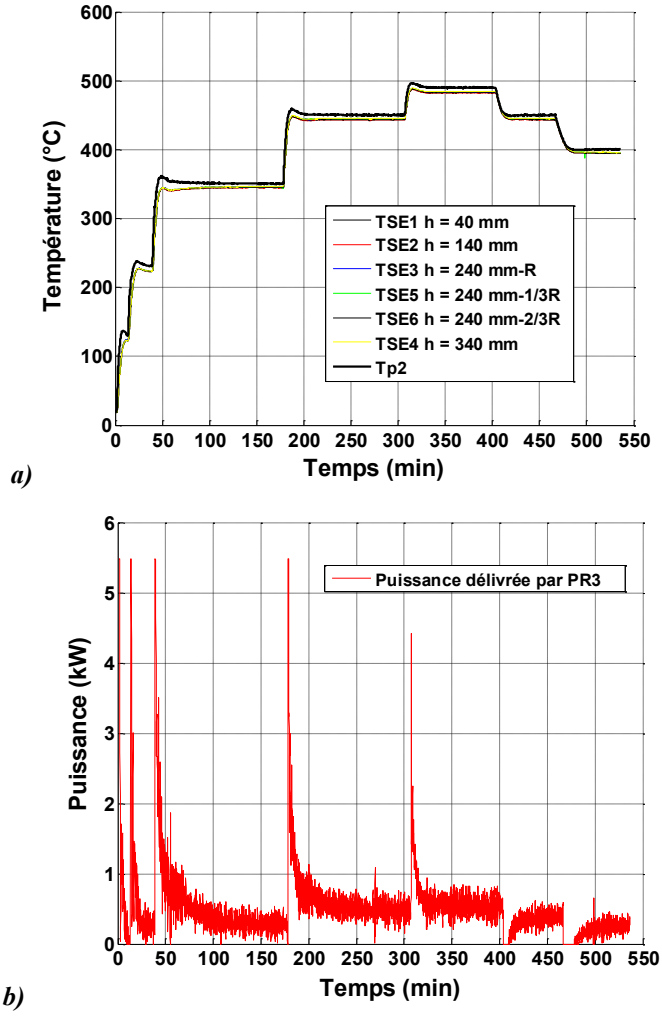


Figure 1 : Étude des pertes thermiques de l'installation : a) évolution des températures dans la section d'essais et à la paroi ; b) évolution de la puissance fournie par la résistance chauffante PR3.

Le Tableau 1 répertorie les pertes thermiques mesurées en fonction de la température.

Tableau 1 : Pertes thermiques expérimentales de l'installation.

Température de paroi T_{p2}	Pertes thermiques (kW)
350°C	0,3
450°C	0,5
490°C	0,55
450°C	0,4
400°C	0,3

On remarque que lors de la montée en température, les pertes thermiques sont plus élevées que celles de la descente. Pour une même température et si les conditions sont parfaitement stables, les pertes thermiques devraient être constantes. Or, lors de la montée en température, le calorifuge stocke de la chaleur, et donc, celui-ci va en restituer une partie vers la paroi dès que les températures vont diminuer. Cela crée une inertie dans le système et diminue la puissance à fournir par la résistance chauffante PR3. Une loi linéaire traduisant ses pertes thermiques est présentée sur la Figure 2.

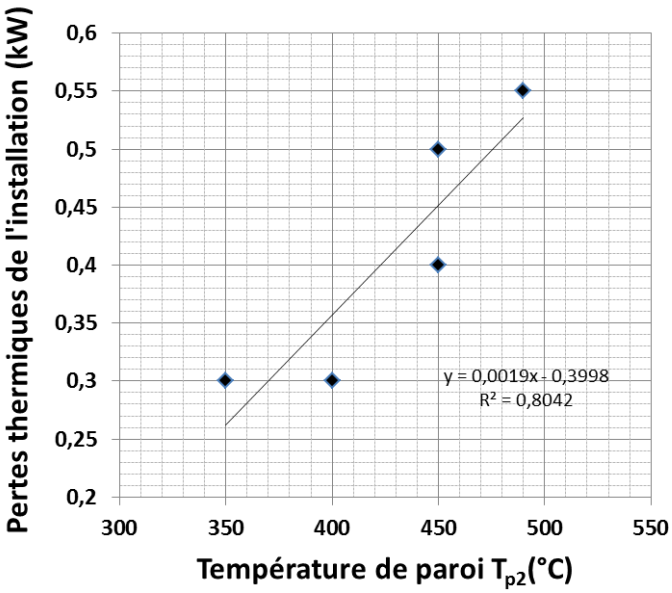


Figure 2 : Pertes thermiques du réacteur de la boucle CaStoRRe en fonction de la température de paroi.

3. Annexe Chapitre IV, N°2 : Décolmatage

Durant les essais expérimentaux des étapes de décolmatage doivent être réalisées pour nettoyer le filtre, F1. La Figure 3 illustre ces différentes étapes. Le décolmatage du filtre se déroule en quatre étapes.

1. Etape 1 : le filtre est colmaté. L'observation des pertes de charge mesurées par le capteur de pression différentielle, $\Delta P_{colonne}$, permettent de s'en assurer. Un excès de perte de charges de 100 mBar par rapport à la perte de charge initiale sera le critère de colmatage. La perte de charge maximale pouvant être atteinte dans la section d'essais est de 380 mbar ;
2. Etape 2 : court-circuit de la section d'essais (fermeture de la vanne V2 et ouverture de la vanne V1). Les pertes de charge mesurées par, $\Delta P_{colonne}$, chutent alors à zéro ;
3. Etape 3 : Décolmatage. Les vannes V3 et V4 sont fermées, cela crée une contre-pression au niveau du filtre F1 et les particules agglomérées tombent dans le réacteur ;
4. Etape 4 : Fluidisation : Les vannes V3 et V4 sont ouvertes, le court-circuit est fermé (V2) et le courant gazeux est réinjecté dans la section d'essais. Les pertes de charge reprennent leurs valeurs initiales (~100 mbar).

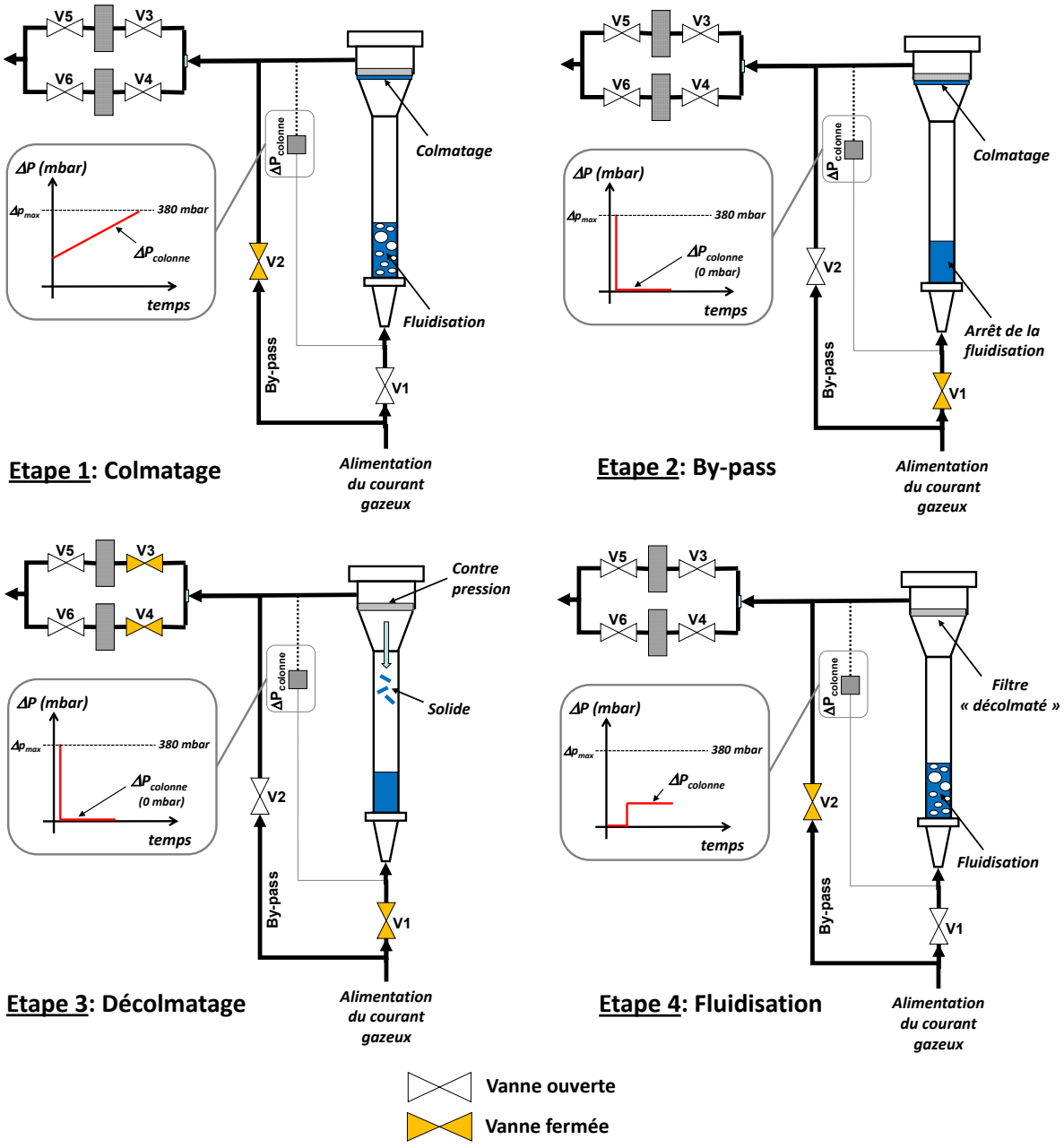
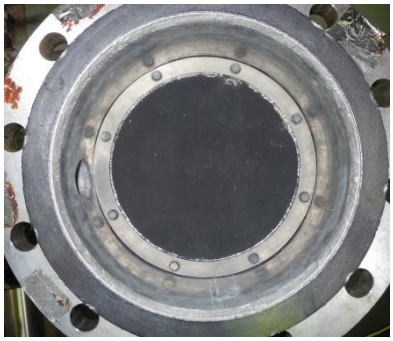


Figure 3 : Protocole de décolmatage.

4. Annexe Chapitre IV, N°3 : Nettoyage de la section d'essais



Ouverture de la SE :

En ouvrant la section d'essais le dessus du filtre est propre, donc à priori, aucune particule n'est sortie du réacteur.



Retrait du filtre F1 :

En retirant le filtre F1, on remarque que beaucoup de particules se sont agglomérées sur sa section amont et que les particules se sont accumulées dans la zone de désengagement.



Accumulation des particules dans la zone de désengagement :

L'accumulation des particules dans la zone de désengagement est nette. Ce sont des particules qui ne peuvent plus réagir.

La quantification de la masse de poudre accumulée est complexe.



Nettoyage :

Après chaque ouverture, la zone de désengagement est complètement nettoyée. Les particules accumulées sont renvoyées dans le lit et re-mélangées. La section d'essais est fermée.

5. Annexe Chapitre V, N°1 : Paramètres du modèle

Les propriétés physiques des matériaux solides sont répertoriées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Propriétés physiques des matériaux solides.

Propriétés physiques	Valeurs	Unité
$d_{p,CaO}$	5	µm
$d_{p,Ca(OH)2}$	5	µm
$d_{p,Al2O3}$	172	µm
M_{CaO}	0,056	$kg.mol^{-1}$
$M_{Ca(OH)2}$	0,074	$kg.mol^{-1}$
M_{Al2O3}	0,102	$kg.mol^{-1}$
$\rho_{s,CaO}$	3300	$kg.m^{-3}$
$\rho_{app,CaO}$	800	$kg.m^{-3}$
$\rho_{b,CaO}$	650	$kg.m^{-3}$
$\rho_{s,Ca(OH)2}$	2254	$kg.m^{-3}$
$\rho_{app,Ca(OH)2}$	646	$kg.m^{-3}$
$\rho_{b,Ca(OH)2}$	490	$kg.m^{-3}$
$\rho_{s,Al2O3}$	3210	$kg.m^{-3}$
$\rho_{app,Al2O3}$	1000	$kg.m^{-3}$
$\rho_{b,Al2O3}$	736	$kg.m^{-3}$
$C_{p,CaO}$	800	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{p,Ca(OH)2}$	1400	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{p,Al2O3}$	796	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_{,CaO}$	0,2	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_{,Ca(OH)2}$	0,5	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_{,Al2O3}$	11	$W.m^{-1}.K^{-1}$

Les propriétés physiques des gaz sont répertoriées dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Propriétés physiques des gaz.

Propriétés physiques	Valeurs	Unité
M_{H2O}	0,018	$kg.mol^{-1}$
M_{N2}	0,028	$kg.mol^{-1}$
$C_{p,H2O}$	1900	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$C_{p,N2}$	$8{,}314/M_{N2} \times (3{,}355 + 0{,}575\times10^{-3} \times (T_{g,entrée} + 273{,}15) - 0{,}016\times10^{5} \times (T_{g,entrée} + 273{,}15)^{-2})$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
λ_{N2}	$5{,}66\times10^{-5} \times (T_{g,entrée} + 273{,}15) + 1{,}1\times10^{-2}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ_{N2}	$1{,}46\times10^{-6} \times ((T_{g,entrée} + 273{,}15)^{1{,}504} / (T_{g,entrée} + 273{,}15 + 120))$	Pa.s
D_g	0,000005	$m^2.s^{-1}$
ρ_g	$\frac{(x_{N2} \times M_{N2} + x_{H_2O} \times M_{H_2O}) \times P_{tot}}{(R \times (T_g + 273{,}15))}$	$kg.m^{-3}$

Les paramètres géométriques sont répertoriés dans le Tableau 4 :

Tableau 4 : Paramètres géométriques utilisés lors de la modélisation du lit fluidisé.

Paramètres	Corrélation	Unité
Diamètre intérieur du réacteur, d_i	0,1101	m
Volume du volume élémentaire, V_m	$V_m = \frac{\pi}{4} \times d_i^2 \times \frac{L_{fb}}{Nl}$	m^3
Surface de contact entre le lit et la paroi dans un volume élémentaire, S_w	$S_w = \pi \times d_i \times \frac{L_{fb}}{Nl}$	m^2
Aire spécifique des particules solides, a_s	$a_s = \frac{6}{d_p}$	$m^2.m^{-3}$

6. Annexe Chapitre V, N°2 : Paramètres d'entrée du modèle et initialisation

Les paramètres d'entrée du modèle sont :

- le débit d'eau entrée, $D_{H2O,entrée}$ ($kg.h^{-1}$) ;
- le débit d'azote en entrée, $D_{N2,entrée}$ ($kg.h^{-1}$) ;
- la température d'entrée du gaz, $T_{g,entrée}$ (°C) ;
- la pression d'entrée dans le réacteur, P_2 (Pa) ;
- la masse initiale de $Ca(OH)_2$ insérée dans le réacteur, $m_{Ca(OH)2,tot,initial}$ (kg) ;
- la masse initiale de CaO insérée dans le réacteur, $m_{CaO,tot,initial}$ (kg) ;
- la masse initiale d'Al_2O_3 insérée dans le réacteur, $m_{Al2O3,tot,initial}$ (kg) ;
- la température initiale du solide, $T_{s,initial}$ (°C) ;
- l'évolution de la température de paroi, T_p (°C).

L'initialisation des 10 inconnus dans un volume élémentaire est répertoriée dans Tableau 5. L'indice k correspond au $k^{ième}$ élément.

Tableau 5 : Initialisation des inconnus.

$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$Y_{b_k} = Y_{e_k} = \frac{D_{H_2O,entrée}}{D_{N_2,entrée}}$
$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$T_{g,b_k} = T_{g,e_k} = T_{g,entrée}$
$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$T_{s,e_k} = T_{s,initial}$
$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$m_{Ca(OH)_2,e_k} = \frac{m_{Ca(OH)_2,tot,initial}}{Nl}$
$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$m_{CaO,e_k} = \frac{m_{CaO,tot,initial}}{Nl}$
$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$m_{Al_2O_3,e_k} = \frac{m_{Al_2O_3,tot,initial}}{Nl}$
$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$m_{s,e_k} = m_{Al_2O_3,e_k} + m_{CaO,e_k} + m_{Ca(OH)_2,e_k}$
$\forall k = 1 \text{ à } Nl$	$X_{Dehyd,e_k} = X_{Hyd,e_k} = 0$

7. Annexe Chapitre V, N°3 : Discrétisation des équations

L'exposant n correspond au $n^{ième}$ pas de temps, alors que l'indice k correspond au $k^{ième}$ élément. Le pas d'espace est uniforme, autre dit tous les éléments ont le même volume.

i. Bulle :

- Phase gaz :

$$\varepsilon_b \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{Y_{bk}^{n+1} - Y_{bk}^{n}}{\Delta t} + u_b \cdot \varepsilon_b \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{Y_{bk}^{n+1} - Y_{bk-1}^{n+1}}{\Delta z} + K_{be} \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \left(Y_{bk}^{n+1} - Y_{ek}^{n+1}\right) = 0$$

$$\varepsilon_b \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{T_{g,b_k}^{n+1} - T_{g,b_k}^{n}}{\Delta t} + u_b \cdot \varepsilon_b \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \frac{T_{g,b_k}^{n+1} - T_{g,b_{k-1}}^{n+1}}{\Delta z} - H_{be} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \left(T_{g,e_k}^{n+1} - T_{g,b_k}^{n+1}\right) = 0$$

ii. Émulsion :

- Phase gaz :

$$\varepsilon_e \cdot \rho_{N_2} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{Y_{ek}^{n+1} - Y_{ek}^{n}}{\Delta t} + u_e \cdot \varepsilon_e \cdot \rho_{N_2} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{Y_{ek}^{n+1} - Y_{ek-1}^{n+1}}{\Delta z} - K_{be} \cdot \rho_{N_2} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \left(Y_{bk}^{n+1} - Y_{ek}^{n+1}\right) + m_{CaO,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CaO}} \cdot \frac{X_{h,e_k}^{n+1} - X_{h,e_k}^{n}}{\Delta t} - m_{Ca(OH)_2,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{X_{d,e_k}^{n+1} - X_{d,e_k}^{n}}{\Delta t} = 0$$

$$\varepsilon_e \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{T_{g,e_k}^{n+1} - T_{g,e_k}^{n}}{\Delta t} + u_e \cdot \varepsilon_e \cdot \rho_g \cdot C_{p_g} \cdot (1-\delta) \cdot V_m \cdot \frac{T_{g,e_k}^{n+1} - T_{g,e_{k-1}}^{n+1}}{\Delta z} + H_{be} \cdot \delta \cdot V_m \cdot \left(T_{g,e_k}^{n+1} - T_{g,b_k}^{n+1}\right) - h_{sg} \cdot a_s \cdot \frac{m_{s,e_k}^{n+1}}{\rho_s} \cdot \left(T_{s,e_k}^{n+1} - T_{g,e_k}^{n+1}\right) = 0$$

- Phase solide :

$$\frac{m_{CaO,e_k}^{n+1} - m_{CaO,e_k}^{n}}{\Delta t} + m_{CaO,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CaO}} \cdot \frac{X_{h,e_k}^{n+1} - X_{h,e_k}^{n}}{\Delta t} - m_{Ca(OH)_2,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{X_{d,e_k}^{n+1} - X_{d,e_k}^{n}}{\Delta t} = 0$$

$$\frac{m_{Ca(OH)_2,e_k}^{n+1} - m_{Ca(OH)_2,e_k}^{n}}{\Delta t} - m_{CaO,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{CaO}} \cdot \frac{X_{h,e_k}^{n+1} - X_{h,e_k}^{n}}{\Delta t} + m_{Ca(OH)_2,e,initial} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{X_{d,e_k}^{n+1} - X_{d,e_k}^{n}}{\Delta t} = 0$$

$$\frac{m_{Al_2O_3,e_k}^{n+1} - m_{Al_2O_3,e_k}^{n}}{\Delta t} = 0$$

$$\frac{m_{s,e_k}^{n+1} - m_{s,e_k}^{n}}{\Delta t} - \frac{m_{CaO,e_k}^{n+1} - m_{CaO,e_k}^{n}}{\Delta t} - \frac{m_{Ca(OH)_2,e_k}^{n+1} - m_{Ca(OH)_2,e_k}^{n}}{\Delta t} - \frac{m_{Al_2O_3,e_k}^{n+1} - m_{Al_2O_3,e_k}^{n}}{\Delta t} = 0$$

1. Hydratation

$$(1-\varepsilon_e)\cdot(1-\delta)\cdot V_m \cdot \rho_s \cdot C_{p_s} \cdot \frac{T_{s,e_k}^{n+1} - T_{s,e_k}^{n}}{\Delta t} - \frac{m_{CaO,e_k}^{n+1} - m_{CaO,e_k}^{n}}{\Delta t} \cdot \frac{-\Delta H_r}{M_{CaO}} + h_{sg} \cdot a_s \cdot \frac{m_{s,e_k}^{n+1}}{\rho_s} \cdot \left(T_{s,e_k}^{n+1} - T_{g,e_k}^{n+1}\right) - h_p \cdot (1-\delta) \cdot S_p \cdot \left(T_p^{n} - T_{s,e_k}^{n+1}\right) = 0$$

2. Déshydratation

$$(1-\varepsilon_e)\cdot(1-\delta)\cdot V_m \cdot \rho_s \cdot C_{p_s} \cdot \frac{T_{s,e_k}^{n+1} - T_{s,e_k}^{n}}{\Delta t} - \frac{m_{Ca(OH)_2,e_k}^{n+1} - m_{Ca(OH)_2,e_k}^{n}}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta H_r}{M_{Ca(OH)_2}} + h_{sg} \cdot a_s \cdot \frac{m_{s,e_k}^{n+1}}{\rho_s} \cdot \left(T_{s,e_k}^{n+1} - T_{g,e_k}^{n+1}\right) - h_p \cdot (1-\delta) \cdot S_p \cdot \left(T_p^{n} - T_{s,e_k}^{n+1}\right) = 0$$

*iii. **Cinétique :***

$$\frac{X_{Hyd,e_k}^{\,n+1} - X_{Hyd,e_k}^{\,n}}{\Delta t} - \frac{2{,}6905\times10^{-7}}{60}\times\exp\left(\frac{92180}{R\times\left(T_{s,e_k}^{\,n+1}+273{,}15\right)}\right) \times\left(\frac{P_{H_2O,e_k}^{\,n+1} - P_{H_2Oéq,e_k}^{\,n+1}}{P_{tot}}\right)^{2,2}\times3\times\left(1-X_{Hyd,e_k}^{\,n+1}\right)^{2/3}=0$$

$$\frac{X_{Dehyd,e_k}^{\,n+1} - X_{Dehyd,e_k}^{\,n}}{\Delta t} - f_{correctif}\times\frac{7{,}1676}{60}\times\exp\left(\frac{-2097{,}4}{R\times\left(T_{s,e_k}^{\,n+1}+273{,}15\right)}\right) \times\left(\frac{P_{H_2Oéq,e_k}^{\,n+1} - P_{H_2O,e_k}^{\,n+1}}{P_{tot}}\right)^{1,57}\times3\times\left(1-X_{Dehyd,e_k}^{\,n+1}\right)^{2/3}=0$$

$$P_{H_2O,e_k}^{\,n+1} - \frac{Y_{ek}^{\,n+1}\times P_{tot}}{\frac{M_{H_2O}}{M_{N_2}}+Y_{ek}^{\,n+1}}=0$$

8. Annexe Chapitre V, N°4 : Méthode de résolution Newton-Raphson

Lorsqu'un système d'équation est linéaire, une méthode telle que celle du pivot de Gauss donne immédiatement sa solution X_{sol}. Cependant pour un système non-linéaire tel que le nôtre, la résolution est nécessairement itérative, et requiert un point initial X_0, permettant de calculer le système linéaire S^{lin}_{X0} en ce point. La résolution S^{lin}_{X0} donne alors le point X_1, qui est une meilleure approximation de la solution X_{sol} que X_0, dans la mesure où X_{sol} est suffisamment proche de X_0.

X_1 peut alors être utilisé comme nouveau point de départ, donnant le système S^{lin}_{X1}, ayant une solution X_2 et ainsi de suite. Dans la mesure où le système S est bien posé, la suite de points X_0, …, X_n converge vers X_{sol}.

Cette méthode, connue sous le nom de méthode Newton-Raphson, est couramment employée pour résoudre les systèmes non linéaires, et présente une bonne vitesse de convergence. Dans un cas monodimensionnel où le système se résume à une équation, la fonction peut être exprimée sous la forme *f(x) = 0*.

S^{lin}_{X0} s'exprime alors :

$$f^{lin}_{x_0} = f'(x_0)(x - x_0) + f(x_0) = 0$$

Où, $f'(x_0)$ est la dérivée de f en x_0.

L'équation n'est d'autre que le développement limité de *f* en x_0 à l'ordre 1. La solution x1 s'écrit alors :

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

Dans un cas multidimensionnel d'un système de *I* équations à *I* inconnues, l'inconnu *x* devient un vecteur X à *I* composante x_i, correspondant chacune à une inconnu du système. De même, *f* devient une fonction vectorielle F à I composantes f_i, correspondant chacune à un résidu d'une équation du système S. Chaque f_i dépend donc d'un certain nombre d'inconnues x_i. L'équation XX devient le système linéaire S^{lin}_{X0}, qui peut s'écrire sous forme matricielle :

$$J(X_0) \times (X_1 - X_0) = F(X_0)$$

Où, $J(X_0)$ est la matrice jacobienne au point X_0, équivalente à $f'(x_0)$.

Cette matrice s'écrit alors :

$$J_{ij}(X_0) = \frac{\partial f_i(X_0)}{\partial x_j}$$

La résolution se fait itérativement, jusqu'à que ce que la condition d'arrêt soit respectée :

$$X_{m+1} - X_m \leq Tol \times X_{m+1}$$

Où m est le numéro de l'itération de Newton, et *Tol* est la tolérance de la méthode de Newton-Raphson, valant typiquement 10^{-6}.

Une fois que la condition d'arrêt est respectée, on a également $F(X_m) \sim 0$. La solution X_m est retenue comme solution au temps t_n actuel, notée X_n. La solution X_{n+1} correspondant au temps t_{n+1} sera le résultat d'une nouvelle résolution par itérations de Newton-Raphson.

9. Annexe Chapitre V, N°5 : Comparaisons modèle/expérience ; Réaction de déshydratation

Les comparaisons entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux pour trois autres conditions de réaction de déshydratation (N°2, 3 et 4) sont présentées ci-dessous. Les tableaux 6, 7 et 8 présentent les conditions opératoires expérimentales et implémentées dans le modèle. Les figures 4, 5 et 6 illustrent les comparaisons entre les variations du débit d'eau en sortie du réacteur et des températures dans le réacteur. Pour chacune de ces comparaisons, l'écart relatif entre l'expérience et le modèle est représenté en fonction du temps. La température expérimentale de paroi (T_p Expérience) est représentée par une loi polynômiale. Cette loi est implémentée dans le modèle numérique pour traduire les variations de la température de paroi, elle est notée T_p Modèle-Fit.

1. Réaction N°2, variation de la température (430°C)

Tableau 6 : Conditions opératoires de la réaction de déshydratation N°2.

Masse $Ca(OH)_2$	0,278 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	2 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0 $kg.h^{-1}$
u_0	0,086 $m.s^{-1}$
P_{H2Oe}	0 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C
Pression totale en entrée de SE, P_2	140000 Pa

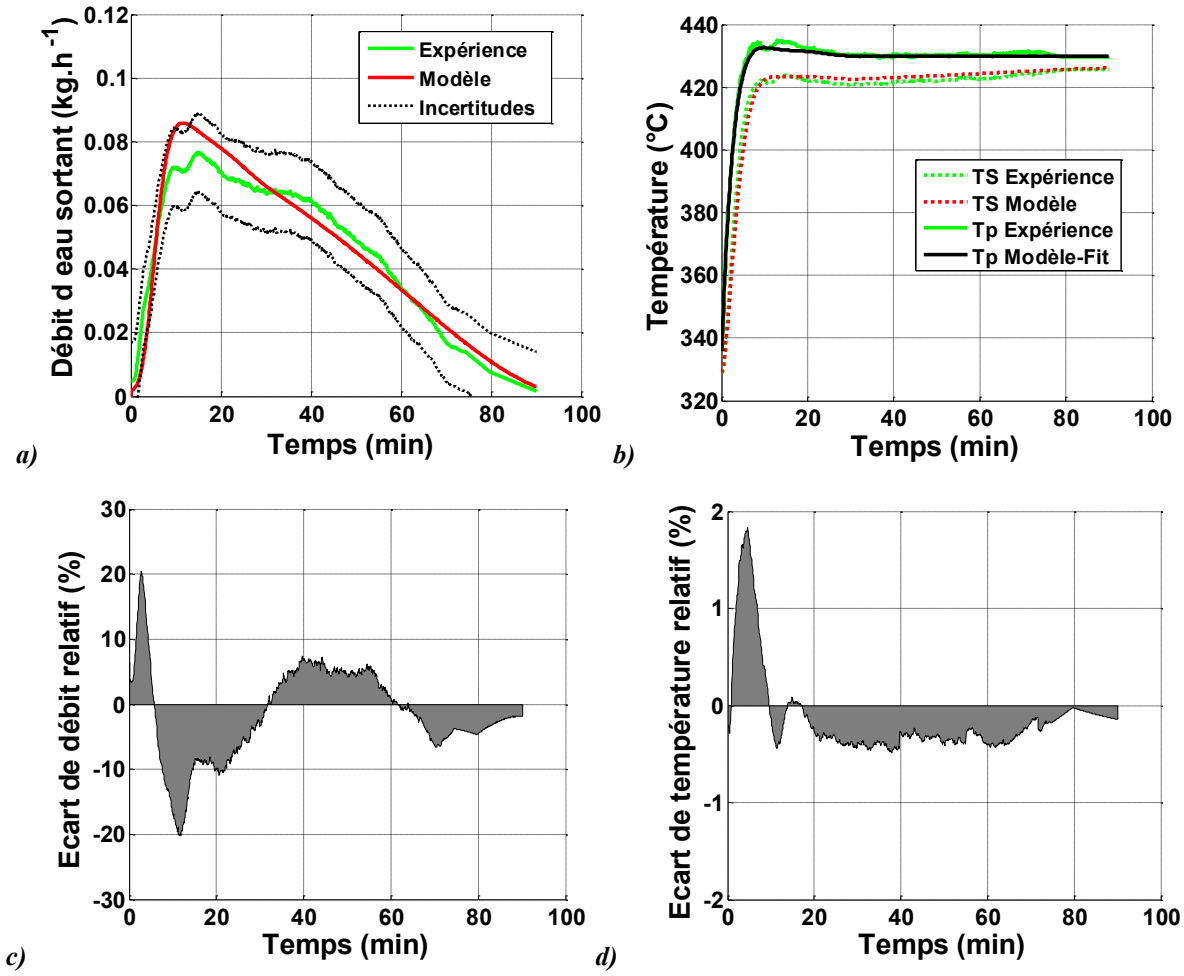


Figure 4 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction de déshydratation N°2 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

2. Réaction N°3, variation de la vitesse de fluidisation (u = 0,10 m.s^{-1})

Tableau 7 : Conditions opératoires de la réaction de déshydratation N°3.

Masse $Ca(OH)_2$	0,316 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	2,5 Nm^3.h^{-1}
Débit d'eau (Q_{eau})	0 kg.h^{-1}
u_0	0,1 m.s^{-1}
P_{H2Oe}	0 Pa
Pression totale en entrée de SE, P_2	155000 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C

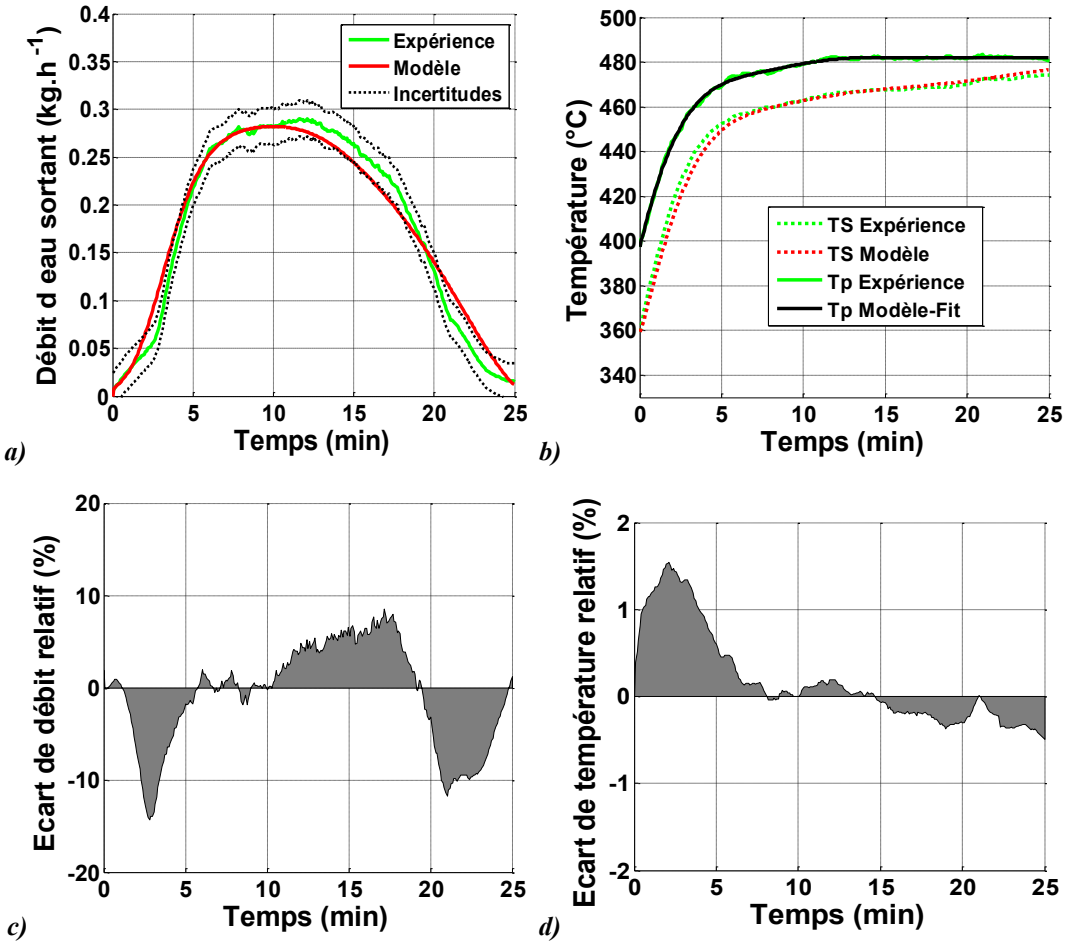


Figure 5 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction de déshydratation N°3 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

3. Réaction N°4, variation de la pression partielle en eau ($P_{H2O}e$ = 7416 Pa)

Tableau 8 : Conditions opératoires de la réaction de déshydratation N°4.

Masse $Ca(OH)_2$	0,336 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	2 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,088 $kg.h^{-1}$
u_0	0,086 $m.s^{-1}$
P_{H2Oe}	7416 Pa
Pression totale en entrée de SE, P_2	140000 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C

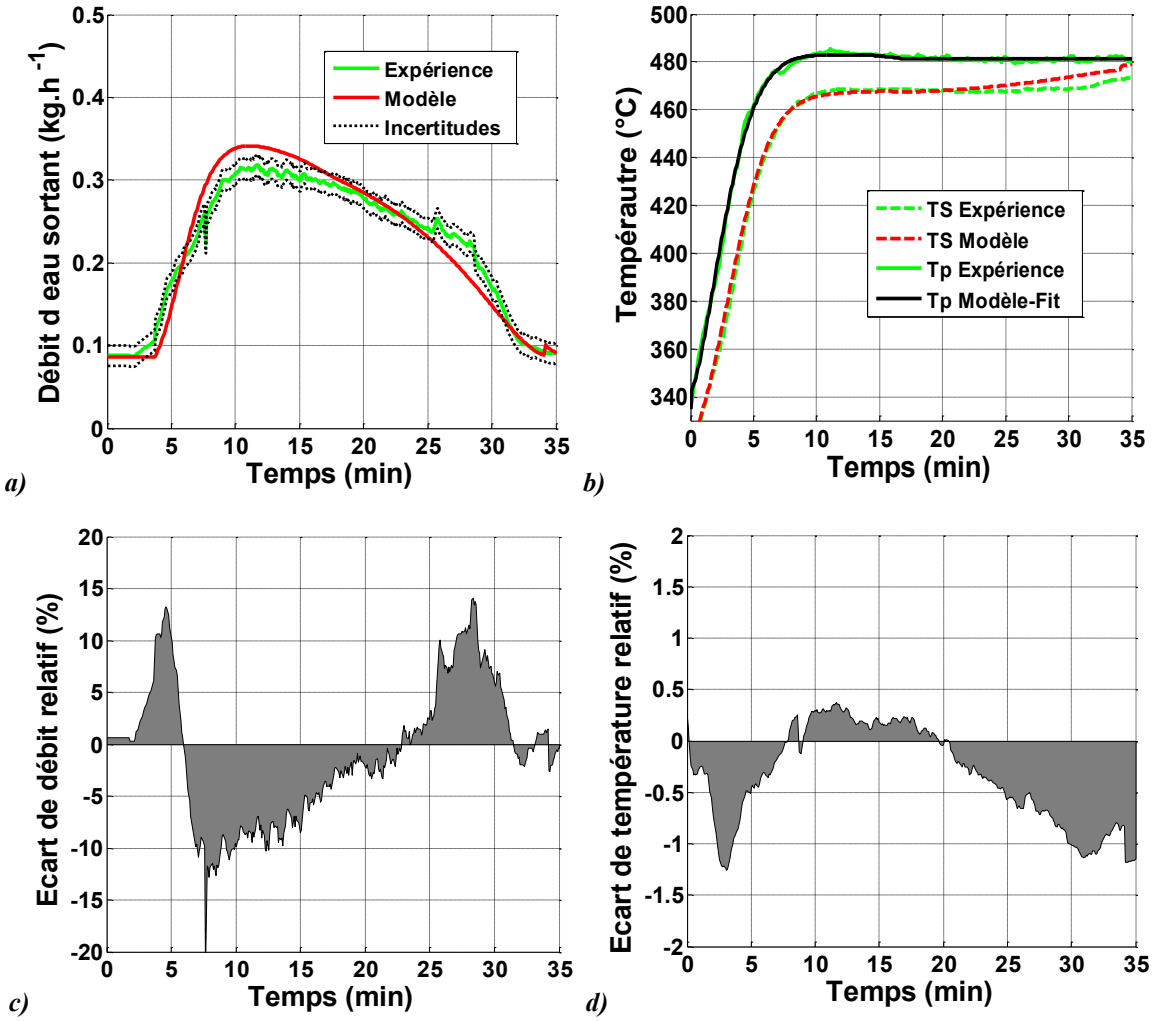


Figure 6 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction de déshydratation N°4 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

10. Annexe Chapitre V, N°6 : Comparaisons modèle/expérience : Réaction d'hydratation

Les comparaisons entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux pour trois autres conditions de réaction d'hydratation (N°2, 3 et 4) sont présentées ci-dessous.

Les tableaux 9, 10 et 11 présentent les conditions opératoires expérimentales et implémentées dans le modèle. Les figures 7, 8 et 9 illustrent les comparaisons entre les variations du débit d'eau en sortie du réacteur et des températures dans le réacteur. Pour chacune de ces comparaisons, l'écart relatif entre l'expérience et le modèle est représenté en fonction du temps. La température expérimentale de paroi (T_p Expérience) est représentée par une loi polynômiale. Cette loi est implémentée dans le modèle numérique pour traduire les variations de la température de paroi, elle est notée T_p Modèle-Fit.

1. Réaction N°2, variation de la vitesse de fluidisation (u = 0,07 m.s^{-1}) et pression partielle en eau (P_{H2O}e = 29800 Pa)

Tableau 9 : Conditions opératoires de la réaction d'hydratation N°2.

Masse CaO	0,278 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	1,2 Nm^3.h^{-1}
Débit d'eau (Q_{eau})	0,29 kg.h^{-1}
u_0	0,105 m.s^{-1}
P_{H2Oe}	29800 Pa
Pression totale en entrée de SE, P_2	124960 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C

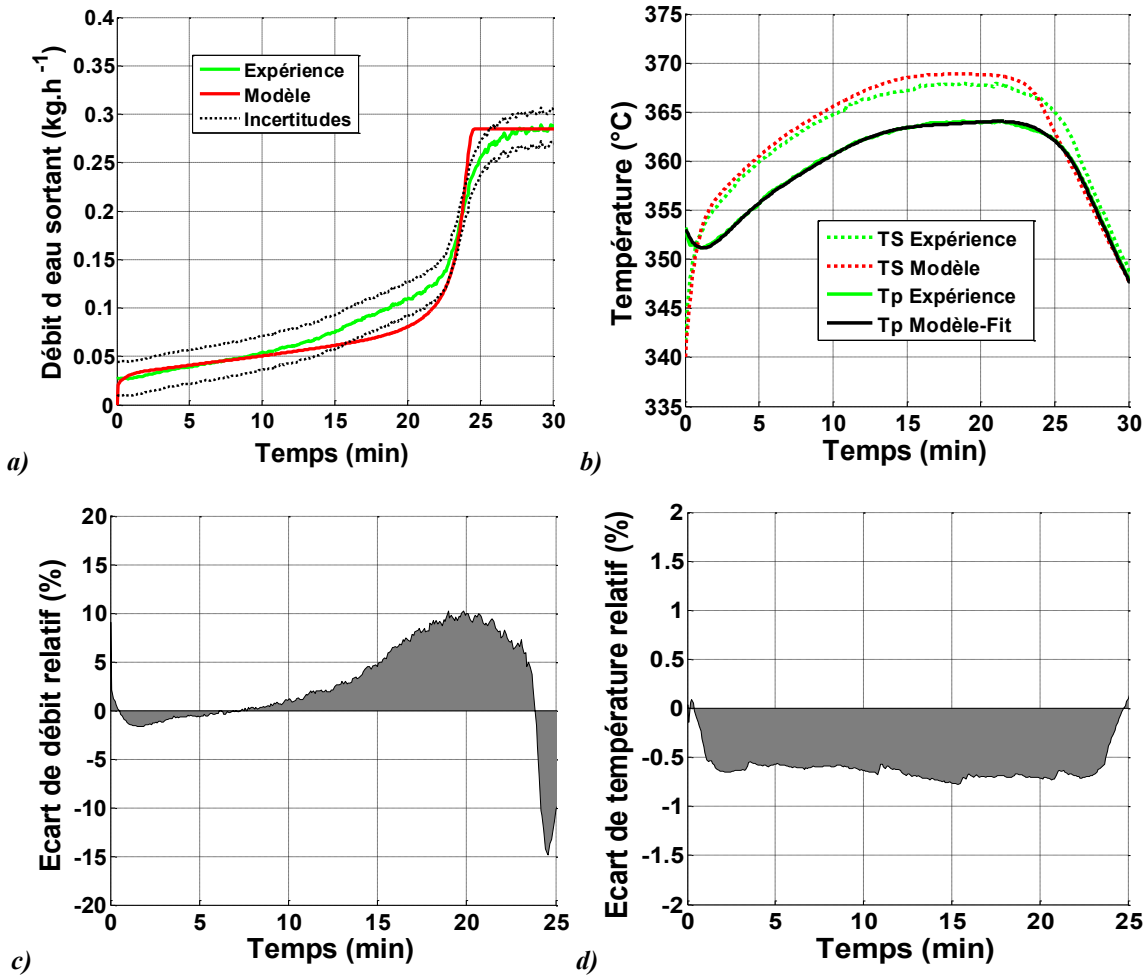


Figure 7 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction d'hydratation N°2 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

2. Réaction N°3, variation de la température (350°C)

Tableau 10 : Conditions opératoires de la réaction d'hydratation N°3.

Masse CaO	0,350 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	2 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,49 $kg.h^{-1}$
P_{H2Oe}	34300 Pa
u_0	0,105 $m.s^{-1}$
Pression totale en entrée de SE, P_2	144000 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C

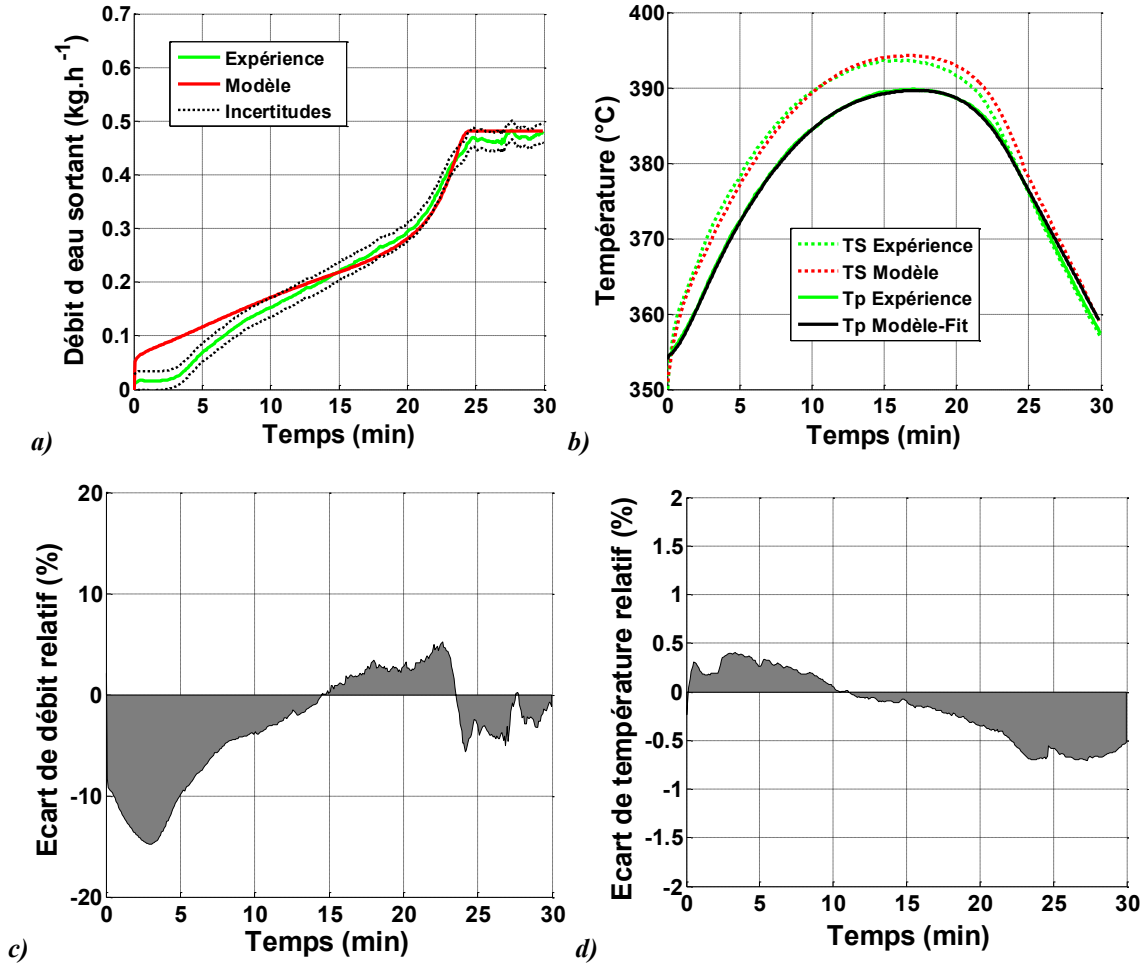


Figure 8 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction d'hydratation N°3 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

3. Réaction N°4, variation de la température (390°C) et de la pression partielle en eau ($P_{H2O}e$ = 53100 Pa)

Tableau 11 : Conditions opératoires de la réaction d'hydratation N°2.

Masse CaO	0,390 kg
Masse Al_2O_3	1,350 kg
Débit d'azote (Q_{gaz})	1,76 $Nm^3.h^{-1}$
Débit d'eau (Q_{eau})	0,79 $kg.h^{-1}$
u_0	0,11 $m.s^{-1}$
P_{H2Oe}	53100 Pa
Pression totale en entrée de SE, P_2	145000 Pa
Température en entrée de SE, $T_{g,entrée}$	290°C

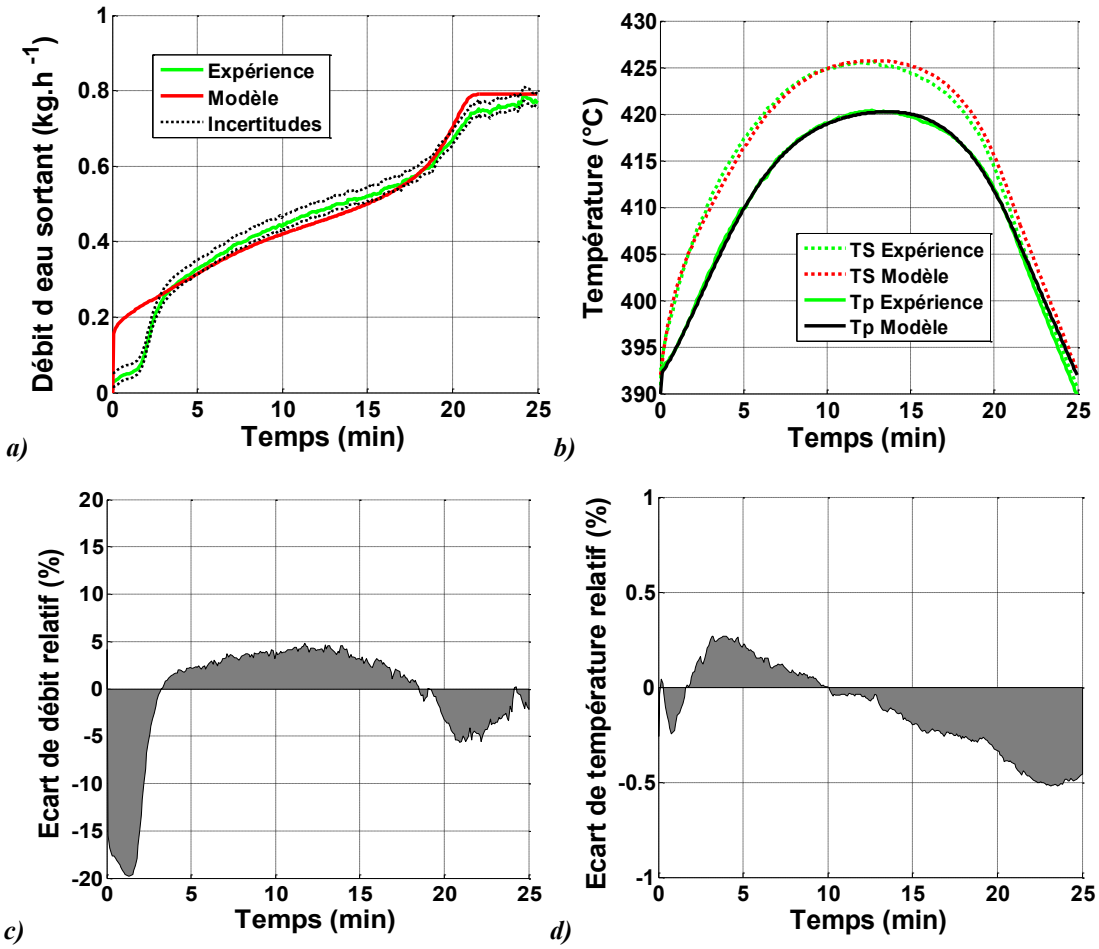


Figure 9 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux lors de la réaction d'hydratation N°4 : a) variation du débit d'eau en sortie du réacteur ; b) variation des températures de paroi, T_p, et dans le réacteur, T_S ; c) évolution de l'écart de débit relatif ; d) évolution de l'écart de température relatif.

11. Annexe Chapitre VI, N°1 : Bilan de matière

La réaction étudiée est réversible et de type :

$$aA + \Delta H_r \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} bB + cC$$

Le système étudié est un **système fermé**. Le schéma de principe du système est représenté sur la Figure 10.

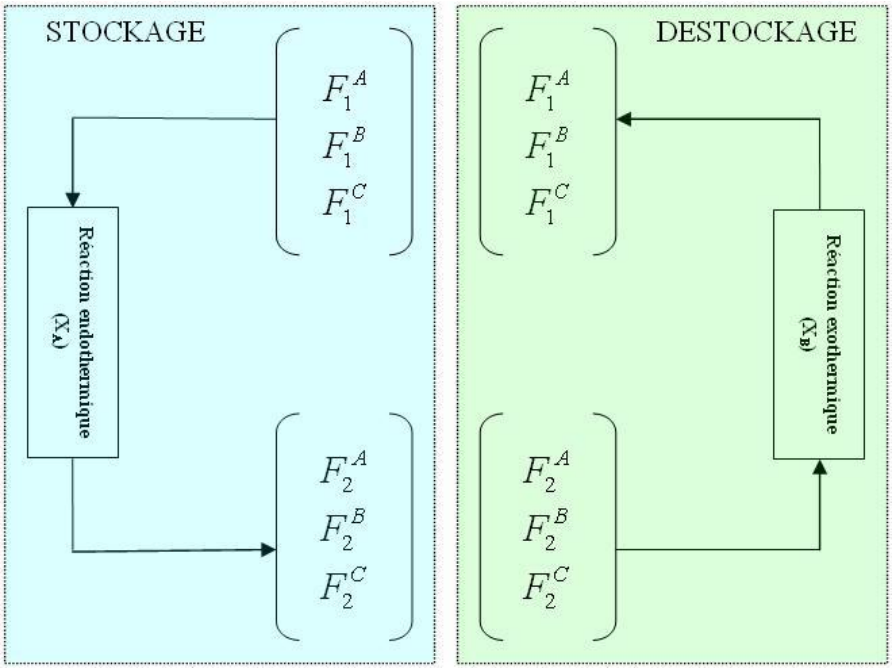


Figure 10 : Schéma de principe du procédé en boucle fermé

Dans la partie du schéma notée **stockage** (stockage ou **charge** : l'énergie thermique est stockée sous forme de deux produits B et C), c'est le composé A qui va réagir dans le réacteur endothermique pour former les produits B et C.

Dans la partie **déstockage** (déstockage ou **décharge** : l'énergie thermique est restituée en formant le composé A), les composés B et C vont réagir dans le réacteur exothermique pour former le produit A. Les flux molaires F_1^B et F_1^C sortant du réacteur exothermique et allant dans le réacteur endothermique sont les restes de composé B et C n'ayant pas réagi dans le réacteur exothermique. Le flux molaire F_2^A sortant du réacteur endothermique et allant dans le réacteur exothermique est le reste de composé A n'ayant pas réagi dans le réacteur endothermique.

Les notations suivantes, X_A, X_B et X_C sont les taux de conversion de nos composés, respectivement A, B et C. Étant donné que l'on considère que les réactions se font dans des conditions stœchiométriques, on a $X_B = X_C$, puisque les produits B et C participent tous les deux à la réaction exothermique. Ici, les temps des deux étapes, t_{charge} et $t_{décharge}$, sont égaux.

Les équations établies sont présentées ci-dessous :

Tableau 10 : Les équations du bilan de matière

Composé A	Composé B	Composé C
$F_1^A = F_2^A + \frac{a}{b} \cdot X_B \cdot F_2^B = F_2^A + \frac{a}{c} \cdot X_C \cdot F_2^C$	$F_1^B = F_2^B \times (1 - X_B)$	$F_1^C = F_2^C \times (1 - X_C)$
$F_2^A = F_1^A \times (1 - X_A)$	$F_2^B = F_1^B + \frac{b}{a} \cdot X_A \cdot F_1^A$	$F_2^C = F_1^C + \frac{c}{a} \cdot X_A \cdot F_1^A$

On simplifie les bilans afin d'avoir F_1^B, F_1^C, F_2^A, F_2^B et F_2^C en fonction de F_1^A. On obtient les résultats suivants :

Tableau 11 : Les équations du bilan de matière en fonction de F_1^A

Composé A	Composé B	Composé C
F_1^A	$F_1^B = \frac{b \cdot X_A \cdot F_1^A}{a \cdot X_B} \times (1 - X_B)$	$F_1^C = \frac{c \cdot X_A \cdot F_1^A}{a \cdot X_C} \times (1 - X_C)$
$F_2^A = F_1^A \times (1 - X_A)$	$F_2^B = \frac{b \cdot X_A \cdot F_1^A}{a \cdot X_B}$	$F_2^C = \frac{c \cdot X_A \cdot F_1^A}{a \cdot X_C}$

En adaptant ces expressions à notre système et aux hypothèses émises, on obtient les expressions répertoriées dans les Tableaux VI-1 et VI-2.