



HAL
open science

Intégration d'un procédé de stockage thermo-chimique à une centrale solaire thermodynamique : de l'expérimentation à l'échelle matériau aux performances énergétiques à l'échelle système

Gabriel Boulnois

► To cite this version:

Gabriel Boulnois. Intégration d'un procédé de stockage thermo-chimique à une centrale solaire thermodynamique : de l'expérimentation à l'échelle matériau aux performances énergétiques à l'échelle système. Autre. Université de Perpignan, 2016. Français. NNT : 2016PERP0013 . tel-02409054

HAL Id: tel-02409054

<https://theses.hal.science/tel-02409054>

Submitted on 13 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

CONFIDENTIEL
jusqu'au 01/05/2019

Délivré par
UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et Environnement (ED305)

Et de l'unité de recherche
Procédés, Matériaux et Énergie Solaire
(PROMES-CNRS, UPR 8521)

Spécialité :
Science de l'ingénieur

Présentée par
BOULNOIS Gabriel

**INTÉGRATION D'UN PROCÉDÉ DE STOCKAGE
THERMOCHIMIQUE À UNE CENTRALE SOLAIRE
THERMODYNAMIQUE :
DE L'EXPÉRIMENTATION À L'ÉCHELLE MATÉRIAU
AUX PERFORMANCES ÉNERGÉTIQUES À L'ÉCHELLE
SYSTÈME**

Soutenue le 28/04/2016

devant le jury composé de

M. Jean-Jacques BÉZIAN, IR HDR, École des Mines d'Albi

M. Benoit STUTZ, Pr, LOCIE

M. Pierre CÉZAC, Pr, LATEP

M. Alain FERRIÈRE, CR, PROMES

Mme. Linda OUKACINE, Dr, Référente thématique ANR, Paris

Mme. Nathalie MAZET, DR, PROMES

M. Sylvain MAURAN, Pr, UPVD

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examinatrice

Directrice

Co-Directeur

Avant-propos

Cette thèse a été préparée au laboratoire PROMES (PROcédés, Matériaux et Énergie Solaire) du CNRS (UPR 8521) dans le cadre du projet In-STORES "Intégration d'un procédé de Stockage Thermo-chimique à un cycle de Rankine, sous Energie Solaire Concentrée" (ANR-12-SEED-0008), financé par l'Agence Nationale de la Recherche.

J'adresse en premier lieu mes remerciements à M. Gilles FLAMANT pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Mme Nathalie MAZET et M. Sylvain MAURAN qui ont codirigé cette thèse avec patience et sagesse et dont les précieux conseils m'ont permis de progresser tant sur le plan professionnel que personnel.

Je remercie également chaleureusement M. Driss STITOU, responsable de l'équipe TES ainsi que M. Roger GARCIA, M. Gilles HERNANDEZ, M. Erdanay KURT et M. Jean-Jacques HUC qui ont grandement contribué à la conception, au développement, au montage et au fonctionnement au quotidien des différentes expérimentations.

J'ai une pensée particulière pour les stagiaires qui se sont succédé dans l'équipe tout au long de cette thèse : M. Mai Khanh Hoang DO, M. Xiangzhi YAO, Mme Xiaoxi LI, Mme Clothilde CORSI, M. Geoffroy REYNAL DE SAINT-MICHEL et M. Guillaume SALIOU. Je les remercie pour leurs contributions respectives.

Je remercie vivement Mme Sylvie PAYRE, Mme Marina MOIZAN-TEYSSANDIER, M. Philippe EGEA et M. Faissal BAKALI qui ont été d'un support administratif, comptable et informatique sans faille. Mais aussi Sophie, grâce à qui j'ai pu travailler dans un bureau et sur un bureau toujours propre.

Mes remerciements vont également à Marie-Agnès COURTY, Emmanuel HERNANDEZ, Hervé DUVAL ainsi qu'à toutes les personnes du laboratoire qui à un moment ou à un autre m'ont enrichi en partageant avec moi leur expérience ou leurs connaissances.

Mes remerciements s'adressent également aux rapporteurs M. Jean-Jacques BÉZIAN et M. Benoit STUTZ ainsi qu'aux membres du Jury M. Pierre CÉZAC, M. Alain FERRIÈRE et Mme. Linda OUKACINE qui ont accepté de juger ce travail de thèse.

Pour finir, je souhaiterais exprimer ma gratitude envers ma famille pour son soutien indéfectible.

Table des Matières

NOMENCLATURE.....	5
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	9
CHAPITRE I : PROBLÉMATIQUE DE LA PRODUCTION D'ÉLECTRICITÉ ET DU STOCKAGE DE CHALEUR POUR CSP. ANALYSE DE LA PERTINENCE DU COUPLE RÉACTIF CAO/CA(OH)₂.....	11
Introduction	11
1. La production d'énergie électrique... ..	12
1.1. ...dans le monde	12
1.2. ...dans l'Union Européenne des 27	13
1.3. ...en France	14
1.4. ...issue de ressources renouvelables	15
1.5. ...d'origine solaire	17
1.6. ...dans le futur	17
1.7. Conclusion.....	18
2. État de l'art des procédés de stockage de chaleur	19
2.1. Les contraintes du stockage haute température pour CSP	20
2.1.1. La durée de stockage.....	20
2.1.2. Critères de dimensionnement d'un système de stockage pour CSP	20
2.2. Les systèmes de stockage par chaleur sensible	21
2.2.1. Stockage actif direct	21
2.2.2. Stockage indirect.....	25
2.3. Les systèmes de stockage par chaleur latente	27
2.4. Les systèmes thermochimiques	29
2.5. Conclusion.....	31
3. Le couple réactif CaO/Ca(OH)₂ et sa pertinence pour le stockage de chaleur haute température.....	32
3.1. Disponibilité et coût	32
3.2. Santé et compatibilité chimique	32
3.3. Équilibre thermodynamique de la réaction.....	33
3.4. Propriétés intrinsèques du matériau réactif pour le stockage thermochimique	34
3.4.1. Pureté	34
3.4.2. Diamètre médian	34
3.4.3. Surface spécifique	35
3.5. Influence de la mise en œuvre du solide réactif.....	35
3.5.1. Les lits fluidisés	35
3.5.2. Les lits fixes	37
3.6. Conclusion.....	37
Conclusion	38
CHAPITRE II : ÉCHELLE MATÉRIAU : PHÉNOMÈNES PHYSIQUES, REPRÉSENTATION, ÉVALUATION EN LITS DE RÉACTIFS DE CA(OH)₂ AVEC ET SANS GNE.....	39
Introduction	39
1. Phénomènes et paramètres physiques	40
1.1. Phénomènes physiques	40

1.1.1. Cinétique de réaction	40
1.1.2. Transferts de masse	41
1.1.3. Transferts de chaleur	46
1.2. Conditions opératoires	47
1.3. Paramètres de mise en œuvre.....	48
1.3.1. Le gaz réactif	48
1.3.2. Le solide réactif seul.....	49
1.3.3. Le composite réactif.....	50
1.4. Corrélations entre paramètres de mise en œuvre et de transferts	51
1.4.1. Perméabilité.....	51
1.4.2. Conductivité thermique	52
1.5. Conclusion.....	55
2. Mesures hors réaction des paramètres de transfert.....	56
2.1. Mesures de perméabilités	56
2.1.1. Principe et validité de la mesure	56
2.1.2. Mesures de perméabilités sur différents lits réactifs	58
2.2. Mesures de conductivité thermique	63
2.2.1. Principe de la méthode Ruban-Chaud	63
2.2.2. Mesures de conductivités sur 2 composites	65
2.3. Conclusion.....	66
Conclusion	68
CHAPITRE III : ÉCHELLE RÉACTEUR : EXPÉRIMENTATIONS ET MODÉLISATIONS DE RÉACTEURS THERMOCHIMIQUES POUR LE STOCKAGE DE CHALEUR HAUTE TEMPÉRATURE.....	69
Introduction	69
1. Caractérisation des performances en réaction	70
1.1. Banc expérimental de caractérisation en réaction	70
1.1.1. Le réacteur : conception, géométrie, mise en œuvre et dimensionnement	71
1.1.2. Le système d'évaporation et de condensation.....	74
1.1.3. Instrumentation	74
1.2. Performances expérimentales de composites réactifs	76
1.2.1. Influence des conditions opératoires.....	78
1.2.2. Influence couplée de la densité et de l'épaisseur du lit réactif.....	79
1.2.3. Influence de la masse volumique apparente de GNE	80
1.2.4. Influence de l'origine de l'hydroxyde	84
1.3. Conclusion.....	86
2. Fonctionnement à moyen et long termes	88
2.1. Analyse des résultats du banc de caractérisation en réaction	88
2.1.1. Observations macroscopiques de la tenue des composites	88
2.1.2. Comportement du composite en décomposition	89
2.2. Conception et réalisation du banc de cyclage	98
2.2.1. Conception du réacteur du banc de cyclage	98
2.2.2. Conception du banc de cyclage	99
2.2.3. Première mise en œuvre du banc de cyclage et résultats	100
2.3. Conclusion.....	102
3. Modélisation 2D d'un réacteur en géométrie cylindrique axiale	104
3.1. Définition du modèle 2D cylindrique axial	104

3.1.1. Présentation générale	104
3.1.2. Propriétés des différents domaines modélisés	105
3.1.3. Bilan de masse	106
3.1.4. Bilan de chaleur	106
3.1.5. Réaction thermochimique	108
3.2. Validation du modèle 2D cylindrique axial	108
3.2.1. Analyse des transferts de chaleur au sein du composite hors réaction	109
3.2.2. Simulations des transferts de chaleur couplés à la cinétique	110
3.3. Conclusion.....	113
Conclusion	114
CHAPITRE IV : ÉCHELLE PROCÉDÉ : ÉTUDE PARAMÉTRIQUE ET INTÉGRATION D'UN RÉACTEUR THERMOCHIMIQUE À UNE CENTRALE SOLAIRE THERMODYNAMIQUE.....	115
Introduction	115
1. Étude paramétrique des performances des réacteurs	116
1.1. Modèle cylindrique 2D radial pour l'étude paramétrique	116
1.1.1. Bilan de masse	116
1.1.2. Bilan de chaleur	117
1.1.3. Réaction thermochimique	117
1.2. Validité des paramètres de simulation choisis pour le modèle 2D radial.....	118
1.3. Performances des réacteurs en fonction de différents paramètres	119
1.3.1. Définition des réacteurs étudiés.....	119
1.3.2. Définition des conditions opératoires.....	120
1.3.3. Sélection des résultats pertinents pour une application dans des CSP	121
1.3.4. Influence de la mise en œuvre	123
1.3.5. Influence de la géométrie.....	124
1.3.6. Influence de la pression.....	125
1.3.7. Influence de l'écart à l'équilibre en température.....	127
1.4. Conclusion.....	128
2. Intégration du TCS à un CDR	130
2.1. Méthode de calcul du cas de base	131
2.1.1. Contraintes et hypothèses	131
2.1.2. Calcul des points de fonctionnement de la centrale solaire	132
2.1.3. Calcul des caractéristiques de fonctionnement de la centrale solaire	139
2.2. Discussion des hypothèses de calcul du cas de base	142
2.2.1. Caractéristiques des points de fonctionnement de la centrale solaire	143
2.2.2. Présentation des performances du couplage de base.....	145
2.2.3. Discussions des hypothèses de calcul entre le cycle Jour et le cycle Nuit	146
2.3. Différents couplages possibles entre le TCS et le CDR.....	149
2.3.1. Intérêts des couplages entre CDR et TCS	149
2.3.2. Principe et calculs des intégrations Jour	151
2.3.3. Principe et calculs des intégrations Nuit	155
2.3.4. Comparaison des différents couples Jour et Nuit (J&N)	158
2.4. Discussions.....	161
2.4.1. Influence des pincements et écarts à l'équilibre	161
2.4.2. Intégration thermique Nuit 3 : N-T3	162
2.4.3. Influence du scénario de stockage_déstockage	166
2.4.4. Puissances dimensionnantes	169

2.5. Conclusion.....	173
Conclusion	175
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	177
BIBLIOGRAPHIE	181
ANNEXES.....	191
Annexe I : Productions annuelles d'électricité par sources	193
Annexe II : Centrales solaires avec systèmes de stockage [32].....	194
Annexe III : Matériaux envisagés pour le stockage par chaleur sensible à haute température (>300°C)	200
Annexe IV : Matériaux envisagés pour le stockage par chaleur latente à haute température (>300°C)	201
Annexe V : Matériaux envisagés pour le stockage par voie thermochimique Solide/Gaz (>300°C)	203
Annexe VI : Synthèse bibliographique des travaux sur le stockage de chaleur avec CaO/Ca(OH) ₂	205
Annexe VII : Dimensionnement de l'échangeur de chaleur pour les phases de déstockage (synthèse)	207
Annexe VIII : Détails de conception du banc de caractérisation en réaction.....	210
Annexe IX : Liste non exhaustive des différents éléments qui composent le banc de caractérisation	216
Annexe X : Plan d'ensemble du banc de caractérisation	217
Annexe XI : Schéma de principe électrique et d'acquisition du banc de caractérisation.....	218
Annexe XII : Schéma de principe électrique de puissance du banc de caractérisation.....	219
Annexe XIII : Vérification expérimentale de la perméabilité du diffuseur de gaz	220
Annexe XIV : Modèle à 2 fronts raides (1D) en géométrie cylindrique radiale.....	222
Annexe XV : Vérification de l'homogénéité en température de la paroi du réacteur du banc de cyclage	229
Annexe XVI : Plan d'ensemble du banc de cyclage.....	230
Annexe XVII : Schéma de principe électrique de puissance et de commande du banc de cyclage.....	231
Annexe XVIII : Schémas des configurations d'intégration	232
Annexe XIX : Points de fonctionnement des couples Jour&Nuit de configurations d'intégration.....	236

Nomenclature

a	largeur des canaux d'air de l'échangeur de chaleur	m
b	coefficient de Klinkenberg	Pa
b_{RC}	demi largeur de la résistance chauffante	m
C	coefficient de décroissance en fonction de la température	-
C_p	capacité thermique massique à pression constante	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
d	diamètre moléculaire	m
D_D	diffusivité Fick	$m^2.s^{-1}$
Dec	densité énergétique	$kWh.m^{-3}$
D_K	diffusivité Knudsen	$m^2.s^{-1}$
$\overline{d_{pa}}$	diamètre moyen des particules	m
$\overline{d_{po}}$	diamètre moyen des pores	m
$DTLM$	moyenne logarithmique des différences de températures	K
dV	élément différentiel de volume	m^3
\dot{V}	débit volumique	$m^3.s^{-1}$
E	effusivité thermique	$J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1/2}$
E_a	énergie d'activation de la réaction	$J.mol^{-1}$
E_p	épaisseur	m
$f_n()$	fonctions	-
f_{CK}	facteur de forme des particules (Equation de Carman-Kozeny)	-
f_s	fraction volumique de solide réactif dans le composite	-
Fr	facteur d'échange radiatif	-
Gr	Nombre de Grashof	-
H	hauteur	m
h	coefficient d'échange thermique	$W.m^{-2}.K^{-1}$
I_0	coefficient de résistance inertiel à l'écoulement	m
k	perméabilité	m^2
K_b	constante de Boltzmann	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
K_{cin_A}	terme cinétique de la réaction	s^{-1}
K_{cin}	coefficient cinétique (ou pré-exponentiel) de la loi d'Arrhenius	s^{-1}
Kn	nombre de Knudsen	-
l_{pm}	libre parcours moyen	m
L	longueur	m
L_{RC}	longueur de la résistance chauffante	m
l_{ech}	largeur de l'échantillon	m
M	masse molaire	$kg.mol^{-1}$
m	masse	kg
\dot{m}	débit massique	$kg.s^{-1}$
\dot{m}/dV	terme source de matière	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
N	nombre de moles	mol
\dot{n}	débit molaire	$mol.s^{-1}$
Nu	nombre de Nusselt	-
P	puissance électrique ou thermique	W
p	pression	Pa
\bar{p}	pression moyenne entre deux points	Pa
\tilde{p}	pression moyenne sur un intervalle de temps	Pa
Pr	nombre de Prandtl	-
Q	énergie thermique	J
Q_{mol}	énergie thermique spécifique molaire	J/mol
\dot{Q}/dV	terme source/puits de chaleur	$W.m^{-3}$
r	rayon	m
R	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

Ra	nombre de Rayleigh	-
Re	nombre de Reynolds	-
S	surface	m^2
$S_{\text{échange}}$	surface d'échange	m^2
t	temps	s
T	température	$^{\circ}C$ ou K
\tilde{T}	température moyenne sur une intervalle de temps	$^{\circ}C$ ou K
U	coefficient de transfert thermique	$W.m^{-2}.K^{-1}$
u	vitesse	$m.s^{-1}$
\bar{u}	vitesse quadratique moyenne	$m.s^{-1}$
\vec{u}	vecteur vitesse	$m.s^{-1}$
V	volume	m^3
V_m	volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
w	taux massique de solide réactif dans le composite	-
W	énergie électrique ou mécanique	J
x	avancement local de la réaction	-
X	avancement global de la réaction	-
y	taux massique de soutirage	-
Z	distance par rapport à la paroi de l'échangeur de chaleur	m
Z_s	épaisseur totale de composite	m

Symboles grecs

α, β	coefficients de corrélation	-
$\Delta h_{S/L}^0$	enthalpie massique de changement d'état solide/liquide	$J.kg^{-1}$
Δh_r^0	enthalpie molaire de réaction	$J.mol^{-1}$
Δp	différence de pression	Pa
Δs_r^0	entropie molaire de réaction	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
ΔT	différence de température	$^{\circ}C$ ou K
ε	porosité	-
ε_g	porosité interne du grain de réactif	-
ζ	degrés de consolidation	-
λ	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_r	conductivité thermique équivalente aux transferts radiatifs	$W.m^{-1}.K^{-1}$
η	rendement	-
μ	viscosité dynamique	$Pa.s$
ν	viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ν_2	coefficient stœchiométrique de réaction	-
ξ	efficacité	-
ρ	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\tilde{\rho}$	masse volumique apparente	$kg.m^{-3}$
σ	constante de Stefan-Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
τ	facteur de tortuosité	-
τ_{pur}	taux de pureté du matériau	-
Φ	flux de chaleur	W
Ω	section traversée par un flux	m^2
$\vec{\nabla}T$	gradient de température selon la direction du flux de chaleur	$K.m^{-1}$
$\vec{\nabla}p$	gradient de pression selon la direction de l'écoulement	$Pa.m^{-1}$

Indices

<i>1,2,3...</i>	relatif a une limite des domaines modélisés
<i>A, B, C</i>	relatif au domaine modélisé
<i>acier</i>	acier inoxydable 316L
<i>ail</i>	ailette de l'échangeur de chaleur du réacteur
<i>air</i>	relatif à l'air (fluide caloporteur)
<i>amb</i>	ambient
<i>amont</i>	amont du flux
<i>aval</i>	aval du flux
<i>c</i>	contrainte
<i>Carnot</i>	Carnot
<i>CDR</i>	cycle de Rankine
<i>comp</i>	composite (réactif + GNE)
<i>cond</i>	condensation
<i>CS</i>	champ solaire
<i>cuve</i>	cuve du réacteur contenant le matériaux réactif
<i>d, diff</i>	diffuseur
<i>De</i>	décomposition
<i>désurch</i>	désurchauffe de la vapeur
<i>eau</i>	eau
<i>ech</i>	échangeur
<i>échangé</i>	échangé
<i>eff</i>	effectif
<i>élec</i>	électrique
<i>enceinte</i>	enceinte de confinement du réacteur
<i>ENG</i>	Graphite Naturel Expansé
<i>eq</i>	équilibre
<i>equiv</i>	équivalent
<i>évap</i>	évaporation/évaporateur
<i>exer</i>	exergétique
<i>exp</i>	expérimental
<i>f1</i>	relatif au front de réaction 1, front dit "de masse"
<i>f2</i>	relatif au front de réaction 2, front dit "de chaleur"
<i>G</i>	état gazeux
<i>global J&N</i>	globalisé entre le fonctionnement Jour et le fonctionnement Nuit
<i>gri</i>	relatif aux grilles utilisées comme diffuseur de vapeur
<i>I</i>	relatif aux impuretés contenues dans le solide réactif
<i>i</i>	relatif à l'état hydraté (S1) ou déshydraté (S0) du réactif
<i>j</i>	relatif à un point de coordonnées (r,z) d'une limite du modèle à un instant t
<i>in</i>	entrée
<i>init</i>	initial
<i>inté</i>	intégration TCS-CDR
<i>is</i>	isentropique
<i>J</i>	jour
<i>L</i>	état liquide
<i>lit</i>	lit granulaire
<i>m</i>	milieu poreux
<i>max</i>	maximum
<i>min</i>	minimum
<i>mol</i>	molécule
<i>molaire</i>	exprimé par mole de matériau
<i>N</i>	nuit
<i>out</i>	sortie
<i>pompe</i>	pompe
<i>prech</i>	préchauffe du liquide

<i>r</i>	réaction
<i>ref</i>	référence
<i>refroi</i>	sous refroidissement du liquide
<i>réservoir</i>	réservoir
<i>sat</i>	saturation
<i>sensible</i>	relatif à la chaleur sensible
<i>soutir</i>	soutirage
<i>surch</i>	surchauffe de la vapeur
<i>sw</i>	relatif à la paroi échangeur/réacteur
<i>Sy</i>	synthèse
<i>S</i>	état solide
<i>S0</i>	relatif à l'état déshydraté du réactif: CaO
<i>S1</i>	relatif à l'état hydraté du réactif : Ca(OH) ₂
<i>t</i>	total
<i>TCS</i>	système de stockage thermochimique
<i>vap</i>	vapeur / vaporisation
<i>verre</i>	billes de verres
<i>x</i>	relatif à l'état d'avancement local de la réaction (entre 0 et 1)

Exposants

<i>a</i>	axial
<i>r</i>	radial
<i>j</i>	axial ou radial

Introduction générale

Dans le contexte mondial actuel, le développement socio-économique des populations passe indéniablement par l'industrialisation et la popularisation de l'accès à des technologies toujours plus performantes. Il en résulte une croissance continue de la demande électrique des pays développés et des pays émergents. Les technologies développées actuellement afin de satisfaire à cette croissance sont majoritairement basées sur des ressources non renouvelables (charbon, gaz, fioul, uranium...). Outre la diminution inexorable des réserves accessibles de ces matières premières, l'impact environnemental important de ces systèmes de production d'énergie a remis en question leur pérennité. En effet, les preuves que les changements climatiques que subit notre planète sont en grande partie d'origine anthropique se sont accumulés ces dernières décennies. Il est donc devenu urgent de modifier le rapport que notre société entretient vis à vis de l'environnement dans lequel elle évolue.

Les énergies dites "renouvelables" semblent aujourd'hui être la solution afin de continuer à produire l'électricité nécessaire au développement de notre société tout en réduisant notre impact environnemental. Parmi ces sources, la plus abondante est celle d'origine solaire sur laquelle différentes technologies de production d'électricité ont été développées ces dernières décennies. Les centrales solaires thermodynamiques à concentration (CSP pour Concentrating Solar Power Plant) sont l'une des technologies matures permettant la conversion de l'énergie issue du rayonnement solaire en énergie électrique.

Cette technologie permet de convertir l'énergie solaire thermique en énergie mécanique puis électrique au travers d'un cycle thermodynamique moteur couplé à une génératrice. Si cette technologie peine à s'imposer c'est en grande partie dû au fait que les périodes de production sont dépendantes de la ressource solaire qui est intermittente (jour/nuit, été/hiver), difficilement prévisible (météo) et ne coïncide pas totalement avec la demande.

Afin de pallier cet inconvénient, des systèmes de stockage de chaleur permettant d'étendre ou de différer la période de production électrique y sont généralement ajoutés. Le système de stockage de chaleur le plus mature est basé sur le stockage de la chaleur sous forme sensible dans des matériaux à l'état liquide ou solide. Toutefois, ces stockages de chaleur sont caractérisés par des densités énergétiques assez faibles impliquant de grandes quantités de matériaux, et ne permettent de décaler la production que de quelques heures. Les systèmes de stockage de chaleur basés sur un procédé thermochimique seraient potentiellement plus performants sur ces deux points.

Ainsi, le projet In-STORES (Intégration d'un procédé de Stockage Thermochimique à un cycle de Rankine, sous Énergie Solaire Concentrée), financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre de l'appel à projet SEED (Systèmes Énergétiques Efficaces et Décarbonés) a pour objectif d'étudier l'intérêt de ces systèmes de stockage de chaleur par voie thermochimique solide/gaz à lit fixe, dans une gamme de hautes températures (~350 à 600°C) peu analysée, et compatible avec leur intégration dans une centrale solaire thermodynamique. Au sein du laboratoire, des travaux précédents ont mis en évidence l'intérêt de l'ajout de Graphite Naturel Expansé (GNE) afin d'améliorer les transferts de chaleur et donc les performances des lits réactifs. Dans le cadre de ce projet, cette technique sera appliquée pour la première fois à des

lits fixes réactifs fonctionnant à haute température. Ce projet de recherche se déroule en collaboration avec le Laboratoire de Thermocinétique de Nantes qui a en charge la modélisation dynamique globale d'une centrale solaire intégrant un système de stockage de chaleur par voie thermochimique ainsi que l'analyse du cycle de vie d'un tel procédé.

Cette thèse, qui s'intègre dans le projet In-STORES aborde les différentes échelles allant du matériau mettant en œuvre le couple réactif $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (avec ou sans GNE) jusqu'au réacteur thermochimique et à l'intégration d'un tel procédé de stockage de chaleur thermochimique (TCS) au cycle de Rankine (CDR) d'une centrale solaire à concentration. Elle permettra de constituer une base de données sur les réacteurs thermochimiques ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$). Cette base de données servira de point de départ à une étude technico-économique dans la suite du projet de recherche.

Le travail réalisé au cours de cette thèse est présenté selon le plan suivant :

Le Chapitre I, présente la problématique de production électrique en France, au sein de l'Union Européenne et dans le monde ainsi que les différents systèmes de production d'électricité à partir de ressources renouvelables. Cette analyse est complétée par une étude détaillée des systèmes de stockage de chaleur à haute températures employés ou envisagés pour des centrales solaires thermodynamiques à concentration. Enfin, la pertinence du couple réactif $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans un procédé thermochimique de stockage de chaleur haute température est étudiée au travers d'une analyse bibliographique.

Le Chapitre II se focalise sur les phénomènes et paramètres qui influent sur les performances de stockage et de déstockage à l'échelle du matériau. Les phénomènes de transferts de masse et de chaleur ainsi que la cinétique chimique au sein des lits fixes de matériaux réactifs sont abordés. L'impact de l'ajout de Graphite Naturel Expansé (GNE) afin d'améliorer les transferts de chaleur est analysé. Les corrélations liant les paramètres de transferts (perméabilité et conductivité thermique) et de mise en œuvre des lits réactifs, établies antérieurement pour des matériaux poreux similaires, sont détaillées. Dans un second temps, des expérimentations hors réaction visant à mesurer ces paramètres de transfert et valider ces corrélations sont présentées.

Le Chapitre III se concentre sur l'analyse à l'échelle réacteur sur la base de deux bancs d'expérimentations en réaction. Le premier banc de caractérisation en réaction a pour objectif l'analyse des performances de différents lits réactifs sous différentes contraintes thermodynamiques en température et pression. Le deuxième banc, dit "de cyclage" étudie l'évolution des performances de lits réactifs au cours de cycles successifs. Un modèle local 2D basé sur les lois et corrélations présentées dans le Chapitre II, est développé, résolu sous Comsol, et validé par confrontation avec les résultats issus du premier banc de caractérisation en réaction.

Le Chapitre IV porte sur l'échelle du procédé de stockage de chaleur. Il aborde sa conception et son dimensionnement ainsi que son intégration dans une centrale solaire thermodynamique à concentration. La première partie est donc une étude paramétrique basée sur le modèle développé dans le Chapitre III analysant l'évolution des performances du système en fonction de la géométrie des réacteurs, des paramètres de mise en œuvre des lits réactifs et des conditions opératoires. La deuxième partie étudie l'influence des modes d'intégration et de couplage thermiques et massiques d'un procédé thermochimique de stockage de chaleur (TCS) au cycle de Rankine (CDR) d'une centrale solaire thermodynamique à concentration sur les conditions opératoires et les performances globales de la centrale au travers d'une étude "premier principe".

Chapitre I : Problématique de la production d'électricité et du stockage de chaleur pour CSP.

Analyse de la pertinence du couple réactif $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

Introduction

Le marché de l'énergie et plus particulièrement celui de l'électricité est en constante évolution. Afin de répondre au mieux à ces changements dans le secteur de l'énergie il est primordial d'analyser le marché d'hier et d'aujourd'hui afin d'anticiper les exigences à venir et développer les technologies adéquates.

En à peine plus d'un siècle, l'énergie électrique est devenue omniprésente et indispensable dans tous les aspects de la vie quotidienne. Depuis lors, les capacités et les performances des moyens de productions électriques n'ont cessé de croître afin de satisfaire une demande toujours plus importante. Pour répondre à cette augmentation de la consommation, l'humanité a puisé dans un premier temps dans les ressources fossiles classiques. À partir du milieu du siècle dernier, les centrales nucléaires ont commencé à se développer.

Aujourd'hui, alors que la consommation électrique mondiale continue d'augmenter, de nombreux pays industrialisés tendent eux à stabiliser leur consommation et envisagent de la réduire au cours des 40 prochaines années. En effet, les moyens de production qui prédominent aujourd'hui (charbon, fioul, nucléaire) ont prouvé qu'ils n'étaient pas viables sur le long terme (ressources limitées, dangers environnementaux...).

D'autres moyens de production d'électricité basés sur des ressources renouvelables existent, mais restent peu employés du fait de la forte variabilité de la ressource. Parmi ces technologies, les centrales solaires thermodynamiques à concentration se sont révélées être d'un grand intérêt du fait de leur très faible impact environnemental et de leur rentabilité à moyen terme. Toutefois, ces procédés sont soumis à des variations temporelles à la fois de la ressource solaire et de la demande électrique. Le développement de systèmes de stockage performants permettant de s'affranchir de ses variations est donc un point clef pour un développement à grande échelle de la technologie solaire thermodynamique.

1. La production d'énergie électrique...

1.1. ...dans le monde

De 2002 à 2012, la production mondiale annuelle d'électricité est passée de 15 200 TWh_{elec} à 21 000 TWh_{elec} soit près de 40% de croissance en 10 ans (Figure I.1). Cette augmentation est principalement liée au développement du réseau et des besoins électriques de nombreux pays émergents. De plus, compte tenu du développement croissant des technologies et de leur popularisation, la demande énergétique mondiale ne cesse de croître.

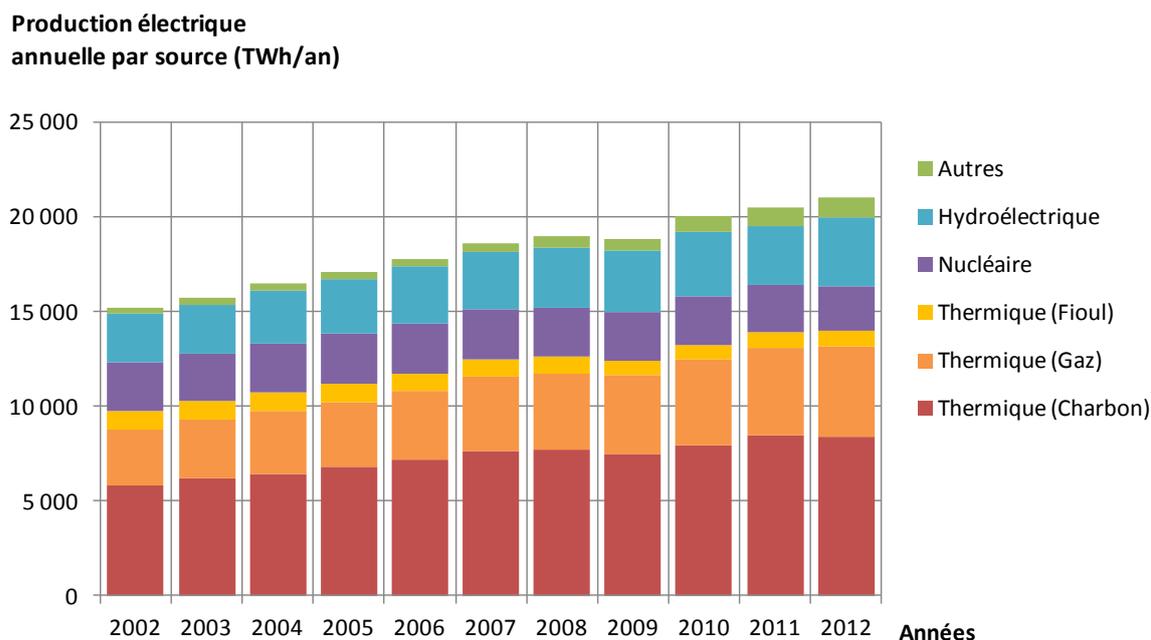


Figure I.1 : Production électrique annuelle mondiale répartie par sources de 2002 à 2012 [1] (données en Annexe I-A)

Sur la Figure I.1, on remarque premièrement que la part des énergies d'origines fossiles (nucléaire, fioul, charbon et gaz) reste constante et correspond à 80% de l'énergie électrique totale bien que de nombreux pays tendent à limiter l'impact de leurs procédés de production énergétique sur l'environnement

Les centrales nucléaires étaient présentées durant la deuxième moitié du siècle dernier comme étant des solutions alternatives aux centrales au fioul ou à charbon qui sont des sources importantes d'émission de gaz à effet de serre. L'exploitation de ce type d'installation a toutefois été émaillée d'accidents, qui ont eut des conséquences graves aussi bien pour l'être humain que pour son environnement, dont les plus connus sont ceux de Three Mile Island en 1979, de Tchernobyl en 1986 et de Fukushima Dai-ichi, au Japon, en mars 2011. Bien que certains pays, comme l'Allemagne, envisageaient déjà un avenir sans nucléaire depuis le début du millénaire, l'incident de Fukushima Dai-ichi a provoqué le ralentissement voir même l'arrêt accéléré de nombreux programmes nucléaires civils. La part d'énergie produite par les centrales nucléaires au niveau mondial passe donc de 16,8% en 2002 à 11,5% en 2012. La part des centrales au fioul suit la même évolution et diminue de 6,4% à 4,2%, tandis que les parts des centrales au gaz et au charbon croissent respectivement de 19,2 à 22,6% et de 38,5 à 39,9%.

La production électrique issue de centrales hydroélectriques suit la même tendance d'augmentation que la production globale et se maintient donc à une part de 17%. La production d'électricité issue d'autres ressources renouvelables a été multipliée par 4 entre 2002 et 2012.

En conclusion, la part d'énergie électrique issue des centrales nucléaires tend à diminuer tandis que la production électrique issue de ressources fossiles classiques et de ressources renouvelables augmente. Il apparaît donc un changement progressif dans les modes de production électrique qui pourrait mener à des changements significatifs et potentiellement positifs pour l'être humain et son environnement sur le long terme.

1.2. ...dans l'Union Européenne des 27

Dans les pays déjà industrialisés, la tendance est à la stabilisation voir à la diminution de la consommation électrique depuis le début du millénaire. En effet, ces derniers voient leurs industries lourdes délocalisées, et leurs produits de consommation gagner en efficacité énergétique (ampoule, électroménager...).

Au niveau de l'Union Européenne, la production totale reste stable autour de 3 000 TWh_{elec}/an (Figure I.2). La part d'énergie électrique produite par des centrales nucléaires a diminué au cours des 10 dernières années (de 32% à 27%) ce qui est en accord avec la tendance observée au niveau mondial. La production d'électricité à partir de centrales au fioul a également diminué de 2/3 et ne représente plus que 2% de la production électrique tout comme celle des centrales au charbon qui est passée de 916TWh à 862TWh sur la même période. On notera toutefois une augmentation de 10% de la production électrique issue de centrales au gaz.

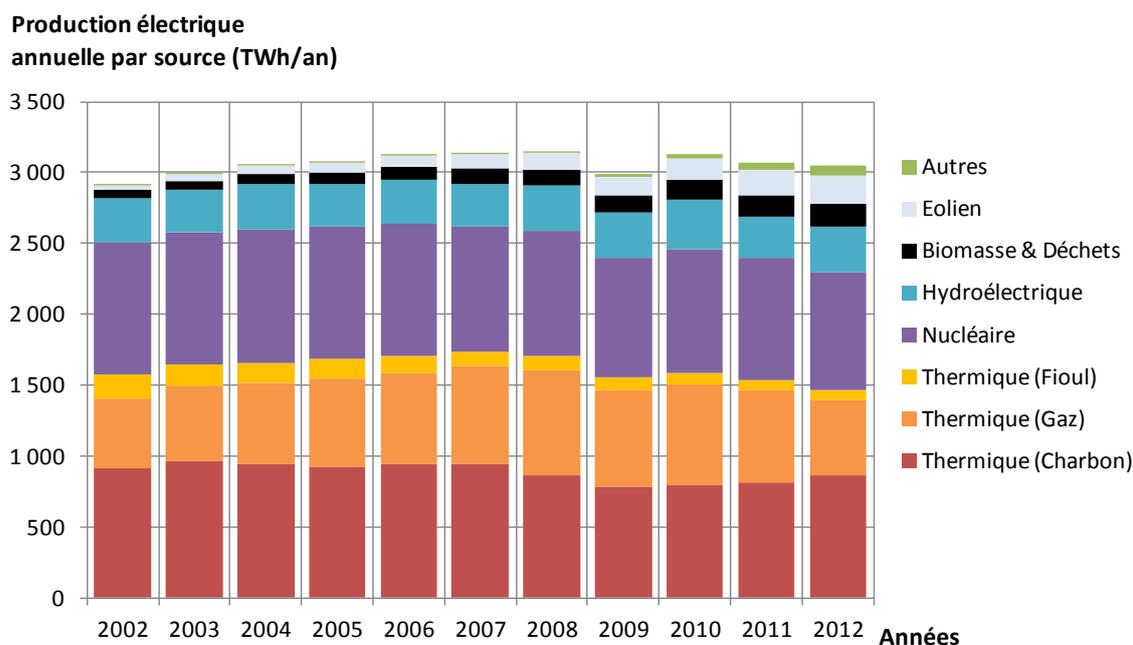


Figure I.2 : Production électrique annuelle européenne répartie par sources de 2002 à 2012 [1] (données en Annexe I-B)

À partir de la Figure I.2, on note que la diminution de 10% de la production électrique issue de ressources fossiles (nucléaire, fioul, charbon et gaz) est compensée par un développement rapide

de moyens de production "renouvelables". En effet, la production électrique éolienne a été multipliée par 5,5 tandis que l'utilisation de biomasse ou de déchets a été multipliée par 3.

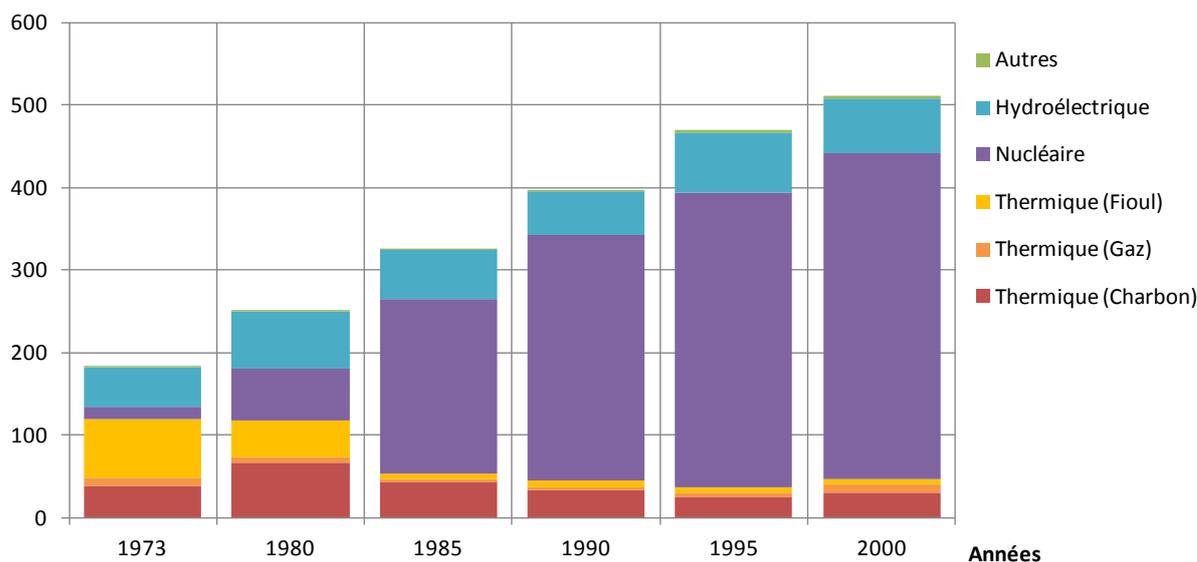
D'autres moyens de production renouvelables ont également commencé à se développer ces 10 dernières années, par exemple le photovoltaïque qui est passé de 45,3TWh d'électricité produite en 2011 à 67,1TWh en 2012 [2]. Le solaire thermodynamique connaît également une croissance importante au niveau de l'Union Européenne passant de 692GWh d'électricité produite en 2010 à 3 500GWh en 2012 soit une production multipliée par 5 en 2 ans. La production d'électricité à partir d'une source géothermique reste stable sur la même période avec une production de 5,8TWh d'électricité par an [2].

1.3. ...en France

La France commence à développer son parc nucléaire en 1963. Mais ce n'est que 10 ans plus tard, à la suite du choc pétrolier de 1973, que la filière nucléaire va prendre son essor passant de 15TWh (8%) d'électricité produite en 1973 à 211TWh (65%) en 1985. Dans le même temps, la production d'électricité des centrales au fioul sera divisée par 10 (Figure I.3).

De 1985 à 2000, la production électrique totale croît de 57% et la part de nucléaire passe de 65% à 77%.

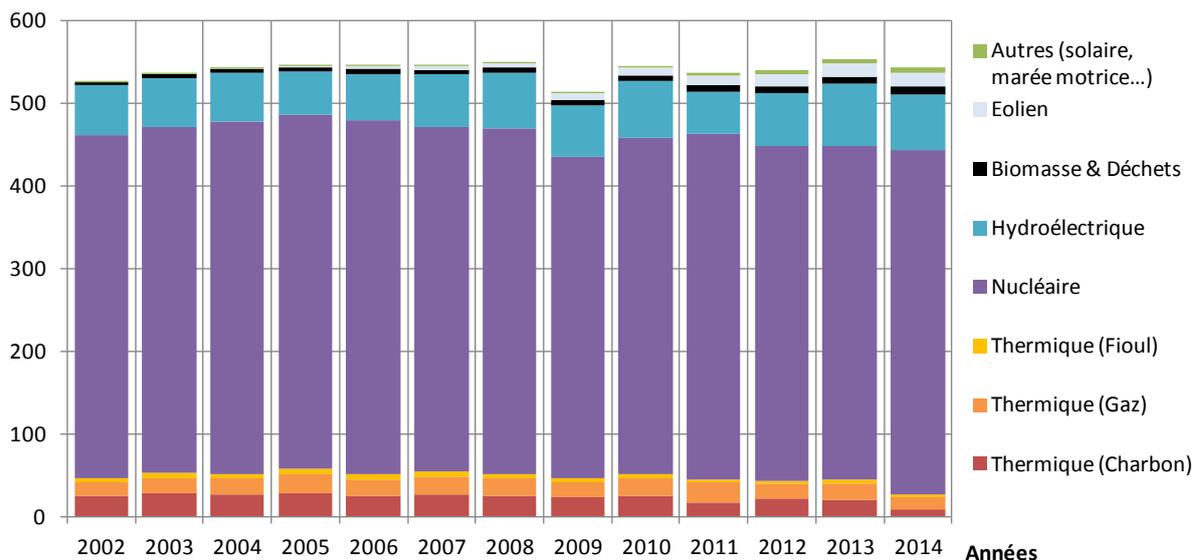
**Production électrique annuelle
par source (TWh/an)**



**Figure I.3 : Production électrique annuelle française répartie par sources de 1973 à 2000 [1], [3]
(données en Annexe I-C)**

À partir des années 2000, la production nationale d'électricité se stabilise sous la barre des 550TWh/an (Figure I.4) avec une part de nucléaire variant, d'une année sur l'autre, entre 73 et 78% (415kWh en moyenne).

**Production électrique annuelle
par source (TWh/an)**



**Figure I.4 : Production électrique annuelle française répartie par sources de 2002 à 2014 [1], [4]
(données en Annexe I-C)**

Dans le domaine des énergies renouvelables, il est à noter que la production hydroélectrique stagne depuis 1980. Toutefois, un potentiel de 10,6TWh a été identifié par l'Union Française de l'électricité et la Direction Générale de l'Énergie et du Climat [5].

De plus, de 2009 à 2014, les productions d'électricités des secteurs Biomasse & Déchets et Éolien ont doublé passant respectivement de 6 et 8TWh/an à 10 et 17TWh/an suivant une tendance plus faible que celle observée au niveau européen. En outre, la production électrique d'origine solaire a doublé en 2 ans.

Il apparaît donc que la part des énergies renouvelables dans la production d'électricité française est passée de 12% en 2002 à 19% en 2014. Cette tendance devrait s'amplifier dans les décennies à venir compte tenu des objectifs fixés [6] par la loi sur la transition énergétique de 2015 [7] :

- "Réduire notre consommation énergétique finale de 50% en 2050 par rapport à la référence 2012."
- "Porter la part des énergies renouvelables à 32% de la consommation finale d'énergie en 2030 et à 40% de la production d'électricité."
- "Diversifier la production d'électricité et baisser à 50% la part du nucléaire à l'horizon 2025."

1.4. ...issue de ressources renouvelables

De nombreux pays se sont donc tournés vers les énergies dites "renouvelables" entraînant une augmentation de 2/3 (Figure I.5) de l'énergie électrique mondiale produite à partir de ces ressources entre 2002 et 2012. L'IEA [8] prévoit une croissance analogue pour la décennie à venir avec pour objectif (scénario 2DS de l'IEA) de doubler la production électrique issue de ressources renouvelables entre 2012 et 2025.

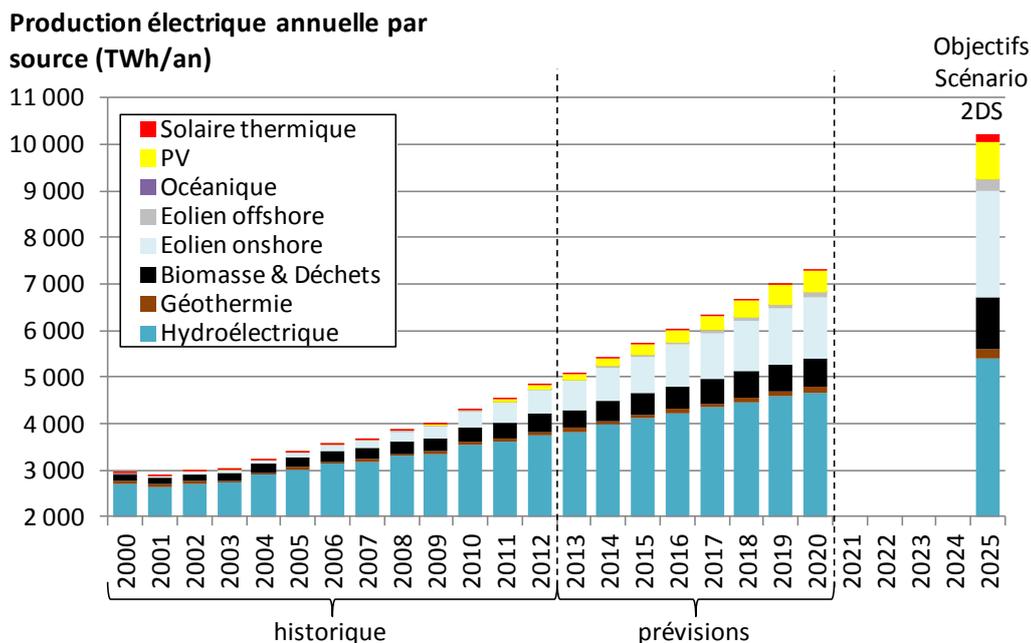


Figure I.5 : Détail de la part de la production électrique annuelle mondiale issue de ressources renouvelables répartie par sources de 2002 à 2025 [1] (données en Annexe I-A) et [8].

Les barrages hydrauliques (Figure I.5), équipés de centrales hydroélectriques, ne génèrent pas de gaz à effet de serre ni de déchets dangereux mais leur construction entraîne toujours des modifications significatives sur les réseaux hydrauliques ainsi que sur la faune et la flore qui s'y rattachent. Cette technologie représente à l'heure actuelle 60% de l'énergie électrique issue de ressources renouvelables produite chaque année dans le monde et devrait se maintenir au-dessus des 50% pour les dix prochaines années.

La génération électrique à partir d'une source géothermique a crû de 50% entre 2002 et 2012 (Figure I.5) et devrait croître de nouveau de 50% entre 2012 et 2025 afin d'atteindre les objectifs fixés par le scénario 2DS de l'IEA [8]. Les sites favorables à l'implantation de centrales géothermiques restent cependant limités en nombre et en termes de capacité de production.

Les procédés de production électrique basés sur la valorisation de la biomasse ou des déchets doivent être associés à une gestion raisonnée de ces ressources avec par exemple une politique de replantation. La production électrique issue de biomasses et de déchets a doublé entre 2002 et 2012 (Figure I.5) et devrait encore doubler d'ici 2025.

Les éoliennes, les hydroliennes, les centrales marées-motrices ou houlo-motrices peuvent également avoir un impact sur l'environnement si leur implantation n'est pas scrupuleusement étudiée. Parmi ces différentes technologies, la production éolienne (onshore et offshore) a été multipliée par 10 en 10 ans et devrait continuer à croître et ainsi être multipliée par 5 d'ici à 2025 (Figure I.5).

La Figure I.5 montre que la croissance la plus forte est observée sur la production d'origine solaire qui a augmenté d'un facteur 40. Toutefois, il reste le problème de sa fluctuation et de sa disponibilité. De plus, l'installation de centrales n'est pas sans impact en termes d'emprise au sol ainsi que sur les besoins en eau pour le nettoyage des capteurs.

De manière générale, ces ressources énergétiques ne sont pas constantes et nécessitent une régulation ou un dispositif de stockage afin de fournir l'énergie au moment opportun.

1.5. ...d'origine solaire

Les dispositifs photovoltaïques convertissent l'énergie solaire en électricité qui peut éventuellement être stockée dans des accumulateurs (stockage électrochimique), ces dispositifs peuvent être mis en place à de petites échelles (éclairage urbain), moyennes (habitat individuel), ou grandes échelles (centrale de production électrique). Cette technologie offre toutefois d'assez faibles rendements de conversion (capteurs PV: $\approx 18\%$) et le stockage électrochimique à grande échelle reste très coûteux et n'est pas adapté pour le long terme compte tenu de l'auto-décharge de ces systèmes. La production d'électricité basée sur cette technologie a été multipliée par 60 entre 2002 et 2012 et le scénario 2DS de l'IEA prévoit encore de la multiplier par 10 d'ici à 2025 (Figure I.5).

L'énergie solaire peut également être concentrée au moyen de miroirs et servir de source chaude à un cycle thermodynamique (exemple : cycle de Rankine), on parle alors de centrale solaire thermodynamique à concentration (Concentrating Solar Power). Les CSP se sont développées ces dernières années [9], [10] passant d'une puissance totale installée de 600MW en 2009 à 3,6GW en 2013 [11] et devraient continuer à se développer dans les années à venir [12] passant ainsi de 4,8TWh_{élec} produits en 2012 à 178TWh en 2025 [8] (Figure I.5) atteignant 11% de la production mondiale en 2050 d'après les scénarios de l'IEA [11] avec un coût de production divisé par 2.

1.6. ...dans le futur

Outre les solutions existantes, d'autres systèmes de production d'électricité sont encore en développement et pourraient apporter de nouvelles solutions dans les décennies à venir.

Les piles à combustible sont l'une des voies étudiées actuellement afin de produire de l'électricité. La majorité des applications concernent le domaine du transport et proposent ainsi une alternative moins polluante que les combustibles fossiles. Récemment, cette technologie s'est développée dans le secteur du bâtiment [13] et sur des installations à grande échelle [14]. Les combustibles utilisés (hydrogène, méthanol [15]...) sont majoritairement issus des filières fossiles, mais d'autres moyens de production tels que la synthèse dans des bioréacteurs [16] ou l'électrolyse de l'eau utilisant l'électricité d'origine photovoltaïque [17] pourraient diminuer l'impact environnemental de ces technologies. Ces technologies nécessitent toutefois l'emploi de matériaux rares et coûteux qui freinent un développement commercial à grande échelle. Un autre verrou est le stockage des combustibles entre les étapes de production et de consommation. Certaines des technologies envisagées ont un potentiel intéressant pour des applications de cogénération (chaleur et électricité).

Les technologies basées sur le principe de la fusion nucléaire contrôlée sont étudiées depuis plus de 60 ans [18] et la recherche dans le domaine s'accélère depuis 2000 [19] avec la conception de nouveaux réacteurs à des fins de recherches militaires et civiles : 1997 : Z Machine [20], 2014 : CFR [21], 2014 : Wendelstein 7-X [22], 2014 : Laser Mégajoule [23], 2020 : ITER [24]. Le

principal verrou scientifique qui doit être levé est de réussir à créer puis à maintenir des conditions physiques nécessaires aux réactions de fusion [25]. Un autre défi sera la sécurité de telles installations et leur acceptation sociétale.

Une autre source d'énergie prometteuse pour des applications à petite échelle de production d'électricité est l'énergie hydrothermique. Ces procédés visent à convertir l'énergie thermique des mers (ETM) (en anglais : OTEC : Ocean thermal energy conversion) au travers d'un cycle thermodynamique ayant pour source chaude les eaux de surface et pour source froide les eaux plus profondes [26]. Divers centres de recherches ont conçu des installations de taille industrielle : depuis 1979 : Makai [27], 2013 : OTEC Okinawa [28], 2018 : NEMO Project [29] afin d'augmenter l'efficacité de ces systèmes en développant, par exemple des applications de cogénération [30]. Ces installations sont caractérisées par un faible impact environnemental, seul le rejet des eaux "chaudes" doit être étudié afin de limiter l'impact sur la faune et la flore environnante. L'inconvénient majeur de ces systèmes est qu'ils fonctionnent avec une faible différence de température entre les sources chaude et froide donc à faible rendement maximal théorique (rendement de Carnot $< 7\%$).

1.7. Conclusion

La consommation électrique mondiale croît rapidement. Les populations ainsi que les gouvernements sont eux de plus en plus sensibles aux dangers que représente la détérioration croissante de notre environnement. Les moyens de production d'électricité prédominants du siècle dernier (charbon, fioul, nucléaire...) apparaissent désormais comme non viables sur le long terme et d'autres moyens de production doivent être mis en place.

Les centrales solaires thermodynamiques à concentration sont une technologie à faible impact environnemental qui tend à se développer et pourrait représenter une part importante du bouquet énergétique de demain. Toutefois, ces systèmes de production électrique sont soumis aux fluctuations de la ressource solaire et de la consommation électrique (spatiales, journalières, annuelles). L'adjonction d'un système de stockage performant permet de découpler la production de la ressource et est donc d'un intérêt majeur sur le plan technico-économique.

2. État de l'art des procédés de stockage de chaleur

Le stockage de l'énergie est un domaine d'un intérêt majeur aussi bien pour les particuliers que pour les industriels. La façon dont nous produisons et consommons l'énergie évolue sans cesse et les systèmes de stockage doivent être adaptés en conséquence.

Le stockage peut être réalisé sous diverses formes [31] (Figure I.6). Le choix du système de stockage dépend tout d'abord de la forme d'énergie à stocker (thermique, électrique, cinétique...) et de la forme d'énergie à restituer au système final.

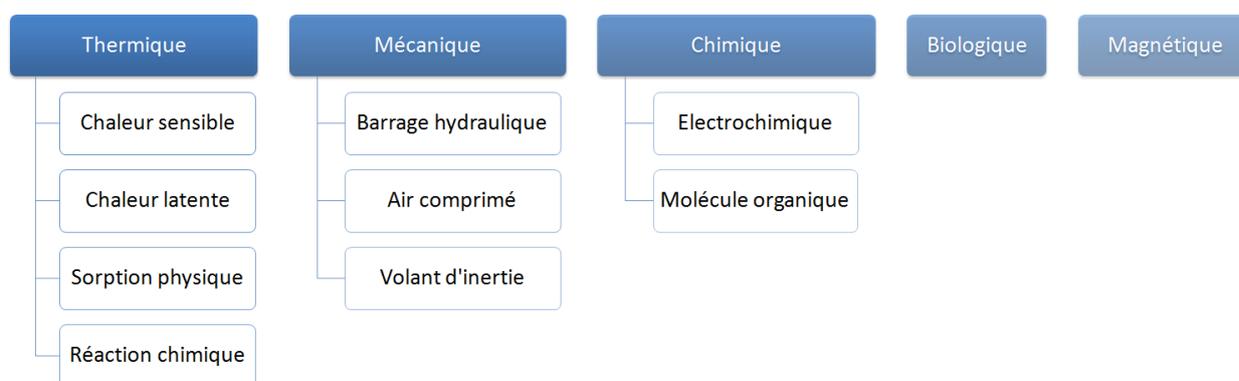


Figure I.6 : Les principales formes de stockage d'énergie

Dans le cas des centrales solaires thermodynamiques à concentration, le rayonnement solaire est capté et son énergie est convertie sous forme de chaleur par les récepteurs puis reconvertie en électricité par le bloc de puissance (Figure I.7). Le stockage d'énergie sous forme thermique est donc celui qui est le plus adapté à ces systèmes.

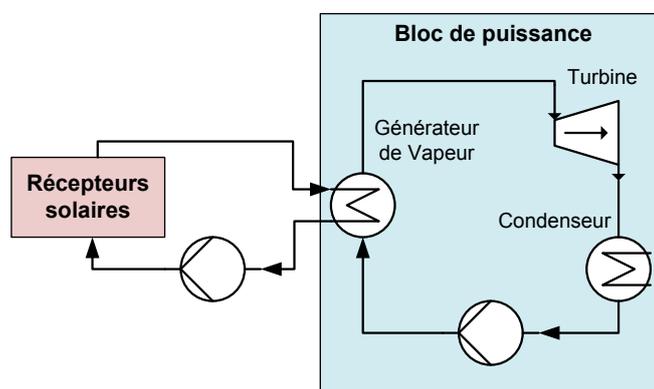


Figure I.7 : Schéma simplifié d'une centrale solaire thermodynamique à concentration

Pour les CSP, on identifie généralement 3 gammes de températures [9] correspondant à différentes technologies [8] et différents fluides caloporteurs : "Moyenne" : 200-400°C, "Haute" : 400-600°C et "Très haute" : > 600°C. Dans la bibliographie ([32],[33],[34] et Annexe II), les systèmes de stockage de chaleur qui équipent les centrales solaires thermodynamiques à concentration peuvent être rassemblés en deux grandes familles. L'une fonctionnant avec une température maximale de stockage de 400°C adaptée à la technologie cylindro-parabolique (ex : Andasol) et l'autre fonctionnant à plus haute température, 565°C adaptée pour les centrales à tour (ex: Gemasolar).

Le stockage de chaleur dans les centrales solaires actuelles est basé sur l'utilisation de systèmes à chaleur sensible bien que des matériaux à changement de phase ou des matériaux réactifs permettent potentiellement d'atteindre des densités de stockage plus élevées.

De plus, il existe deux catégories de stockage. Le stockage est dit "actif" lorsque le matériau de stockage circule dans la centrale solaire [35]. Un système de stockage "actif" peut être "direct" si le matériau de stockage est également le fluide de transfert du champ solaire ou "indirect" dans le cas d'un autre fluide. A contrario, si le matériau de stockage ne circule pas dans la centrale, le système de stockage est dit "passif".

2.1. Les contraintes du stockage haute température pour CSP

2.1.1. La durée de stockage

La capacité de stockage d'un système est souvent exprimée sous la forme d'une durée de déstockage, pendant laquelle il est possible de faire fonctionner la centrale à pleine charge avec l'énergie stockée. Cette durée dépend fortement de la fonction exercée par le stockage [9].

- Si l'objectif est d'éviter des variations brusques des températures et pressions de fonctionnement du bloc de production de manière à en protéger les composants, il s'agit d'un stockage de "courte durée" (0.5-1h en pleine charge).
- Un stockage "journalier" permettra de stabiliser la production électrique journalière en stockant le surplus d'énergie issue du champ solaire pour la restituer à des périodes moins ensoleillées. L'objectif est ici de prolonger la production en dehors des heures d'ensoleillement (quelques heures par jour en pleine charge).
- Un stockage "moyen terme" permet quant à lui de stocker l'équivalent de quelques jours de production afin de restituer cette énergie durant des journées où la ressource solaire est moins importante (quelques jours à pleine charge).
- Le stockage dit "saisonnier" a pour vocation de stocker l'énergie nécessaire à plusieurs mois de production. L'objectif est ici de stocker l'énergie durant les mois estivaux et de la déstocker durant l'hiver (quelques mois à pleine charge).

2.1.2. Critères de dimensionnement d'un système de stockage pour CSP

La capacité de stockage n'est toutefois pas le seul paramètre à prendre en compte. En effet, le rapport 15.1 du projet SFERA (Solar Facilities for the European Research Area) [9] a identifié les 10 paramètres clefs suivants pour le développement de systèmes de stockage de chaleur.

- i Haute densité énergétique du matériau de stockage de chaleur
- ii Haute conductivité thermique du matériau de stockage de chaleur et fort coefficient d'échange entre le matériau et le fluide caloporteur au travers d'une conception adaptée de l'échangeur de chaleur
- iii Réponse rapide aux variations de puissance dans la phase de déstockage
- iv Faible réactivité chimique du matériau de stockage et du fluide caloporteur vis-à-vis du matériau de construction

- v Bonne stabilité du matériau de stockage et du fluide caloporteur et réversibilité sur un grand nombre de cycles charge/décharge, comparable à la durée de vie d'une centrale (30ans)
- vi Haute performance thermique et faible énergie électrique parasite pour le système
- vii Faible impact environnemental en cas d'importantes fuites de produits chimiques constitutifs du système
- viii Faible coût du matériau de stockage, avec prise en compte du coût énergétique de fabrication
- ix Facile d'utilisation et faible coût de fonctionnement et de maintenance
- x Adaptabilité à grande échelle du système de stockage pour fournir par exemple 10 heures de production en pleine charge pour une centrale solaire d'au moins 50MW de production électrique.

2.2. Les systèmes de stockage par chaleur sensible

À l'heure actuelle, les systèmes de stockage d'énergie les plus matures pour ce type d'application sont des systèmes de stockage de chaleur sous forme sensible [36] listés en Annexe III.

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 :

$$Q = m \cdot Cp \cdot \Delta T \quad (1)$$

Il s'agit généralement de systèmes actifs utilisant des fluides comme matériau de stockage. Sur les 29 centrales équipées de systèmes de stockage étudiées par DO ([32] et Annexe II), 19 utilisent des sels fondus comme média de stockage, 2 utilisent des huiles, et 7 sont équipés d'accumulateurs de vapeur.

Des médias solides (stockage passif) ont également commencé à faire leur apparition dans les centrales solaires il y a quelques années comme dans la centrale de Lake Cargelligo en Australie (graphite) ou dans le prototype de démonstration Jülich Solar Tower en Allemagne (céramique).

2.2.1. Stockage actif direct

2.2.1.1. 2 Réservoirs

La solution la plus évidente de stockage journalier de chaleur sur ce type de système (actif, direct) est celle qui utilise les fluides de transfert déjà présents dans l'installation au travers de 2 cuves de stockage (Figure I.8). Le fluide de transfert du champ solaire est prélevé dans la cuve froide, accumule de l'énergie sous forme sensible en se réchauffant dans le champ solaire puis est stocké dans la cuve chaude. Le fluide est prélevé dans la cuve chaude, restitue cette énergie au générateur de vapeur puis est renvoyé dans la cuve froide.

Cette solution avait été retenue pour la première centrale solaire thermodynamique à grande échelle, "Solar one" opérationnelle de 1982 à 1986 avant d'être convertie en "Solar Two". L'originalité de Solar one était l'utilisation de matériaux de remplissage dans les cuves (4 120t de granite concassé, 2060 t de sable) permettant de réduire la quantité d'huile nécessaire. Il s'agissait

d'un stockage permettant 2h de fonctionnement de la centrale solaire à des températures de 244°C (cuve froide) à 304°C (cuve chaude) avec un volume de 4 230 m³ (Détails en Annexe II).

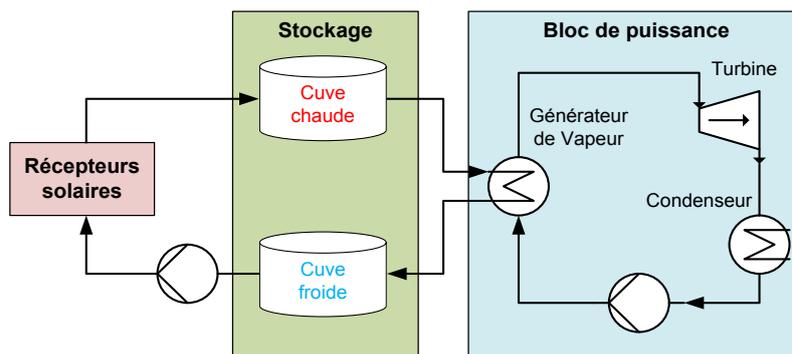


Figure I.8 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un système de stockage actif direct du fluide de transfert avec 2 réservoirs [35][35][34]

La centrale Gemasolar (originellement appelée Solar Tres), implantée en Espagne et opérationnelle depuis mai 2011, est équipée d'un système de stockage à sels fondus (60% NaNO₃, 40% KNO₃) d'une capacité de 600MWh_{th} (290-565°C) permettant d'assurer 15h de production d'électricité en pleine charge (Détails en Annexe II).

Avantages :

Ce type de stockage est d'une conception simple. Il ne nécessite pas l'emploi d'un échangeur de chaleur entre le champ solaire et le dispositif de stockage et n'est donc limité que par la puissance du champ solaire lors des phases de stockage [37].

De plus, ce système de stockage permet d'obtenir des réponses rapides lors des sollicitations en phase de déstockage.

Inconvénients :

Toutefois, le fluide utilisé doit posséder des propriétés physico-chimiques compatibles avec les matériaux de construction, les conditions opératoires (en particulier les hautes températures du champ solaire) et la durée de vie de la centrale et doit être à la fois un bon fluide de transfert et un bon matériau de stockage. Or, les fluides de transferts ont généralement de faibles densités énergétiques (<110kWh.m⁻³ de matériaux) (Annexe III), les volumes de stockage sont donc importants (de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de m³) et leur emprise au sol devient significative. Ces fluides ont des coûts de quelques k€.m⁻³, mais leurs faibles densités énergétiques en font un stockage d'énergie coûteux pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines d'euros du kWh.

De plus, ces fluides, généralement des sels fondus, peuvent engendrer des problèmes de solidification qui nécessitent la mise en œuvre de systèmes de chauffage additionnels augmentant ainsi le coût du système et les consommations énergétiques parasites [35].

D'autres fluides de transferts sont également à l'étude, par exemple les métaux liquides ou des sels fondus à base de carbonates ou de chlorure [41]. Certains d'entre eux pourraient être des médias de stockage plus intéressants que les huiles et sels fondus conventionnels. D'autre part, il existe également des alternatives aux fluides de transfert classiques parmi lesquelles les lits fluidisés avec des particules de hautes densités [42], [43], [44]. Cette solution met en œuvre des particules de hautes densités entraînées par un gaz porteur. Ces matériaux solides sont en général

plus stables à haute température et ont des densités plus élevées permettant ainsi d'atteindre un coût théoriquement plus faible [45].

2.2.1.2. 1 Réservoir : thermocline

Le principe de fonctionnement d'un système de stockage journalier direct avec un seul réservoir à thermocline (Figure I.9) est similaire à celui du système à deux réservoirs.

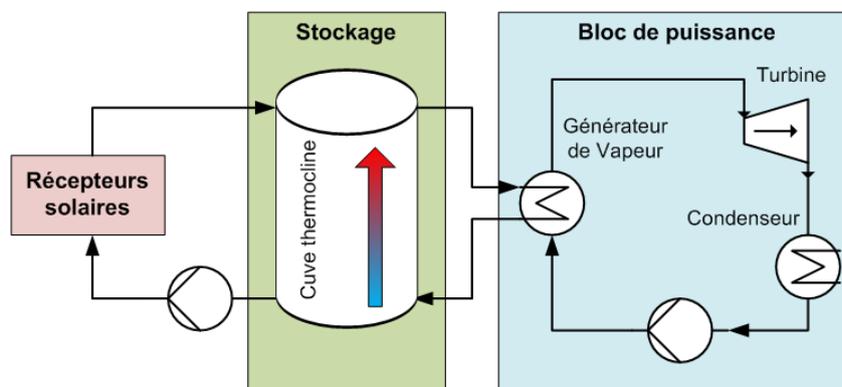


Figure I.9 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un système de stockage actif direct du fluide de transfert avec un réservoir type thermocline

Le fluide de transfert du champ solaire est prélevé au bas de la cuve (partie "froide"), accumule de l'énergie sous forme sensible en se réchauffant dans le champ solaire et est réinjecté en haut de la cuve (partie "chaude"). Le fluide est prélevé de la partie chaude du thermocline (haut de la cuve), échange son énergie avec le générateur de vapeur [46] et est réinjecté à la partie froide du thermocline (bas de la cuve),.

Des roches concassées sont généralement utilisées comme matériaux de remplissage dans la cuve d'un stockage à thermocline afin d'aider au maintien de la stratification. Différentes études sont en cours afin de déterminer les matériaux de remplissage les plus adaptés [47] [48].

Avantages :

Le principal avantage de ce type de système de stockage est la diminution du coût liée à l'utilisation d'un seul réservoir. De plus, l'emploi d'un matériau de remplissage avec une capacité thermique plus élevée que celle du fluide et un coût plus faible permet de réduire la quantité de fluide nécessaire, le volume de la cuve et donc les coûts (jusqu'à 35% moins cher) [47].

Inconvénients :

La difficulté est la nécessité de maintenir une bonne stratification dans le réservoir. La conception des cuves est plus complexe et la gestion de la stratification au cours des phases de charge et de décharge nécessite un système de contrôle commande particulier [37].

2.2.1.3. Cas de la génération directe de vapeur

Dans ces installations, la génération de vapeur a lieu directement au sein des récepteurs solaires permettant de s'affranchir d'un fluide de transfert (huile, sels fondus...) entre le champ solaire et le bloc de puissance.

La gestion des phases de fonctionnement fortement transitoires liées à des variations rapides du flux solaire incident, la gestion du débit du fluide diphasique dans le récepteur ainsi que le

gradient de température au niveau du récepteur sont les trois principaux verrous qui ont dû être levés afin que la première centrale commerciale à génération directe de vapeur (issue du projet DUKE de la DLR) voit le jour en 2012 à Almeria [49].

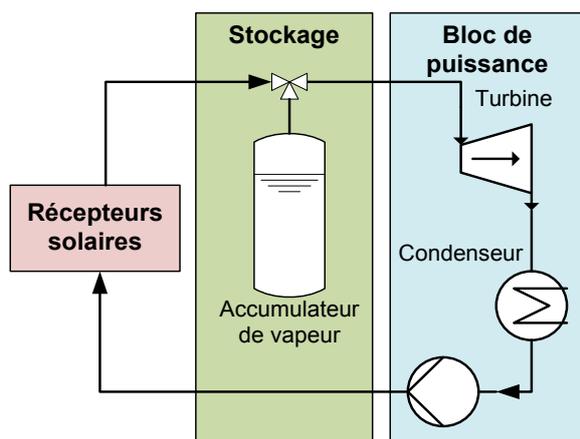


Figure I.10 : Schéma simplifié d'une centrale solaire à génération directe de vapeur équipée d'un système de stockage actif direct de la vapeur

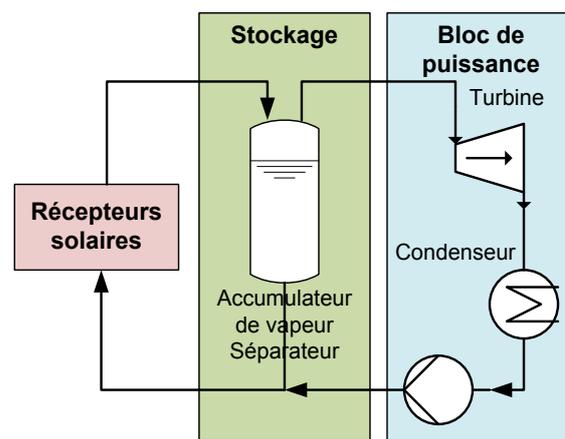


Figure I.11 : Schéma simplifié d'une centrale solaire à génération directe de vapeur équipée d'un système de stockage actif direct de la vapeur et séparateur de phase

Pour le moment, les deux principales solutions de stockage direct envisagées pour ce type de centrale sont des systèmes de courte durée:

- un accumulateur de vapeur connecté sur la ligne entre la sortie du champ solaire et l'entrée du bloc de puissance (Figure I.10) [50].
- un accumulateur de vapeur qui joue également un rôle de séparateur de phase et qui permet donc de travailler avec des pressions plus stables (Figure I.11) [50].

En conséquence, bien que cette technologie soit plus efficace ($\approx +8\%$) [51] que les technologies de centrale classiques, leur coût est plus élevé ($\approx +10\%$ d'investissement). Des recherches portent sur l'optimisation de telles centrales [52] [53].

Avantages :

Ce type de stockage possède les mêmes avantages que les autres systèmes de stockage direct. De plus, cette technologie permet de diminuer les risques environnementaux ainsi que le coût du fluide de travail en remplaçant les huiles ou sels fondus par de la vapeur.

Elle permet également de travailler avec des températures de vapeur plus élevées et donc d'augmenter l'efficacité des centrales tout en diminuant le nombre d'échangeurs de chaleur [37].

Inconvénients :

Dans cette configuration, les récepteurs et le système de stockage sont pressurisés entraînant des conceptions spécifiques plus onéreuses. De plus, les fluctuations de la ressource solaire et l'état diphasique du fluide nécessitent un contrôle complexe de l'installation. En outre, les tubes des récepteurs sont soumis à de forts gradients de température liés principalement à l'état diphasique du fluide [37].

Ces systèmes de stockage pour centrales à génération directe de vapeur sont uniquement des stockages de courte durée qui nécessitent la mise en place d'un accumulateur de vapeur pressurisé et donc coûteux. Des systèmes indirects de stockage utilisant un matériau à plus forte

densité de stockage [54] (huiles, sels fondus, PCM...) semblent plus pertinents pour des fonctionnalités journalières ou à moyen terme qu'un stockage direct de la vapeur sous pression .

2.2.2. Stockage indirect

Dans les systèmes de stockage de chaleur indirect, le stockage n'est pas réalisé dans le fluide de transfert qui circule dans les collecteurs, mais dans un autre média. Ce média peut être un fluide (stockage actif) ou un solide (stockage passif).

Avantages :

Comparés à des systèmes directs (§2.2.1), les systèmes indirects permettent de sélectionner un fluide de transfert et un média de stockage qui auront chacun les propriétés physico-chimiques optimales pour leurs fonctions. Ainsi le média de stockage peut avoir un coût plus faible que le fluide de transfert [37]. Le béton armé permet par exemple de réduire le coût du matériau dans le système de stockage ($\text{€} \cdot \text{kWh}^{-1}$) de 10 fois comparé aux huiles et sels fondus usuels.

Inconvénients :

Les systèmes indirects nécessitent l'ajout d'un échangeur de chaleur qui va s'ajouter au coût du système de stockage, mais également réduire sa dynamique.

2.2.2.1. Stockage actif indirect

Dans les systèmes de stockage actifs indirects, le média de stockage est un fluide différent de celui de la boucle réceptrice [31]. Ces systèmes indirects peuvent donc également être envisagés dans le cas de centrales à génération directe de vapeur. Le stockage indirect peut se faire au niveau de la boucle réceptrice ou de la boucle de puissance.

a. Les systèmes de stockage au niveau de la boucle réceptrice

Parmi ces systèmes, on va retrouver des configurations similaires à celles utilisées dans les systèmes de stockage directs (§2.2.1), c'est à dire avec 2 cuves (chaude et froide) (Figure I.12) ou une seule cuve avec thermocline (Figure I.13) qui permettront des stockages journaliers ou à moyen terme.

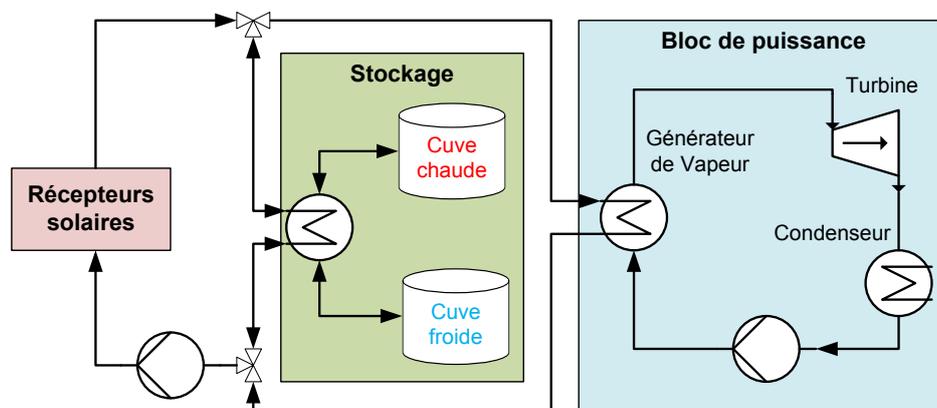


Figure I.12 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipé d'un système de stockage actif indirect avec deux réservoirs

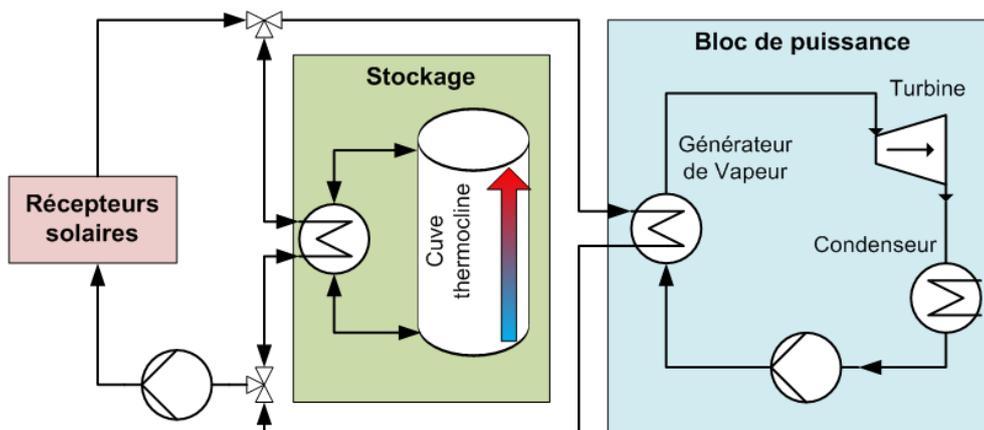


Figure I.13 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un système de stockage actif indirect avec un réservoir type thermocline

Ce système de stockage de chaleur est celui employé pour les centrales de type "Andasol" (Arcosol 50, Caceres...) (Détails en Annexe II). Dans ces centrales, 28 000t de sels fondus ($60\%NaNO_3$, $40\%KNO_3$) sont utilisés pour stocker $1010MWh_{th}$. (cuve froide : $293^{\circ}C$, cuve chaude : $393^{\circ}C$), offrant une autonomie de 7,5h de fonctionnement en pleine charge (Détails en Annexe II)

b. Les systèmes de stockage au niveau de la boucle de puissance

Ces systèmes vont stocker la vapeur dans un récipient pressurisé et la réinjecter en entrée de turbine au besoin. La vapeur est soit stockée directement au niveau du générateur de vapeur (Figure I.14) soit stockée dans une cuve connectée entre le générateur de vapeur et la turbine (Figure I.15).

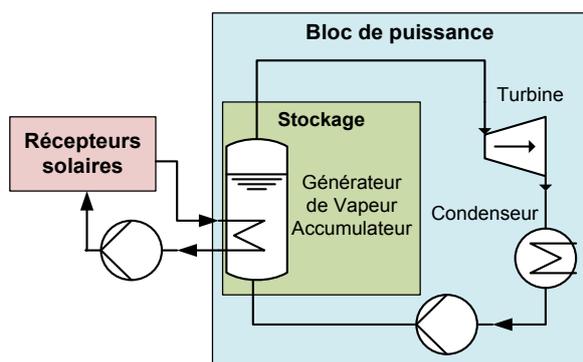


Figure I.14 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un générateur de vapeur faisant office de système de stockage actif indirect de vapeur

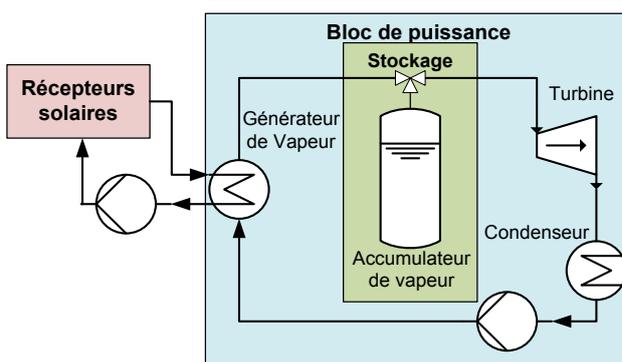


Figure I.15 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un système de stockage actif indirect de vapeur sur la boucle de puissance

Tout comme les systèmes présentés précédemment pour les centrales à génération directe de vapeur (§2.2.1.3), il s'agit uniquement de stockage de courte durée visant à atténuer les fluctuations brusques de la ressource solaire et leurs impacts mécaniques et énergétiques sur le bloc de puissance. Ces systèmes de stockages ont donc les mêmes avantages (dynamique, vapeur d'eau) et les mêmes inconvénients (courte durée, réservoir pressurisé) que ceux employés pour les centrales à génération directe de vapeur.

2.2.2.2. Stockage passif indirect

Bien que les matériaux solides soient généralement caractérisés par des valeurs de chaleurs spécifiques ($0,6$ à $1,3 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) inférieures à celles de leurs homologues liquides ($1,3$ à $2,6 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) (Annexe III), ils ont des masses volumiques de 2 à 7 fois plus élevées qui leur permettent d'atteindre des densités énergétiques plus élevées que les fluides présentés précédemment (§2.2.1 et §2.2.2.1).

Les matériaux solides se présentent soit sous forme concassée (sable, roches...) soit sous forme moulée (béton, fonte, acier...). La valorisation de déchets industriels [55] est l'une des voies de développement de matériaux solides à bas coût pour ce type d'application.

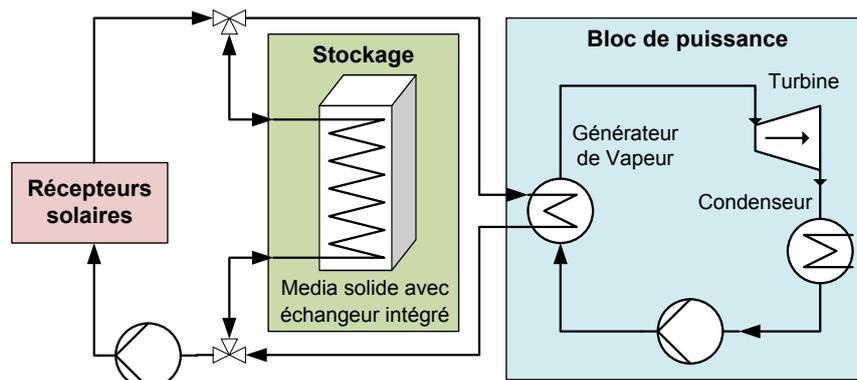


Figure I.16 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un système de stockage passif indirect par chaleur sensible dans un média solide

Pour ce type de système, un échangeur de chaleur est directement intégré au média de stockage (Figure I.16). En phase de stockage, le fluide de transfert circule entre les récepteurs solaires et l'échangeur du système de stockage. En phase de déstockage, le fluide de transfert circule entre l'échangeur du système de stockage et l'échangeur du bloc de puissance. La centrale solaire de Lake Cargelligo en Australie utilise du graphite, le démonstrateur de Jülich Solar Tower en Allemagne utilise un matériau céramique.

Avantages :

Les matériaux solides ont des conductivités thermiques généralement supérieures à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et permettent d'atteindre les puissances de stockage et de déstockage désirées.

De plus, ces matériaux ont généralement moins de problèmes de compatibilité avec les matériaux de construction.

Inconvénients :

Sur le long terme, des modifications dans la structure de ces matériaux solides peuvent être observées (fissuration, décollement de l'échangeur de chaleur...) et engendrer une diminution des performances de stockage et de déstockage.

2.3. Les systèmes de stockage par chaleur latente

Les matériaux à changement de phase (PCM) permettent d'atteindre des capacités de stockage de chaleur plus élevées que stockages sensibles (§2.2). En effet, l'énergie libérée ou consommée lors du changement de phase de ces matériaux est généralement supérieure à 200 kJ.kg^{-1} alors que

leurs capacités thermiques spécifiques sont de l'ordre de $2\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La quantité d'énergie stockée dans le matériau à changement de phase suit la relation :

$$Q = m \cdot C_{p_L} \cdot \Delta T_L + m \cdot \Delta h_{S/L}^0 + m \cdot C_{p_S} \cdot \Delta T_S \quad (2)$$

Avec : C_{p_L} et C_{p_S} : les capacités thermiques massiques en phase liquide et en phase solide

$\Delta h_{S/L}^0$: enthalpie de changement d'état liquide/solide

ΔT_L : différence entre la température basse de stockage et la température de changement de phase du matériau

ΔT_S : différence entre la température de changement de phase du matériau et la température haute de stockage

De nombreux matériaux ayant des températures de fusion et des enthalpies de changement de phase différentes peuvent convenir pour ce type d'application [56] (Données en Annexe IV, construite à partir des références : [31] [35] [36] [57] [58] [59] [60]).

Pour des objectifs de stockage journalier ou moyen terme, la principale configuration d'intégration envisagée est une configuration indirecte passive (Figure I.17) similaire à celle des systèmes de stockage sensible avec des matériaux solides (§2.2.2.2). Pour du stockage court terme visant à protéger les composants de la centrale, d'autres configurations d'intégration existent [61].

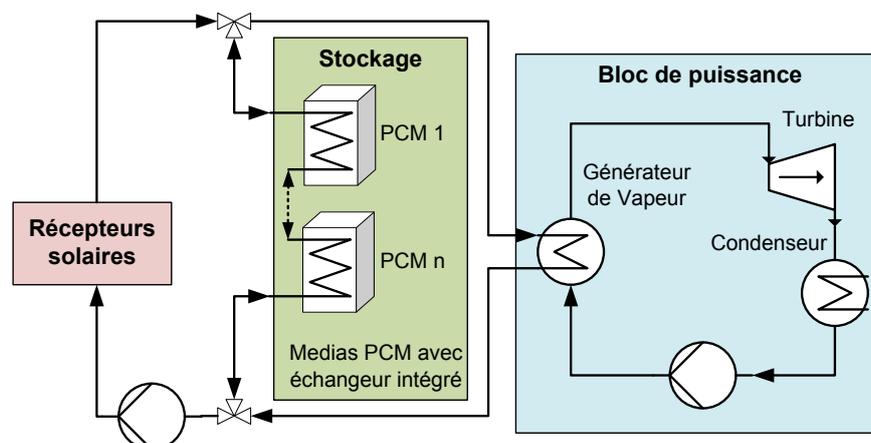


Figure I.17 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un système de stockage passif indirect par chaleur latente dans un média à changement de phase

Plusieurs concepts [57] ont été évalués et ont conduit à des configurations allant de 3 à 5 PCM différents placés en série et permettant un stockage à différentes températures. Dans certains cas, ces systèmes de stockage latent sont couplés à un matériau de stockage sensible [35]. Ces systèmes de stockage sont adaptables à différents types de centrales comme celles à génération directe de vapeur par exemple [62].

Bien que leur faisabilité ait été démontrée à des échelles représentatives ([57], [63]) ces systèmes de stockage ne sont pour le moment pas utilisés pour des applications commerciales.

Avantages :

Les procédés de stockage à changement de phase permettent d'atteindre des densités de stockage d'énergie ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ de matériaux) en moyenne 2 fois plus élevées que les systèmes sensibles

(Annexe III et Annexe IV), réduisant ainsi les masses et les volumes de matériaux nécessaires.

En conséquence, le coût du matériau dans un stockage latent pour la haute température varie de quelques euros à quelques dizaines d'euros du kWh.

Les phases de stockage et de déstockage de chaleur se déroulent dans une gamme de température limitée correspondant à la température de changement de phase du matériau considéré. La régulation de la puissance de stockage et de déstockage ainsi que de l'ensemble de la centrale reste donc simple.

Inconvénients :

Ces matériaux ont généralement en phase solide de faibles conductivités thermiques ($<1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) qui risquent de limiter les puissances de déstockage. Des solutions telles que la mise en œuvre de ces matériaux dans des matrices de graphite (avec des conductivités thermiques plus élevées) sont donc envisagées [60].

En outre, sur le long terme, des modifications physico-chimiques peuvent engendrer une diminution des performances.

2.4. Les systèmes thermochimiques

Les systèmes de stockage par voie thermochimique ne sont pas encore commercialisés pour des applications à haute température, des recherches sont nécessaires afin de mieux comprendre et concevoir ces systèmes.

La voie thermochimique exploite la réversibilité des réactions chimiques exo/endothérique afin de stocker l'énergie. Les réactions solide-gaz permettent d'atteindre des densités de stockage plus importantes que des réactions liquide-gaz ou gaz-gaz et elles se présentent sous la forme suivante :



Le sens 1 de la réaction correspond à l'étape de déstockage, c'est une réaction de synthèse exothermique. La réaction inverse (sens 2) de décomposition est endothermique et correspond à l'étape de stockage. Δh_r^0 est l'enthalpie de la réaction par mole de gaz, et est représentatif de la chaleur libérée ou consommée au cours de la réaction. La quantité d'énergie Q stockée sous forme thermochimique dans N_S moles de solide réactif est déterminée par la relation :

$$Q = \nu_2 \cdot \Delta h_r^0 \cdot N_S \text{ avec } \nu_2 : \text{coefficient stœchiométrique de la réaction} \quad (4)$$

Les couples réactifs solide-gaz ayant des conditions opératoires satisfaisantes pour le stockage à haute température sont répertoriés en Annexe V (données issues des références [31], [35], [36], [58], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71] et [72]). Il est à noter que certains de ces matériaux peuvent être combinés [73].

Le matériau solide est généralement mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe au sein d'un réacteur connecté à un évaporateur lors de la phase de stockage et à un condenseur lors de la phase de déstockage de chaleur. Une mise en œuvre en lit fixe conduit à une configuration

d'intégration de type indirecte-passive (§2.2.2.2) dont le schéma simplifié est présenté sur la Figure I.18.

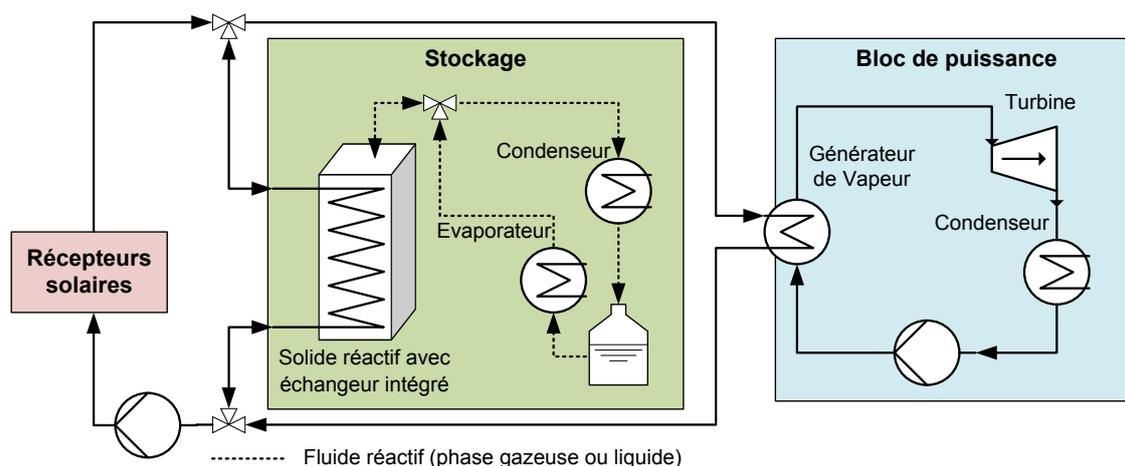


Figure I.18 : Schéma simplifié d'une centrale solaire équipée d'un système de stockage passif indirect par voie thermo-chimique

D'autres formes d'implémentations, plus complexes, font également l'objet de recherches, par exemple les lits fluidisés [74], [75] en systèmes ouverts qui permettent d'améliorer les transferts de chaleur.

Avantages :

Les systèmes de stockage de chaleur thermo-chimique permettent d'atteindre des densités énergétiques de stockage élevées ($>300 \text{ kWh.m}^{-3}$ de matériaux soit $>150 \text{ kWh.m}^{-3}$ de lit poreux), réduisant les volumes de stockage. En outre, la majeure partie de la chaleur fournie au système de stockage est stockée sous forme de potentiel chimique permettant ainsi de réduire les pertes thermiques et donc d'envisager des applications de stockage longue durée [76].

Les couples réactifs sont variés et couvrent une large gamme de température. Parmi eux, certains ont des prix compétitifs ($\approx \text{cents.kg}^{-1}$), car ils possèdent déjà de nombreuses applications dans l'industrie (ex : hydroxyde de calcium : traitement des gaz et BTP). De plus, ces couples réactifs ont de faibles impacts environnementaux.

Des couplages thermiques et massiques entre le système de stockage thermo-chimique et le bloc de puissance peuvent être envisagés afin de tirer avantage de la complexité du système de stockage au travers de valorisations internes de rejets thermiques (§2; Chapitre IV).

Inconvénients :

Les systèmes thermo-chimiques nécessitent la maîtrise des transferts de chaleur et de masse dans le lit poreux réactif et des transferts de chaleur entre le solide réactif et le fluide de transfert de la centrale solaire. Pour les systèmes à lit fixe, un échangeur de chaleur et un réseau de diffuseurs de gaz doivent être répartis au sein du milieu poreux réactif et un évaporateur et un condenseur sont nécessaires. Pour les systèmes à lit fluidisé, le lit de particules doit être maintenu en suspension à l'aide d'un gaz vecteur. En conséquence, ces systèmes ont un coût de mise en œuvre (structure et périphériques) plus élevé que les systèmes sensibles.

2.5. Conclusion

Les systèmes de stockages de chaleur haute température ($>300^{\circ}\text{C}$) existants pour le CSP sont des stockages sous forme sensible qui n'offrent de solution que pour des applications de courte durée ou journalières. Ces dispositifs sont caractérisés par de faibles densités de stockage ($<110\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) nécessitant l'emploi de grandes quantités de matériaux (28 500 tonnes pour 1GWh) et de volumes importants.

Le stockage par voie thermochimique permet d'atteindre des densités de stockage par m^3 de matériaux bien plus élevées (jusqu'à 10 fois) et offre plusieurs réactions chimiques adaptées à la gamme de température des CSP. L'un de ces couples réactif est le couple $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui a une température d'équilibre de 505°C (à 1bar) et qui permettrait donc un stockage de chaleur pour une gamme de température comprise entre 350 et 600°C . De plus, ce matériau est abondant et est déjà utilisé à grande échelle dans le secteur industrielle (traitement des gaz et BTP) et permettrait donc potentiellement d'atteindre des des coûts de stockage compétitifs. Ce couple réactif est donc pertinent pour des applications de stockage de chaleur haute température pour centrale solaire à concentration (équilibre thermodynamique de la réaction, abondance, coût) et fera l'objet d'une analyse détaillée dans la suite de ce chapitre.

3. Le couple réactif $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ et sa pertinence pour le stockage de chaleur haute température

Le couple réactif $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été envisagé il y a 40 ans dans plusieurs projets de recherche ayant trait au stockage de chaleur, mais ce n'est que récemment que ces recherches ont été approfondies. Afin d'évaluer la pertinence de ce couple réactif vis-à-vis d'une application de stockage haute température différents critères doivent être étudiés.

3.1. Disponibilité et coût

L'oxyde et l'hydroxyde de calcium, également appelés chaux vive et chaux éteinte, sont des produits issus du carbonate de calcium (cycle de la chaux : Figure I.19).

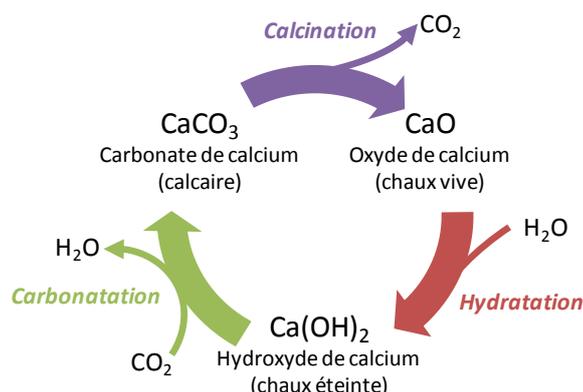


Figure I.19 : Le Cycle de la chaux

Le calcaire est l'une des roches les plus abondantes à la surface de cette planète (20% des roches sédimentaires). L'extraction du calcaire est la deuxième industrie minière mondiale. Elle était estimée en France à près de 130 millions de tonnes pour 2008 [78]. La consommation mondiale de chaux est estimée à 300 millions de tonnes par an [79].

Le coût du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du CaO varie entre 15 à 150 euros la tonne en fonction de la pureté, de la granulométrie et de l'origine. Ce matériau est donc un média de stockage d'énergie 100 à 1000 fois moins cher que les usuels sels fondus avec un coût de stockage d'énergie de 0,04 à 0,40 $\text{€} \cdot \text{kWh}^{-1}$ (avec $\Delta h_r^0 = 104,4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Si}} = 74,1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.2. Santé et compatibilité chimique

Le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le CaO ne sont ni inflammables ni explosifs. Toutefois, en présence d'eau, le CaO réagit et libère de la chaleur pouvant causer des brûlures en cas de contact direct [80]. Le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est une base relativement forte et peut donc être faiblement irritant [81]. Des équipements de protections adaptés (gants, lunettes et masque) sont donc recommandés.

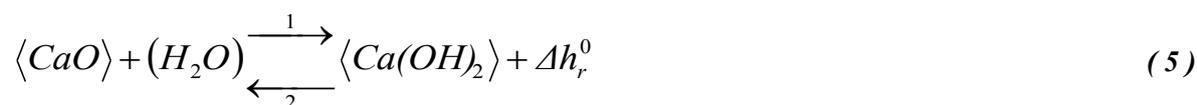
Le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et le CaO (Figure I.19) peuvent réagir en présence de CO_2 [82] afin de former du CaCO_3 . Cette carbonatation peut être en compétition avec la réaction de formation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

et réduire par conséquent les performances du système de stockage [83] [84] après plusieurs cycles de stockage/déstockage.

Proche de la température ambiante, le Ca(OH)_2 et le CaO sont des produits faiblement corrosifs [80] [81] ayant une bonne compatibilité chimique avec des aciers inoxydables classiques (types AISI 303, 304 et 316) [85]. À plus haute température, quelques expérimentations ([83], [86] et [87]) ont mis en évidence de faibles taux de corrosion pouvant être responsables de la génération de gaz incondensables (principalement H_2) et nécessitant une attention particulière dans le choix des matériaux de construction.

3.3. Équilibre thermodynamique de la réaction

La réaction thermochimique solide-gaz considérée est la suivante :



Le sens 1 correspond à la réaction de synthèse exothermique (déstockage de chaleur). Le sens 2 de la réaction (décomposition) est endothermique. L'équilibre thermodynamique de cette réaction est monovariant et suit la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_{ref}}\right) = -\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T_{eq}} + \frac{\Delta s_r^0}{R} \quad (6)$$

Avec : $p_{ref}=1 \text{ bar}=10^5 \text{ Pa}$; Δh_r^0 et Δs_r^0 : enthalpie et entropie de réaction standard ($\text{J}\cdot\text{mol}_G^{-1}$ et $\text{J}\cdot\text{mol}_G^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

De nombreux travaux ont porté sur la caractérisation de cet équilibre thermodynamique dans différentes gammes de température et de pression, une synthèse non exhaustive est présentée dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Valeurs expérimentales des enthalpies et entropies de réaction du couple réactif CaO/Ca(OH)_2

	Valeurs retenues ^a	Fujimoto et al. [88], [89] ^b	Halstead et Moore [90]	Schaube et al. [91]	Guiguet [92]	Samms et Evans [93]
Δh_r^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}_G^{-1}$]	104,4	104,2	99,3	106,8	84,9	94,6
Δs_r^0 [$\text{J}\cdot\text{mol}_G^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	134,2	133,1	126,7	137,3	109,6	121,2

a : Basé sur la conclusion des travaux de Schaube et al. [91]

b : Basé sur les travaux de Matsuda et al. [94]

Ces valeurs présentent une faible dispersion bien qu'elles aient été obtenues pour des pressions entre $3\cdot 10^{-3}$ et 50bars. Elles conduisent aux tracés de l'équilibre thermodynamique de la réaction présentés sur la Figure I.20.

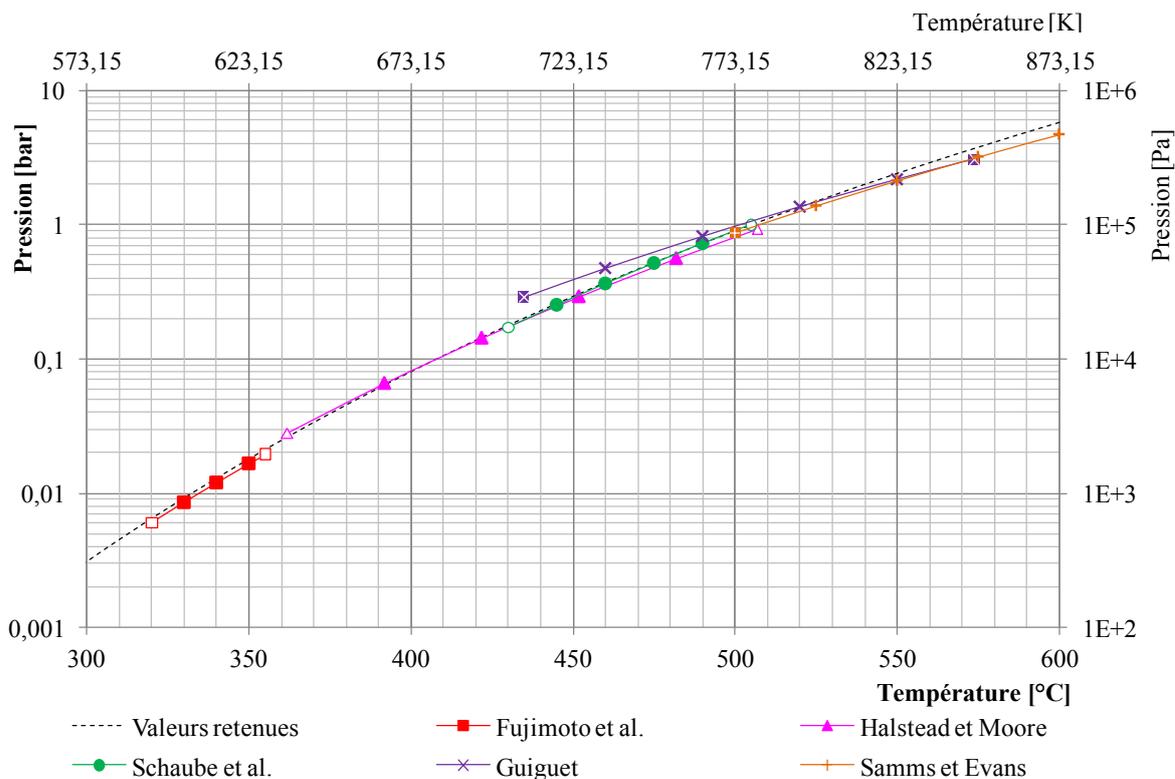


Figure I.20 : Équilibre thermodynamique du couple $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

3.4. Propriétés intrinsèques du matériau réactif pour le stockage thermochimique

3.4.1. Pureté

Pour des applications de stockage de chaleur, le réactif solide se présente sous la forme de poudre avec un taux de pureté généralement supérieure à 90% (Annexe VI) afin d'assurer des densités de stockage importantes.

Soumis à des réactions chimiques parasites telle que la carbonatation (§3.2) la capacité de stockage du matériau diminue (Éq. (4)). Des expérimentations réalisées sur 8g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [83] mettent par exemple en évidence une perte de 6 à 9% massique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ après 500 et 1000 cycles du fait de la formation de CaCO_3 (Tableau I.2).

3.4.2. Diamètre médian

Le diamètre médian des grains de matériau réactif est un facteur important qui va influencer la perméabilité du lit poreux et donc la durée de réaction [95] et les performances du système de stockage. En effet, la vapeur d'eau doit, en synthèse, pénétrer par diffusion jusqu'au centre du grain (et s'en échapper en décomposition). Il en découle que la vitesse de réaction d'un grain diminue avec l'augmentation de sa taille. Dans les expérimentations de la littérature (Tableau I.2), le diamètre médian des grains est entre $1,7\mu\text{m}$ [96] et 1mm [83].

Pour des applications de stockage de chaleur, le matériau solide subit des cycles répétés de synthèse et de décomposition qui peuvent conduire à des modifications morphologiques

(agglomération ou fracturation). Springer [83] a observé sur 3 échantillons des augmentations de diamètre médian des grains de solide réactif de 0%, 60% et 1100% après respectivement 1171, 837 et 484 cycles sans dégradation des vitesses de réaction. Schaube et al. [97] montre également une augmentation de plus de 3 fois du diamètre médian après 25 cycles.

3.4.3. Surface spécifique

Un autre paramètre important est la surface spécifique de la poudre (surface réelle du matériau par unité de masse : $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Dans le cas des réactions solide-gaz, une surface spécifique plus élevée implique qu'une surface plus grande est accessible au gaz et donc une vitesse de réaction plus importante. Dans la littérature, les poudres expérimentées ont des valeurs de surface spécifique initiale entre $0,62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [98] et $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [97].

Compte tenu des phénomènes de fracturation ou d'agglomération, la surface spécifique peut également être impactée par des cycles de synthèse et de décomposition répétés. Springer [83] a observé une diminution de 60 à 70% de la surface spécifique sur les 3 échantillons de Ca(OH)_2 . Ogura [98] sur deux échantillons de CaO issus de deux sources différentes de CaCO_3 , a observé une diminution de 20% de la surface spécifique pour l'un et une augmentation d'un facteur 6 pour l'autre matériau (de très faible surface spécifique initiale).

Tableau I.2 : Synthèse bibliographique sur l'évolution des propriétés intrinsèques du $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ après plusieurs cycles

Matériau	Springer [83]			Schaube et al. [97]	Ogura et al. [98]		
	Lit fixe			Lit fixe	ATG		
	Ca(OH)_2	Ca(OH)_2	Ca(OH)_2	Ca(OH)_2	CaO	CaO	
Quantité de matériau [g]	8	8	8	60	10	10	
Nombre de cycles	1171	837	484	25	8	8	
Pureté [%]	Init	96,4	96,4	96,4	97,8		
	Fin	87	96,8	90,6			
Diamètres médians des grains : d_{50} [μm]	Init	1,7	1,7	1,7	5,26	53-63	53-63
	Fin	1,7	2,68	20,5	17,6		
Surface spécifique (BET) [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]	Init	16,5	16,5	16,5	16	4,62	0,62
	Fin	6,42	5,33	7,16	9,9	3,95	4,21

ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique

3.5. Influence de la mise en œuvre du solide réactif

Pour de faibles quantités de matériau réactif (<10g), ce sont généralement les limitations en transferts de masse et de chaleur au sein des grains réactifs qui régissent la vitesse de réaction. Au-delà, les paramètres de mise en œuvre des grains réactifs deviennent influents et doivent donc être étudiés. Deux types de mises en œuvre sont généralement envisagées : les lits fluidisés et les lits fixes.

3.5.1. Les lits fluidisés

Les lits fluidisés utilisent un gaz vecteur pour mettre en suspension les particules réactives permettant ainsi d'atteindre des coefficients d'échange élevés entre le gaz vecteur et les particules [99].

À mêmes conditions opératoires, ces procédés sont donc caractérisés par des puissances massiques de réaction plus élevées que celles des lits fixes (Annexe VI). En revanche, les masses volumiques apparentes de matériau réactif sont nettement plus faibles, 170kg.m^{-3} pour les lits fluidisés contre 400 à 800kg.m^{-3} pour les lits fixes, conduisant à des densités de stockage plus faibles (Tableau I.3 et Tableau I.4).

Tableau I.3 : Performances des systèmes de la littérature en synthèse (déstockage)

		Schaube et al. [97]	Schmidt et al. [100] / Linder et al. [101]	Schmidt et al. [102]	Roßkopf et al. [103]	Roßkopf et al. [104]	Ogura et al. [96]	Ogura et al. [105]	Pardo et al. [74] [106]
Mise en œuvre	Matériau mis en œuvre	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	98% Ca(OH) ₂ + 2% SiO ₂ ^a		CaO	CaO	70% Al ₂ O ₃ -B + 30% Ca(OH) ₂
	<i>m</i> [g]	60	20 300	20 300	60	18 380	400	200-3000	1 930
	Type de lit	fixe	fixe	fixe	fixe	fixe	fixe	fixe	fluidisé
	$\tilde{\rho}$ [kg.m ⁻³] ^b	470	445	445	450	470	707	880	169
Conditions opératoires	<i>p</i> [bar]	0,4-0,8	0,9-2	2	1	1		9.10 ⁻³ -5,2	0,3
	<i>T</i> [°C]	200-400	350	350	300	350	330	330-600	350
\dot{Q} du lit [kW.m⁻³]	min	71	20	60	512	40	49	176	140
	max	414	160	150,3	511,6	53	61	1056	140

a : Ajout de 2% de nanoparticules de silice amorphe

b : exprimé en kg de matériau réactif mis en œuvre initialement dans le système par m³ de volume apparent du lit

Tableau I.4 : Performances des systèmes de la littérature en décomposition (stockage)

		Schaube et al. [97]	Schmidt et al. [102]	Ogura et al. [105]	Pardo et al. [107]	Pardo et al. [74] et [106]
Mise en œuvre	Matériau mis en œuvre	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaO	70% _m Al ₂ O ₃ -B + 30% _m Ca(OH) ₂	
	<i>m</i> [g]	60	20 300	200-3000	1 930	
	Type de lit	fixe	fixe	fixe	fluidisé	fluidisé
	$\tilde{\rho}$ [kg.m ⁻³] ^b	470	445	880		169
Conditions opératoires	<i>p</i> [bar]	0 ^c	0,00872	0,0957-0,815		0 ^c
	<i>T</i> [°C]	375-500	590	410-500	400-480	480
\dot{Q} du lit [kW.m⁻³]	min	59	23	70	12	70
	max	88,1	22,8	440	79	70

b : exprimé en kg de matériau réactif mis en œuvre initialement dans le système par m³ de volume apparent du lit

c : Décomposition réalisée sous atmosphère d'azote

En outre, le gaz vecteur doit être inerte vis à vis du solide réactif [107] (dans le cas du couple CaO/Ca(OH)₂ l'air est donc exclu) et une maîtrise précise des débits de gaz et des tailles de particules est nécessaire afin de garantir la fluidisation.

3.5.2. Les lits fixes

Le solide réactif est mis en œuvre sous la forme d'un lit de particules compressé et mis en contact avec une atmosphère de gaz réactif. Cette mise en œuvre est plus simple que celle des lits fluidisés.

Elle permet d'atteindre des densités de stockage plus élevées que les lits fluidisés. Toutefois, ce gain en densité peut se faire au détriment des transferts de chaleur et de masse et donc de la puissance de réaction (Annexe VI). En effet, la mise en œuvre de ces lits fixes influe sur les perméabilités et sur les conductivités thermiques qui varient dans une gamme comprise entre 0,1 ([101] [100]) et 0,58 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ([108] [109]). L'utilisation d'un additif (SiO_2 [103] et [104], de Graphite Naturel Expansé [110]...) permet d'améliorer ces transferts et de limiter les phénomènes d'agglomération des grains.

Les puissances volumiques (par m^3 de volume apparent de lit réactif) de ces procédés sont équivalentes à celles des systèmes à lits fluidisés, allant de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ de lit en déstockage (Tableau I.3) et stockage (Tableau I.4)

3.6. Conclusion

Le CaO et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont disponibles en grande quantité à travers le monde et à un faible coût. De plus, ces réactifs sont facilement manipulables et compatibles avec les aciers inoxydables courants permettant une conception simple et peu onéreuse du système.

Pour des applications de stockage de chaleur pour centrales solaires thermodynamiques à concentration, ce couple réactif $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ permet des stockages et déstockages à des températures comprises entre 350 et 580°C pour des pressions de vapeur proches de la pression atmosphérique (entre 0,2 à 3bar) réduisant ainsi les contraintes techniques. La condensation de la vapeur permet de réduire les volumes par une configuration en cycle fermé.

Les mises en œuvre de solides réactifs envisagées dans la littérature permettent d'atteindre des puissances volumiques élevées ($>50\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$) et des densités énergétiques allant jusqu'à $330\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ de lit réactif (configuration en lit fixe).

Des expérimentations de cyclage, réalisées sur de faibles quantités de matériaux (quelques grammes) ont mis en évidence des performances stables même après plusieurs centaines de cycles. Toutefois, une réaction parasite de carbonatation (avec le CO_2) entraînant une diminution de la capacité de stockage a pu être observée. Dans le cadre de ce travail, un fonctionnement en cycle fermé sous vapeur pure a été préféré afin de limiter les risques de carbonatation.

Dans les systèmes présentés précédemment, de faibles conductivités thermiques et des phénomènes d'agglomérations ont été observés. L'ajout de Graphite Naturel Expansé est la solution envisagée dans la suite de ce travail afin d'améliorer la dispersion et les transferts de chaleur de ces milieux poreux.

Conclusion

Les modes de production et de consommation de l'électricité sont amenés à évoluer dans les années à venir afin de répondre à des exigences environnementales croissantes. Au cours de ces dernières décennies, un nombre croissant de pays ont donc augmenté peu à peu la part d'énergies renouvelables dans leur production électrique.

L'une des technologies prometteuses qui pourraient permettre de réduire l'impact environnemental de la production d'électricité est celle des CSP. Toutefois, cette technologie est limitée par le décalage temporel entre la ressource solaire et les besoins électriques. Le développement de systèmes de stockage de chaleur performants adaptés aux hautes températures (200 à 600°C) est donc un point clef pour cette filière.

Ces systèmes de stockage de chaleur haute température permettent d'augmenter la capacité de production des centrales solaires ou de décaler cette production et de coller ainsi à la demande. Toutefois, les systèmes existants, basés sur le stockage par chaleur sensible, utilisent généralement des matériaux qui présentent un coût élevé par kWh stocké ainsi que des densités énergétiques peu élevées. De plus, la disponibilité de certains de ces matériaux (sels fondus, lithium...) pourrait devenir un facteur limitant dans le cas d'un développement à grande échelle.

Les systèmes de stockage de chaleur par voie thermochimique offrent des perspectives intéressantes tant du point de vue de leurs densités de stockage que des performances énergétiques pour le stockage de moyenne et longue durées. Le couple $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ fait l'objet de plusieurs projets de recherche qui ont mis en évidence sa pertinence pour des applications de stockage de chaleur à haute température.

Ces travaux ont également montré des phénomènes d'agglomération des lits de solide réactif après plusieurs cycles ainsi que de faibles conductivités thermiques qui impactent les performances de ces systèmes. Dans ce travail, l'adjonction de Graphite Naturel Expansé (GNE) au solide réactif est proposée afin d'améliorer les transferts de masse et de chaleur au sein des milieux poreux réactifs et de limiter ces phénomènes d'agglomération. Les paramètres de transfert (conductivité et perméabilité) seront analysés au travers d'expérimentations hors réaction et en réaction réalisées sur des milieux réactifs sans GNE et à différents taux de GNE. Ces milieux réactifs seront expérimentés dans des configurations en lits fixes sous vapeur pure afin de s'affranchir des problèmes de carbonatation décrits dans la littérature.

Chapitre II : Échelle matériau :

Phénomènes physiques, représentation, évaluation en lits de réactifs de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec et sans GNE

Introduction

Les systèmes de stockage thermo-chimique nécessitent la connaissance des phénomènes influant la réaction. Dans le cas des systèmes à lits fixes, le solide réactif est mis en œuvre sous la forme d'un lit poreux compacté. Outre la connaissance des contraintes thermodynamiques et de la cinétique intrinsèque de la réaction, l'une des problématiques majeures de ces systèmes est l'optimisation des transferts dans ces milieux poreux compactés.

Les vitesses et puissances de réaction globales de ces systèmes dépendent directement du couplage de différents phénomènes. La cinétique globale de réaction va définir les quantités de gaz et de chaleur libérées ou consommées par le milieu réactif en fonction des conditions opératoires en température et pression. Les transferts de masse vont régir les flux de gaz réactif au sein du milieu réactif poreux et jusqu'au diffuseur de vapeur tandis que les transferts de chaleur vont régir les flux de chaleur au sein du milieu réactif jusqu'à l'échangeur de chaleur.

Les paramètres de transfert correspondants (perméabilité et conductivité) sont liés au milieu réactif et doivent être identifiés. Des corrélations ont été établies antérieurement au laboratoire afin de calculer ces paramètres de transfert en fonction des paramètres de mise en œuvre pour des milieux poreux compactés de réactif/GNE ayant des masses volumiques apparentes élevées de GNE ($>50\text{kg.m}^{-3}$) et des tailles de grains de $200\mu\text{m}$.

Pour les mises en œuvre envisagées dans ce travail (masses volumiques apparentes plus faibles de GNE $<50\text{kg.m}^{-3}$ et taille de grains également plus faible $\approx 5\mu\text{m}$), des mesures de conductivités et de perméabilités ont été réalisées. Ces résultats expérimentaux ont été comparés à ceux issus des corrélations précédentes établies pour d'autres gammes de mises en œuvre.

1. Phénomènes et paramètres physiques

Au sein du réacteur d'un système de stockage de chaleur par voie thermochimique, différents phénomènes physico-chimiques, couplés entre eux, ont lieu. Il s'agit de phénomènes de transfert de masse, de transfert de chaleur et de réaction chimique. La connaissance des lois qui régissent ces phénomènes est nécessaire afin de les modéliser.

Ces phénomènes physico-chimiques sont régis par des paramètres qu'il est nécessaire d'évaluer dans la gamme de conditions opératoires et de mise en œuvre étudiée. Pour définir ces conditions, l'équilibre thermodynamique de la réaction $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sera défini. Puis les propriétés du matériau réactif et du Graphite Naturel Expansé ainsi que les paramètres de mise en œuvre (taux et masse volumique apparente de réactif dans le lit) seront présentés. Pour finir, les corrélations établies par des travaux antérieurs reliant les paramètres de transferts (perméabilité et conductivité) et les paramètres de mise en œuvre (masse volumique apparente de réactif et de GNE, porosité...) seront détaillées.

1.1. Phénomènes physiques

1.1.1. Cinétique de réaction

La cinétique de réaction des systèmes solide-gaz réversibles, qui est directement proportionnelle à la puissance, dépend des conditions locales en température et pression (T , p) ainsi que de l'avancement local (x) de la réaction et est généralement [111], [112] exprimée sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = K_{cin_A}(T) \cdot f_1(x) \cdot f_2(p, p_{eq}) \quad (1)$$

Les travaux menés à PROMES [113] à des températures moyennes faibles (80 à 300°C) ont montré que le terme $K_{cin_A}(T)$ était quasi-constant et que la dépendance de la cinétique vis-à-vis de la température était essentiellement due au terme $f_2(p, p_{eq})$. Toutefois, ce projet porte sur des applications à plus hautes températures et cette hypothèse pourrait être remise en cause. En règle générale la dépendance en température du terme cinétique $K_{cin_A}(T)$ est décrite par la loi d'Arrhenius :

$$K_{cin_A}(T) = K_{cin} \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

Avec : Ea énergie d'activation de la réaction ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), et K_{cin} coefficient cinétique de la réaction ou facteur pré-exponentiel (s^{-1}).

Cette formulation du terme cinétique $K_{cin_A}(T)$, ne représente qu'une expression de la dépendance en température de la cinétique de réaction au niveau d'un grain et l'on ne s'attachera pas à donner un sens physique à l'énergie d'activation Ea .

Différents travaux ont porté sur l'évaluation des énergies d'activation des réactions de décomposition et de synthèse [114],[115] et [91]. Les valeurs varient en fonction des conditions

opérateurs et de l'avancement de la réaction, entre 160 et 190kJ.mol⁻¹ pour la décomposition et entre 60 et 90kJ.mol⁻¹ pour la synthèse. Dans la suite de ce travail, les valeurs retenues pour les énergies d'activation de décomposition et de synthèse seront respectivement de 170 et 89kJ/mol.

En outre, les études menées au laboratoire PROMES par Mazet et al. [113] et Lu et al. [112] [116] [117] ont montré que le terme relatif à la pression, $f_2(p, p_{eq})$, pouvait être représenté par :

$$f_2(p, p_{eq}) = 1 - \frac{p_{eq}(T)}{p} \quad (3)$$

Avec $p_{eq}(T)$ la pression d'équilibre du solide réactif à la température T, donnée par la relation de Clausius–Clapeyron (Chapitre I : Éq. (6)).

Ces travaux ont également conduit aux expressions suivantes du terme $f_1(x)$:

$$\text{En synthèse :} \quad f_1(x) = 1 - x \quad (4)$$

$$\text{En décomposition :} \quad f_1(x) = x \quad (5)$$

Avec x l'avancement local de la réaction ($x=0$: réactif déshydraté et $x=1$ réactif hydraté).

Ce terme conduit à une cinétique de réaction nulle en fin de réaction (en synthèse lorsque le matériau est déjà totalement hydraté ($x=1$) et en décomposition lorsque le matériau est entièrement décomposé ($x=0$)), même dans des conditions hors équilibre.

Les conditions locales de température (T) et de pression (p) dépendent des contraintes (T_c, p_c) aux bornes du lit réactif et des transferts de masse et de chaleur.

1.1.2. Transferts de masse

Dans le cas d'un réacteur thermo-chimique en lit fixe compacté, le solide réactif est sous la forme d'un milieu poreux. Les transferts de masse au sein de ces milieux sont généralement régis par deux mécanismes pouvant se combiner, les transferts diffusifs et les transferts convectifs.

La modélisation d'un écoulement isotherme au sein de ces milieux poreux se fait au travers des quatre équations suivantes :

1.1.2.1. Deux équations d'état du fluide

Elles déterminent respectivement la masse volumique du fluide et sa viscosité dynamique en fonction des conditions de température et de pression.

Dans le cas d'un gaz parfait, la masse volumique (kg.m⁻³) est :

$$\rho_G = \frac{M_G \cdot p}{R \cdot T} \quad (6)$$

La viscosité dynamique (Pa.s) peut être exprimée par :

$$\mu_G = \alpha \cdot T + \beta \quad (7)$$

avec α et β des coefficients de corrélation dépendant du fluide et de la température.

1.1.2.2. Équation de continuité (ou de conservation de la masse) :

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_G)}{\partial t} = -\text{div}(\rho_G\bar{u}) \quad (8)$$

Avec \bar{u} la vitesse du gaz dite superficielle, c'est-à-dire en entrée du milieu poreux et ε la porosité

1.1.2.3. Équation de conservation de la quantité de mouvement

Au sein milieu poreux, la distribution des vitesses d'écoulement du fluide dans les pores est généralement très difficile à évaluer. Afin de résoudre ce problème, l'équation de conservation de la quantité de mouvement est généralement remplacée par une loi phénoménologique reliant la vitesse superficielle du fluide \bar{u} à la force motrice à l'origine du flux de matière. Dans le cas d'un fluide, cette force est liée au gradient de pression $\bar{\nabla}p$ auquel il est soumis :

$$\bar{u} = f(\bar{\nabla}p) \quad (9)$$

Cette loi doit prendre en compte des paramètres, tels que la porosité du milieu ε , la taille des pores $\overline{d_{po}}$, la pression \bar{p} , la vitesse du gaz u , le diamètre des molécules de fluide d° .

Trois régimes d'écoulement du gaz dans le milieu poreux peuvent être définis en fonction de la pression, de la vitesse superficielle du gaz et de la taille moyenne des pores et conduisent à des expressions différentes de la diffusivité présentées dans le paragraphe suivant (§1.1.2.4).

- écoulement laminaire visqueux (Darcy)
- écoulement diffusif (Knudsen)
- écoulement inertiel pour des vitesses superficielles de gaz élevées

Pour des vitesses superficielles de gaz faibles, la connaissance de la pression et du nombre de Knudsen (Kn) permettent de déterminer le régime d'écoulement (Figure II.1).

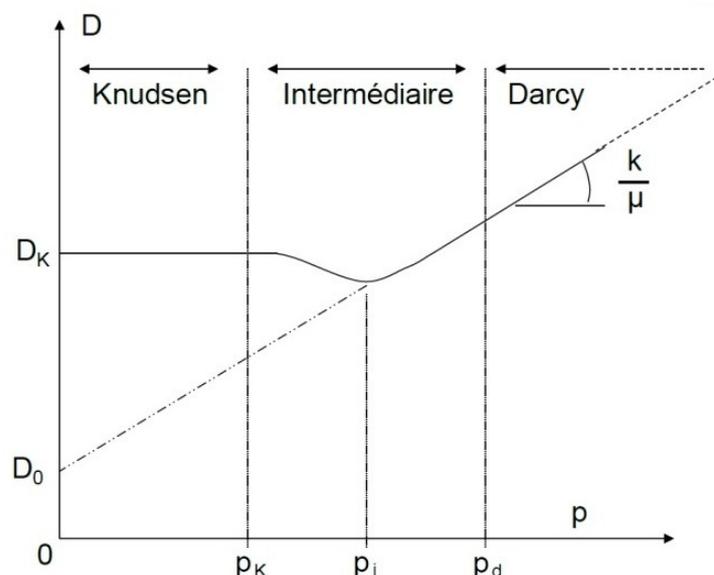


Figure II.1 : Diffusivité en fonction de la pression moyenne dans le lit. Régimes d'écoulement pour de faibles vitesses superficielles, d'après Rambaud [118] [119]

Le nombre de Kudsens (Kn) étant défini par :

$$Kn = \frac{lpm_G}{dpo} \quad (10)$$

Avec \overline{dpo} le diamètre moyen des pores du milieu traversé et lpm_G le libre parcours moyen du fluide qui dans le cas d'un gaz s'exprime par :

$$lpm_G = \frac{K_b}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot d^{\circ 2}} \cdot \frac{T}{p} \quad (11)$$

Avec : K_b la constante de Boltzmann et d° le diamètre moléculaire du gaz

1.1.2.4. Les différents régimes d'écoulement

a. Écoulement laminaire visqueux (Darcy) ($Kn < 0,1$) :

Si le diamètre moyen des pores est nettement supérieur au libre parcours moyen des molécules du fluide, l'écoulement est laminaire visqueux (Figure II.1: $p > p_d$). Les collisions molécule-paroi sont alors négligeables par rapport aux collisions molécule-molécule et la loi de Darcy permet de caractériser l'écoulement du fluide à travers le milieu poreux.

$$\vec{u} = -\frac{k}{\mu_G} \cdot \vec{\nabla} p \quad (12)$$

Avec k la perméabilité du milieu poreux (m^2). μ_G viscosité dynamique (Pa.s)

Dans le cas, d'un écoulement en régime permanent d'un gaz parfait, la diffusivité massique D_D est directement proportionnelle à la pression moyenne \bar{p} aux bornes du lit selon :

$$D_D = \frac{p \cdot \dot{V}}{\Omega} \cdot \frac{z}{\Delta p} = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{\Omega} \cdot \frac{Zs}{\Delta p} = \frac{k}{\mu_G} \cdot \bar{p} \quad (13)$$

avec Zs l'épaisseur du lit poreux traversé par le flux de gaz \dot{n} sous un différentiel de pression Δp .

b. Écoulement purement diffusif (Knudsen) ($Kn > 10$)

Si le diamètre moyen des pores est faible devant le libre parcours moyen des molécules fluides dans le milieu poreux (Figure II.1 : $p < p_k$), les collisions molécule-molécule deviennent négligeables devant les collisions molécule-paroi. La vitesse quadratique moyenne d'écoulement du fluide dans le milieu poreux, ainsi que la diffusivité sont alors indépendantes du gradient de pression.

$$\bar{u}_G = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_G}} \quad (14)$$

$$D_K = \frac{1}{3} \cdot \overline{dpo} \cdot \bar{u}_G \quad (15)$$

c. Écoulement intermédiaire ($0,1 < Kn < 10$)

Dans ce cas, le diamètre moyen des pores et le libre parcours moyen sont du même ordre de grandeur, les collisions molécule-paroi et molécule-molécule jouent toutes deux un rôle

significatif au sein de l'écoulement du fluide (Figure II.1 : $p_d < p < p_k$).

Klinkenberg a étudié la relation entre la perméabilité d'un milieu et la pression dans le cas d'un flux laminaire de gaz en régime permanent. Il a pris en considération l'existence d'une couche (parfois appelée couche de Knudsen) le long de la paroi du pore où seules les collisions entre les molécules et la paroi se produiraient. Le coefficient de Klinkenberg b (Pa) rend compte de la contribution de ces interactions molécule-paroi et s'exprime en fonction de la diffusivité de Knudsen D_K :

$$b = D_K \cdot \frac{\mu_G}{k} \quad (16)$$

Afin de s'affranchir de la connaissance de la vitesse du fluide, une loi en puissance $b = \alpha \cdot k^\beta$ reliant le coefficient de Klinkenberg à la perméabilité a été proposée par différents auteurs.

$$b = 0,19 \cdot k^{-0,19} \quad [120] \quad (17)$$

$$b = 0,11 \cdot k^{-0,39} \quad [121] \quad (18)$$

Lahmidi [122] a obtenu d'autres valeurs des coefficients α et β liant le coefficient de Klinkenberg à la perméabilité dans le cas des composites solide réactif/GNE, hydratés ou déshydratés :

$$b_i = 1,507 \cdot 10^{-9} \cdot k_i^{-0,9461} \quad (19)$$

En prenant en compte ce coefficient de correction, l'expression (12) prend la forme :

$$\bar{u} = -\frac{k}{\mu_G} \cdot \left(1 + \frac{b}{p}\right) \cdot \bar{\nabla} p \quad (20)$$

Et l'équation (13) devient :

$$D_D = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{\Omega} \cdot \frac{Zs}{\Delta p} = \frac{b \cdot k}{\mu_G} \cdot \frac{k}{\mu_G} \cdot \bar{p} = D_o \cdot \frac{k}{\mu_G} \cdot \bar{p} \quad (21)$$

La diffusivité résiduelle $D_o (= b \cdot k / \mu_G)$, visualisée sur la Figure II.1, est la plupart du temps négligée lorsque l'on quitte le domaine intermédiaire ($Kn > 10$) car elle devient faible devant la diffusivité totale D_D .

d. Écoulement inertiel :

La loi de Darcy (Éq. (12)) est mise en défaut pour des vitesses superficielles de gaz élevées. En effet, dans ces conditions, l'inertie du gaz s'oppose aux changements de direction du flux. Les phénomènes régissant ce type d'écoulement ont été mis en évidence par les travaux expérimentaux de Forchheimer.

$$-\bar{\nabla} p = \alpha \cdot \mu_G \cdot \bar{u} + \beta \cdot \rho_G \cdot \bar{u} \cdot u \quad (22)$$

$$\text{Avec} \quad \alpha = \frac{1}{k} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{I_0} \quad (23)$$

Avec I_0 (m) le coefficient de résistance inertielle à l'écoulement.

Dans le cas des milieux granulaires non consolidés, Ergun a montré que ces coefficients pouvaient être reliés à des paramètres de texture :

$$\alpha = 150 \cdot \left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \cdot \overline{dpa}^2} \right] \quad \text{et} \quad \beta = 1,75 \cdot \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3 \cdot \overline{dpa}} \right] \quad (24)$$

Avec ε porosité du milieu et \overline{dpa} diamètre médian des particules du milieu poreux (m).

De nombreux auteurs ont cherché à définir la valeur limite du nombre de Reynolds à partir de laquelle ces phénomènes inertiels deviennent trop importants pour que l'écoulement puisse être modélisé par la relation de Darcy [123]. Les différences de valeurs limites peuvent provenir du fait que la longueur caractéristique utilisée dans le Reynolds est différente selon les auteurs.

Dans le cas des milieux poreux, le nombre de Reynolds pertinent pour caractériser l'importance relative des effets inertiels et visqueux de l'écoulement au sein des pores est sans ambiguïté si l'on retient pour cette longueur caractéristique le rapport (k/I_0) :

$$\text{Re} = \frac{(k/I_0) \cdot \rho_G \cdot u}{\mu_G} \quad (25)$$

En effet ce nombre adimensionnel correspond au rapport des deux termes du second membre de l'équation (22). Ainsi une valeur de ce Reynolds supérieure à 0,1 signifie simplement que le gradient de pression à travers le lit est dû pour 10% aux effets d'inertie et pour 90% aux frottements visqueux. Évidemment il n'y a aucune "frontière" nette ; selon le degré de précision voulue en utilisant la simple loi de Darcy pour l'estimation des pertes de charge à travers le lit on pourra se fixer un Re de 0,1 ou plus faible.

1.1.2.5. Régimes d'écoulement dans les composites réactifs/GNE

Dans le cas des matériaux consolidés de type solide réactif/GNE avec les paramètres de texture permettant d'estimer les coefficients α et β (Éq. (24)), avec les conditions de température (350-600°C) et de pression (0,2-2bar) envisagées et présentées dans le paragraphe suivant, le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement au sein des pores (Éq. (25)) est de l'ordre de $1,9 \cdot 10^{-5}$ dans le cas le plus favorable aux effets d'inertie. Les phénomènes inertiels sont donc absolument négligeables dans le cadre de cette étude pour l'écoulement de vapeur d'eau dans le composite CaO/Ca(OH)₂/GNE.

Le diamètre moyen des pores des matériaux consolidés réactif/GNE est typiquement entre 1 et 100µm [119] ce qui conduit, dans les conditions opératoires retenues, à des valeurs du nombre de Knudsen comprises entre $8 \cdot 10^{-4}$ et 1,15 (Éq. (10) et (11)). Le régime d'écoulement intermédiaire sera donc retenu dans le modèle à deux fronts raides utilisé pour les prédimensionnements des expérimentations en réaction (Chapitre III §1.1 et §2.2.1) afin de représenter les transferts de matière dans le composite.

En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait dans cette gamme de température et de pression; l'équation (20), dans le cas particulier d'un écoulement monodirectionnel cartésien de direction z prend la forme :

$$p \cdot u = p \cdot \frac{\dot{V}}{\Omega} = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{\Omega} = -\frac{k}{\mu_G} \cdot \left(1 + \frac{b}{p} \right) \cdot p \cdot \frac{dp}{dz} \quad (26)$$

Après intégration entre les bornes du lit (où $p=p_1$ à $z=0$ et $p=p_2$ à $z=Z_s$) :

$$D_D = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{\Omega} \cdot \frac{Z_s}{\Delta p} = \frac{k}{\mu_G} \cdot (b + \bar{p}) \quad (27)$$

Avec \bar{p} et Δp ($= p_1 - p_2$) respectivement la pression moyenne et la différence de pression entre les bornes du lit (Pa), et Ω la surface totale (solide + pores) normale à l'écoulement (m^2).

Les modèles 2D développés par la suite (Chapitre III §3 et Chapitre IV §1.1) seront appliqués à une gamme réduite de pressions, de températures et de mise en œuvre conduisant à des valeurs du nombre de Knudsen comprises entre $8 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-1}$ (Éq. (10) et (11)). Le régime d'écoulement laminaire visqueux (§1.1.2.4.a) sera retenu dans ces modèles.

Le transfert de masse dans le milieu poreux dépend donc des propriétés géométriques du lit (section Ω et épaisseur de lit traversé Z_s), des conditions opératoires (T et p) imposées au milieu réactif, de propriétés physico-chimiques du gaz (μ_G) ainsi que de paramètres de transfert intrinsèques du milieu poreux que sont la perméabilité k et le coefficient de Klinkenberg b .

La perméabilité k et son évolution en fonction des paramètres de mise en œuvre du matériau (Cf. §1.2 de ce chapitre) fera l'objet d'une étude expérimentale approfondie dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre.

1.1.3. Transferts de chaleur

Trois modes de transferts de chaleur peuvent intervenir pour les lits poreux :

- la convection naturelle ou forcée entre le gaz réactif et les particules du milieu poreux
- le rayonnement
- la conduction thermique effective (dépendante des conductivités des constituants du milieu réactif et du contact entre les particules) et l'échange à la paroi.

1.1.3.1. Convection naturelle ou forcée et rayonnement

L'importance des transferts par convection naturelle par rapport à la conduction au sein des milieux poreux peut être évaluée au travers du nombre de Rayleigh exprimé pour les milieux poreux [124] :

$$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot k \cdot \overline{d_{po}} \cdot \rho_G^2 \cdot C_{p_G} \cdot \Delta T}{\mu_G \cdot \lambda_{eff}} \quad (28)$$

Avec β coefficient de dilatation thermique du gaz ($2,87 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ à $100^\circ C$, 1 bar [125]).

Olivès [126] a appliqué cette équation à un milieu poreux ($\overline{d_{po}}=50\mu m$, $\lambda_{eff} = 12 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ et $k=10^{-14} m^2$) soumis à une différence de température $\Delta T = 60^\circ C$, avec de l'air. Il a obtenu une valeur du nombre de Rayleigh de l'ordre de 10^{-12} . Dans le cas de la vapeur d'eau et de milieux soumis à des températures plus élevées on obtient un nombre de Rayleigh légèrement plus important (de l'ordre de 10^{-9}) conduisant toutefois à la même conclusion : la contribution des phénomènes convectifs aux transferts de chaleur dans les milieux poreux est extrêmement faible.

La convection forcée au sein des milieux poreux réactifs, est liée directement au gaz réactif consommé ou libéré par la réaction. Les débits et les capacités thermiques du gaz réactif restent négligeables vis-à-vis des masses thermiques de solides réactifs.

Concernant les transferts radiatifs au sein des milieux poreux, Kaviany [127] les assimile à une conduction équivalente utilisant :

$$\lambda_r = 4Fr \cdot \overline{dpo} \cdot \sigma \cdot \overline{T}_m^3 \quad (29)$$

Avec σ la constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$)

Pour une température moyenne du milieu réactif \overline{T}_m comprise entre 350 et 600°C et un facteur d'échange radiatif $Fr = 0,4$, les valeurs de λ_r sont de seulement quelques $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les contributions des phénomènes convectifs et radiatifs aux transferts de chaleur dans les milieux poreux sont donc très faibles et négligeables. Dans la suite, le seul mode de transfert de chaleur considéré à l'intérieur du milieu réactif sera la conduction.

1.1.3.2. Conduction et échange à la paroi

La conductivité thermique effective λ_{eff} est un paramètre clé de la représentation des transferts thermiques dans ce type de milieu. Elle est définie par :

$$\frac{\vec{\Phi}}{\Omega} = -\lambda_{eff} \cdot \vec{\nabla} T \quad (30)$$

La conductivité thermique effective d'un milieu poreux dépend fortement de sa mise en œuvre et peut être améliorée par ajout de Graphite Naturel Expansé (GNE).

En outre, le contact entre le composite et la paroi de l'échangeur de chaleur n'est pas parfait et ce transfert de chaleur est donc caractérisé par un coefficient de transfert thermique. Ce transfert sera considéré non limitant dans les modèles à deux fronts raides utilisés pour les prédimensionnements des deux bancs expérimentaux en réaction (Chapitre III §1.1 et 2.2) mais ce coefficient sera identifié pour chaque interface composite/paroi lors de la confrontation des résultats expérimentaux en réaction avec un modèle dynamique 2D (Chapitre III §3.2).

1.2. Conditions opératoires

Le composite réactif est soumis à une contrainte de température au travers d'un échangeur de chaleur et à une contrainte de pression au travers d'un diffuseur de vapeur. C'est l'écart entre ces contraintes thermodynamiques imposées au milieu réactif et les conditions thermodynamiques de l'équilibre solide-gaz du réactif (Figure II.2 et Chapitre I : Éq. (6)) qui impose le sens de la réaction et influe sur sa vitesse. Si $T > T_{eq}(p_c)$ alors le matériau est en "décomposition" et si $T < T_{eq}(p_c)$, il est en "synthèse".

Cet écart à l'équilibre peut s'exprimer en terme d'écart en température ΔT_{eq} , en pression ou en potentiel chimique. En règle générale, il est exprimé en fonction des températures :

$$\Delta T_{eq} = T - T_{eq}(p_c) \quad (31)$$

Avec T_{eq} : la température d'équilibre de la réaction à la pression de contrainte p_c

Le système étudié a pour objectif un stockage/déstockage de chaleur haute température pour centrale solaire à concentration (Chapitre I) et devra donc fonctionner à des températures comprises entre 350 et 600°C (Figure II.2). De plus, un fonctionnement à des pressions proches de la pression atmosphérique est préférable en terme de simplicité de conception et donc de coût; une gamme de pression de vapeur comprise entre 0,2 et 2bar (Figure II.2) sera donc retenue pour cette étude.

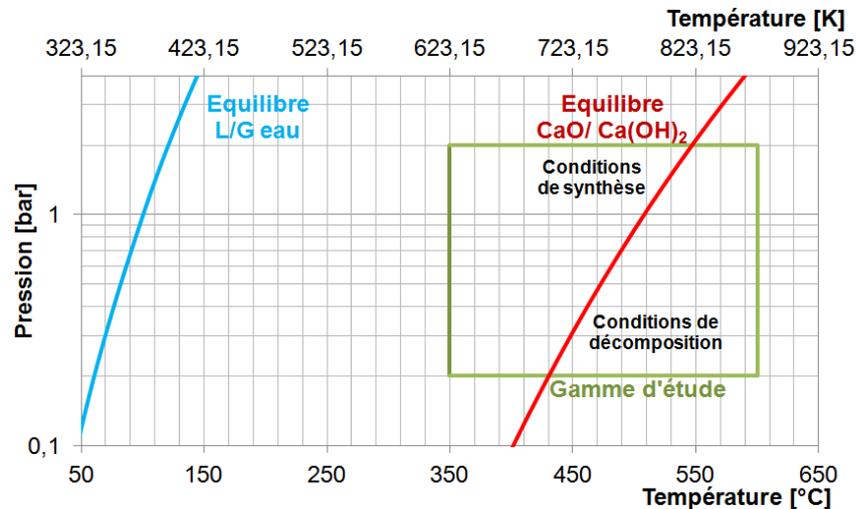


Figure II.2 : Équilibres thermodynamiques liquide/gaz de la vapeur d'eau (—) et solide/gaz du couple $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (—)

Le gaz réactif est l'eau, et ses températures de condensation/évaporation sont comprises entre 60 et 120°C dans les conditions de pression retenues (0,2-2bar). Cette gamme de température pourrait permettre la revalorisation des rejets de chaleur au travers d'une intégration pertinente du système de stockage dans la centrale solaire (Chapitre IV).

1.3. Paramètres de mise en œuvre

Le milieu réactif est composé de 3 matériaux, le gaz réactif, solide réactif et le liant (GNE). Dans la suite de ce paragraphe, les propriétés de la vapeur d'eau, du solide réactif seul puis les paramètres permettant de caractériser le mélange solide réactif + GNE seront détaillés. Pour le solide réactif et le composite, l'indice SI sera employé pour l'état hydraté et $S0$ pour l'état déshydraté, l'indice i faisant référence à SI ou $S0$.

1.3.1. Le gaz réactif

Le gaz réactif, vapeur d'eau sera considérée comme un gaz parfait. Sa masse volumique s'exprime par l'équation (6), sa viscosité dynamique, sa conductivité thermique ainsi que sa capacité thermique dépendent des conditions de température et de pression et seront calculées par les interpolations (Éq. (32) à (34) : $T(\text{K})$) issues de la base de données Refprop [128] pour des températures de vapeur comprises entre 250 et 580°C et des pressions entre 0,2 et 2bar.

$$\mu_{\text{vap}} (\text{Pa.s}) = 1,2328 \cdot 10^{-8} \cdot T^{1,1565} \quad (32)$$

$$\lambda_{\text{vap}} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) = 6,7102 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1,38304} \quad (33)$$

$$Cp_{\text{vap}} (\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) = 3,9683 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 6,9729 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1842,9198 \quad (34)$$

La température d'équilibre liquide/gaz de l'eau est déduite de l'équation d'Antoine (avec p en Pa), pour des températures comprises entre 60 et 120°C :

$$T_{eq}(L/G)_{eau} \text{ (K)} = \frac{3816,443}{18,305 - \ln(p/133,32)} + 46,13 \quad (35)$$

1.3.2. Le solide réactif seul

La densité énergétique du lit réactif caractérise la quantité d'énergie qu'il est possible de stocker sous forme de potentiel chimique dans un volume donné de matériau et est donc une caractéristique primordiale dans le développement d'un système de stockage d'énergie. Cette densité énergétique du composite Dec ($J.m^{-3}$) est définie en fonction de la masse volumique apparente de solide réactif $\tilde{\rho}_i$ ($kg.m^{-3}$) :

$$Dec = \frac{\tilde{\rho}_i \cdot \Delta h_r^0}{M_i} \quad (36)$$

Avec : Δh_r^0 l'enthalpie de la réaction ($J.mol^{-1}_G$ de gaz réactif identique à $J.mol^{-1}_S$ de solide réactif ici car coefficient stœchiométrique $\nu_2 = 1$, Éq. (3)) et M_i la masse molaire du solide réactif ($kg.mol^{-1}$) ($i=S1$ ou $S0$) (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Propriétés physiques du solide réactif sous sa forme hydraté et déshydraté

			Oxyde de calcium	Hydroxyde de calcium
			CaO	Ca(OH) ₂
			S0	S1
Masse molaire	M	$g.mol^{-1}$	56,08	74,09
Masse volumique réelle [129]	ρ	$kg.m^{-3}$	3 315	2 240

La connaissance des volumes molaires du $Ca(OH)_2$ et du CaO est nécessaire afin de calculer l'évolution du diamètre médian (Éq. (38)) des grains et de leurs porosités (Éq. (39)) entre l'état hydraté et déshydraté. Ils s'expriment par :

$$Vm_i = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (37)$$

Deux sources de matériau, d'origines industrielles, avec des taux de pureté et des dispersions de tailles de grains différentes sont retenues pour les expérimentations.

Tableau II.2 : Caractéristiques des deux sources de $Ca(OH)_2$ étudiées

			Sorbacal SP	Lustiner
Fournisseur			Lhoist R&D [130]	Lustiner [131]
Diamètres des particules	$\overline{d_{pa}}$	μm	5,5	5,5 (0-315 μm dont 90%<80 μm).
Pureté	τ_{pur}	-	0,93	0,94

En supposant que le volume poreux dans les grains sphériques reste constant au cours de la réaction, il est possible de calculer le diamètre moyen et la porosité interne des grains hydratés ($Ca(OH)_2$) en fonction du diamètre moyen et de la porosité interne des grains déshydratés (CaO), et des volumes molaires :

$$\frac{dpa_{S1}}{dpa_{S0}} = \left(\varepsilon g_{S0} + (1 - \varepsilon g_{S0}) \cdot \frac{Vm_{S1}}{Vm_{S0}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (38)$$

$$\varepsilon g_{S1} = \frac{\varepsilon g_{S0}}{\varepsilon g_{S0} + (1 - \varepsilon g_{S0}) \cdot \frac{Vm_{S1}}{Vm_{S0}}} \quad (39)$$

Ces diamètres médians et porosités internes de grains sont nécessaires au calcul des perméabilités et conductivités thermiques en fonction des paramètres de mise en œuvre du lit (Cf. §1.4 de ce chapitre).

Les capacités thermiques du solide réactif hydraté (*SI*) et déshydraté (*S0*) sont fonction de la température en Kelvin [84] selon :

$$Cp_{S0} (\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0,16495 \cdot T + 798,6470 \quad (40)$$

$$Cp_{S1} (\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0,38612 \cdot T + 1217,2942 \quad (41)$$

1.3.3. Le composite réactif

La composition de ces matériaux composites (réactif + GNE) peut être caractérisée par plusieurs grandeurs qui seront utiles dans la suite de cette étude afin d'établir des corrélations entre la mise en œuvre du composite et ses paramètres de transferts. Ces grandeurs sont :

- La masse volumique apparente $\tilde{\rho}_{ENG}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) qui représente la quantité de GNE dans le volume de composite compacté :

$$\tilde{\rho}_{ENG} = \frac{m_{ENG}}{V_{lit}} \quad (42)$$

avec V_{lit} le volume apparent du lit de composite réactif après compression (m^3).

- Le taux massique de réactif w_i compte tenu de la présence de deux constituants ($i=S0, SI$) :

$$w_i = \frac{m_i}{m_i + m_{ENG}} = \frac{\tilde{\rho}_i}{\tilde{\rho}_i + \tilde{\rho}_{ENG}} = \frac{1}{1 + \frac{\tilde{\rho}_{ENG}}{\tilde{\rho}_i}} \quad (43)$$

$$w_{S1} = \frac{1}{1 + \frac{M_{S0}}{M_{S1}} \cdot \left(\frac{1}{w_{S0}} - 1 \right)} \quad (44)$$

- La fraction volumique de réactif solide fs_i [126] qui est le rapport entre le volume apparent occupé par les grains de réactif (incluant la porosité interne εg_i Éq. (39)) et le volume total du composite :

$$fs_i = \frac{\tilde{\rho}_{ENG}}{\frac{M_i}{Vm_i} \cdot (1 - \varepsilon g_i)} \cdot \frac{w_i}{1 - w_i} \quad (45)$$

1.4. Corrélations entre paramètres de mise en œuvre et de transferts

La densité est l'un des paramètres de mise œuvre qui va déterminer la porosité du composite et donc les paramètres de transfert, en particulier la perméabilité. La conductivité et la perméabilité du composite sont également fortement influencées par la masse volumique apparente du graphite naturel expansé (GNE) dans le composite.

La mise en œuvre du matériau réactif sous la forme d'un lit compacté est réalisée par une étape de compression généralement uni-axiale. Les propriétés de ces lits peuvent alors dépendre de la direction parallèle (axiale) ou perpendiculaire (radiale) au sens de compression. Ce phénomène d'anisotropie de la conductivité [126] et de la perméabilité [132] a été observé pour des composites ayant des masses volumiques apparentes de GNE supérieures à $50\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.4.1. Perméabilité

1.4.1.1. Cas des réactifs granulaires sans GNE

Dans le cas de lit de particules la perméabilité k (m^2) peut être estimée par la corrélation de Carman-Kozeny [133] pour des grains sphériques de diamètre moyen \overline{dpa} (m) :

$$k_i = \frac{\varepsilon_i^3 \cdot \overline{dpa}_i^2}{(1 - \varepsilon_i)^2 \cdot 36 \cdot \tau^2 \cdot f_{CK}} \quad (46)$$

Avec ε_i : porosité inter-granulaire du lit réactif qui participe à l'écoulement du gaz dans le milieu poreux. Elle se calcule en fonction de la porosité intra-granulaire (Éq. (39)) ainsi que des masses volumiques intrinsèques du solide réactif ρ_i (Tableau II.1) et apparentes $\tilde{\rho}_i$ du milieu :

$$\varepsilon_i = 1 - \frac{\tilde{\rho}_i}{(1 - \varepsilon_{g_i}) \cdot \rho_i} \quad (47)$$

Ergun définit de manière globale le terme $36 \cdot \tau^2 \cdot f_{CK}$ à une valeur de 150 (cf. Éq.(24)). Pour un lit non consolidé, composé de grains sphériques et une porosité inférieure à 0,95, Carman utilise la valeur moyenne de 5 pour le terme $\tau^2 \cdot f_{CK}$ qui combine la tortuosité et un facteur de forme du grain.

Ainsi, la perméabilité est donnée par l'équation la plus connue de Carman-Kozeny :

$$k_i = \frac{\varepsilon_i^3 \cdot \overline{dpa}_i^2}{(1 - \varepsilon_i)^2 \cdot 180} \quad (48)$$

1.4.1.2. Cas des composites avec GNE

Dans ce cas, le lit n'est pas assimilable à un lit de sphères et la corrélation de Carman ne s'applique pas.

Masses volumiques apparentes effectives :

Pour un lit poreux réactif avec ajout de GNE, Mauran [132] a montré que la perméabilité était corrélée à la masse volumique apparente effective du GNE $\tilde{\rho}_{ENG_{eff_i}}$. Celle-ci est calculée en fonction du volume laissé disponible par le solide réactif et non du volume total du composite. Il s'agit donc de déduire du volume du lit le volume des grains de réactif, porosité intra-granulaire comprise (εg_i : Éq. (39)).

$\tilde{\rho}_{ENG_{eff_i}}$ diffère ainsi de $\tilde{\rho}_{ENG}$ calculé sur le volume total du composite et dépend du taux massique de réactif w_i (Éq. (43) et (44)) selon :

$$\tilde{\rho}_{ENG_{eff_i}} (\text{kg.m}^{-3}) = \frac{1}{\frac{1}{\tilde{\rho}_{ENG}} - \frac{w_{S0}}{1-w_{S0}} \cdot \frac{Vm_i}{M_{S0} \cdot (1-\varepsilon g_i)}} \quad (49)$$

Perméabilités du composite :

Mauran [132] a établi une corrélation empirique reliant la perméabilité aux paramètres de mise en œuvre et à l'avancement global de la réaction pour des composites de solide réactif/GNE avec $\tilde{\rho}_{ENG} > 40 \text{ kg.m}^{-3}$ et $w_{S0} < 0,70$. Lahmidi a par la suite adapté cette corrélation pour une autre origine de GNE (TIMCAL) [122] [134] selon :

$$\log(k_i) = -5,2452 - 3,8383 \cdot \log(\tilde{\rho}_{ENG_{eff_i}}) \quad (50)$$

Bien que cette corrélation ait été établie pour une direction axiale (parallèle à la direction de compression du composite), L'Haridon [135] a montré qu'elle reste approximativement valable dans la direction radiale pour des masses volumiques apparentes effectives $\tilde{\rho}_{ENG_{eff}} < 100 \text{ kg.m}^{-3}$ pour lesquelles l'anisotropie du matériau composite est peu marquée.

L'influence de la température sur la perméabilité des composites a été jugée négligeable compte tenu des dimensions de lit considérées ainsi que des faibles coefficients de dilatation du GNE, du CaO [136] et du Ca(OH)₂ (de l'ordre de $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$).

1.4.2. Conductivité thermique

1.4.2.1. Cas des réactifs granulaires sans GNE

Dans le cas des milieux granulaires, la loi d'Archie [137] est couramment employée pour le calcul de la conductivité thermique effective.

$$\lambda_{eff} = \lambda_s \cdot (1 - \varepsilon_t)^\xi \quad (51)$$

Avec λ_s la conductivité thermique des grains de solide réactif, ξ le degré de consolidation du milieu qui représente la tenue mécanique du matériau (généralement : $1 < \xi < 4$) et $\varepsilon_t = 1 - \tilde{\rho}_i / \rho_i$ la porosité totale du milieu poreux. Pour des milieux poreux granulaires compactés, un degré de consolidation de 1,5 est généralement admis et la conductivité thermique des grains est proche de $1 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Différents auteurs (Ogura et al. [138], Schaube et al. [139], Pardo [84]) ont réalisé des mesures de conductivités thermiques effectives sur des lits poreux granulaires de Ca(OH)_2 et de CaO (Figure II.3).

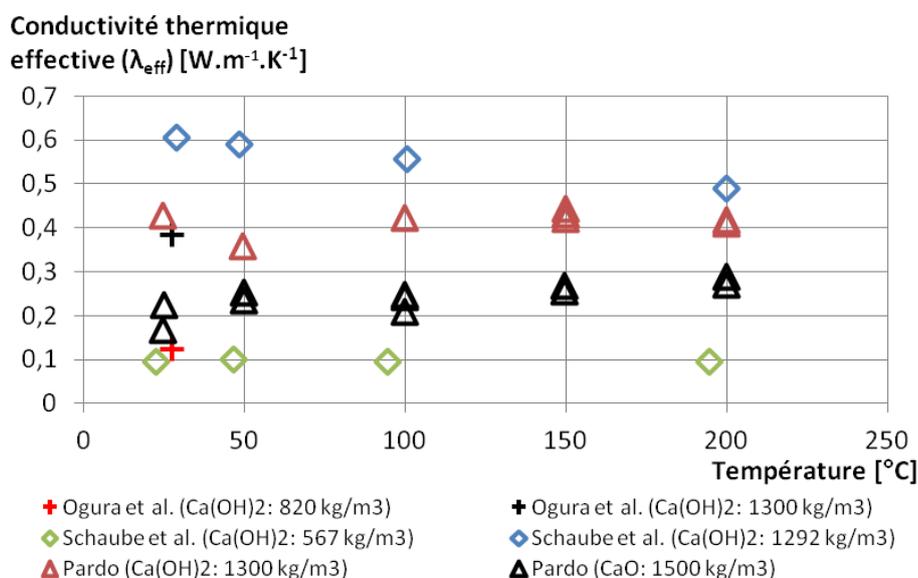


Figure II.3 : Mesures de conductivités thermiques de milieux poreux granulaires de CaO et de Ca(OH)_2 de différentes densités en fonction de la température.

Les mesures de Schaube et al. [139] et de Pardo [84], ont été réalisées avec des appareils similaires (LFA 457) dans des conditions identiques et présentent un écart de $0,1$ à $0,2 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Pardo [84] explique que cette différence peut provenir du fait que la méthode laser-flash mesure la diffusivité thermique du matériaux et nécessite donc la connaissance des masses volumiques et des capacités thermiques en fonction de la température afin de calculer la conductivité thermique.

Ces mesures (Figure II.3) et les masses volumiques des lits poreux expérimentés permettent de déduire l'évolution de la conductivité en fonction de la porosité totale des lits. Cette évolution est représentée Figure II.4 pour les conductivités à température ambiante. Elle montre une adéquation correcte entre ces mesures et la loi d'Archie.

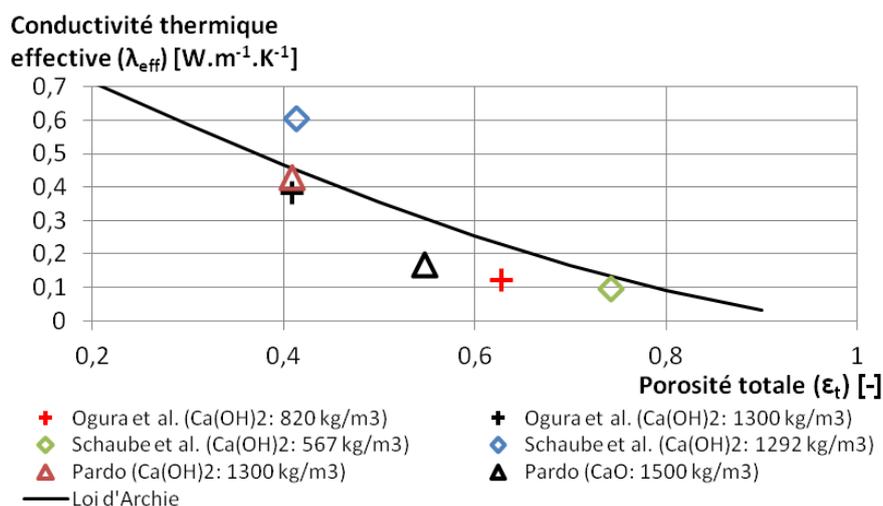


Figure II.4 : Évolution de la conductivité thermique effective des milieux poreux granulaires de CaO et de Ca(OH)_2 en fonction de la porosité totale du milieu.

1.4.2.2. Cas des composites avec GNE

Olivès [126] a développé et validé des corrélations permettant de calculer les conductivités thermiques effectives de composite solide réactif/GNE en fonction de la masse volumique apparente de graphite dans le composite pour $\tilde{\rho}_{ENG(50)} > 50 \text{kg.m}^{-3}$ et $w_{S0} < 0,70$. Olivès [126] et Rigaud [140] ont tous deux observé un seuil d'anisotropie des matrices de GNE pour une masse volumique apparente de graphite de 50kg.m^{-3} (matériau isotrope en deçà de ce seuil).

En premier lieu, les corrélations permettant de calculer les conductivités axiale et radiale effectives des matrices de GNE seul ont été établies [126] :

$$\text{Axiale : } \lambda_{ENG_{eff}}^a = \lambda_{ENG_{eff}(50)} \cdot \left(\frac{\tilde{\rho}_{ENG}}{\tilde{\rho}_{ENG(50)}} \right)^{2/3} \cdot \left[2 - \left(\frac{\tilde{\rho}_{ENG}}{\tilde{\rho}_{ENG(50)}} \right)^{0,17} \right] \quad (52)$$

$$\text{Radiale : } \lambda_{ENG_{eff}}^r = \lambda_{ENG_{eff}(50)} \cdot \left(\frac{\tilde{\rho}_{ENG}}{\tilde{\rho}_{ENG(50)}} \right)^{\left(\frac{4}{3} + 0,17 \right)} \quad (53)$$

Avec : $\lambda_{ENG_{eff}(50)} = 3,7 \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$: la conductivité thermique effective du GNE isotrope pour une masse volumique apparente de graphite dans le composite, $\tilde{\rho}_{ENG(50)} = 50 \text{kg.m}^{-3}$ [126].

Ensuite, les auteurs ont observé une corrélation entre les conductivités thermiques effectives du composite, celles de la matrice de GNE (Éq. (52) et (53)) et la fraction volumique de matériau réactif dans le composite (Éq. (45) fonction de l'avancement global de la réaction) [126] :

$$\lambda_{comp_{eff}^j}^j(T_{ref}) = \frac{\lambda_{ENG_{eff}}^j}{(1 + \alpha^j \cdot fs_i)^2} \quad \text{Avec } j \equiv a \text{ (axial) ou } r \text{ (radial)} \quad (54)$$

Avec $\alpha^a = 4,7$ et $\alpha^r = 1,2$. Ces coefficients α représentant la détérioration de la conductivité de la matrice de GNE due au compactage du composite réactif avec le solide réactif.

Pincemin [141] a établi que la conductivité thermique de tels composites décroît avec la température selon la relation suivante :

$$\lambda_{comp_{eff}^j}^j(T) = \lambda_{comp_{eff}^j}^j(T_{ref}) \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^C \quad (55)$$

Avec C une constante représentative du taux de décroissance de la conductivité thermique en fonction de la température et dépendant directement de la nature du solide réactif et du taux massique de solide réactif dans le composite. Pour des composites à fort taux massique de GNE, la valeur de C est généralement prise égale à 1 [141].

Dans le cadre de ce travail, seuls des taux massiques de GNE inférieurs à 0,2 ($w_{S1} > 0,8$) seront étudiés. Une valeur de $C = 0,4$ a été identifiée en se basant sur les évolutions en température jusqu'à 600°C des conductivités thermiques de roches de type carbonate [142] [143] [144] et sera retenue pour la suite de cette étude.

1.5. Conclusion

Trois phénomènes physico-chimiques régissent l'évolution des lits fixes réactifs pour le stockage thermo-chimique de chaleur : la cinétique de réaction, les transferts de masse et les transferts de chaleur. Les équations ainsi que les paramètres clefs (perméabilité et conductivité) permettant de modéliser ces phénomènes dans les conditions de cette étude ont été détaillés.

Des gammes de températures (de 350 à 600°C) et pressions (0,2 à 2bar) ont été fixées pour cette étude. Les paramètres de mise en œuvre ont été explicités et des corrélations validées sur des composites similaires et permettant le calcul des paramètres de transferts ont été identifiées.

Les composites sur lesquels ces corrélations ont été développées étaient caractérisés par des tailles de grains réactifs de l'ordre de la centaine de μm alors que les grains réactifs employés dans le cadre de ce travail sont de l'ordre de quelques μm , et pour des taux de GNE supérieurs à 0,2. Afin de confirmer l'applicabilité de ces corrélations aux perméabilités et conductivités de composites constitués de grains de solide réactif 10 à 100 fois plus petits et de taux de GNE plus faibles, des mesures de perméabilités et de conductivités thermiques ont été réalisées et sont présentées dans la suite de ce chapitre.

2. Mesures hors réaction des paramètres de transfert

Les composites étudiés dans le cadre de ce travail sont pour la plupart caractérisés par des masses volumiques apparentes de GNE inférieures à $50\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et des tailles de grains de l'ordre de la dizaine de μm . Ces paramètres sont donc hors des gammes de validité des corrélations (perméabilité : Éq. (49) et (50) et conductivité Éq. (52) à (55)). Il est donc nécessaire de réaliser des mesures de ces paramètres de transfert afin de les vérifier.

La perméabilité et la conductivité thermique sont liées aux paramètres de mise en œuvre du milieu réactif (Cf. §1.4 de ce chapitre) et peuvent être mesurées indépendamment de la réaction chimique. Ces mesures hors réaction seront menées sur différents composites et comparées aux valeurs des corrélations (Cf. §1.4 de ce chapitre). Elles permettront également de comparer les perméabilités et conductivités thermiques des lits de réactif seul avec celles des composites réactif/GNE. En outre, deux sources différentes d'hydroxyde de calcium seront étudiées "Sorbacal" et "Lustiner" (Cf. §1.3.2 de ce chapitre).

2.1. Mesures de perméabilités

Les mesures de perméabilité ont été réalisées avec des milieux sans GNE puis avec des milieux à différents taux $(1 - w_{s1})$ et masses volumiques apparentes $\tilde{\rho}_{ENG}$ de GNE.

2.1.1. Principe et validité de la mesure

L'expérimentation permet de mesurer les perméabilités dans la direction parallèle (dite axiale) au sens de compression.

Selon la loi de Darcy (Éq. (12)), la perméabilité k d'un milieu poreux peut être calculée en mesurant la perte de charge Δp générée par un débit volumique \dot{V} de gaz, traversant en régime permanent un lit de dimensions connues (épaisseur Zs et section de passage Ω).

$$\frac{\dot{V}}{\Omega} = k \cdot \frac{\Delta p}{\mu_G \cdot Zs} \quad (56)$$

L'équation (56) est valable en considérant que le débit volumique ne varie pas dans l'épaisseur du lit. Cela est strictement exact si le fluide est un liquide incompressible et est une très bonne approximation si la perte de charge est faible devant la pression moyenne dans le lit. Pour chaque échantillon, des mesures à différents débits seront donc réalisées et les pertes de charge aux bornes du milieu poreux seront mesurées.

En outre, les échantillons sont préalablement soumis à un flux de gaz (air sec ou azote) pendant une durée supérieure à 30min afin d'éliminer l'humidité éventuellement adsorbée physiquement en surface des particules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ du milieu poreux (sans réaction de décomposition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en CaO) et d'assurer des conditions de mesures de perméabilités reproductibles.

Le banc de perméabilité axiale est constitué d'un circuit d'air alimenté par 4 ventilateurs en série permettant d'imposer des pressions relatives en amont du porte-échantillon allant jusqu'à 600Pa

et d'un débitmètre à bulles placé en sortie du circuit d'air. Pour des débits plus élevés, ne pouvant être mesurés par le débitmètre à bulles, un anémomètre à fil chaud a été employé. Le porte-échantillon est constitué de deux grilles perméables entre lesquelles sera confiné le matériau et est instrumenté avec un capteur de pression différentielle.

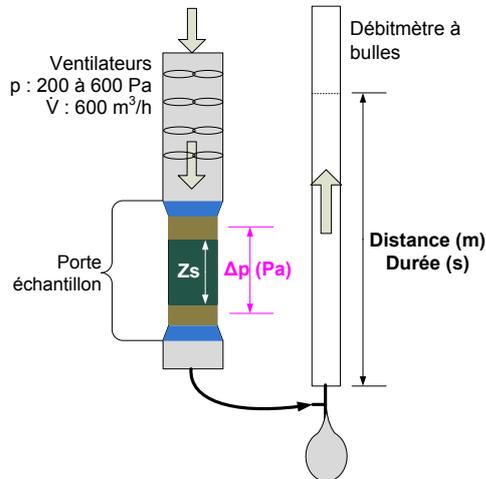


Figure II.5 : Schéma de principe du banc de mesure de perméabilité axiale

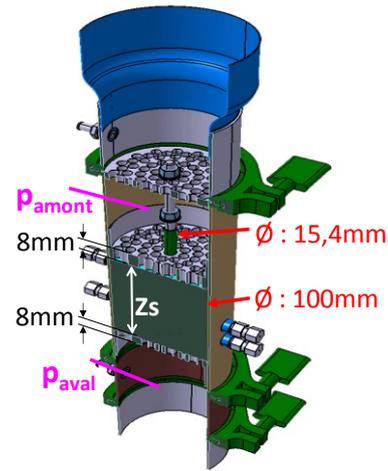


Figure II.6 : Porte-échantillon du banc de mesure de perméabilité axiale : $Z_{gri}=16\text{mm}$, $k_{gri}=3,43 \cdot 10^{-8} \cdot \text{m}^2$

Ce banc a été développé par Michel [145] [146], qui a réalisé des mesures à vide afin de déterminer la perméabilité équivalente des grilles du porte-échantillon (k_{gri}). Ainsi, la perméabilité du lit poreux k_{exp} peut être déduite de la perméabilité mesurée k_{equiv} après correction par k_{gri} selon :

$$k_{exp} = \frac{Zs}{\frac{Zs + Z_{gri}}{k_{equiv}} - \frac{Z_{gri}}{k_{gri}}} \quad (57)$$

Afin de vérifier la validité des mesures réalisées sur ce banc de perméabilité, une première expérimentation sur un lit de billes de verre ayant une faible dispersion de taille (Tableau II.3) a été réalisée.

Tableau II.3 : Propriétés des billes de verres et du lit

	symbole	valeur	unité
Diamètre des billes de verre	$\overline{d_{pa}}$	1,9-2	mm
Masse volumique du verre	ρ_{verre}	2 500	kg.m ⁻³
Épaisseur du lit	Zs	16,4	cm
Masse de billes contenue dans lit	m_{verre}	1,941	kg
Masse volumique apparente du lit	$\tilde{\rho}_{lit}$	1 536,25	kg.m ⁻³
Porosité du lit	ε	0,38	-

La perméabilité a été évaluée par deux voies (Figure II.7) :

- La relation de Carman-Kozeny (Éq. (46)), valable pour les lits de billes donne : $k_{CK}=3,02 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ et $k_{CK_equiv}=3,28 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$.
- La relation de Darcy (Éq. (12)) appliquée aux débits volumiques \dot{V} et aux différences de pressions aux bornes du lit Δp mesurés conduit à : $k_{exp}=3,22 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ et $k_{equiv}=3,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$.

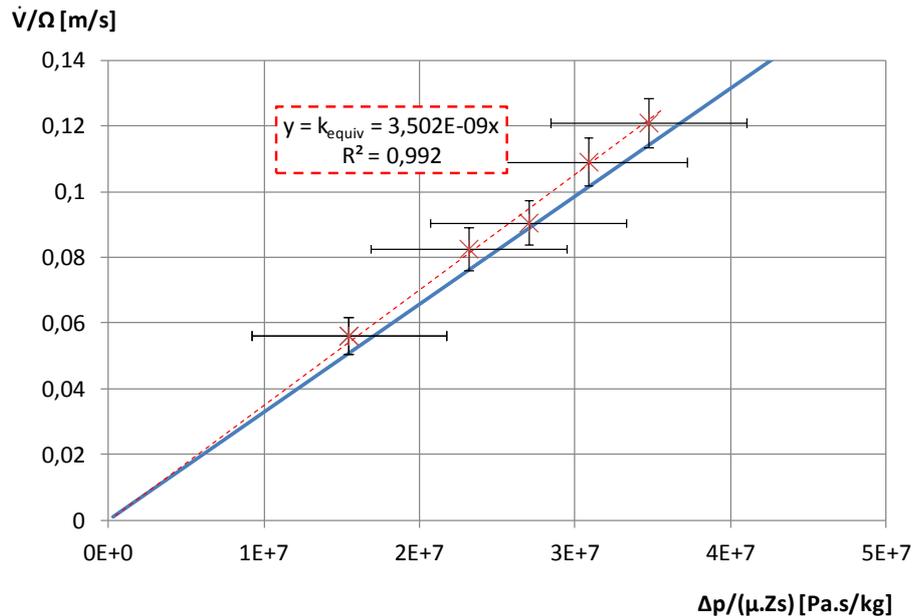


Figure II.7 : Débits et de pertes de charge mesurées sur un lit de billes (X) et interpolation par fonction linéaire (- -), débits d'air en fonction de la perte de charge calculé par Darcy pour une perméabilité $k_{CK_equiv}=3,28 \cdot 10^{-9} m^2$ (Carman-Kozeny) (-).

On obtient une adéquation très satisfaisante (toujours couverte par les incertitudes de mesure) entre valeurs "théoriques" ($3,02 \cdot 10^{-9} m^2$) et expérimentales ($3,22 \cdot 10^{-9} m^2$) confirmant la validité de la méthodologie.

2.1.2. Mesures de perméabilités sur différents lits réactifs

2.1.2.1. Mesures de perméabilités sur des lits réactifs sans GNE

Des mesures de perméabilités ont été réalisées sur des lits de solide réactif sans GNE de différentes masses volumiques apparentes (différents taux de compression des lits réactifs) et deux origines de $Ca(OH)_2$ (Cf. §1.3.2 de ce chapitre). Leurs caractéristiques et perméabilités mesurées sont rassemblées dans le Tableau II.4 et sur la Figure II.8.

Tableau II.4 : Mesures de perméabilités k_{SI} pour des lits de $Ca(OH)_2$ de 2 origines différentes et à différentes densités (obtenues par compactage du lit).

origine du $Ca(OH)_2$	$\tilde{\rho}_{s1}$ [$kg \cdot m^{-3}$]	Dec [$kWh \cdot m^{-3}$]	k_{SI} [m^2]
Sorbacal	369,51	121,85	$4,12 \cdot 10^{-13}$
	485,69	160,15	$2,40 \cdot 10^{-13}$
	461,80	152,28	$1,94 \cdot 10^{-13}$
	579,63	191,13	$1,42 \cdot 10^{-13}$
Lustiner	505,24	166,60	$2,35 \cdot 10^{-13}$
	557,38	183,79	$1,23 \cdot 10^{-13}$
	564,26	186,06	$2,40 \cdot 10^{-13}$
	634,79	209,32	$3,03 \cdot 10^{-13}$
	640,12	211,08	$7,79 \cdot 10^{-14}$
	642,35	211,81	$8,13 \cdot 10^{-14}$

Les résultats expérimentaux peuvent être comparés aux valeurs issues de la relation de Carman-Kozeny (Éq. (46) (Figure II.8) pour les deux sources de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

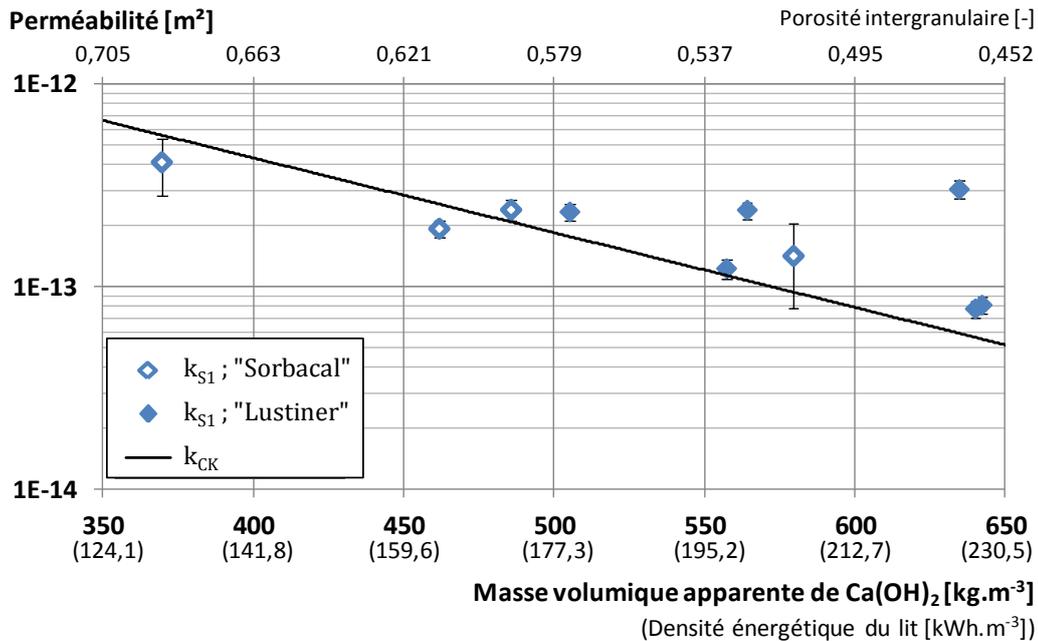


Figure II.8 : Perméabilités expérimentales k_{S1} en fonction de la masse volumique apparente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\tilde{\rho}_{s1}$ (et densité énergétique correspondante) pour deux sources de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (◇ : Sorbacal et ◆ : Lustiner). Corrélation de Carman-Kozeny (— : k_{CK}) (Éq. (46) avec $\overline{dpa} = 5,5\mu\text{m}$ (même valeur médiane pour les deux origines de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et $\varepsilon_{g_{S1}} = 0,47$ Cf. § 1.3.2).

La Figure II.8 met en évidence une décroissance de la perméabilité (k_{S1}) avec l'augmentation de la masse volumique apparente du lit de réactif ($\tilde{\rho}_{s1}$) pour le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Sorbacal.

Cette tendance n'est pas observée pour le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lustiner, ce dernier étant caractérisé par une plus grande dispersion de tailles de grain (\overline{dpa} Tableau II.2) qui peut influencer sur la mesure. En effet, des grains de taille plus importante conduisent à de plus grandes perméabilités. En revanche, elle ouvre la possibilité d'insertion de grains de plus petites tailles entre ces gros grains induisant une perméabilité plus faible. Il n'est donc pas évident de connaître l'influence du compactage du lit sur ces deux tendances antagonistes dans le cas de lits de sels avec une dispersion de tailles de grains importante (ex: "Lustiner").

Une augmentation de masse volumique apparente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\tilde{\rho}_{s1}$) d'un facteur 1,7 entraîne une diminution de la perméabilité du lit (k_{S1}) d'un facteur 8. Il est à noter que pour des densités énergétiques intéressantes pour des applications des stockages énergétiques ($Dec \approx 200 \text{kWh.m}^{-3}$), les perméabilités des lits de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ restent assez élevées ($\approx 10^{-13} \text{m}^2$).

Les résultats expérimentaux suivent de manière satisfaisante le comportement théorique attendu dans le cas du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de type "Sorbacal". Rappelons que la relation de Carman-Kozeny (Éq. (46)) est adaptée à des milieux granulaires à faible dispersion de tailles de grains (\overline{dpa}) (Cf. §1.4.1.1.), il est donc logique d'observer que les perméabilités obtenues pour le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Lustiner montrent une moins bonne adéquation avec la courbe théorique.

2.1.2.2. Mesures de perméabilités sur des lits réactifs avec GNE

Suivant le même protocole expérimental, les perméabilités de différents composites de "Sorbacal"/GNE ont été mesurées (Tableau II.5).

Tableau II.5 : Mesures de perméabilités k_{SI} pour des composites avec 7 taux massiques et différentes masses volumiques apparentes de Ca(OH)_2 de type Sorbacal

w_{S1} [-]	$\tilde{\rho}_{ENG}$ [kg.m ⁻³]	$\tilde{\rho}_{S1}$ [kg.m ⁻³]	Dec [kWh.m ⁻³]	k_{SI} [m ²]	$\tilde{\rho}_{ENG,eff,S1}$ [kg.m ⁻³]
0,850	28,17	159,11	52,47	$1,96 \cdot 10^{-12}$	32,49
0,850	35,21	198,89	65,58	$6,44 \cdot 10^{-13}$	42,23
0,850	46,95	265,18	87,44	$3,42 \cdot 10^{-13}$	60,31
0,850	70,43	397,77	131,16	$2,11 \cdot 10^{-13}$	105,46
0,881	21,52	159,11	52,47	$3,54 \cdot 10^{-12}$	24,82
0,881	26,90	198,89	65,58	$6,85 \cdot 10^{-13}$	32,26
0,881	35,86	265,18	87,44	$1,47 \cdot 10^{-13}$	46,07
0,915	14,87	159,11	52,47	$3,67 \cdot 10^{-11}$	17,15
0,915	14,87	159,11	52,47	$2,11 \cdot 10^{-11}$	17,15
0,915	16,52	176,79	58,29	$1,06 \cdot 10^{-11}$	19,38
0,915	18,58	198,89	65,58	$3,50 \cdot 10^{-12}$	22,29
0,915	21,24	227,30	74,95	$1,81 \cdot 10^{-12}$	26,22
0,915	24,78	265,18	87,44	$5,91 \cdot 10^{-13}$	31,83
0,915	24,78	265,18	87,44	$7,25 \cdot 10^{-13}$	31,83
0,915	37,17	397,77	131,16	$3,00 \cdot 10^{-13}$	55,66
0,928	12,39	159,11	52,47	$3,41 \cdot 10^{-11}$	14,29
0,928	15,49	198,89	65,58	$4,21 \cdot 10^{-12}$	18,57
0,928	20,65	265,18	87,44	$5,18 \cdot 10^{-13}$	26,52
0,933	14,87	208,67	68,81	$6,85 \cdot 10^{-12}$	18,01
0,933	18,58	260,83	86,01	$5,24 \cdot 10^{-13}$	23,76
0,950	10,43	198,89	65,58	$4,48 \cdot 10^{-11}$	12,51
0,950	11,92	227,30	74,95	$1,27 \cdot 10^{-11}$	14,72
0,950	13,91	265,18	87,44	$3,42 \cdot 10^{-12}$	17,87
0,950	13,91	265,18	87,44	$3,27 \cdot 10^{-12}$	17,87
0,950	16,69	318,22	104,93	$6,35 \cdot 10^{-13}$	22,74
0,950	20,87	397,77	131,16	$2,51 \cdot 10^{-13}$	31,25
0,956	9,13	198,89	65,58	$2,27 \cdot 10^{-11}$	10,95
0,956	12,17	265,18	87,44	$5,37 \cdot 10^{-13}$	15,63
0,956	18,26	397,77	131,16	$1,78 \cdot 10^{-13}$	27,34

Les perméabilités expérimentales ainsi que celles calculées à partir de la corrélation de Lahmidi-Mauran (Éq. (50), Cf. §1.4.1.1 de ce chapitre) sont représentées sur la Figure II.9 en fonction de la masse volumique apparente effective de GNE ($\tilde{\rho}_{ENG_{eff\ S1}}$, Éq. (49)).

On observe sur la Figure II.9 que la perméabilité des composites hydratés (k_{S1}) diminue lorsque la masse volumique apparente effective de GNE augmente ($\tilde{\rho}_{ENG_{eff\ S1}}$). Il apparaît également que pour une même masse volumique apparente effective de GNE ($\tilde{\rho}_{ENG_{eff\ S1}}$), l'augmentation du taux massique de réactif hydraté (w_{S1}) dans le composite (milieu plus dense) entraîne également une diminution de la perméabilité.

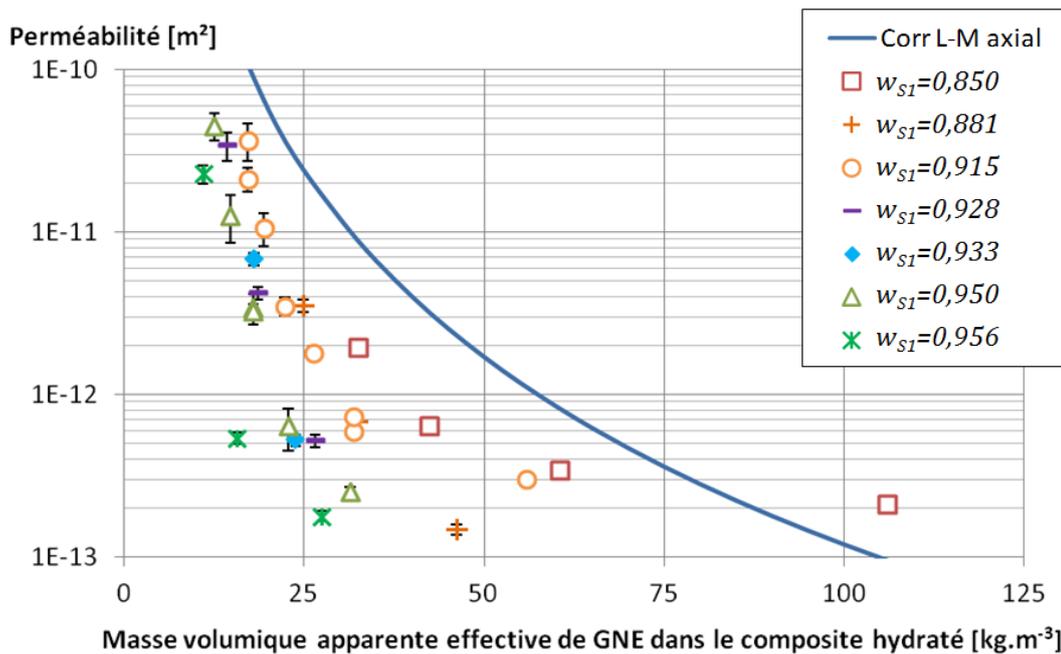


Figure II.9 : Perméabilités expérimentales k_{S1} en fonction de la masse volumique apparente effective de GNE $\tilde{\rho}_{ENG_{eff\ S1}}$ dans les composites pour 7 taux massiques de $Ca(OH)_2$ (w_{S1}) ($\epsilon_{g\ S1}=0,47$ Cf. §1.3.2)

Les résultats expérimentaux et la corrélation suivent la même tendance. En revanche plus le taux de solide réactif dans le composite (w_{S1}) est élevé, plus l'écart entre les valeurs mesurées et celles de la corrélation est important. Celle-ci a été développée pour des composites consolidés avec $\tilde{\rho}_{ENG} > 40 \text{ kg.m}^{-3}$ et $w_{S1} < 0,70$. Il apparaît que pour de forts taux massiques de solide réactif (w_{S1}) et de faibles masses volumiques apparentes effectives de GNE ($\tilde{\rho}_{ENG_{eff\ S1}}$) cette corrélation surestime la perméabilité bien que l'évolution de la perméabilité en fonction de la masse volumique apparente effective de GNE conserve la même allure.

Ainsi, pour les taux de GNE ($1-w_{S1}$) expérimentés, inférieurs à ceux de la corrélation, l'impact du taux de réactif w_{S1} sur la perméabilité augmente. Pour ces milieux à faible taux de GNE, les deux composants (réactif et GNE) participent à la définition de la perméabilité. Il serait donc nécessaire de prendre les coefficients de la corrélation (50) fonction de w_{S1} pour des taux de GNE ($1-w_{S1}$) inférieurs à 0,3.

Afin de comparer les 2 sources d'hydroxyde, des mesures de perméabilités ont été réalisées sur des composites de "Lustiner"/GNE dont les propriétés sont présentées dans le Tableau II.6. Ces mises en œuvre correspondent à celles réalisées pour le Ca(OH)_2 de type "Sorbacal" (Tableau II.5).

Les résultats présentés sur la Figure II.10, ne montrent pas de différence notable entre les deux origines de Ca(OH)_2 . Cette différence étant plus importante pour les lits de solides réactifs seuls (Figure II.8).

Cette observation met en évidence que ces composites ont des perméabilités identiques malgré la différence de dispersion des tailles de grains entre les deux sources. Cela montre que dans le cas de milieux poreux constitués de grains dispersés dans une matrice de GNE, c'est la matrice de GNE plus ou moins comprimée qui conserve un rôle prépondérant dans les transferts de masse, même à des taux de GNE relativement faibles.

Tableau II.6 : Mesures de perméabilités pour des composites avec 3 taux massiques de Ca(OH)_2 de type Lustiner et différentes densités

w_{S1} [-]	$\tilde{\rho}_{ENG}$ [kg.m ⁻³]	$\tilde{\rho}_{s1}$ [kg.m ⁻³]	Dec [kWh.m ⁻³]	k_{S1} [m ²]	$\tilde{\rho}_{ENG,eff,S1}$ [kg.m ⁻³]
0,85	28,17	165,95	54,72	1,58E-12	32,49
0,85	35,21	207,44	68,40	5,86E-13	42,23
0,85	46,95	276,59	91,20	3,46E-13	60,31
0,85	70,43	414,88	136,80	1,62E-13	105,46
0,91	14,87	165,95	54,72	4,94E-11	17,15
0,91	18,58	207,44	68,40	8,38E-12	22,29
0,91	24,78	276,59	91,20	9,56E-13	31,83
0,91	37,17	414,88	136,80	2,52E-13	55,66
0,95	10,43	207,44	68,40	4,91E-11	12,51
0,95	13,91	276,59	91,20	3,07E-12	17,87
0,95	20,87	414,88	136,80	2,87E-13	31,25

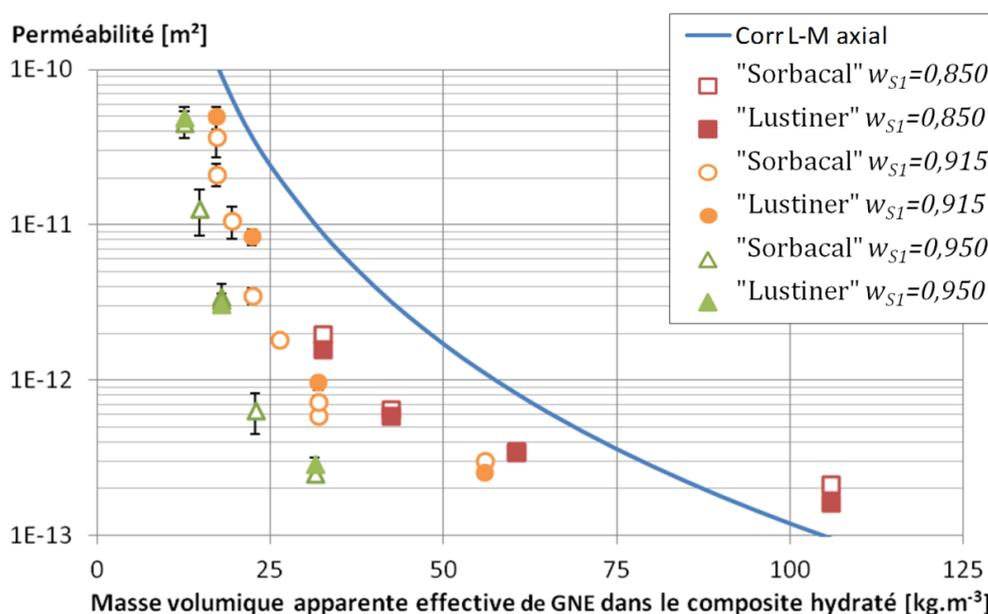


Figure II.10 : Perméabilités expérimentales k_{S1} en fonction de la masse volumique apparente effective de GNE $\tilde{\rho}_{ENG,eff,S1}$ pour 3 taux massiques de Ca(OH)_2 (w_{S1}) pour deux sources de Ca(OH)_2 .

2.1.2.3. Comparaison des perméabilités des lits réactifs avec et sans GNE

La Figure II.11 rassemble les résultats de perméabilités de lits de réactifs sans (Figure II.8) et avec GNE (Figure II.10). Pour cette comparaison, ces perméabilités ont été présentées en fonction de la masse volumique apparente de Ca(OH)_2 , seul paramètre commun aux 2 cas.

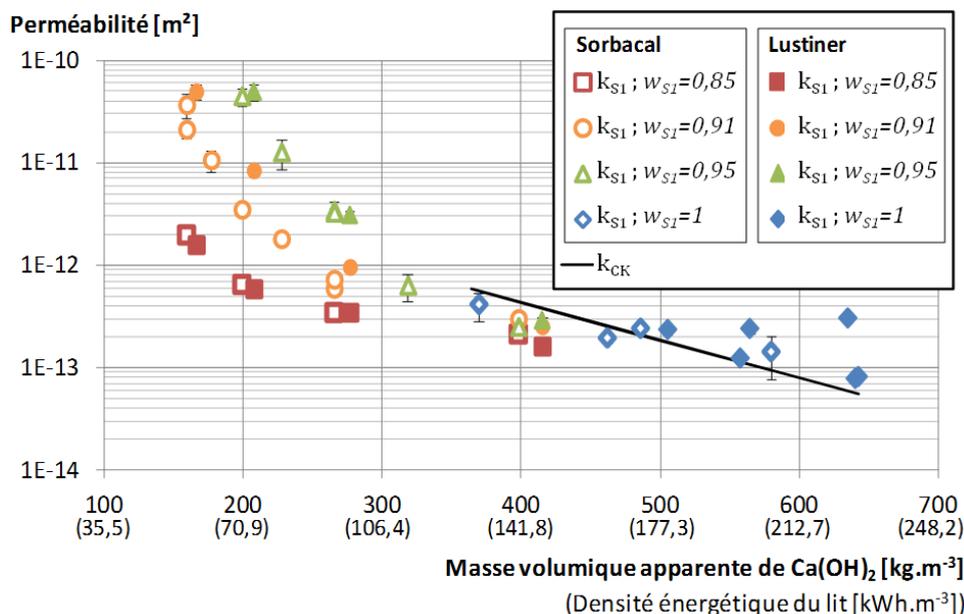


Figure II.11 : Perméabilités k_{S1} obtenues pour différents lits réactifs avec et sans GNE en fonction de la masse volumique apparente de Ca(OH)_2 ($\tilde{\rho}_{S1}$)

De manière similaire à la Figure II.9, on observe sur la Figure II.11 que l'augmentation de la masse volumique apparente de Ca(OH)_2 $\tilde{\rho}_{S1}$, c'est à dire un compactage plus important du composite entraîne une diminution de la perméabilité du lit avec ou sans GNE. Il est possible de constater une bonne adéquation entre les résultats avec et sans GNE non seulement vis à vis de cette tendance mais également vis à vis des valeurs mesurées.

2.2. Mesures de conductivité thermique

L'objectif de ces mesures est de vérifier la validité des corrélations d'Olivès (Cf. §1.4.2.2 de ce chapitre) pour des masses volumiques apparentes de GNE ($\tilde{\rho}_{ENG}$) inférieures à 50kg.m^{-3} (composite isotrope), pour des tailles de grains de solide réactif de quelques μm .

Ces mesures de conductivités ont été réalisées avec la méthode dite du "ruban chaud" qui permet une détermination simultanée de l'effusivité thermique E et de la conductivité thermique λ d'un matériau à température ambiante. Elles ont été conduites sur un banc expérimental conçu par Olivès au laboratoire, sur 2 mises en œuvre de composites. Ces composites correspondent aux expérimentations en réaction que seront présentées dans le chapitre suivant (Chapitre III §1).

2.2.1. Principe de la méthode Ruban-Chaud

Une résistance chauffante rectangulaire mince (le ruban) est placée à la surface de l'échantillon. Elle est alimentée par un générateur de tension stabilisée permettant d'imposer rapidement un flux de chaleur constant à l'échantillon. Un thermocouple fin est placé entre la résistance

chauffante et l'échantillon permettant ainsi de considérer sa masse thermique négligeable. La configuration retenue est asymétrique, une mousse de polystyrène de faible effusivité est placée en contact avec l'autre face de la résistance chauffante.

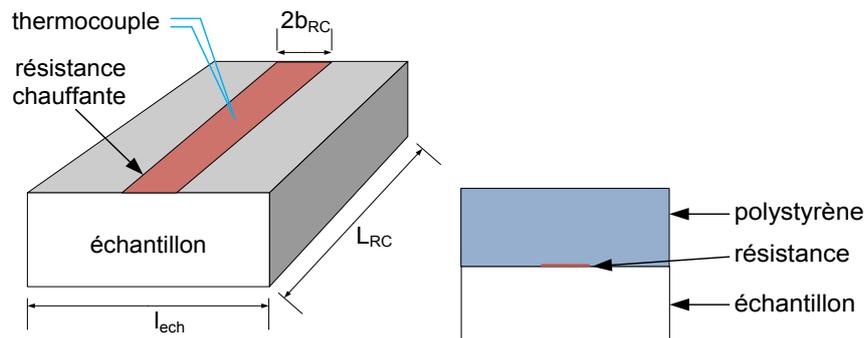


Figure II.12 : Système de mesure de conductivité avec résistance chauffante : longueur $L_{RC}=4\text{cm}$, largeur $2b_{RC}=1\text{cm}$, épaisseur = $0,02\text{cm}$, résistance électrique = 40Ω et diamètre du thermocouple $0,2\text{mm}$

Le transfert de chaleur est supposé monodirectionnel et l'hypothèse d'un milieu semi-infini dans toutes les directions est assurée par des dimensions significatives de l'échantillon ($l_{ech}=10\text{cm}$, $Z_s=3,2\text{cm}$).

Dans le cas de matériaux sensibles à l'humidité ambiante, comme les composites $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{GNE}$, la vapeur d'eau adsorbée par le composite peut influencer fortement sur les mesures d'effusivité et de conductivité thermique. Une étape préalable de déshumidification du matériau testé est donc nécessaire (une dizaine d'heures dans un four à 120°C). Cette étape est réalisée sans décomposition du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en CaO (pression partielle de vapeur d'eau $> p_{eq_réaction}(120^\circ\text{C})$).

La réponse en température ($\Delta T(t)$) à l'échelon du flux de chaleur est enregistrée toutes les $0,1\text{s}$ pendant quelques minutes. La Figure II.13 montre un exemple de résultat obtenu pour un composite de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de GNE.

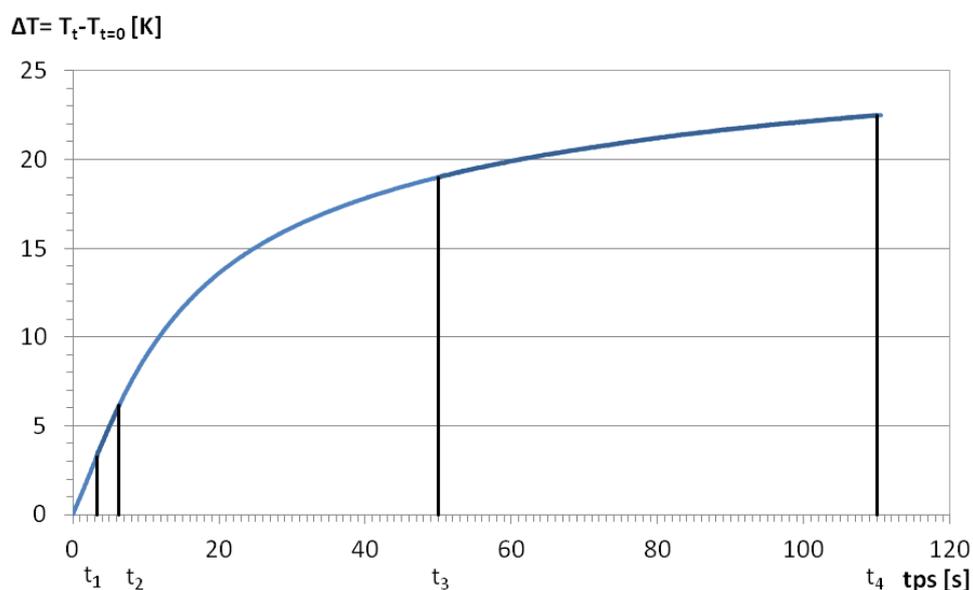


Figure II.13 : Évolution de la température de surface en fonction du temps ($\Delta T = T_t - T_{t=0}$) d'un échantillon avec $\tilde{\rho}_{SI} = 595 \text{ kg.m}^{-3}$ et $w_{SI} = 0,96$ ($\tilde{\rho}_{ENG} = 24,3 \text{ kg.m}^{-3}$) après application d'un échelon de tension de 4V aux bornes de la résistance ($\Phi = 0,4 \text{ W.m}^2$ et $\Phi/S = 1\,000 \text{ W.m}^{-2}$).

Dans le cas d'une configuration asymétrique Jannot et Meukam [147] ont défini la relation suivante :

$$\Delta T(t) = \frac{4\Phi}{E \cdot S \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{t} + \beta_1 \quad (58)$$

Avec Φ le flux de chaleur, S la surface de la résistance et β_1 une constante

La courbe $\Delta T(t) = f(\sqrt{t})$ (Figure II.13) peut être considérée linéaire sur l'intervalle $[t_1; t_2] = [3,3s; 6,3s]$. Cet intervalle est défini par minimisation de l'erreur quadratique entre les résultats expérimentaux et ceux calculés par le modèle ruban chaud (Éq. (58)) ($R^2=0,999$) et conduit à une valeur d'effusivité thermique $E=550,5\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

Après quelques dizaines de secondes, vu la propagation de la chaleur dans le milieu semi infini, la résistance chauffante peut être assimilée à un fil chaud et la conductivité thermique peut alors être estimée entre t_3 et t_4 (Figure II.13) en utilisant le modèle défini par Ladevie [148].

$$\Delta T(t) = \frac{\Phi}{2\pi \cdot \lambda \cdot L_{RC}} \cdot \ln(t) + \beta_2 \quad (59)$$

Sur l'intervalle $[t_3; t_4]=[50s ; 100s]$ où $R^2=0,9983$, la conductivité thermique identifiée est $0,36\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La masse volumique apparente de l'échantillon est $620\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($\tilde{\rho}_{SI} + \tilde{\rho}_{ENG}$). La capacité thermique massique obtenue à partir de ces mesures et calculée par la relation (60) est donc de $1346\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Elle est cohérente avec la valeur de capacité thermique estimée par pondération des valeurs de ses composants : $1\,308\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

$$Cp_{comp_S1} = \frac{E^2}{\lambda \cdot (\tilde{\rho}_{SI} + \tilde{\rho}_{ENG})} \approx \frac{Cp_i \cdot \tilde{\rho}_i + Cp_{ENG} \cdot \tilde{\rho}_{ENG}}{\tilde{\rho}_{comp_S1}} \quad (60)$$

2.2.2. Mesures de conductivités sur 2 composites

Les caractéristiques de mise en œuvre des deux composites sur lesquels des mesures de conductivités ont été réalisées (composites expérimentés en réaction au Chapitre III §1) sont reportées dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Caractéristiques de mise en œuvre des deux composites étudiés

	$\tilde{\rho}_{SI}$	$\tilde{\rho}_{ENG}$	w_{SI}	Dec <i>pureté:0,93; ΔX=1</i>
	[kg.m ⁻³]	[kg.m ⁻³]	[-]	[kWh.m ⁻³]
MeO1	397,5	37,1	0,915	131
MeO2	595,4	24,3	0,961	196

Pour chacun des deux échantillons, des mesures ont été effectuées sous différents flux de chaleur Φ et pour différentes positions de la résistance chauffante sur l'échantillon et ont conduit aux résultats présentés sur la Figure II.14.

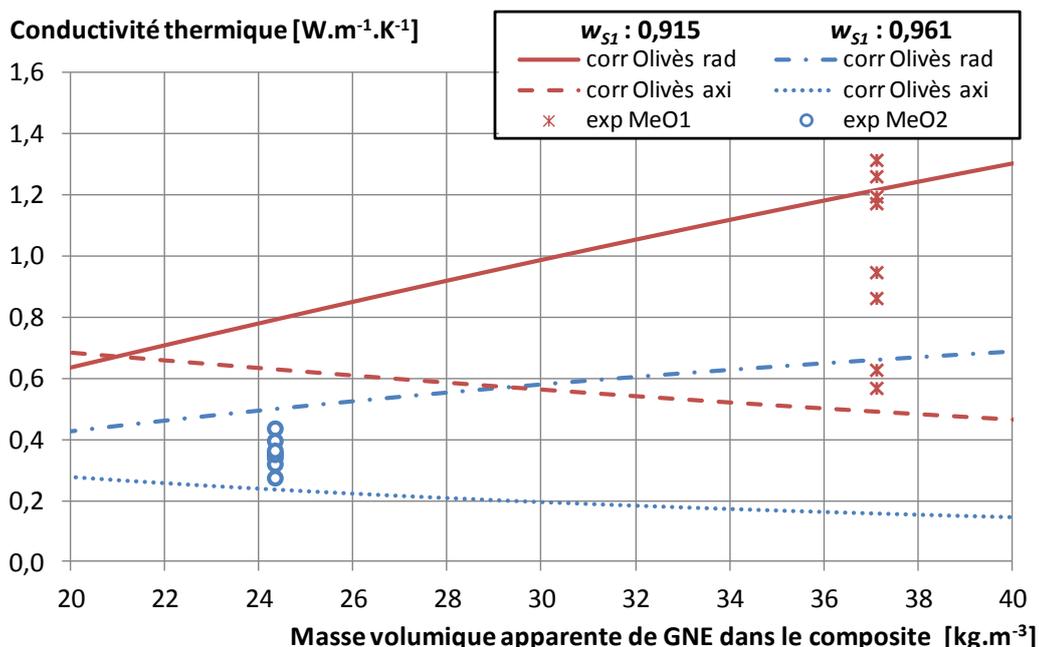


Figure II.14 : Conductivités thermiques mesurées pour MeO1 (✖) et MeO2 (○) et extrapolations des corrélations d'Olivès pour des masses volumiques apparentes de GNE inférieures à 50kg.m^{-3} dans les directions axiales (axi) et radiales (rad) - Taux massiques de Ca(OH)_2 (w_{S1}) de 0,915 (--- : axi et — : rad) et 0,961 (⋯ : axi et -.- : rad)

Les conductivités mesurées sont dans une gamme comprise entre $0,57$ et $1,31\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la mise en œuvre 1 (✖) et entre $0,27$ et $0,44\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la mise en œuvre 2 (○). La dispersion des mesures peut être liée à une hétérogénéité du composite entre les différents sites de mesures à la surface de l'échantillon ainsi qu'à la non-reproductibilité de la qualité du contact thermique entre la résistance chauffante et l'échantillon.

Ces résultats expérimentaux sont cohérents avec les corrélations développées par Olivès pour $\tilde{\rho}_{ENG} > 50\text{kg.m}^{-3}$ et $\overline{dpa} \approx 200\mu\text{m}$. Ainsi, ces corrélations peuvent donc être étendues aux composites qui seront étudiés pour des applications de stockage de chaleur haute température (avec $\tilde{\rho}_{ENG} < 50\text{kg.m}^{-3}$ et $\overline{dpa} \approx 10\mu\text{m}$).

2.3. Conclusion

Des mesures de perméabilités et de conductivités réalisées hors réaction sur des lits de solide réactif seul et sur des composites à différents taux de GNE ont été réalisées. Les résultats obtenus montrent des perméabilités qui varient dans une large gamme comprise entre $7 \cdot 10^{-14}$ et $5 \cdot 10^{-10} \text{m}^2$ et des conductivités thermiques allant de quelques dixièmes à quelques $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La corrélation développée par Mauran (Éq. (49)) sur des composites réactifs avec $\tilde{\rho}_{ENG} > 40\text{kg.m}^{-3}$ et $\overline{dpa} \approx 200\mu\text{m}$, permet de représenter correctement la tendance d'évolution des perméabilités expérimentales de composites avec $\tilde{\rho}_{ENG} < 50\text{kg.m}^{-3}$ et $\overline{dpa} \approx 10\mu\text{m}$ sur 4 ordres de grandeurs et sera donc conservée dans la suite de cette étude. Toutefois, cette corrélation surestime la perméabilité de près de 0,5 ordre de grandeur. Afin de prendre en compte l'influence relative de chacun des constituants et de représenter plus finement l'évolution de la perméabilité

de ces milieux à faibles taux de GNE, un travail de caractérisation approfondi devra donc être réalisé.

Les corrélations développées Olivès sur des composites réactifs avec $\tilde{\rho}_{ENG} > 50 \text{kg.m}^{-3}$ et $\overline{dpa} \approx 200 \mu\text{m}$ permettent d'évaluer de manière satisfaisante les conductivités thermiques effectives λ des composites étudiés ($\tilde{\rho}_{ENG} < 50 \text{kg.m}^{-3}$ et $\overline{dpa} \approx 10 \mu\text{m}$) et seront donc utilisées dans la suite de cette étude.

Conclusion

Trois phénomènes influent directement sur les performances des milieux poreux réactifs en tant que systèmes de stockage de chaleur pour la haute température. Ces phénomènes, cinétiques, de transferts de masse et de chaleur peuvent être représentés par des lois simplifiées décrites dans la littérature et présentées de manière explicite dans ce chapitre.

La connaissance des paramètres clés influençant les phénomènes de transferts de masse (perméabilité) et de chaleur (conductivité thermique) dans des gammes de densités énergétiques pertinentes pour des applications à des CSP ($Dec > 100 \text{kWh.m}^{-3}$) passe dans un premier temps par l'analyse de corrélations qui lient ces paramètres de transfert aux paramètres de mise en œuvre et dans une moindre mesure aux conditions opératoires.

Dans un second temps, des mesures expérimentales de ces paramètres de transfert (perméabilité et conductivité) ont été réalisées et ont permis de confirmer l'applicabilité de ces corrélations entre mise en œuvre et paramètres de transfert dans les gammes de mise en œuvre étudiées malgré quelques réserves sur la corrélation de Mauran pour le calcul de perméabilité compte tenu des faibles taux de GNE dans les composites étudiés.

Le banc de mesure de perméabilité, n'a pas permis d'expérimenter des lits de composites réactifs ($\text{GNE} + \text{Ca(OH)}_2$) avec des densités énergétiques supérieures à 150kWh.m^{-3} . La conception d'un banc de mesure de perméabilités fonctionnant à plus haute pression de gaz sera nécessaire afin d'étendre la gamme de densités énergétiques étudiée. L'évolution de la conductivité thermique du matériau réactif et des composites (solide réactif+GNE) en fonction de la température fait actuellement l'objet d'expérimentations dans une gamme se rapprochant des conditions opératoires prévues (350°C - 600°C).

La compréhension du couplage de ces phénomènes en fonction de la géométrie du réacteur, des conditions opératoires ainsi que des paramètres de mise en œuvre passe par le développement d'expérimentations en cours de réaction et d'outils de modélisation adaptés qui seront présentés dans le chapitre suivant (Chapitre III).

Chapitre III : Échelle réacteur : Expérimentations et modélisations de réacteurs thermochimiques pour le stockage de chaleur haute température

Introduction

Dans le chapitre précédent, les lois phénoménologiques régissant les transferts de masse et de chaleur ainsi que la cinétique de réaction au sein de ces réacteurs solide/gaz ont été établies. Des expérimentations hors réaction, réalisées sur ces milieux solides de différentes densités composés de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec ou sans GNE, ont permis de confirmer la pertinence de corrélations développées à l'origine pour d'autres gammes de composites. Ces corrélations permettent ainsi de représenter l'évolution de ces paramètres de transferts (λ et k) en fonction de la mise en œuvre du milieu solide.

Afin d'analyser le fonctionnement en cours de réaction d'un réacteur thermochimique $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$, un banc expérimental a été développé et les résultats obtenus pour différentes mises en œuvre sous différentes contraintes sont présentés dans ce chapitre. Les performances typiques (puissance et densité énergétique) de ces lits réactifs en fonction de la mise en œuvre et des contraintes thermodynamiques appliquées au lit réactif en sont déduites.

Ces résultats sont confrontés à ceux issus d'un modèle dynamique 2D, couplant des lois phénoménologiques de transferts et de cinétique (Chapitre II §1.1) et dont les paramètres de transfert sont calculés en fonction de la mise en œuvre (Chapitre II §1.4). Ce modèle validé permettra dans le Chapitre IV la réalisation d'une étude paramétrique visant le dimensionnement de réacteurs de différentes puissances et densités énergétiques adaptées à différents scénarios de fonctionnement de centrales solaires thermodynamiques à concentration et différentes configurations d'intégration.

Un second banc expérimental ayant pour objectif l'analyse du fonctionnement de ce type de système de stockage de chaleur haute température sur le long terme a également été conçu. Ce banc de cyclage fournira des informations sur l'évolution des performances des réacteurs thermochimiques solide/gaz à haute température sur plusieurs centaines de cycles. Ces informations sur la tenue du milieu réactif sont indispensables à l'évaluation de la pertinence de ses systèmes pour des applications de stockage de chaleur haute température pour centrales solaires à concentration.

1. Caractérisation des performances en réaction

1.1. Banc expérimental de caractérisation en réaction

Ce banc de caractérisation a pour objectif l'analyse du comportement de composites solide/gaz adaptés au stockage thermique haute température au cours des différentes phases du cycle de fonctionnement : synthèse exothermique, décomposition endothermique, phases intermédiaires.

Ce banc, dont le schéma du réacteur est présenté sur la Figure III.1 et dont les détails sont rassemblés en Annexes VII à XII, doit fournir des indications fiables sur l'avancement global de la réaction ainsi que sur l'évolution des températures au sein du composite en cours de réaction ou en phase intermédiaire. Il permettra d'analyser l'influence de paramètres importants tels que les conditions opératoires (T_c, p_c), la mise en œuvre du composite (densité, taux de GNE, origine de l'hydroxyde ...), l'évolution du matériau au cours de cycles successifs (vieillessement, réactions parasites ...).

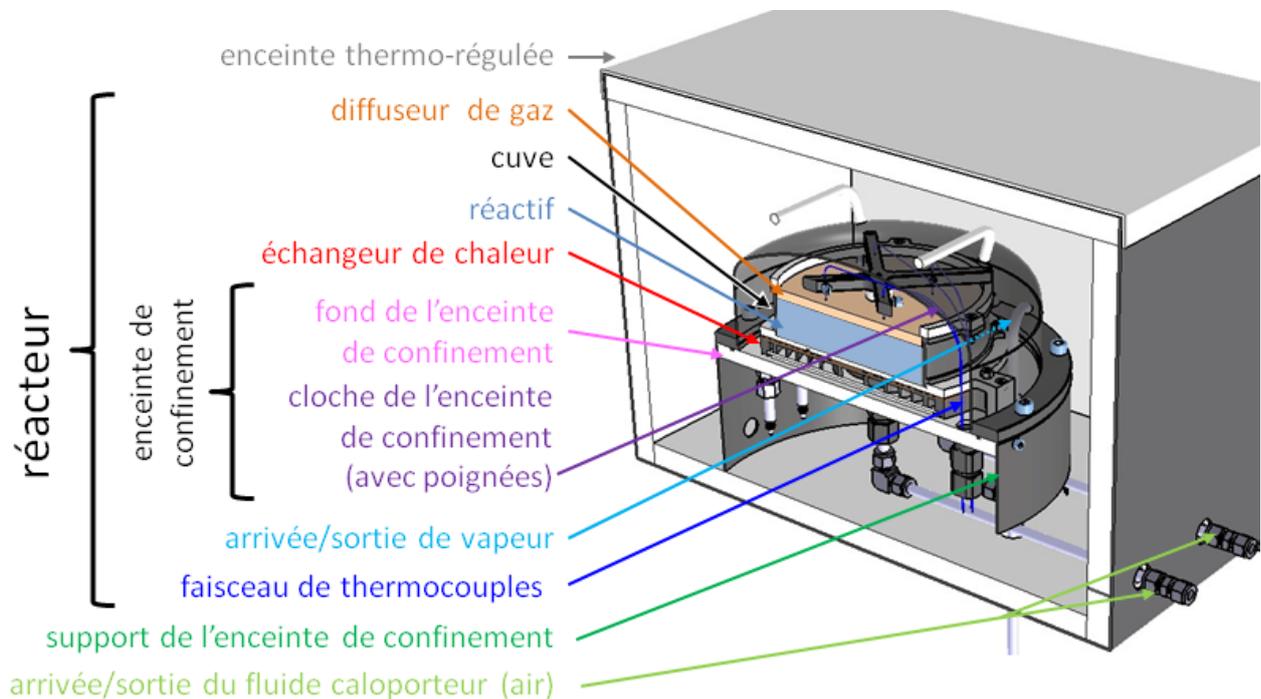


Figure III.1 : Vue d'ensemble du réacteur de caractérisation et de son enceinte thermo-régulée.
 Vues détaillées : cuve et arrivée de vapeur : Figure III.2, diffuseur de gaz : Figure III.3, échangeur de chaleur : Figure III.8 et Figure III.9, réacteur : Annexe VIII.

On en déduira les performances typiques d'un tel système de stockage en termes de densité énergétique et puissance spécifique principalement.

Enfin, cette étude expérimentale sera le support au développement, à la validation et l'identification de paramètres physiques (en particulier cinétique) d'un modèle phénoménologique (2D en géométrie cylindrique axiale) de réacteur solide/gaz couplant cinétique et transferts qui est présenté dans le paragraphe 3.

1.1.1. Le réacteur : conception, géométrie, mise en œuvre et dimensionnement

Le banc doit être en mesure de fournir et maintenir une pression de vapeur comprise entre 0,2 et 2bars et des températures de réacteur entre 350°C et 580°C. L'échangeur de chaleur doit être dimensionné afin d'assurer les phases endothermiques (stockage : simulation de la source solaire) et exothermiques (déstockage : simulation du puits de chaleur dû à l'intégration dans le cycle de Rankine de la centrale). De nombreux détails concernant la conception, le dimensionnement et le fonctionnement du banc de caractérisation en réaction ont été rassemblés dans les Annexes VII à XII.

Pour simplifier l'identification des paramètres (échanges aux parois, cinétique...), le réacteur a été conçu afin que les transferts de masse et de chaleur soient majoritairement monodirectionnels. La géométrie cylindrique avec transferts axiaux (parallèle au sens de compression) a été retenue et le diamètre des composites est au minimum 5 fois supérieur à leur épaisseur. Les composites sont confinés dans une cuve cylindrique placée sur un échangeur de chaleur (Figure III.2). Le composite est contraint dans un volume constant par un disque-diffuseur de gaz placé en partie supérieure du composite (Figure III.3).

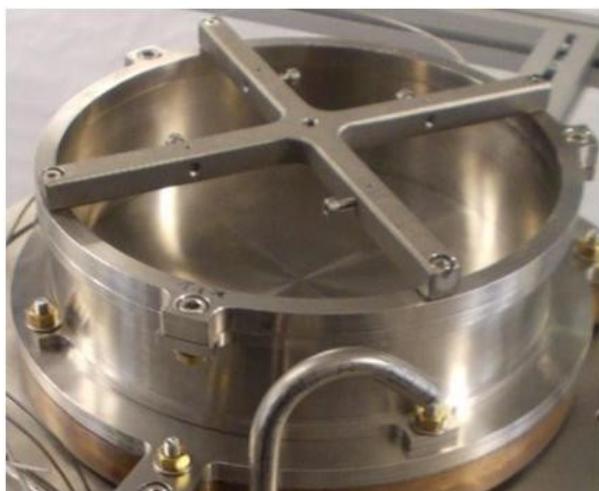


Figure III.2 : Cuve du réacteur + support à thermocouples + arrivée/sortie de vapeur (inox 316L)



Figure III.3 : Disque d'inox (316L) poreux (diffuseur de gaz avec $\varepsilon_{diff}=50\%$ et $k_{diff}=1,12 \cdot 10^{-10} m^2$) (Tridelta SiperM; R200; diamètre 20cm, épaisseur 1cm, 1,2kg) Perméabilité vérifiée expérimentalement en Annexe XIII

Ce réacteur doit permettre d'expérimenter des composites de densités énergétiques supérieures à 100 kWh.m^{-3} ($\tilde{\rho}_{S1} > 300 \text{ kg.m}^{-3}$) et des masses volumiques apparentes de GNE pouvant atteindre 90 kg.m^{-3} ($\tilde{\rho}_{ENG}$ impacte λ et k et donc les puissances : cf. Chapitre II). Il devra contenir une quantité de matériau significative, au minimum plusieurs centaines de grammes de matériau réactif.

Un prédimensionnement basé sur un modèle à 2 fronts raides en configuration axiale (modèle déjà développé à PROMES et validé pour différents milieux réactifs $\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$ [112]; $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ [153] et présenté dans sa configuration radiale en Annexe XIV) a permis d'estimer que pour des densités énergétiques comprises entre 100 et 300 kWh.m^{-3} de composite et des masses volumiques apparentes de graphite inférieures à 90 kg.m^{-3} des épaisseurs comprises en 1

et 4cm permettaient d'obtenir des durées de réaction inférieures à une dizaine d'heures, de l'ordre des valeurs visées pour un stockage sur centrale. Un diamètre interne de la cuve du réacteur de 20cm permet alors de respecter le ratio hauteur/diamètre (transferts majoritairement monodirectionnels) et d'atteindre des quantités de réactifs de quelques centaines de grammes à 1kg.

Pour le dimensionnement des échangeurs, le modèle à 2 fronts raides a permis d'évaluer l'énergie thermique à extraire ou fournir au composite pour les gammes de conditions opératoires, composites et dimensions fixées au paragraphe précédent.

Concernant l'étape de synthèse exothermique du Ca(OH)_2 (déstockage), les puissances maximales (à évacuer en début de réaction) sont dans la gamme 200 à 450W (soit 200 à 1000kW.m⁻³ apparent de réactif en fonction de la mise en œuvre). Pour cette phase exothermique, le seul fluide caloporteur permettant une mise en œuvre simple (inerte) dans la gamme de températures opératoires prévue (jusqu'à 600°C) est l'air. Il sera issu du réseau d'air comprimé disponible dans la halle d'expérimentations de PROMES puis évacué à l'extérieur du bâtiment. Cet échangeur de chaleur sera placé en contact avec le fond de la cuve. Le refroidissement du réacteur cylindrique doit se faire de manière uniforme et doit permettre un transfert de chaleur majoritairement axial.

La première contrainte pour le refroidissement est la surface d'échange qui joue un rôle primordial dans la détermination de la puissance de refroidissement maximale. Différentes méthodes ont été envisagées pour développer la surface d'échange nécessaire à cet échange air/métal (approche constructale, milieu poreux avec une forte conductivité thermique). Une conception plus classique permettant une gestion de l'écoulement simplifiée et une surface d'échange importante a été préférée. Il s'agit d'une géométrie d'échangeur spiralé (Figure III.4), avec, pour un refroidissement plus homogène, deux canaux de circulation alimentés par le centre. Les calculs détaillés du dimensionnement sont en Annexe VII.

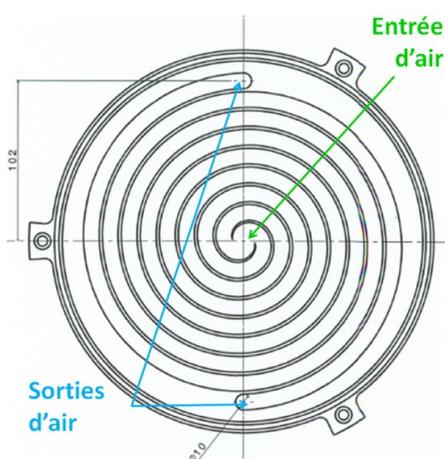


Figure III.4 : Schéma de répartition des canaux de circulation du fluide caloporteur dans l'échangeur de chaleur



Figure III.5 : Vue de la face inférieure de l'échangeur de chaleur avant et après soudures

L'échangeur doit être usiné dans un matériau inerte avec l'air et la vapeur d'eau dans les conditions d'expérimentation et résister aux contraintes mécaniques dues à la différence de pression entre l'intérieur (quelques bars) et l'extérieur de l'échangeur (0,2 à 2bars) et à une température jusqu'à 600°C. Un premier échangeur en cuivre a été conçu et expérimenté, mais

remplacé en raison de faiblesses structurelles au niveau des soudures induisant des problèmes récurrents d'étanchéité, par un échangeur similaire en acier inoxydable (Figure III.5).

Concernant la phase de décomposition endothermique du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (stockage), le modèle à fronts raides a permis de calculer les puissances maximales de réaction (entre $X=1$ et $X=0,95$) comprises entre 200 et 550W (soit 70 à 850kW.m⁻³ apparent de réactif) pour les différentes configurations (composite et épaisseur) envisagées.

Cette énergie sera apportée par une résistance chauffante, permettant d'atteindre de fortes puissances surfaciques à des températures élevées (plus de 600°C). Un élément chauffant monofilaire type Thermocoax peut être facilement intégré dans la partie supérieure de l'échangeur de chaleur. Une résistance de 1000 W a été installée (Figure III.6 et Figure III.7). Elle est largement surdimensionnée afin de réduire significativement la durée du préchauffage du réacteur.

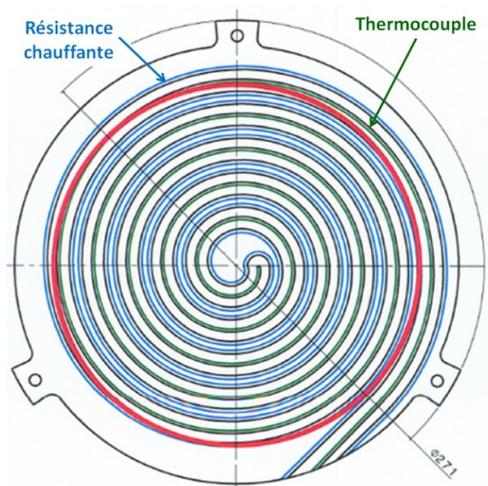


Figure III.6 : Répartition de la résistance chauffante et du thermocouple de régulation dans la partie supérieure de l'échangeur de chaleur.



Figure III.7 : Vue de dessus de l'échangeur de chaleur après assemblage avec la résistance chauffante et le thermocouple de régulation.

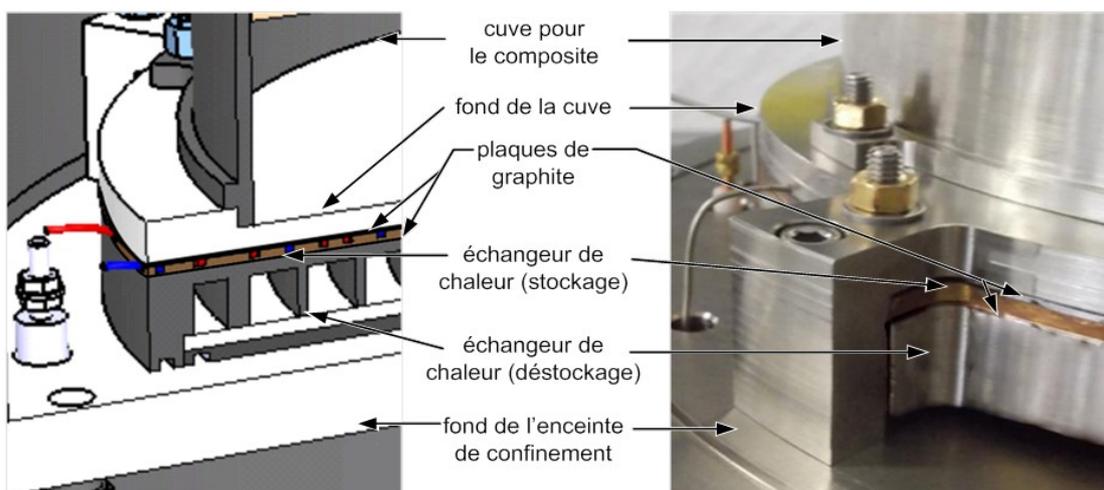


Figure III.8 : Schéma en coupe de la partie inférieure de la cuve et de l'échangeur de chaleur

Figure III.9 : Vue de la partie inférieure externe de la cuve et de l'échangeur de chaleur

Afin d'améliorer les transferts de chaleur entre les deux parties de l'échangeur de chaleur et le fond du réacteur (Figure III.8 et Figure III.9), des plaques de graphite, d'épaisseur 1mm, ont été placées entre eux.

La cuve contenant le réactif et son échangeur sont confinés dans une enceinte (Figure III.1 : fond + cloche). Le réacteur ainsi formé, qui sera relié à l'évaporateur/condenseur de vapeur d'eau, est conçu pour être étanche grâce à un joint graphite (Annexe VIII) et pour des pressions internes de 0,01bar à 10bars. Pour éviter les condensations parasites sur les parois, l'ensemble doit être maintenu à une température supérieure à la température de condensation de l'eau à la pression de contrainte. Il est donc placé dans une enceinte isolée thermiquement et maintenue à 150°C (Figure III.1 : enceinte thermo-régulée).

1.1.2. Le système d'évaporation et de condensation

Le réacteur est connecté pendant les phases de décomposition à un condenseur. La puissance maximale nécessaire au condenseur, compte tenu des hypothèses est de 300W. Un échangeur à plaques a été utilisé ($T < 200^{\circ}\text{C}$), alimenté par un fluide caloporteur maintenu à température de contrainte par un cryostat de puissance maximale de 500 W.

Au cours des phases de synthèse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le réacteur est connecté à un évaporateur qui fait aussi office de réservoir d'eau et dont la puissance maximale nécessaire est évaluée à 250W. Cet évaporateur est conçu avec double paroi (surface d'échange fluide caloporteur/eau $\approx 0,04\text{m}^2$) dans laquelle circule une fluide caloporteur issu d'un second cryostat avec une puissance de chauffage de 2kW_{th} .

L'avancement global de la réaction sera mesuré par le niveau d'eau dans le réservoir-évaporateur au moyen d'une sonde capacitive plongée dans ce réservoir, et permettant un suivi en continu. En prenant en compte la vapeur contenue dans le volume mort de l'expérimentation (entre 7,83 et 7,89litre en fonction de la mise en œuvre) ainsi que l'impact de la température sur la densité de l'eau liquide, ce niveau permet de calculer la quantité de vapeur d'eau adsorbée ou désorbée au cours des réactions.

Compte tenu de la précision de mesure de la sonde (0,44% de l'étendue de mesure) et de la précision minimale souhaitée (1% de la masse d'eau minimale), une quantité d'eau minimale de 100g doit être cyclée. Cette contrainte sera prise en compte afin de dimensionner les composites. Le réservoir est donc conçu sous la forme d'un tube de faible diamètre ($\text{Ø}35,6/38\text{mm}$) contenant jusqu'à 250g d'eau (permettant d'expérimenter jusqu'à 1kg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). De plus, le système dispose d'un tube de masse entourant la sonde afin de protéger ainsi la mesure des perturbations liées à d'éventuelles bulles.

Le réacteur, le condenseur et l'évaporateur sont connectés entre eux par des tubes en cuivre recuits, tracés par deux résistances ($2 \times 150\text{W}$) régulées indépendamment, et isolées thermiquement (Annexe VIII et Annexe IX).

1.1.3. Instrumentation

Cette instrumentation vise la mesure en continu des températures, de la pression de vapeur et du niveau d'eau. L'Annexe X, précise l'emplacement de chaque capteur. Un schéma électrique

incluant les régulations ainsi que les instruments de mesure est présenté en Annexe XI. Un schéma électrique de puissance est présenté en Annexe XII. L'acquisition des mesures est réalisée sous Labview tandis que les régulations sont réalisées par des composants indépendants (régulateurs PID ou régulateurs intégrés aux bains thermostatés). Cette instrumentation se répartit comme suit :

Températures :

- 8 thermocouples type K à l'intérieur de l'enceinte de confinement du réacteur (Figure III.1) :
 - 4 thermocouples (I-05 à I-08) à l'intérieur du matériau réactif. La réaction évoluant a priori selon deux fronts de réaction (plus ou moins diffus) se déplaçant parallèlement à l'axe du composite (hypothèses de conception et de dimensionnement de la cuve), ces thermocouples sont placés sur un même rayon (5cm) à différentes hauteurs. Un support, en forme de croix (Figure III.2), assure leur positionnement précis.
 - 2 thermocouples dans le fond de la cuve du réacteur (I-02) et entre le fond de la cuve et l'échangeur de chaleur (I-03) (Figure III.9). Ils sont donc en contact avec les parois internes et externes de la cuve et permettront d'évaluer les transferts thermiques entre l'échangeur et le réacteur.
 - 1 thermocouple (I-01) mesurant la température de la vapeur d'eau à l'intérieur du réacteur.
 - 1 thermocouple (I-04) placé dans l'échangeur de chaleur avec la résistance chauffante (Figure III.7) pour la régulation de la température de contrainte.
- 4 thermocouples type T à l'intérieur de l'enceinte thermo-régulée : 2 thermocouples pour la régulation de la température de l'ambiance de cette enceinte (et donc des parois du réacteur). 2 thermocouples (I-10 et I-23) pour la mesure des températures externes du réacteur (l'un à proximité de l'entrée d'air de l'échangeur, point le plus froid du réacteur, le second sur la partie supérieure de la cloche).
- 6 thermocouples type T pour les températures de l'eau (liquide ou vapeur) en différents points du circuit.
 - 1 thermocouple (I-12) dans la conduite de vapeur à l'entrée/sortie de l'enceinte de confinement
 - 1 thermocouple (I-13) dans la partie inférieure du condenseur
 - 2 thermocouples (I-14 et I-15) dans l'évaporateur, en partie haute (vapeur) et basse (liquide).
 - 2 thermocouples (I-21 et I-22) sur les parois externes des conduites de vapeur (en partie haute et basse).
- 6 thermocouples, sur les parois externes des conduites de vapeur pour les 2 régulations des traçages (Annexe X).

Pressions :

La pression de vapeur doit être mesurée entre 0,2 et 2bars pour des températures de fluides proches de 130°C. Deux capteurs de pression sont montés pour des gammes différentes (0 à 1bar isolé par une vanne, et 0 à 4bars). Leurs membranes peuvent supporter une température maximale de 200°C, et l'électronique du transducteur est déportée.

1.2. Performances expérimentales de composites réactifs

L'objectif est l'évaluation de l'influence des paramètres opératoires et de configuration sur les performances de ces matériaux pour des applications de stockage de chaleur haute température.

Ce paragraphe se focalise sur les résultats expérimentaux obtenus au cours des phases de synthèse de l'hydroxyde de calcium, correspondant au déstockage d'énergie. Une partie des synthèses réalisées ont dû être écartées de l'étude soit parce que l'historique des expérimentations mettait clairement en évidence des pressions partielles d'incondensables significatives dans le réacteur (S2, S10, S15, S17, S18), soit parce que les décompositions précédant ces synthèses étaient incomplètes ou que des arrêts de fonctionnement intempestifs avaient perturbé ces expérimentations (S6, S8, S9, S13, S14, S21).

Les phases de décomposition ont présenté des problèmes techniques récurrents. Elles seront étudiées dans le paragraphe 2.1.2 qui analysera les blocages de réaction rencontrés, la compatibilité des matériaux et le vieillissement du réactif. Il est important de noter que, bien que ces blocages de réaction témoignent indéniablement de différents phénomènes dans l'enceinte de réaction en phase de décomposition, l'absence de blocages observée en phase de synthèse ne permet pas, quand à elle, de conclure à l'inexistence de phénomènes similaires en phase de synthèse.

Compte tenu de ces phénomènes observés en décomposition, les avancements initiaux des phases de synthèse n'ont pas pu être contrôlés ($X_{init} > 0$). Ces différences d'avancements initiaux induisent des gradients thermiques différents pour de mêmes avancements de réaction. De plus, les coefficients de transfert caractérisant les contacts thermiques entre les parois de la cuve et le lit réactif sont dépendants de la mise en œuvre et n'ont pas pu être mesurés. Malgré ces difficultés, l'analyse des synthèses réalisée dans ce paragraphe a permis de calculer les performances de ses lits réactifs et d'identifier, sous réserve des observations précédentes, des tendances d'évolution en fonction des différents paramètres étudiés.

Dans ce cadre, 5 mises en œuvre de composites $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{GNE}$ (Tableau III.1) ont été expérimentées. Les paramètres pertinents étudiés sont : les conditions opératoires (T_{c,p_c}), la masse volumique apparente du milieu réactif, le taux massique de solide réactif et l'origine du solide réactif.

Tableau III.1 : Détails des 5 mises en œuvre expérimentées sur le banc de caractérisation en réaction et de leurs paramètres de transferts théoriques à température ambiante.

	Source Ca(OH) ₂	Exp n°	$\tilde{\rho}_{SI}$	Dec^a ($\Delta X=1$)	$\tilde{\rho}_{GNE}$	Zs	w_{SI}	k_{SI}	$\lambda_{comp_SI}^r$	$\lambda_{comp_SI}^a$	N° Exp	T_c	p_c	$T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit}^f$	$\tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit})^f$
			kg.m ⁻³	kWh.m ⁻³	kg.m ⁻³	cm	-	m ²	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	W.m ⁻¹ .K ⁻¹		°C	bar	°C	bar
MeO1	Sorbacal	1 à 3	397,5	131,1	37,1	3,2	0,91	1,1·10 ⁻¹² b	1,21 ^d	0,49 ^d	S1	470	0,65-0,7	31	0,32
											S3	480	1,1-1,4	54	0,81
MeO2	Sorbacal	4 à 9	595,4	196,3	24,3	2,45	0,96	1,9·10 ⁻¹² b	0,49 ^d	0,23 ^d	S4	451	0,2-0,45	30	0,16
											S5	483	0,76-0,86	37	0,43
											S7	502	1,4-1,6	43	0,83
MeO3	Sorbacal	10 à 12	689,7	227,4	-	3	1,00	3,7·10 ⁻¹⁴ c	0,37 ^e	0,37 ^e	S11	400	0,87-1,06	130	0,91
											S12	405	0,45-0,53	74	0,40
MeO4	Lustiner	13 à 20	397,5	132,5	37,1	3,2	0,91	1,1·10 ⁻¹² b	1,21 ^d	0,49 ^d	S16	300	0,75-0,95	215	0,85
											S19	469	0,55-0,72	35	0,33
											S20	480	0,96-1,3	51	0,71
MeO5	Sorbacal	21 à 22	491,32	162,0	45,9	2,6	0,91	3,1·10 ⁻¹³ b	1,46 ^d	0,41 ^d	S22	460	0,85-1,1	58	0,67

a : Les densités énergétiques des composites sont calculées pour une réaction complète, la pureté du matériau réactif est prise en compte (Chapitre II : Éq. (36)).

b : Perméabilités calculées à partir de l'équation de Mauran-Lahmidi présentée dans le chapitre (Chapitre II : Éq. (50))

c : Perméabilités calculées à partir de la relation de Carman-Kozeny (Chapitre II : Éq. (48))

d : Conductivités thermiques calculées à partir des équations d'Olivès (Chapitre II : Éq. (54))

e : Ogura et al [138]

f : Avec \tilde{T}_{lit} et \tilde{p}_c respectivement la température et la pression moyenne du lit réactif sur la durée de la réaction considérée

1.2.1. Influence des conditions opératoires

Cette étude porte sur les synthèses 1 (Figure III.8) et 3 (Figure III.9) du composite de mise en œuvre 1 (MeO1 :Tableau III.1).

Tableau III.2 : Contraintes et écart à l'équilibre pour les synthèses 1 et 3 de MeO1

		T_c [°C]	p_c [bar]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{li} $ [K]	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{li}) $ [bar]
MeO1	Synthèse 1	470	0,65-0,7	31	0,32
MeO1	Synthèse 3	480	1,1-1,4	54	0,81

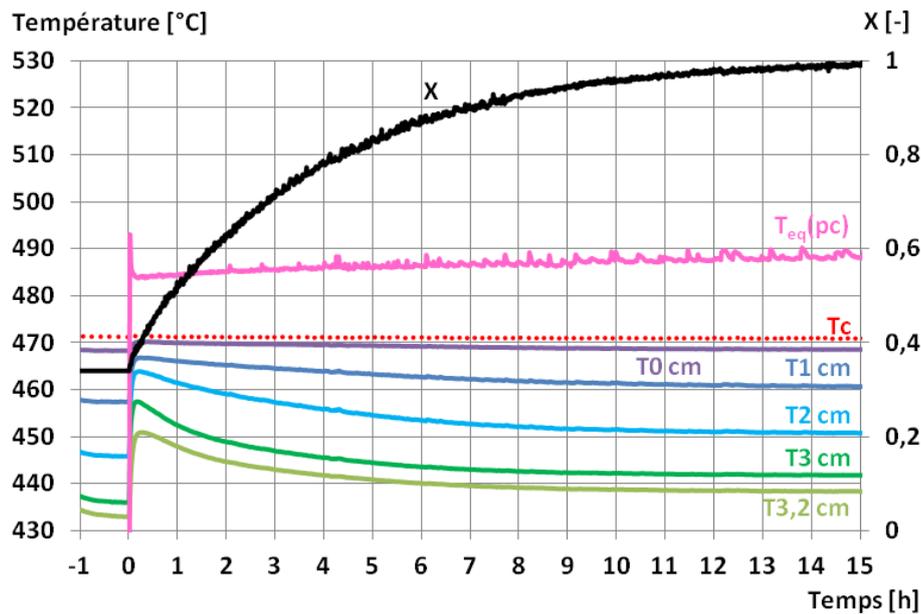


Figure III.10 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 1, MeO1

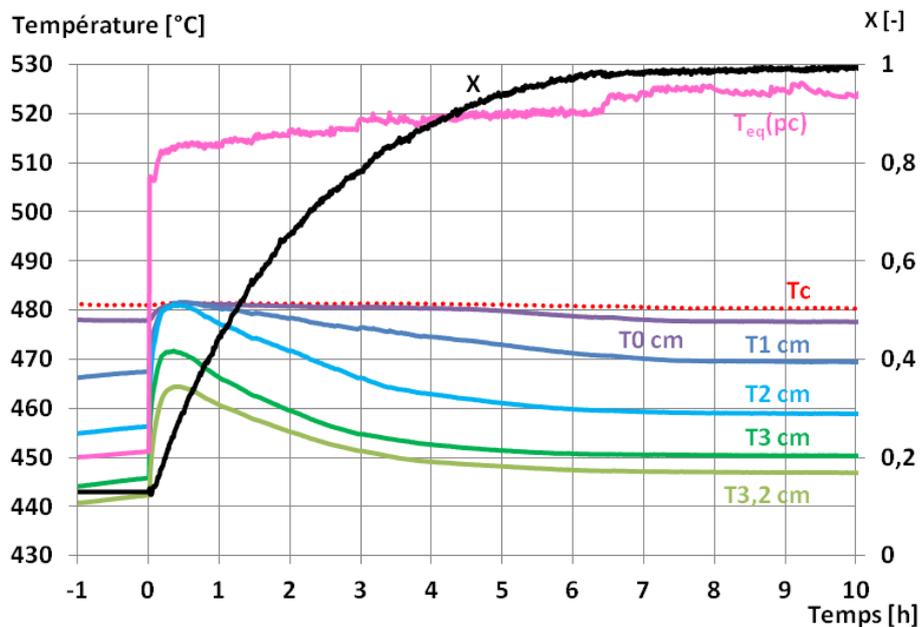


Figure III.11 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 3, MeO1

La température de contrainte (T_c) est imposée au fond de la cuve du composite (Figure III.8 et Figure III.9). Lorsque le réacteur atteint la température de contrainte désirée ($t=0$), il est connecté à l'évaporateur qui assurera une pression constante au cours de la réaction de synthèse. La comparaison porte sur des synthèses avec le même composite et donc les mêmes paramètres de transfert, les mêmes coefficients de transfert thermique aux interfaces cuve/composite et la même épaisseur. Seuls les conditions opératoires sont significativement différentes en pression, et donc en écart à l'équilibre de la réaction solide/gaz alors que le taux de réaction initial était plus élevé (0,33 au lieu de 0,12).

La Figure III.10 et la Figure III.11 montrent toutes deux une forte réaction exothermique après la connexion du réacteur à l'évaporateur ($t>0$). On note un fort gradient axial dans la couche de composite réactif (environ 30°C sur 3 cm). Il est lié à des pertes thermiques sur la face supérieure du composite ($Z_s=3,2\text{cm}$) en contact avec le diffuseur qui découlent de la géométrie retenue pour la conception de ce réacteur. Les valeurs moyennes des écarts à l'équilibre en température et en pression (Tableau III.2) sont plus faibles dans le cas de la synthèse 1 (Figure III.10) que dans le cas de la synthèse 3 (Figure III.11) et conduisent donc à une durée de réaction entre $X=0,35$ et 0,9 plus importante.

En comparant les 2 synthèses sur une plage de variation commune ($X=0,35$ à 0,9) on obtient des puissances spécifiques de réaction de 11kW.m^{-3} pour le plus faible écart à l'équilibre (synthèse 1; Figure III.10) et jusqu'à 19kW.m^{-3} pour le plus fort écart à l'équilibre (synthèse 3; Figure III.11).

1.2.2. Influence couplée de la densité et de l'épaisseur du lit réactif

Les mises en œuvre MeO1 et MeO5 (Tableau III.1) consistent en 2 mélanges de même taux massique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Sorbacal, ($w_{SI}=0,91$), mais compressés jusqu'à des densités différentes. Ainsi, le mélange MeO5 a été compressé de manière à augmenter sa densité énergétique de 20% par rapport à MeO1.

MeO5 a donc une masse volumique apparente de graphite plus grande (46kg.m^{-3} au lieu de 37kg.m^{-3}) et une porosité plus faible que MeO1. La conductivité thermique axiale et la perméabilité de MeO5 estimées par les corrélations ($0,41\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $3,1\cdot 10^{-13}\text{m}^2$) sont inférieures aux mêmes paramètres de transfert de MeO1 ($0,49\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $1,1\cdot 10^{-12}\text{m}^2$).

Ces composites sont analysés au cours des synthèses 3 (Figure III.11) et 22 (Figure III.12) qui, bien que réalisées dans des conditions de températures et de pression légèrement différentes, sont tout de même comparables du fait de leurs écarts à l'équilibre en température proches (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Contraintes et écart à l'équilibre pour les synthèses 3 (MeO1) et 22 (MeO5)

		T_c [°C]	p_c [bar]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit} $ [K]	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit}) $ [bar]
MeO1	Synthèse 3	480	1,1-1,4	54	0,81
MeO5	Synthèse 22	460	0,85-1,1	58	0,43

Malgré un écart à l'équilibre en température similaire et un écart à l'équilibre en pression 2 fois plus faible, la synthèse 22 MeO5 atteint une puissance spécifique de réaction 3 fois plus élevée (66kW.m^{-3}) que celle de la synthèse 3 MeO1 (19kW.m^{-3}) (entre $X=0,35$ et $X=0,9$).

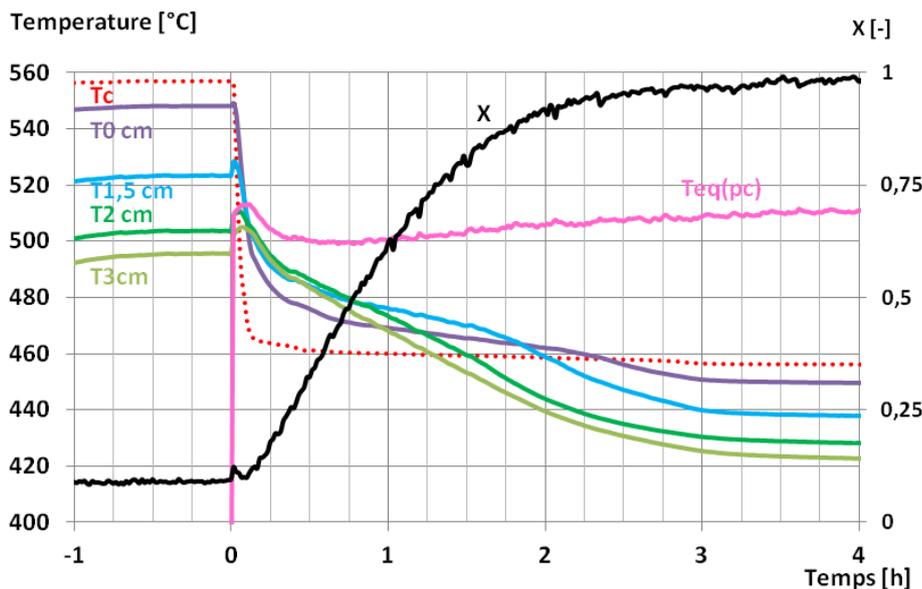


Figure III.12 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 22, MeO5

Les paramètres de transferts et les conditions opératoires imposées à S22-MeO5 étant moins favorables que ceux caractérisant S3-MeO1, ils ne permettent pas de justifier cette différence de puissance. Par contre, la MeO5 est caractérisée par une épaisseur de composite ($Z_s=2,6\text{cm}$) 20% plus faible que la MeO1 (3,2cm) et des résistances de contacts aux interfaces solide réactif/paroi probablement différentes. Ces deux paramètres pourraient justifier cette différence de puissance volumique entre les deux mises en œuvre.

1.2.3. Influence de la masse volumique apparente de GNE

Cette analyse a pu être réalisée sur 2 couples de composites et pour plusieurs conditions opératoires. Le premier couple MeO1/MeO2 présente deux masses volumiques apparentes de GNE différentes tandis que le deuxième couple MeO2/MeO3 permet de comparer une mise en œuvre avec GNE (MeO2) et sans GNE (MeO3).

1.2.3.1. Deux masses volumiques apparentes de GNE différentes

La MeO2 est définie par une masse volumique apparente de GNE ($24,3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) plus faible que la MeO1 ($37,1\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et une densité apparente de solide réactif 50% plus élevée. Il en résulte que MeO2 est caractérisée par une conductivité thermique 2,5 fois plus faible que MeO1 et une perméabilité deux fois plus élevée ($1,9\cdot 10^{-12}\text{ m}^2$).

Ces deux mises en œuvre peuvent être comparées pour un écart à l'équilibre en pression et en température faible (S1-MeO1 et S4-MeO2) et modéré (S3-MeO1 et S7-MeO2).

a. Écart à l'équilibre faible : S1 et S4

Les deux synthèses S1-MeO1 (Figure III.10) et S4-MeO2 (Figure III.13) sont réalisées sous un écart à l'équilibre en température similaire de l'ordre de 30°C (Tableau III.4).

Les gradients de température au sein des lits MeO1-S1 (Figure III.10) et MeO2-S4 (Figure III.13) sont très différents : on observe un gradient de $9^\circ\text{C}/\text{cm}$ pour la synthèse 1 tandis qu'il est

de l'ordre de 20°C/cm pour la synthèse 4. D'autre part, les temps de réaction sont similaires mais la densité énergétique de MeO2, donc le flux thermique évacué est supérieur à MeO1. En conséquence, il est donc logique d'observer que cette différence de gradients de température est proportionnelle à la différence de conductivité thermique et de flux des deux milieux.

Tableau III.4 : Contraintes et écart à l'équilibre pour les synthèses 1 (MeO1) et 4 (MeO2)

		T_c [°C]	p_c [bar]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit} $ [K]	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit}) $ [bar]
MeO1	Synthèse 1	470	0,65-0,7	31	0,32
MeO2	Synthèse 4	451	0,2-0,45	30	0,16

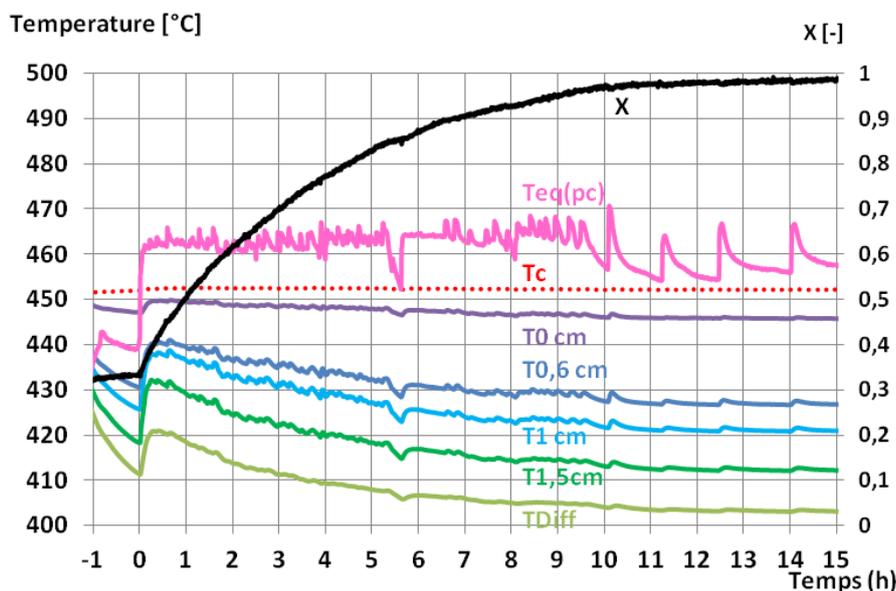


Figure III.13 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 4, MeO2

D'autre part, la synthèse 4 est réalisée à plus basse pression de vapeur que la synthèse 1, donc dans des conditions plus défavorables au transfert de masse, mais avec un écart à l'équilibre moyen en température similaire. Néanmoins, la perméabilité de MeO2 étant plus élevée et l'épaisseur du lit plus faible, les effets favorables et défavorables au transfert de masse se compensent et ces deux synthèses conduisent à une même durée globale de réaction.

Compte tenu de leurs densités énergétiques différentes, la puissance spécifique est 50% plus élevée pour la synthèse S4-MeO2 (16kW.m⁻³) que pour la synthèse S1-MeO1 (11kW.m⁻³), (entre $X=0,35$ et $X=0,9$).

b. Écart à l'équilibre modéré : S3 et S7

Ces 2 synthèses permettent une analyse similaire des deux composites sous un écart à l'équilibre en température plus important, mais une pression de contrainte plus faible pour la synthèse 7 (Tableau III.5).

Dans le cas de la synthèse 7 (MeO2, Figure III.14), une montée rapide en température du lit réactif est observée après connexion avec l'évaporateur ($t>0$). Cette élévation en température est supérieure à celle observée pour la synthèse 3 (MeO1, Figure III.11) et peut être expliquée par la conductivité thermique plus faible du lit réactif et la pression (p_c) plus élevée. Cette élévation de

température entraîne une diminution temporaire de l'écart à l'équilibre en température local du matériau (entre 15 et 25°C pour $t < 15$ min).

Tableau III.5 : Contraintes et écart à l'équilibre pour les synthèses 3 (MeO1) et 7 (MeO2)

		T_c [°C]	p_c [bar]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit} $ [K]	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit}) $ [bar]
MeO1	Synthèse 3	480	1,1-1,4	54	0,81
MeO2	Synthèse 7	502	1,4-1,6	43	0,83

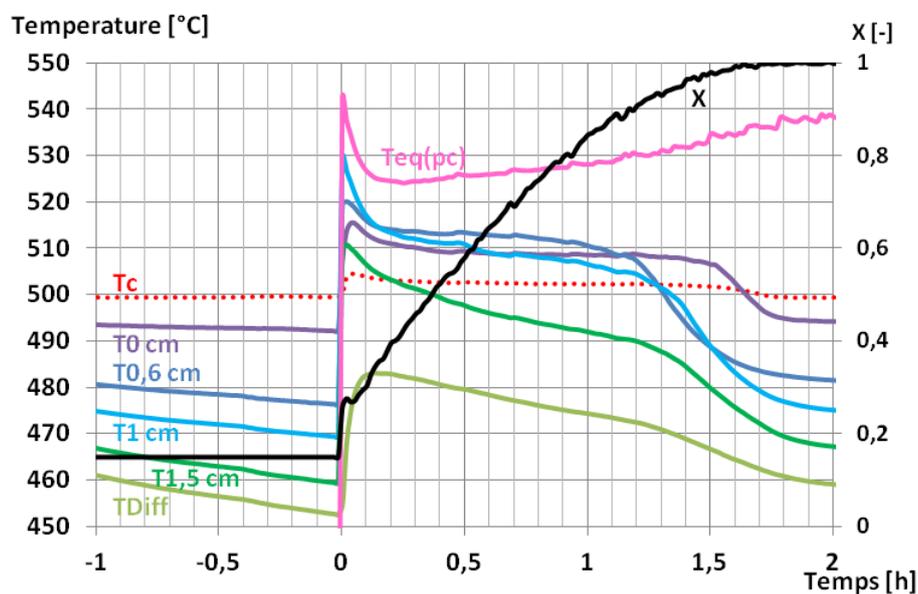


Figure III.14 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 7, MeO2

Malgré un écart à l'équilibre en température sensiblement plus faible pour cette synthèse 7 et un écart à l'équilibre en pression similaire (comparé à la synthèse 3 Figure III.11), il apparaît clairement que la durée de réaction de la synthèse 7 ($X=0,2$ à $0,95$) est divisée par 4. Cette observation peut être partiellement expliquée par le fait que MeO2 a une épaisseur de lit ($Z_s=2,45$ cm) 23% plus faible que MeO1 (3,2cm).

Ainsi, compte tenu de la différence de durée de réaction ainsi que de la densité du matériau, il apparaît que la synthèse 7 permet d'atteindre une puissance volumique 5 fois plus élevée (100kW.m^{-3}) que celle de la synthèse 3 (19kW.m^{-3}).

1.2.3.2. Avec et sans ajout de GNE

Le MeO3 est le seul composite sans ajout de GNE et est caractérisé par une masse volumique apparente d'hydroxyde de calcium de 690kg.m^{-3} . Le composite ayant la masse volumique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la plus proche est MeO2 (595kg.m^{-3}) soit 16% plus élevée. Sa perméabilité est en outre près de 100 fois plus faible que celle de MeO2. Par contre, en se basant sur les corrélations, ces deux composites présentent des conductivités thermiques proches, la plus forte densité de MeO3 compensant la présence de GNE dans MeO2 (Tableau III.6).

Tableau III.6 : Contraintes et écart à l'équilibre pour les synthèses 5 (MeO2), 11 et 12 (MeO3)

		T_c [°C]	p_c [bar]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{li} $ [K]	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{li}) $ [bar]
MeO2	Synthèse 5	483	0,76-0,86	37	0,43
MeO3	Synthèse 11	400	0,87-1,06	130	0,91
MeO3	Synthèse 12	405	74	0,40	

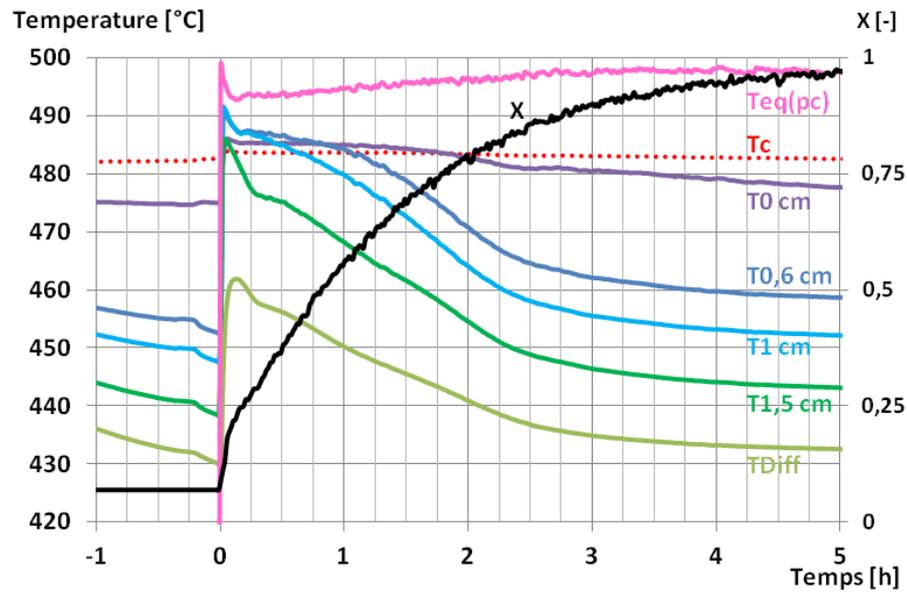


Figure III.15 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 5, MeO2.

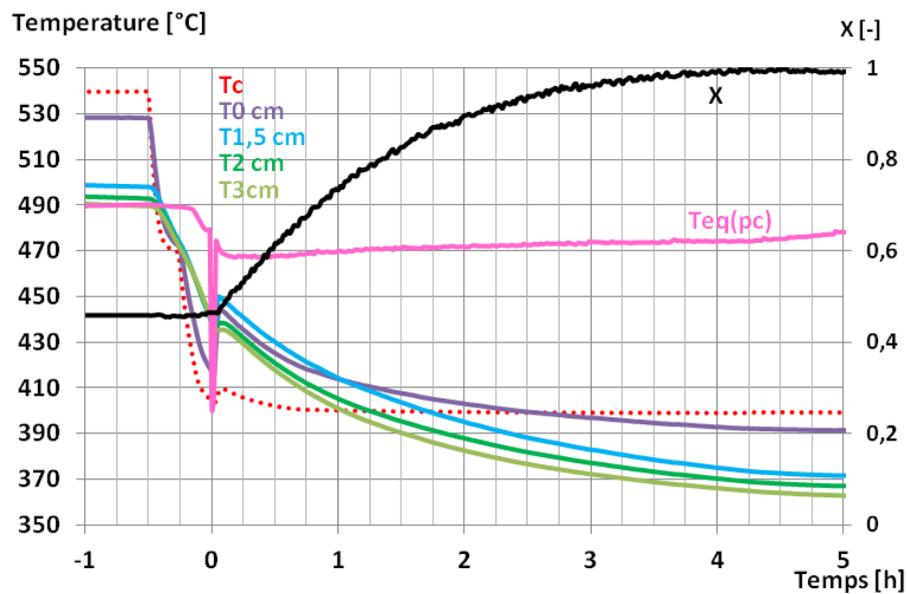


Figure III.16 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 12, MeO3.

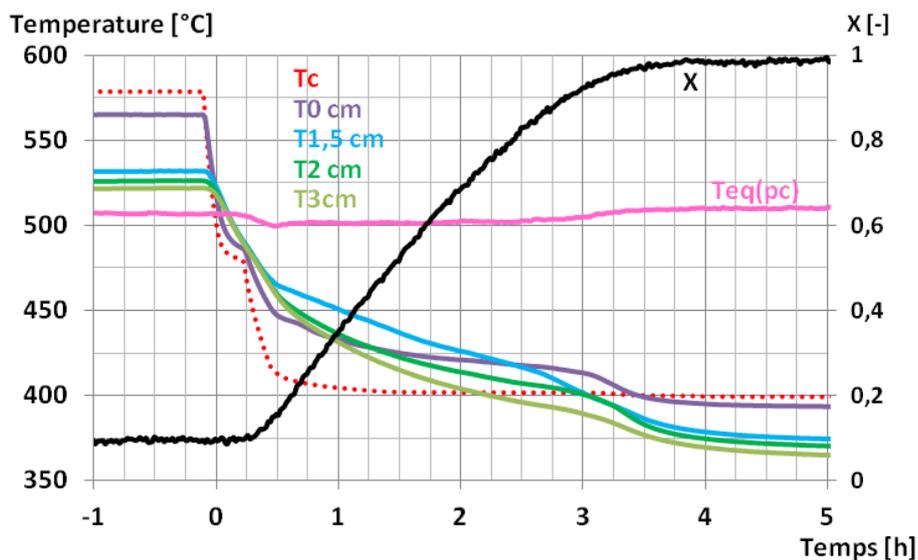


Figure III.17 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 11 MeO3

Comparée à la synthèse 5 MeO2 (Figure III.15), la synthèse 12 MeO3 (Figure III.16) a un écart à l'équilibre en pression similaire et en moyenne un écart à l'équilibre en température 2 fois plus important. Cette différence d'écart à l'équilibre en température, entre ces deux synthèses, est plus importante en début de réaction ($X < 0,7$) compte tenu de la différence d'avancement initial. Malgré cette différence notable d'écarts à l'équilibre en température, ces deux réactions ont des durées globales (2,4h) et donc des vitesses de réaction similaires (entre $X=0,46$ à $0,9$). Toutefois, la MeO3 étant caractérisée par une densité énergétique 16% plus importante, la synthèse 12 permet d'atteindre une puissance volumique moyenne 16% plus élevée ($44\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$) que la synthèse 5 MeO2 ($38\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$) (pour $X=0,46$ à $0,9$).

D'autre part, la S11 de MeO3 (Figure III.17) a un écart à l'équilibre en température (130°C) 1,8 fois supérieur à celui de la synthèse 12 (Figure III.16) et conduit à une puissance volumique 1,5 fois supérieure ($66\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$).

1.2.4. Influence de l'origine de l'hydroxyde

Deux origines différentes d'hydroxyde de calcium ont été étudiées: Sorbacal et Lustiner avec les mêmes paramètres de mise en œuvre (respectivement MeO1 et MeO4) : 91% ($397,5\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 9% de GNE ($37,1\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Ces deux composites ont été soumis aux mêmes contraintes thermodynamiques afin de comparer leurs performances. Cette comparaison a été répétée pour deux synthèses (S19 et S20) avec des écarts à l'équilibre différents (Tableau III.7).

Les puissances de réaction obtenues pour les synthèses 19 et 20 sont de 30 et $88\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$. En comparant respectivement la synthèse 1, MeO1 (Figure III.10) à la synthèse 19, MeO4 (Figure III.18) et la synthèse 3, MeO1 (Figure III.11) à la synthèse 20, MeO4 (Figure III.19), il apparaît clairement que les synthèses réalisées sur MeO4 sont 3 à 4 fois plus rapides que celles réalisées sur le composite MeO1. L'hydroxyde de calcium de type "Lustiner" est, dans ces conditions de mise en œuvre et soumis à ces conditions opératoires, significativement plus réactif que l'hydroxyde de calcium de type "Sorbacal".

De plus, la synthèse 20 est soumise à un écart à l'équilibre en température 1,5 fois plus élevé et un écart à l'équilibre en pression 2 fois plus élevé que la synthèse 19 de la même mise en œuvre (MeO4) justifiant la différence de puissance de réaction entre ces deux synthèses.

Tableau III.7 : Contraintes et écart à l'équilibre pour les synthèses 1 (MeO1) et 19 (MeO4).

		T_c [°C]	p_c [bar]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit} [K]$	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit}) [bar]$
MeO1	Synthèse 1	470	0,65-0,7	31	0,32
MeO4	Synthèse 19	469	0,55-0,72	35	0,33

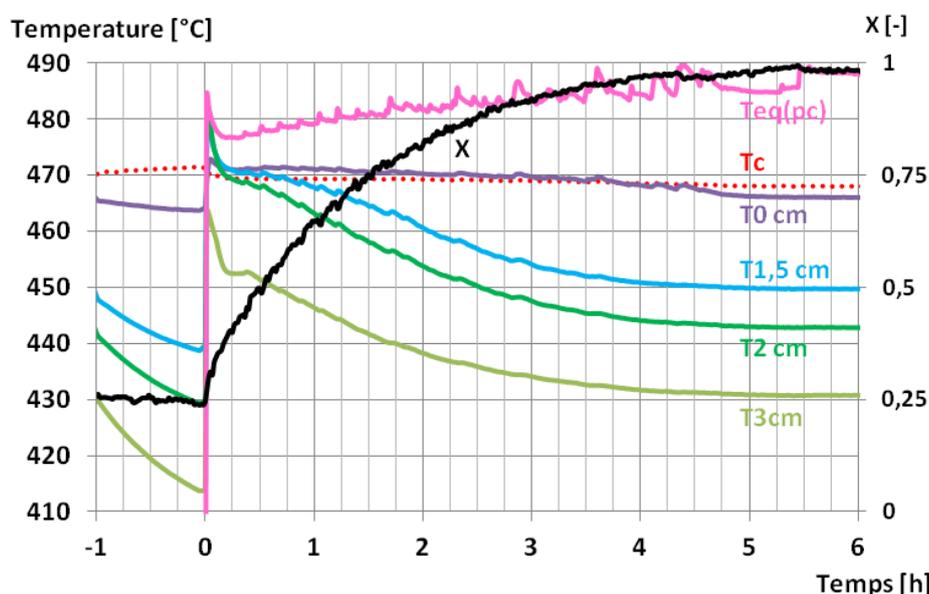


Figure III.18 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 19, MeO4.

Tableau III.8 : Contraintes et écart à l'équilibre pour les synthèses 3 (MeO1) et 20 (MeO4).

		T_c [°C]	p_c [bar]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit} [K]$	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit}) [bar]$
MeO1	Synthèse 3	480	1,1-1,4	54	0,81
MeO4	Synthèse 20	480	0,96-1,3	51	0,71

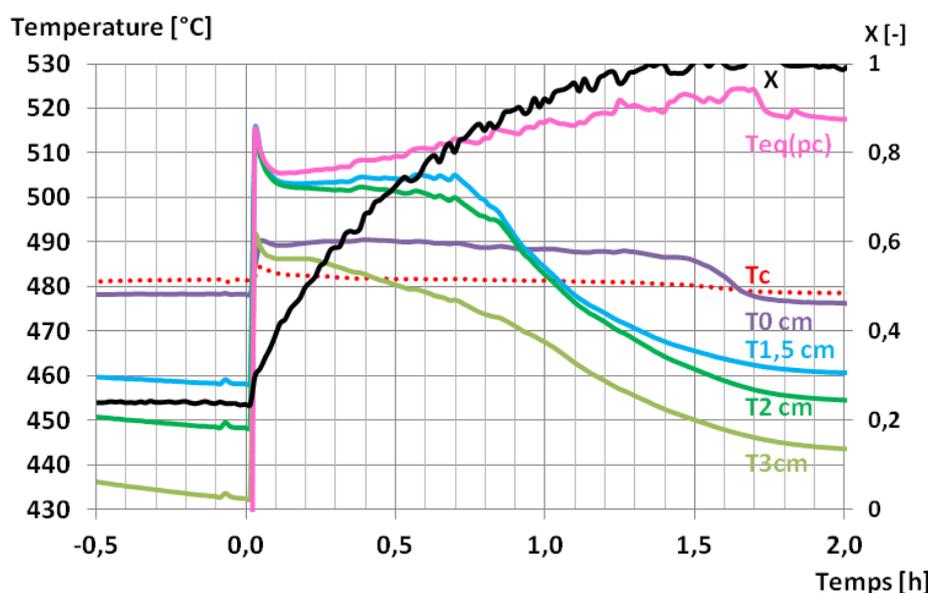


Figure III.19 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 20, MeO4.

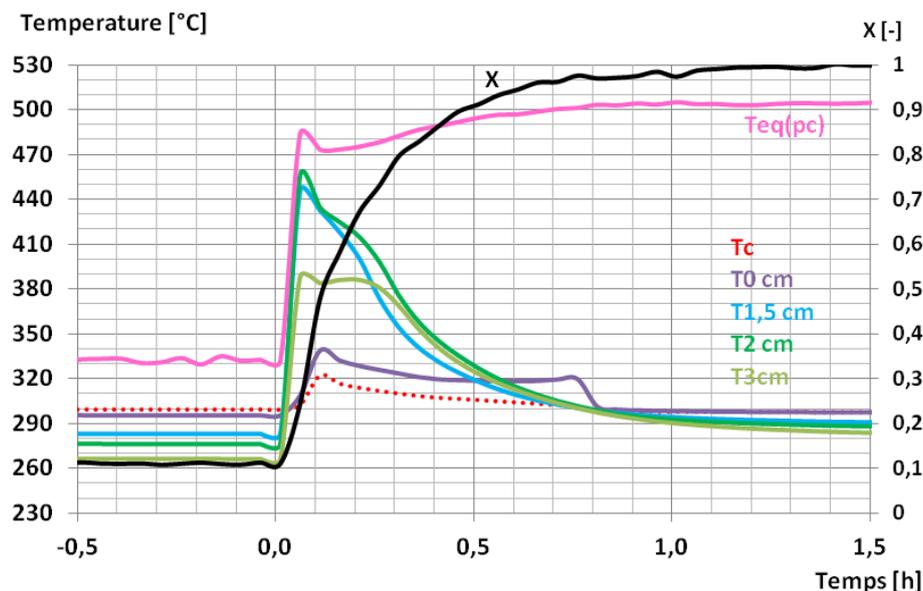


Figure III.20 : Températures et avancement de réaction mesurés en fonction du temps pour la synthèse 16, MeO4.

Enfin, cette même mise en œuvre MeO4 a été testée (Figure III.20) dans des conditions (T_c :300°C, \bar{p}_c :0,85bar) conduisant à des écarts à l'équilibre en température (215K) et en pression (0,85bar) très importants. La puissance de réaction atteint 182kW.m⁻³ entre $X=0,15$ et 0,9.

1.3. Conclusion

Les puissances de réaction des synthèses présentées dans les paragraphes précédents peuvent être représentées en fonction des densités énergétiques des différents composites étudiés. Cette représentation, analogue à un diagramme de Ragone, permet d'évaluer la pertinence de systèmes de stockage d'énergie. En effet, sur la Figure III.21, les composites étudiés permettent de réaliser des phases de synthèse (déstockage de chaleur) de durées comprises entre 45min et 15h, pour des densités énergétiques de composites pouvant atteindre 230kWh.m⁻³.

Ces mises en œuvre sont par conséquent compatibles avec des applications de stockage de chaleur pour centrales solaires thermodynamiques à concentration. On note aussi de nombreuses configurations atteignant les durées de déstockage des centrales existantes (de l'ordre de 7h) sous des conditions opératoires compatibles avec l'intégration dans une centrale ($p_c=1bar$; T déstockage >450°C). Enfin certaines configurations atteignent de fortes puissances spécifiques en déstockage, permettant de répondre à des scénarios visant les pics de consommation (<3h).

Il apparaît évident (Figure III.21 et §1.2.1) que pour une mise en œuvre donnée (symboles identiques sur la Figure III.21), l'écart à l'équilibre en température (nuances de couleurs) influe directement sur la puissance de réaction.

La comparaison des mises en œuvre 3 et 2 (§1.2.3.2) met en évidence que l'ajout de GNE permet d'améliorer les performances du matériau de stockage. La comparaison simultanée des mises en œuvre 2, 1 et 5 (§ 1.2.2 et §1.2.3.1) montre que l'influence du taux de graphite dans le composite sur la puissance de réaction ne peut être découplée de la densité de matériau réactif et de

l'épaisseur du lit. En outre (§1.2.4), dans les conditions d'expérimentations traitées précédemment, l'hydroxyde de calcium de type "Lustiner" (MeO4) est significativement plus réactif que le "Sorbacal" et permet d'atteindre des puissances 3 à 4 plus élevées.

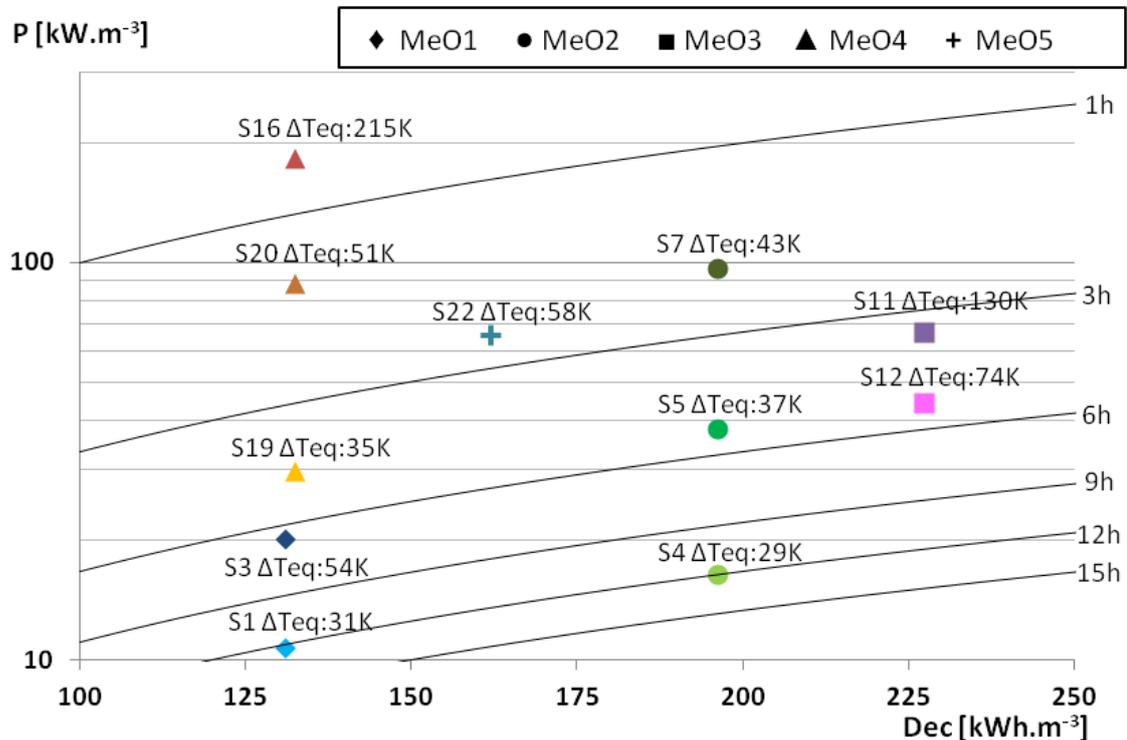


Figure III.21 : Densité de puissance vs densité énergétique des réactions de synthèse et courbes d'iso-durées. — : iso-durées ; ◆ : MeO1 ; ● : MeO2 ; ■ : MeO3 ; ▲ : MeO4 ; + : MeO5. Couleurs foncées : fort écart à l'équilibre en température ; couleurs claires : faible écart à l'équilibre en température.

De nombreux paramètres couplés influencent les puissances de réaction et donc les puissances de déstockage de ces composites. De plus, les difficultés liées à la maîtrise des avancements initiaux de réaction et des contacts thermiques entre la cuve et le lit réactif impactent également les performances lits expérimentés. L'absence de réactions parasites pouvant entraîner la formation d'incondensables influençant les réactions de synthèse (voir §2 de ce chapitre) devra être confirmée par des analyses complémentaires afin de valider l'étude présentée dans ce paragraphe. Afin de mieux comprendre les couplages entre ces différents paramètres, il est nécessaire de développer un outil de simulation qui permettra une analyse plus détaillée de l'évolution des puissances de réaction en fonction des paramètres de mise en œuvre, de la géométrie et des conditions opératoires (§3).

2. Fonctionnement à moyen et long termes

L'évolution du composite réactif et son "vieillessement" au cours de cycles successifs ainsi que la compatibilité avec les matériaux de confinement (réacteur, échangeur...) sont des interrogations récurrentes pour les procédés thermochimiques.

Dans cette optique, ce paragraphe rassemble l'ensemble des informations et études relatives au fonctionnement à moyen et long terme d'un stockage thermochimique. Cette étude portera en premier lieu sur l'analyse des expérimentations réalisées sur le banc de caractérisation et présentées en §1.2. Dans un second temps, la conception d'un banc de cyclage dédié à l'étude du fonctionnement à long terme d'un composite thermochimique ainsi que les premiers résultats obtenus seront présentés.

2.1. Analyse des résultats du banc de caractérisation en réaction

2.1.1. Observations macroscopiques de la tenue des composites

Malgré un faible nombre de cycles réalisés sur les composites dans le banc de caractérisation en réaction, des observations macroscopiques des composites avant et après réaction ont pu être réalisées et analysées. Elles sont représentées Figure III.22 pour des taux de GNE croissants.

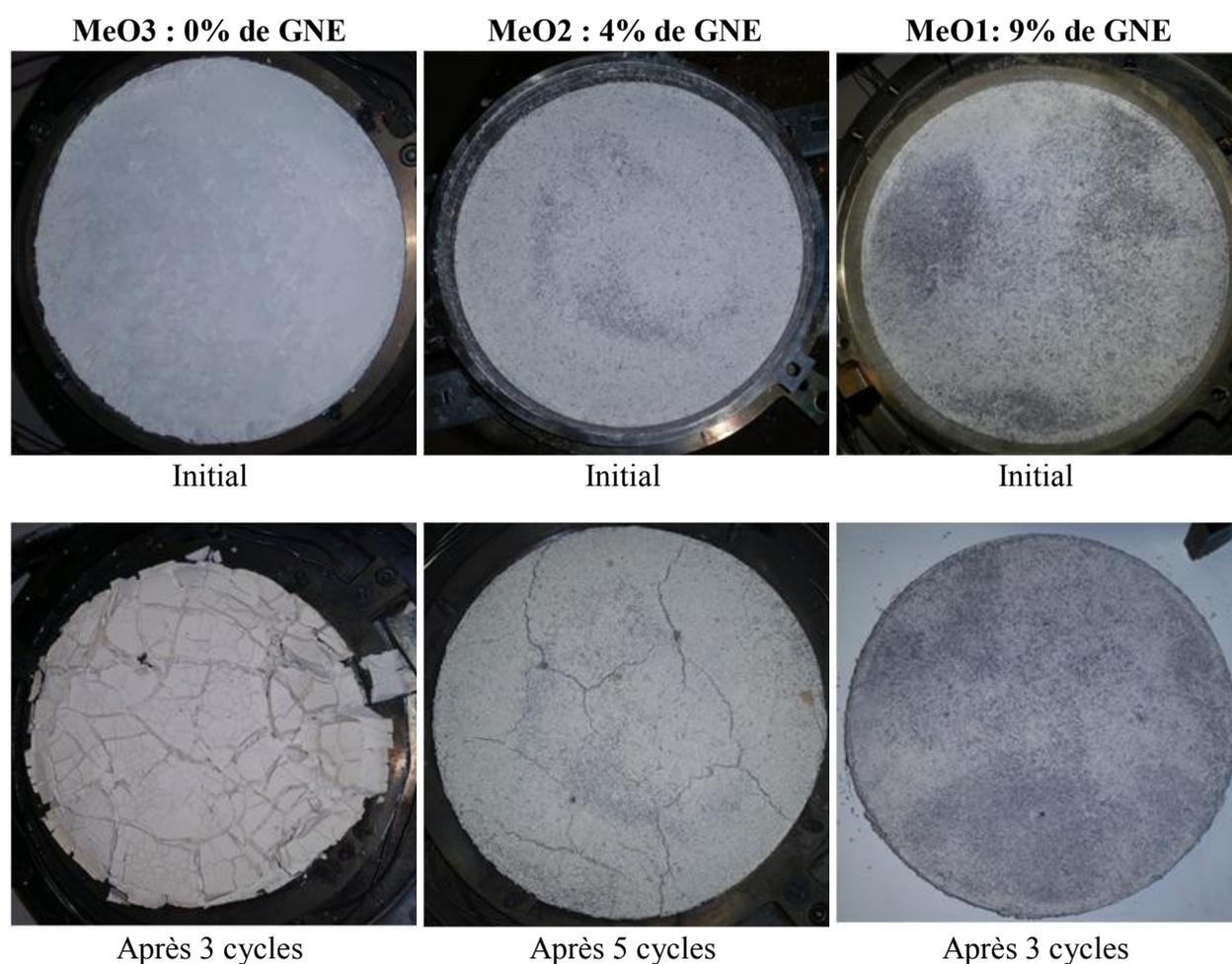


Figure III.22 : Photographies avant (confiné dans la cuve) et après quelques cycles (sorti de la cuve) pour 3 mises en œuvre du matériau réactif

Il apparaît clairement Figure III.22 que l'ajout de GNE au matériau réactif, même à faible taux (4% et 9%), permet d'améliorer la tenue mécanique du lit après quelques cycles (3 à 5) de synthèse et de décomposition.

Le faible nombre de cycles réalisés ne permet toutefois pas de conclure quant à l'évolution des performances de ces lits réactifs. En effet, ces observations permettent d'avancer raisonnablement l'hypothèse que les paramètres de transfert de ces lits (conductivité thermique et perméabilité) évoluent au cours des premiers cycles de fonctionnement. Elles sont insuffisantes pour renseigner sur l'impact que peuvent avoir ces évolutions des paramètres de transfert sur les performances du lit ni sur l'évolution sur un grand nombre de cycles.

Afin d'étudier le comportement à long terme sur des quantités de matériau de plusieurs centaines de grammes et d'acquérir des données qui permettent l'analyse de l'évolution des performances de ces composites sur un nombre significatif de cycles, un banc d'expérimentation automatisé dit "de cyclage" a été conçu. Son étude est présentée en §2.2.

2.1.2. Comportement du composite en décomposition

L'analyse des performances des composites pour stockage thermo-chimique présentée au paragraphe 1 de ce chapitre n'a pu être réalisée que pour les phases de synthèse (déstockage). Les phases de décomposition ont toutes présenté des perturbations allant jusqu'au blocage de la réaction. Ce paragraphe analyse ces problèmes et tente d'en déterminer les causes.

2.1.2.1. Analyse des phénomènes de blocage observés

Lors des phases de décomposition, le lit réactif est théoriquement soumis à une pression de vapeur d'eau p_c , imposée par le condenseur du système. Cette pression de contrainte p_c doit être inférieure à la pression d'équilibre solide/gaz (p_{eq}) de la réaction pour la température de contrainte T_c .

Différents protocoles ont été expérimentés afin d'imposer les pressions et températures de contrainte souhaitées aux composites. Ils ont tous conduit à des blocages de la réaction de décomposition (vitesse de réaction quasi nulle), et ce quelle que soit la source d'hydroxyde de calcium, avec et sans GNE.

La Figure III.23 présente le cas de la mise en œuvre 3 (Tableau III.1) qui ne contient pas de GNE. Dans cet exemple, le condenseur du système est régulé à une température de 80°C, afin de maintenir une pression de vapeur d'eau de contrainte de $p_{eq}(T_{cond}) = p_c \text{ théorique} = 0,47 \text{ bar}$ (Figure III.23b). À l'instant, $t=0$, la consigne imposée par l'échangeur de chaleur du réacteur est fixée à $T_c=570^\circ\text{C}$ pour débiter la décomposition (Figure III.23a).

Les Figure III.23c et Figure III.23d, qui se focalisent sur les 3 premières heures de cette décomposition, montrent que la pression mesurée, initialement à sa valeur théorique de 0,47bar, croît rapidement ($1,7 \text{ bar}\cdot\text{h}^{-1}$) après quelques minutes. Cette pression interne de l'enceinte continue de croître au-delà de la pression atmosphérique ($t > 30 \text{ min}$) ce qui signifie que le ou les gaz responsables de la montée en pression sont générés à l'intérieur de l'enceinte et qu'il ne peut s'agir d'un simple problème d'étanchéité.

On note, Figure III.23c, que cette montée en pression à $t \approx 8$ min semble correspondre à l'instant auquel la température du matériau réactif (T_{0cm}) dépasse la température d'équilibre à la pression de contrainte ($T_{eq}(p_c)$).

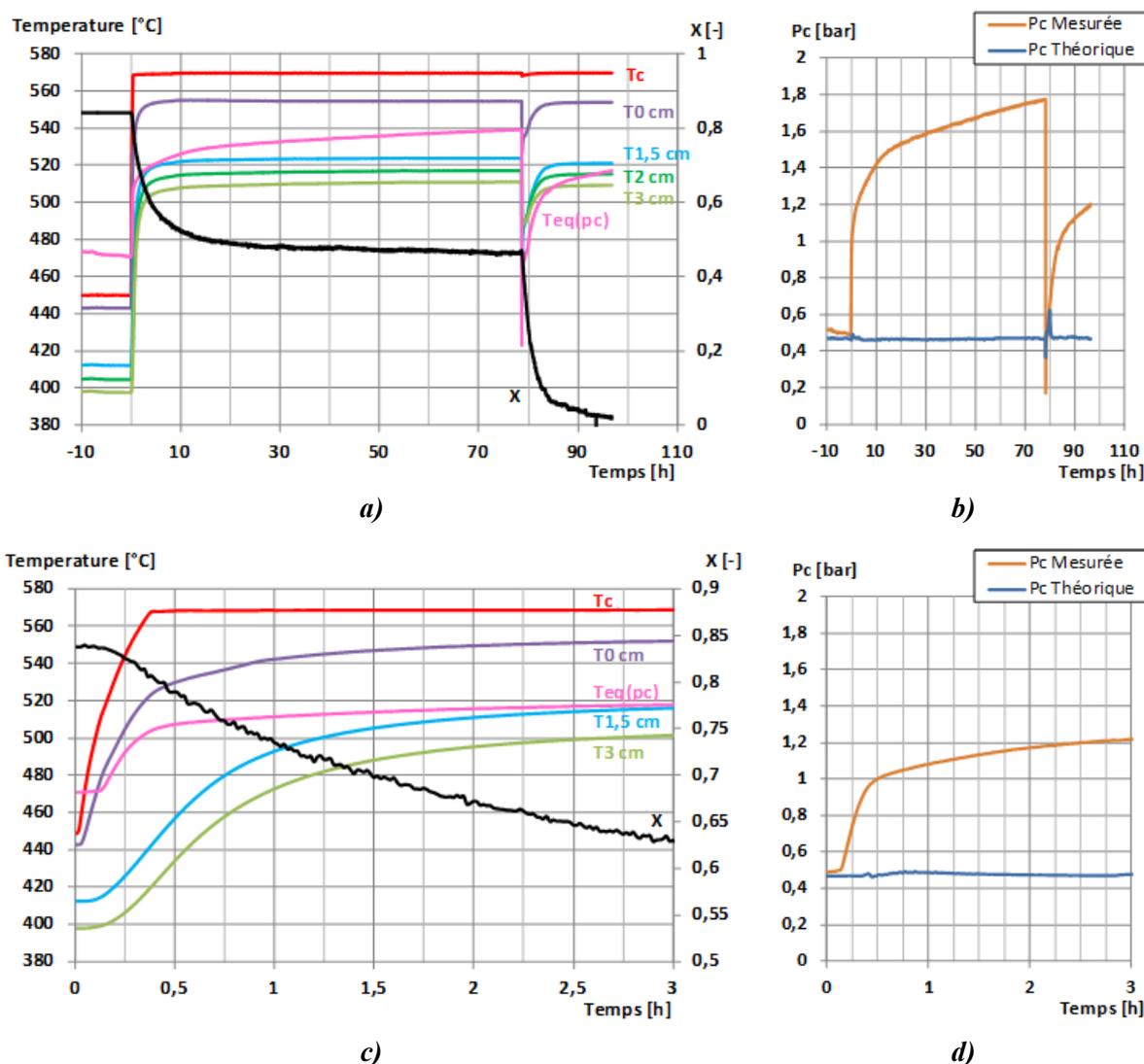


Figure III.23 : Décomposition 10, composite MeO3

a) Températures et avancement de réaction sur 96h; b) Pression mesurée et pression d'équilibre liquide/vapeur à la température du condenseur sur 96h; c) Température et avancement de réaction sur les 3 premières heures; d) Pression mesurée et pression d'équilibre liquide/vapeur à la température du condenseur les 3 premières heures

Au cours des dix premières heures (Figure III.23a), l'avancement de la réaction évolue classiquement puis la courbe $X(t)$ s'infléchit fortement, signe d'un blocage de la réaction. Cette observation est cohérente avec la comparaison entre la température d'équilibre $T_{eq}(p_c)$ et les températures locales dans le lit. En effet, il apparaît que plus de deux tiers du matériau réactif est à une température inférieure à $T_{eq}(p_c)$, donc insuffisante pour se décomposer (au moins à partir de T1,5cm). Une évolution analogue (croissance rapide puis inflexion) à celle de l'avancement global de réaction peut être observée sur la courbe représentative de la pression mesurée (Figure III.23b).

Entre 10 et 79h (Figure III.23b), la pression mesurée continue de croître régulièrement ($\approx 4\text{mbar}\cdot\text{h}^{-1}$). Ces observations mettent clairement en évidence la génération de gaz à l'intérieur de l'enceinte du réacteur.

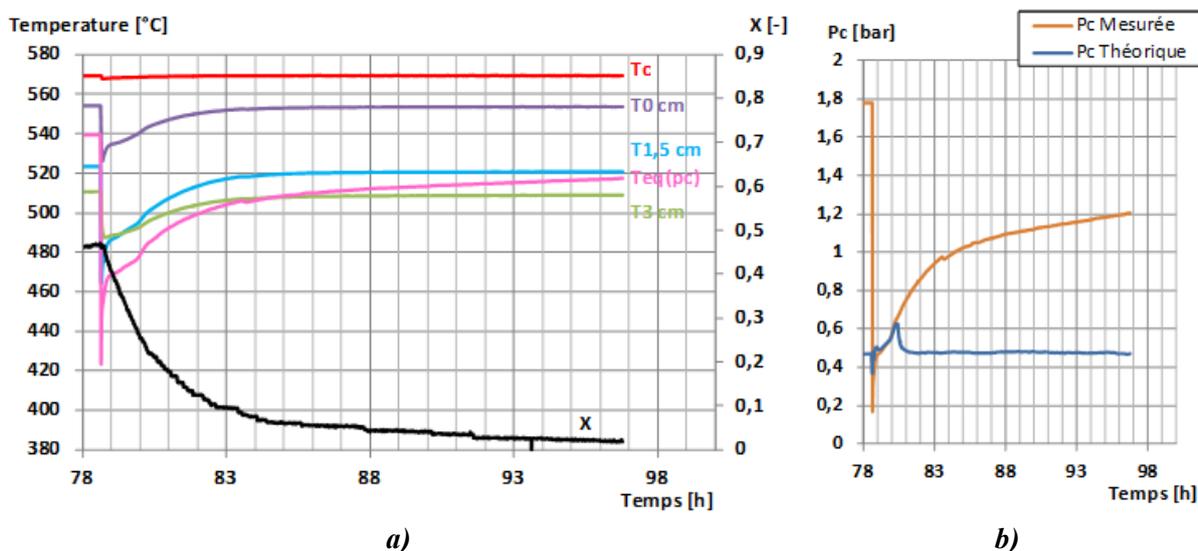


Figure III.24 : Décomposition 10, composite MeO3

a) Températures et avancement de réaction entre 78 et 97h; b) Pression mesurée et pression d'équilibre liquide/vapeur à la température du condenseur entre 78 et 97h

Après 78h (Figure III.24), un tirage au vide ponctuel (3min) de l'ensemble du système est réalisé afin d'évacuer les incondensables. Dès la fin du tirage au vide, la pression du système augmente rapidement ($0,14\text{bar}\cdot\text{h}^{-1}$). L'inflexion de la courbe de pression intervient à plus basse pression ($<1\text{bar}$), mais la pression mesurée continue tout de même d'augmenter de manière significative ($12\text{mbar}\cdot\text{h}^{-1}$). Malgré cette évolution de pression, la température d'équilibre du réacteur $T_{eq}(p_c)$ reste à une valeur inférieure aux températures locales dans le sel, ce qui permet la poursuite de la décomposition (Figure III.24a).

Il est important de noter que des blocages de la réaction de décomposition (profils similaires d'avancement) ont aussi été observés sur les expérimentations réalisées sur le banc de cyclage (§2.2).

Les blocages de la réaction de décomposition se traduisent donc par un arrêt de la condensation de la vapeur d'eau, observé par le capteur de niveau, ainsi que par une augmentation de la pression interne du système. Le gaz généré qui induit cette augmentation de la pression est soit de la vapeur d'eau issue de la décomposition de l'hydroxyde de calcium soit un autre gaz issu d'une réaction parasite. S'il s'agit de vapeur d'eau, il faut rechercher d'éventuels problèmes de condensation. Si le gaz généré est d'une autre nature, il est alors nécessaire d'en chercher l'origine.

Afin de s'affranchir de ces phénomènes et d'assurer des réactions de décomposition sans blocage il est donc primordial d'identifier la nature du gaz généré dans l'enceinte du réacteur puis d'identifier les phénomènes qui en sont la cause.

2.1.2.2. Analyse du gaz dans l'enceinte du réacteur au cours des décompositions

Un prélèvement du gaz contenu dans l'enceinte a été effectué, après blocage de la décomposition 6, à la 143^e heure (--- Figure III.25). L'évolution de cette réaction en termes de température, pression et avancement global de réaction est similaire à celle observée pour la décomposition 10 de la mise en œuvre 3 (Tableau III.1) décrite précédemment (Figure III.23). Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée sur ce gaz afin d'identifier la nature des gaz liés au blocage des réactions de décomposition. Le spectre d'absorption obtenu dans la gamme de l'infrarouge moyen ainsi que son interprétation sont présentés sur la Figure III.26.

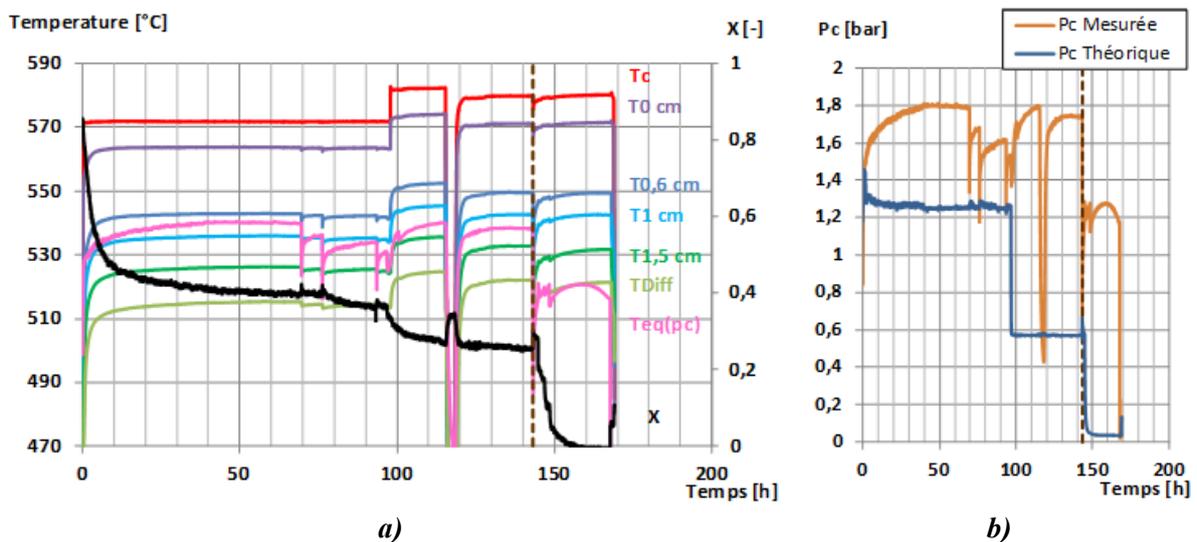


Figure III.25 : Décomposition 6, MeO2

a) Température et avancement de réaction; b) Pression mesurée et pression d'équilibre liquide/vapeur à la température du condenseur. Les brusques chutes de pressions correspondent à des tirages sous vides de quelques minutes.

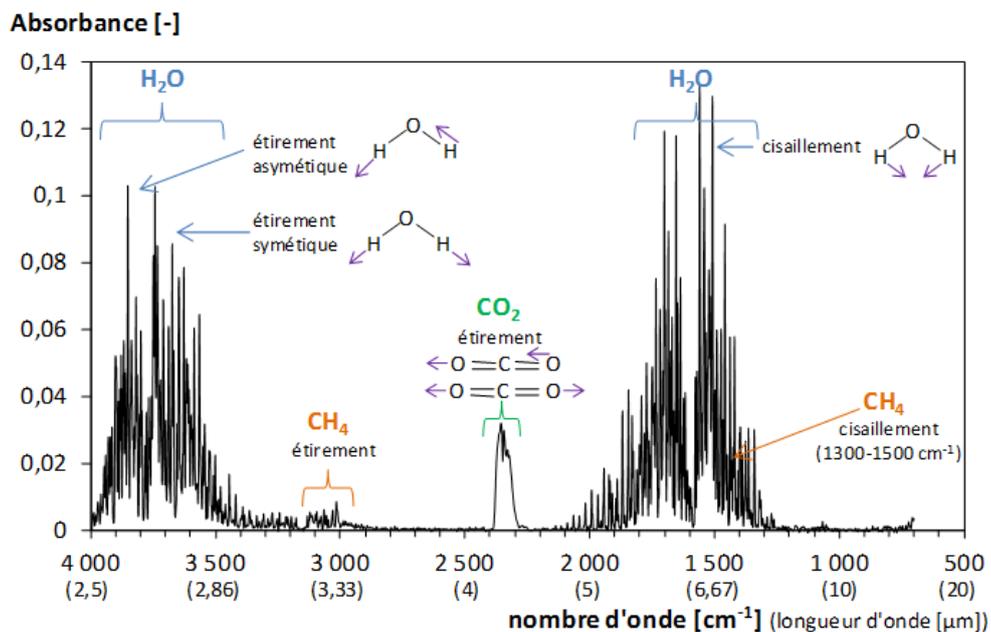


Figure III.26 : Spectre d'absorption dans l'infrarouge du gaz contenu dans l'enceinte du réacteur après une phase de décomposition (les gaz composés de molécules diatomiques homo-nucléaires (ex : O₂, H₂, N₂) ne peuvent pas être détectés par cette méthode)

Ce spectre met en évidence la présence de CO₂ dans l'enceinte, qui peut être lié soit à des entrées d'air atmosphérique dues à un problème d'étanchéité du réacteur lors des étapes à basse pression, soit à une génération interne due à une réaction parasite. Le spectre montre également la présence potentielle de CH₄, qui serait donc généré dans l'enceinte et viendrait confirmer l'hypothèse de réactions parasites.

En outre, des décompositions réalisées sur le banc de cyclage (§2.2) ont également conduit à des blocages de réaction et ce en l'absence de plaque de graphite et sans ajout de GNE dans le milieu réactif. Un phénomène de combustion détonante a été observé lorsque le gaz prélevé dans cette expérimentation a été soumis à une flamme (en présence d'air ambiant). Cette observation est un indicateur de la présence de dihydrogène dans l'enceinte du réacteur.

D'autre part, des produits solides ont également été formés en particulier à la surface de l'échangeur de chaleur. Des analyses complémentaires visant à identifier si ces produits solides sont directement ou indirectement liés à la production de ces incondensables ont donc été réalisées. Ces analyses ont pour objectif d'identifier les phénomènes à l'origine de la production de ces incondensables dans l'optique de s'en affranchir.

2.1.2.3. *Analyses des produits solides résultants de réactions indésirables dans le réacteur*

La composition et la morphologie de différents produits solides témoignant de réactions indésirables dans l'enceinte du réacteur ont été analysés au regard des configurations et des conditions opératoires imposées au réacteur afin d'apporter des informations complémentaires sur les paramètres globaux et locaux influençant ces réactions. Cette analyse a été réalisée en collaboration avec Marie-Agnès COURTY, spécialiste de nano-composites à base métal-polymères de PROMES.

a. Observations macroscopiques des produits de réaction

Deux configurations différentes d'échangeur de chaleur ont été expérimentées. Après 3 cycles de synthèse/décomposition effectués sur la mise en œuvre 1, hormis une oxydation superficielle, aucun produit solide de réaction n'avait été observé sur l'échangeur 1 (Cu) (Figure III.27).

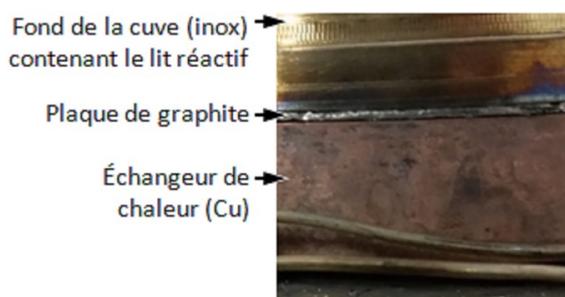


Figure III.27 : Échangeur 1 (Cu)

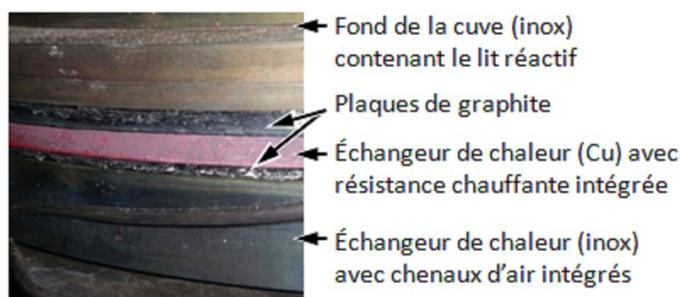


Figure III.28 : Échangeur 2 (Cu+inox)

Pour des raisons de résistance mécanique, l'échangeur de chaleur en cuivre (Figure III.27) a été remplacé à partir de la mise en œuvre 2, par un échangeur en deux parties, cuivre et inox (Figure III.28). Au cours des expérimentations de la mise en œuvre 2, l'enceinte a été ouverte à deux reprises et il a été observé la présence de filaments (Figure III.29) puis de micro-plaques (Figure III.30) sur la surface de l'échangeur en cuivre ainsi que sur les électrodes alimentant la résistance

chauffante insérée dans l'échangeur en cuivre (Figure III.7). La présence de ces structures confirme que des réactions indésirables ont lieu dans l'enceinte du réacteur.

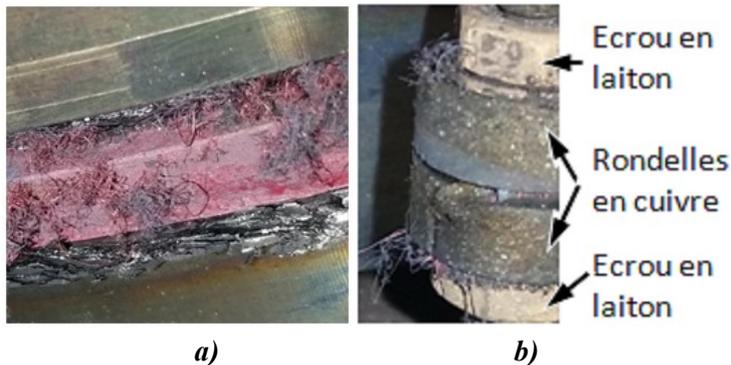


Figure III.29 : Photographies de l'échangeur de chaleur 2 (Cu+inox) (a) et d'une des électrodes (b) après les 3 premiers cycles de synthèse/décomposition sur MeO2

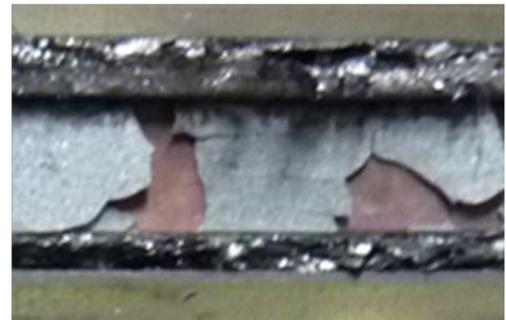


Figure III.30 : Photographie de l'échangeur de chaleur 2 (Cu+inox) après les 3 derniers cycles de synthèse/décomposition sur MeO2

Les micro-filaments (Figure III.29) et micro-plaques (Figure III.30) ont donc été générés sur les mêmes sites, en présence du même matériau réactif soumis au même nombre de cycles. La comparaison des évolutions des conditions opératoires des 3 cycles au cours desquels se sont développés les micro-filaments (Figure III.31 cycles 4 à 6) et les micro-plaques (Figure III.32 cycles 7 à 9) montre de légères différences sur les durées de fonctionnement à haute température et à basse pression qui pourraient expliquer cette différence apparente.

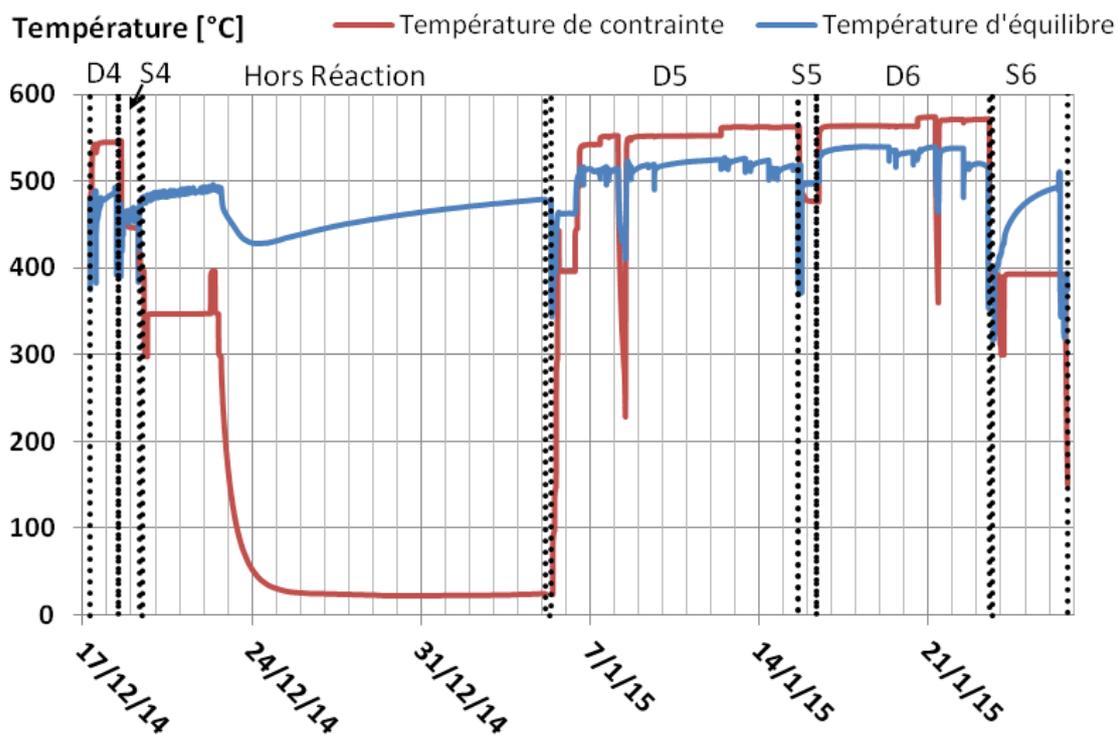


Figure III.31 : Température de contrainte et d'équilibre S/G à la pression de contrainte durant 41 jours d'expérimentation de MeO2. — : Température de contrainte imposée par l'échangeur de chaleur; — : Température d'équilibre de la réaction solide-gaz calculée pour la pression de contrainte mesurée; ... : limites entre les différentes phases de fonctionnement (synthèse, décomposition et hors réaction)

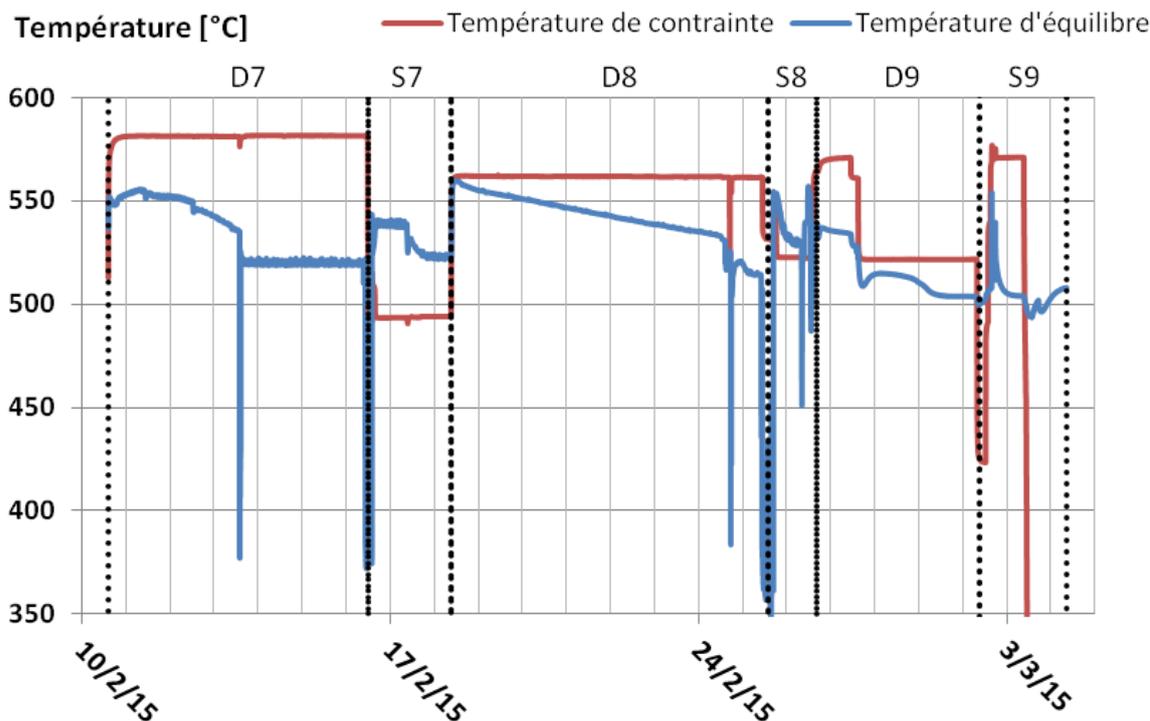


Figure III.32 : Température de contrainte et d'équilibre S/G à la pression de contrainte durant les 23 derniers jours d'expérimentation MeO₂. — : Température de contrainte imposée par l'échangeur de chaleur; — : Température d'équilibre de la réaction solide-gaz calculée pour la pression de contrainte mesurée; ... : limites entre les différents phases de fonctionnement (synthèse, décomposition et hors réaction)

La formation de ces structures est influencée par des effets de pointe dans la configuration de l'échangeur (Échangeur 1 : Figure III.27 et Échangeur 2 : Figure III.28). De plus, elle se produit préférentiellement sur des éléments en cuivre en contact avec la résistance chauffante (échangeur de chaleur intégrant la résistance et électrodes). L'influence directe (courants de fuite) ou indirecte (champs magnétiques) de ces éléments électriques dans la formation de ces structures est donc envisageable.

De plus, d'autres produits de réaction, sous la forme de filaments translucides de polymères ont également été observés à la loupe binoculaire sur les plaques de graphites intercalées entre les différentes parties de l'échangeur de chaleur (Figure III.8 et Figure III.9 : échangeur de chaleur à air/échangeur de chaleur avec résistance chauffante intégrée / fond de la cuve).

b. Analyses microscopiques des produits solides de réaction

Afin d'apporter des informations complémentaires sur la nature et le procédé de formation de ces structures observées sur l'échangeur en cuivre (Figure III.33 et Figure III.34) et sur les plaques de graphites (Figure III.35), une observation de la morphologie des structures au microscope électronique à balayage ainsi qu'une analyse de leurs compositions atomiques par méthode EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ont été réalisées.

Les analyses EDS montrent que ces filaments (Figure III.33) et microplaques (Figure III.34) sont à base de cuivre. La formation de ces structures cuivreuses résulte de l'oxydation superficielle de l'échangeur de chaleur en cuivre qui entraîne la formation de cuprite (Cu₂O) et de ténorite (CuO) [149],[150] et [151] (équations (1), (2) et (3)).

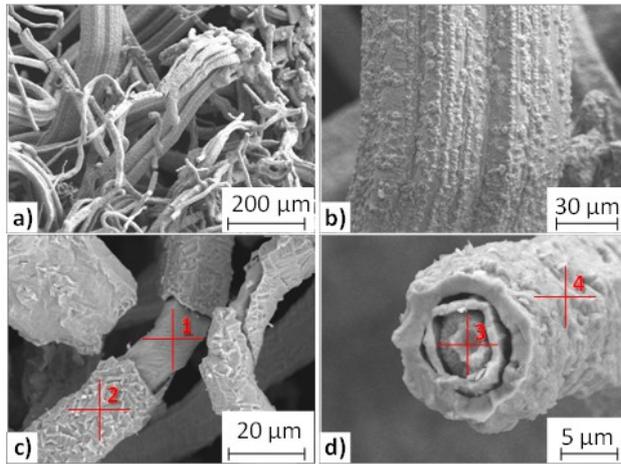


Figure III.33 : Photographies MEB et analyse EDS des structures de filaments sur l'échangeur en cuivre.

a) enchevêtrements de micro-filaments, b) micro-filament de quelques centaines de microns, c) micro-filament avec enveloppe externe (point1:O:0,53%at et Cu:99,47%at, point2:O:1,11%at et Cu:98,89%at), d) section de micro-filament de quelques microns avec structures concentriques (point3:Cu:100%at, point4:O:10,01%at et Cu:89,99%at).

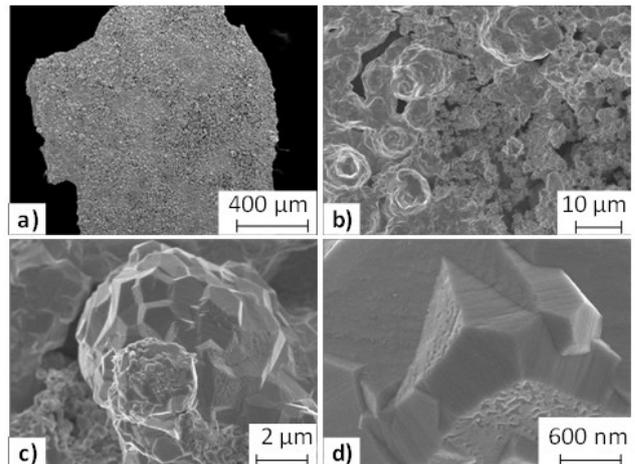


Figure III.34 : Photographies MEB et analyse EDS des structures de micro-plaques sur l'échangeur en cuivre.

a) vue d'ensemble de la surface de la micro-plaque (O:11,51%at et Cu:88,49%at), b) structures en choux-fleur, c) structures sphériques, d) structures pyramidales

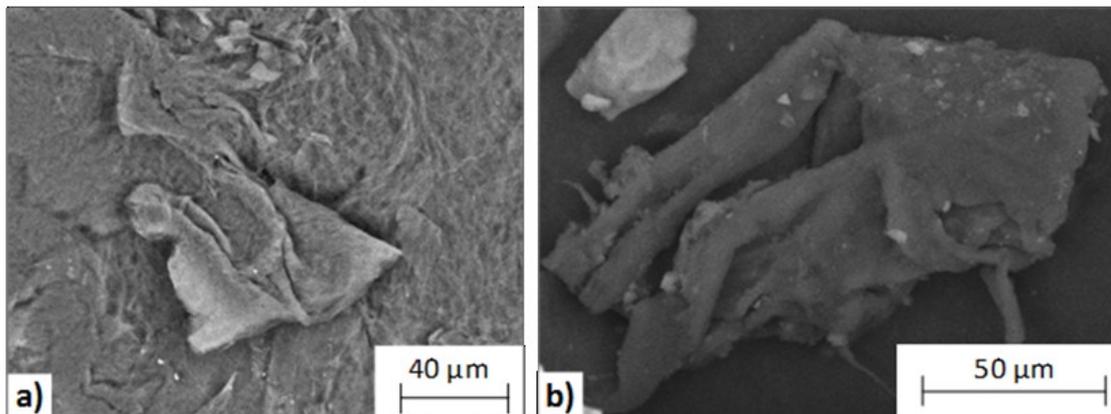
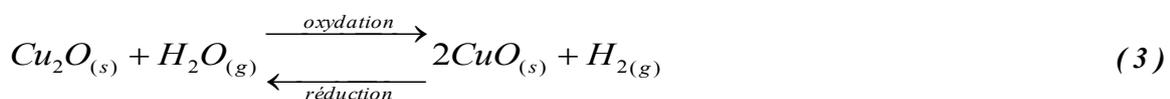
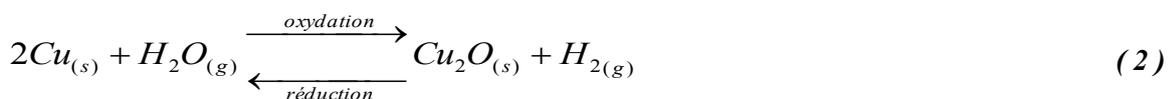
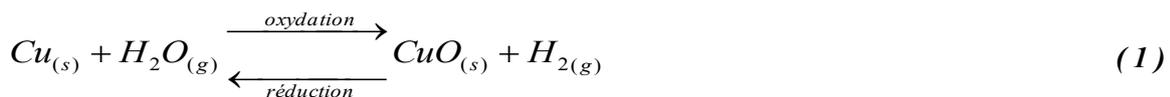


Figure III.35 : Photographies MEB avec rétrodiffusion. a) graphite avec structure cristalline issue d'une plaque non cyclée. b) graphite cyclée avec présence de polymères translucides avec inclusions de Zn, Cd-Te, Fe-Cr, CaS₂ ou de S-Cr



La localisation de ces structures et leur morphologie au niveau micrométrique (filament, pyramides, sphères) est caractéristique de réactions d'oxydation locales (sur des sites préférentiels à micro-échelle) sur des métaux soumis à des températures inférieures à 700°C en

présence de vapeur d'eau [152]. Les différences morphologiques entre les deux observations (Figure III.29 et Figure III.30) suggèrent une évolution des produits formés depuis les filaments, aux structures sphériques et pyramidales.

Ces réactions d'oxydation se produisent également avec d'autres métaux (Fe, Ni, Cr... et leurs oxydes) et entraînent la génération de dihydrogène (2.1.2.2)[153]. En présence de catalyseurs, ce dihydrogène réagit, également à une micro-échelle, avec le carbone des plaques de graphite (Figure III.35a) afin de former du méthane (2.1.2.2) par un ensemble de réactions conduisant à une hydrogénation catalysée [154]. Ces réactions expliquent la présence des films translucides de polymères de la forme $[C_m H_n]_{p(s)}$ retrouvés associés au graphite (Figure III.35b).

En outre, la forte teneur en cuivre de ces structures (>88% Figure III.33 et Figure III.34) ainsi que la présence très nette de couches concentriques (Figure III.33c et Figure III.33d) pourrait permettre de supposer que le procédé de formation de ces filaments de cuivre consiste en une alternance de phases de croissance de structures d'oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO) (oxydation) et de phases de réduction de ces oxydes en présence de dihydrogène. Cette alternance de réaction d'oxydation et de réduction serait la conséquence directe de l'alternance des conditions opératoires présentées sur les Figure III.31 et Figure III.32 (correspondant aux décompositions et synthèses).

Une deuxième source de formation de dihydrogène, de méthane et de dioxyde de carbone peut également provenir d'un ensemble de réactions catalysées entre le graphite et la vapeur d'eau (carbon-steam reaction [155] [156] [157]).

Enfin, il est important de rappeler que ces blocages de réaction ont été observés de façon quasi-systématique en phase de décomposition mais jamais au cours des phases de synthèses, même réalisées sous des conditions opératoires similaires à celles des décompositions en T ou p . Il est à noter qu'en phase de décomposition les gaz incondensables sont très probablement entraînés par le flux de vapeur, formant un film au niveau des surfaces de condensation et empêchant ainsi la condensation de la vapeur d'eau générée par la réaction de décomposition. En revanche, en phase de synthèse, si des gaz incondensables étaient également générés, ils seraient entraînés à la surface des pores du milieu réactif. Compte tenu du fait que la surface de réaction est très largement supérieure à la surface de condensation, la présence de gaz incondensables dans l'enceinte pourrait théoriquement influencer les réactions de synthèse sans pour autant entraîner de blocage de réaction en phase de synthèse. En conséquence, bien que cette absence de blocage en synthèse laisse supposer, à priori, l'absence de génération de gaz incondensables an phase de synthèse, seules des analyses complémentaires pourront permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

En conclusion, pour le développement d'un réacteur thermo-chimique, ces observations montrent qu'il est préférable de réduire le nombre de matériaux susceptibles d'entraîner la décomposition de la vapeur d'eau par des réactions catalysées et la génération de gaz incondensables. Bien que l'hypothèse de l'influence des courants électriques dans le processus de formation des micro-structures de cuivre (Figure III.29) n'ait pu être confirmée, il sera également préférable d'externaliser la résistance électrique nécessaire aux phases de stockage.

2.2. Conception et réalisation du banc de cyclage

Ce banc a pour objectif d'analyser l'évolution des puissances de réaction et la cyclabilité des composites réactifs+GNE. Il permettra la réalisation automatisée de plusieurs centaines de cycles "accélérés" de synthèse et de décomposition sur des mises en œuvre de plusieurs centaines de grammes de réactif. Ce banc de cyclage doit donc fournir des indications fiables sur l'avancement global de la réaction et permettre un contrôle continu et précis des conditions opératoires imposées au réacteur.

Afin de présélectionner des combinaisons de géométries (rayons internes et externes), de mises en œuvre (densité énergétique et taux de graphite) et de conditions opératoires (T_c , p_c) pertinentes pour une étude de cyclage, il est nécessaire de disposer d'un outil capable d'estimer, en première approche, les puissances et débits en jeu pour chacune des combinaisons de paramètres envisagées. L'outil retenu pour cette tâche est le modèle à 2 fronts raides appliqué à une géométrie radiale et détaillé en Annexe XIII.

2.2.1. Conception du réacteur du banc de cyclage

La géométrie de réacteur retenue pour le banc de cyclage sera une géométrie cylindrique dans laquelle les transferts de chaleur et de masse se feront dans la direction radiale.

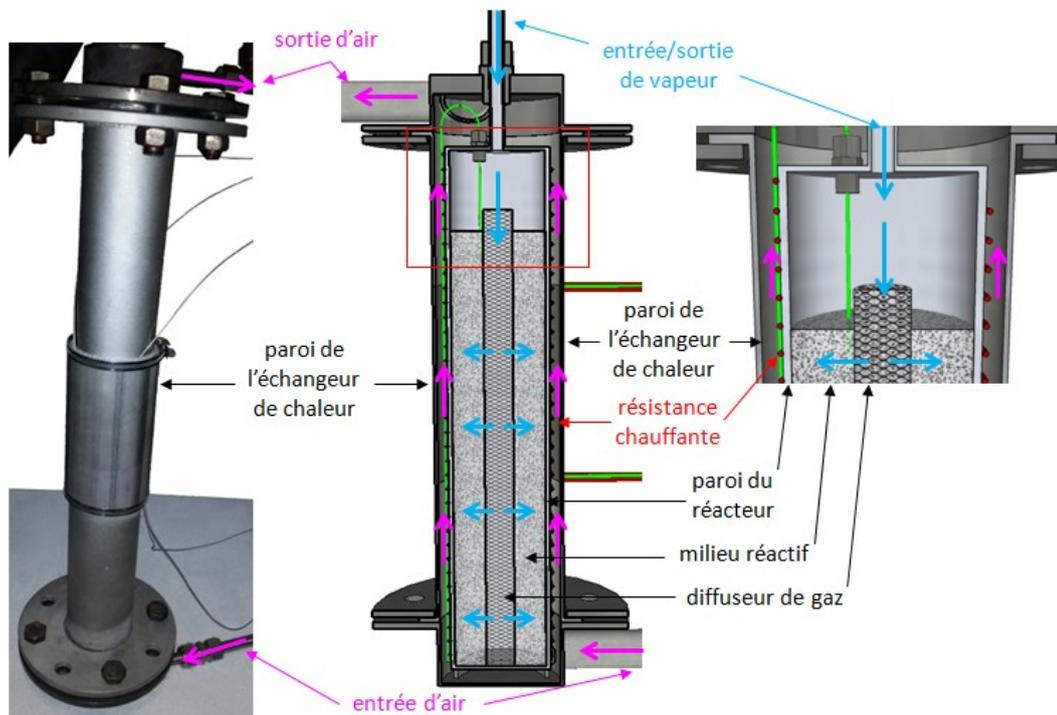


Figure III.36 : Photo et schéma en coupe du réacteur du banc de cyclage et de son échangeur de chaleur.

Cette géométrie (Figure III.36) consiste en un réacteur de diamètre interne de 56,3mm pour une hauteur maximale de 350mm. Un échangeur de chaleur externe assure le contrôle de la température de la paroi externe du réacteur pour les phases de stockage (résistances chauffantes) et de déstockage (échangeur à air) de la chaleur. Un diffuseur de gaz, dont le diamètre sera défini en fonction de la mise en œuvre étudiée est placé au centre du composite.

La conception de ce banc prend en considération l'analyse des blocages en décomposition du banc de caractérisation en réaction (§2.1) afin de limiter les risques de génération de gaz incondensables. L'externalisation de l'échangeur de chaleur (par rapport au banc de caractérisation) permet de s'affranchir des réactions oxydation du cuivre et des réactions entre la vapeur d'eau et le graphite des plaques (Figure III.28) ainsi que de l'influence potentielle d'éléments électriques internes. En outre, le matériau réactif est placé dans un tube hermétique (soudé) afin de prévenir toute entrée de CO₂ atmosphérique. Malgré ces précautions, des blocages de réaction de décomposition ont également été observés et le gaz incondensable généré dans l'enceinte du réacteur a été identifié comme étant du dihydrogène. L'analyse détaillée de ces phénomènes est présentée dans le paragraphe 2.1.2.

L'échangeur de chaleur, faisant office de source de chaleur pour les phases de stockage, est constitué de 3 résistances chauffantes contrôlées indépendamment et assurant ainsi une température homogène de la paroi du réacteur (Annexe XV). Le déstockage de la chaleur du système est assuré par une circulation d'air comprimé dans l'espace annulaire compris entre la paroi du réacteur et la paroi de l'échangeur de chaleur (Figure III.36). Le flux d'air est contrôlé au travers d'une électrovanne asservie par les régulations PID des trois résistances chauffantes.

2.2.2. Conception du banc de cyclage

Le réacteur est connecté à un évapo-condenseur (Figure III.37) dont la température est régulée par un bain thermostaté (Annexe XVI). Les conduites sont tracées et maintenues à température contrôlée par une régulation PID. L'ensemble (évapo-condenseur + conduites) est isolé afin d'éviter tout risque de condensation en ligne.

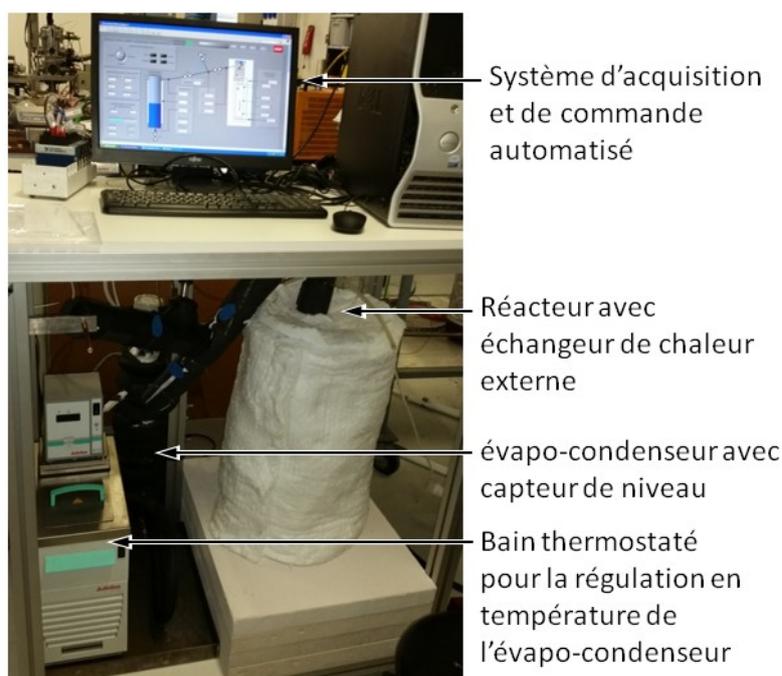


Figure III.37 : Vue d'ensemble du banc de cyclage

Les températures du réacteur sont contrôlées par des régulateurs PID dont les consignes sont fixées par Labview. Ce programme a également en charge l'acquisition et l'enregistrement des données de températures, de pressions et de niveau d'eau dans le réservoir du système (voir schéma électrique en Annexe XVII).

2.2.3. Première mise en œuvre du banc de cyclage et résultats

Bien qu'aucun lien direct n'est été fait entre la présence de GNE et les phénomènes de blocage de réaction de décomposition observés, afin de limiter les risques de réactions parasites, la première mise en œuvre consistera en un milieu composé de Ca(OH)_2 sans GNE (Figure III.38). En outre, cette expérience servira de référence pour des comparaisons ultérieures avec des composites réactif/GNE. Ce milieu réactif (Tableau III.9), est similaire à celui issu de la mise en œuvre 3 du banc de caractérisation en réaction (Tableau III.1).

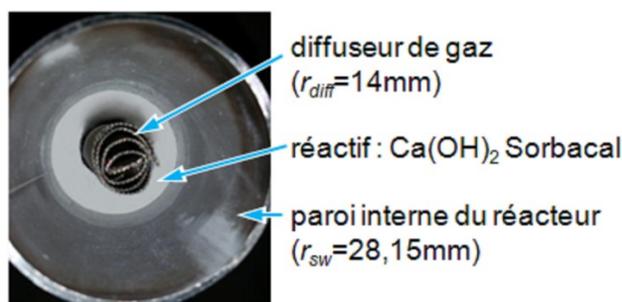


Figure III.38 : Photo de l'intérieur du réacteur après mise en œuvre 1 et mise en place du diffuseur central

Tableau III.9 : Propriétés de la mise en œuvre 1 du banc de cyclage

géométrie			mise en œuvre			paramètres de transferts		
r_{sw}	r_{diff}	H	Source Ca(OH)_2	$\tilde{\rho}_{SI}$	$Dec^a (\Delta X=1)$	k_1^b	$\lambda_{comp_SI}^r$	$\lambda_{comp_SI}^a$
[mm]	[mm]	[mm]		[kg.m^{-3}]	[kWh.m^{-3}]	[m^2]	[$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	[$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
28,15	14	261	Sorbacal	689,7	227,4	$3,7 \cdot 10^{-14}$	0,37	0,37

a : Les densités énergétiques des composites sont calculées pour une réaction complète, la pureté du matériau réactif est prise en compte (Chapitre II : Éq. (36)).

b : Perméabilités calculées à partir de la relation de Carman-Kozeny (Chapitre II : Éq. (48)).

c : Ogura et al [138]

Les premières expérimentations de cette mise en œuvre sur le banc de cyclage ont mis en évidence des blocages de décomposition similaires à ceux rencontrés sur le banc de caractérisation en réaction et analysés aux paragraphes précédents (2.1.2 et 2.1.2.3). Il a donc été décidé d'étudier uniquement les réactions de synthèse et de réaliser les décompositions avec l'aide d'une pompe à vide permettant l'évacuation de la vapeur d'eau et des gaz incondensables (identification de H_2 pour le banc de cyclage).

Seule l'évolution des vitesses des réactions de synthèse en fonction du nombre de cycles sera donc analysée. Le composite MeO1 a été soumis à 13 synthèses consécutives dont les avancements de réaction globaux sont reportés en fonction du temps sur la Figure III.39.

Les Figure III.40 et Figure III.41 présentent les conditions opératoires de ces synthèses à un avancement global de respectivement 0,5 et 0,8. La température du milieu réactif ($T1$) et celle de la paroi externe du réacteur à mi-hauteur ($T3$) ne diffèrent au maximum que de 7°C (comparaison ▲ à ▲ Figure III.40 et ■ à ■ Figure III.41). La consigne en température est conservée identique (295°C) pour toutes les synthèses.

Les températures ont tendance à diminuer légèrement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction avec, au maximum -15°C entre un avancement de réaction de 0,5 et de 0,8 (comparaison Figure III.40 à Figure III.41). La pression de contrainte a tendance à augmenter légèrement au

cours de la réaction de synthèse. Il est à noter que, mise à part la synthèse 1 ($p_c=0,19\text{bar}$) et la synthèse 2 ($p_c=0,62\text{bar}$), les synthèses ont été soumises à des pressions de vapeur comprises entre 0,4 et 0,5bar (à $X=0,5$). Cette pression plus faible imposée à la synthèse 1 permet de justifier le fait que cette réaction soit nettement plus lente que toutes les autres.

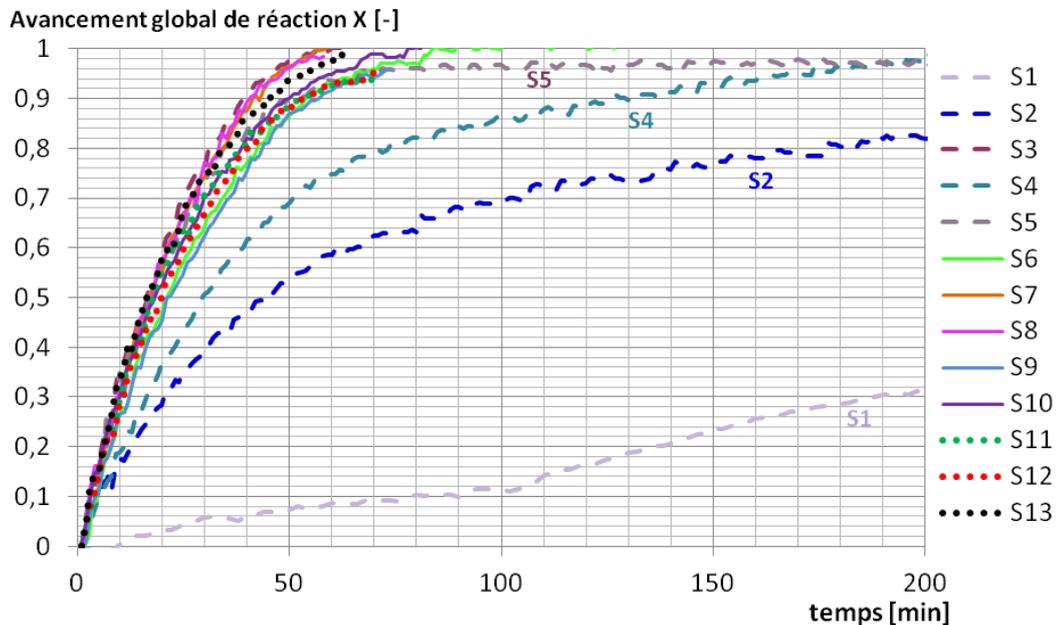


Figure III.39 : Avancements globaux de réaction de 13 synthèses consécutives sur la MeOI du banc de cyclage

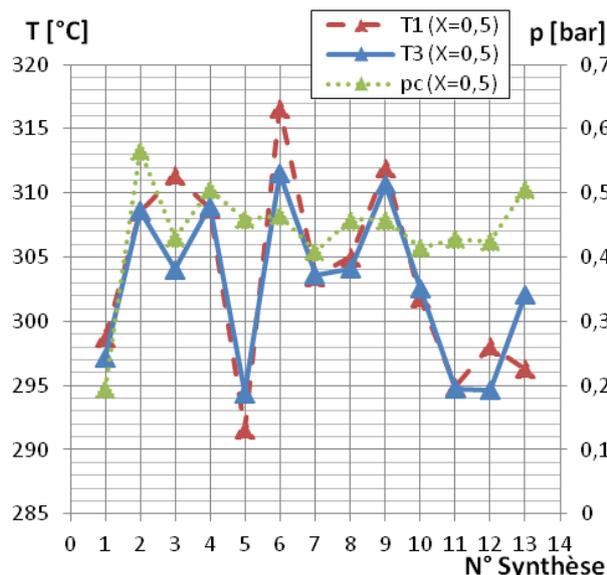


Figure III.40 : température du milieu réactif ($T1$: \blacktriangle), température de la paroi externe du réacteur à mi-hauteur ($T3$: \blacktriangle) et pression mesurée (p_c : \blacktriangle) à un avancement de réaction de 0,5 pour les 13 synthèses étudiées

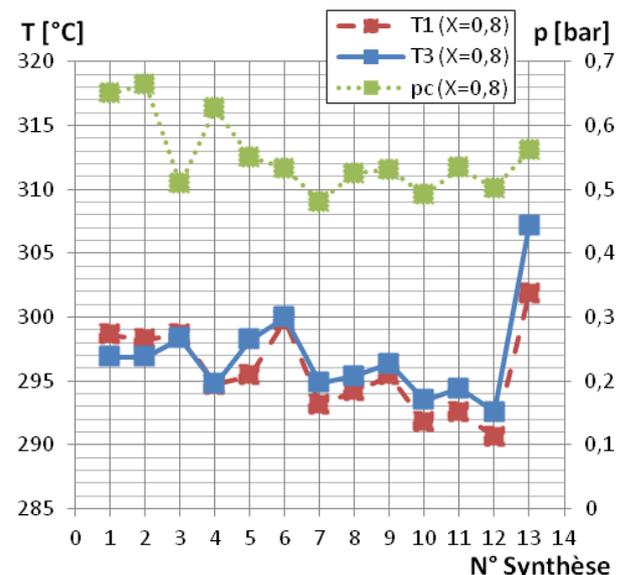


Figure III.41 : température du milieu réactif ($T1$: \blacksquare), température de la paroi externe du réacteur à mi-hauteur ($T3$: \blacksquare) et pression mesurée (p_c : \blacksquare) à un avancement de réaction de 0,8 pour les 13 synthèses étudiées

En conclusion, ces différences entre les deux températures mesurées ($T1$ et $T3$ max : 7°C) et entre les deux avancements de réaction ($X=0,5$ et $X=0,8$ max : 15°C) restent faibles comparées à l'écart à l'équilibre en température imposé de 175°C ($T_{eq}(p_c)-T_c$).

Il est donc possible d'étudier l'évolution de la vitesse de réaction des 12 synthèses consécutives (S2 à S13) réalisées sur la MeO1 sous des contraintes opératoires (T_c , p_c) similaires. Les durées nécessaires à ces synthèses afin d'atteindre des avancements globaux de réaction de 0,5 et 0,8 sont reportées sur la Figure III.42.

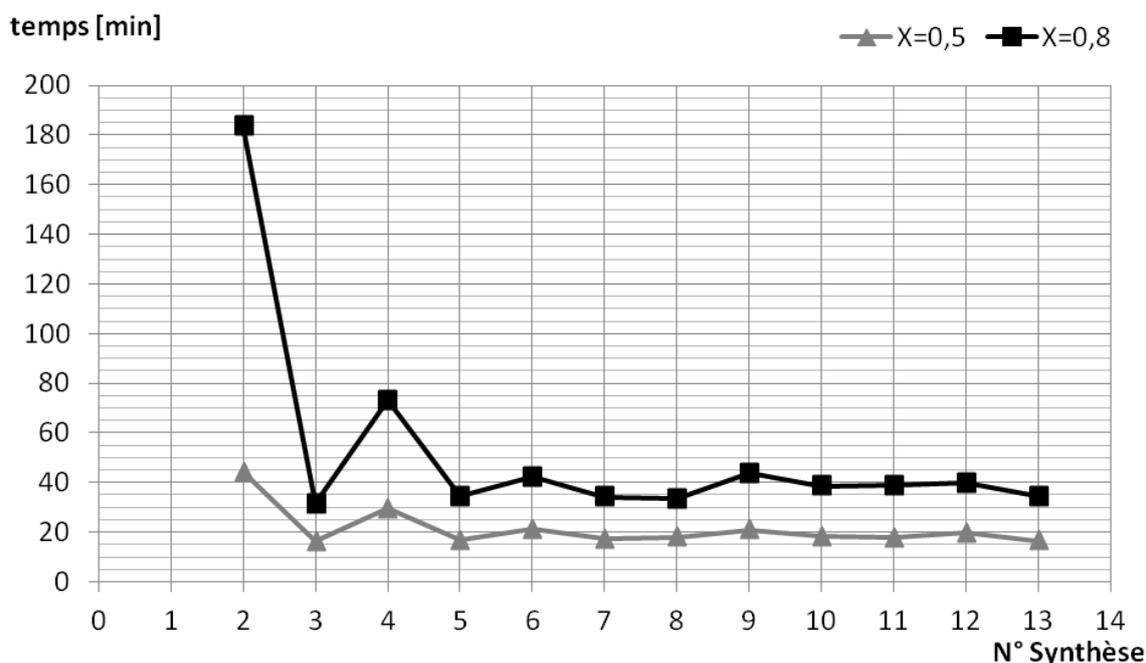


Figure III.42 : Temps de réaction pour un avancement global de 0,5 (▲) et de 0,8 (■) pour chacune des 12 synthèses.

Il apparaît clairement sur la Figure III.42 que seulement 5 cycles ont été nécessaires avant que la vitesse de réaction globale se stabilise ($\Delta X=0,8$ atteint en 40min). En effet, la durée nécessaire pour atteindre un avancement global de réaction de 0,5 est 2 fois plus élevée pour la synthèse 2 (40min) (malgré une pression de contrainte légèrement plus élevée) et 1,5 fois plus élevée pour la synthèse 4 (30min) que les autres synthèses (20min). Les synthèses 2 et 4 nécessitent des durées globales de réaction afin d'atteindre un avancement de 0,8 de respectivement 182 et 72minutes.

L'hypothèse la plus probable afin de justifier cette évolution de la vitesse de réaction est une réorganisation locale de la structure du milieu réactif et/ou une modification de la géométrie des particules qui le compose au cours des premiers cycles. Ce réagencement du lit réactif et/ou cette modification au niveau granulaire sont favorables à la réaction de synthèse. Ce phénomène a été observé dans différents travaux au laboratoire PROMES, sur des amoniacates et hydrates.

2.3. Conclusion

Un phénomène de blocage des réactions de décompositions a été observé sur le banc de caractérisation en réaction (§2.1.2) ainsi que sur le banc de cyclage. Des analyses conduites sur les gaz contenus dans ces deux réacteurs au cours de décomposition (§2.1.2.2) ainsi que sur des structures solides nouvellement formées au sein du réacteur du banc de caractérisation ont été réalisées (§2.1.2.3). Ces analyses ont mis en évidence que les blocages de réaction de décomposition sont dus à une génération de gaz incondensables (CO_2 , CH_4 et H_2) par

décompositions de la vapeur d'eau désorbée par l'hydroxyde de calcium. Différentes réactions parasites, potentiellement catalysées par des métaux de transitions (Fe, Ni, Cr, Mo, Zn, Cd, Te...) ou des impuretés contenue dans le réactif solide ont été identifiées comme les causes probables de génération de ces gaz. Bien qu'aucun blocage de réaction n'ait été observé en phase de synthèse, seules des analyses complémentaires pourraient permettre de fournir des informations quand à la présence ou l'absence de génération de gaz incondensables au cours de ces phases de fonctionnement.

Afin d'infirmer ou de confirmer ces hypothèses, différentes expérimentations pourront être réalisées :

- Utilisation d'hydroxyde de calcium de plus haute pureté
- Utilisation d'un autre matériau pour la structure du réacteur
- Ajout d'un agent anticorrosion à l'eau du réacteur

Afin d'éliminer ces gaz incondensables générés en phase de décomposition d'autres conceptions de systèmes de stockage thermo-chimiques, avec utilisation d'un flux de gaz neutre puis séparation des différents constituants (vapeur, gaz neutre, gaz générés), pourraient être envisagées :

- lit fixe traversé
- lit fluidisé

Des modifications macroscopiques des lits réactifs ont été observées après seulement 3 cycles sur les composites expérimentés sur le banc de caractérisation en réaction (§2.1.1). En outre, l'analyse des résultats du banc de cyclage portant sur 13 synthèses consécutives (§2.2.3) a mis en évidence une évolution de la vitesse de réaction au cours des 5 premiers cycles venant confirmer que ces modifications macroscopiques ont un impact positif sur les performances du système. Après ces 5 premiers cycles, la durée de synthèse nécessaire afin d'atteindre un avancement de 0,8 se stabilise (40min) confirmant la stabilité du procédé de stockage/déstockage de chaleur sur 13 cycles consécutifs. Cette étude devra être prolongée sur plusieurs centaines de cycles afin de confirmer la constance des performances du système.

3. Modélisation 2D d'un réacteur en géométrie cylindrique axiale

L'objectif de ce modèle est de représenter le fonctionnement d'un milieu poreux solide/gaz en cours de réaction et d'évaluer ses performances énergétiques. Il sera validé sur les expérimentations disponibles, présentées en §1.2.

Ce modèle sera ensuite la base de l'étude paramétrique développée au Chapitre IV qui vise l'analyse du dimensionnement et des performances de réacteurs de stockage thermochimiques selon leurs configurations, le mode d'intégration d'un tel stockage dans la centrale solaire et les scénarios de stockage/production envisagés.

Ce modèle de connaissance est donc dynamique et basé sur les équations de conservation de la masse et de l'énergie ainsi qu'une équation relative à la cinétique de réaction (Chapitre II §1.1). Ce système d'équations est résolu par la méthode des éléments finis et l'outil de simulation correspondant est développé sous Comsol.

3.1. Définition du modèle 2D cylindrique axial

3.1.1. Présentation générale

Ce modèle en géométrie cylindrique avec des transferts de masse et de chaleur majoritairement axiaux (parallèles à la direction de compression du composite) se base sur les hypothèses suivantes :

- i le milieu est localement homogène : les températures de vapeur et du solide réactif poreux sont supposées identiques.
- ii les transferts de masse et de chaleur sont régis respectivement par les lois de Darcy et de Fourier telles que définies par les équations (12) et (30) du Chapitre II.
- iii les cinétiques de réaction locales en synthèse et en décomposition dépendent des températures et de pressions locales et sont définies par les équations (1) à (5) du Chapitre II.
- iv le volume de confinement du milieu poreux est constant au cours des réactions de synthèse et de décomposition.

La géométrie modélisée (Figure III.43a) correspond au réacteur expérimenté (§1.2), constitué d'une cuve cylindrique avec un diffuseur de gaz sur sa partie supérieure et un échangeur de chaleur en contact avec le fond de la cuve (Figure III.2). Le diffuseur de gaz utilisé dans les expérimentations permet également d'assurer le confinement du milieu dans le volume défini (hypothèse iv). Cette géométrie est donc modélisée en 3 domaines : (A) diffuseur de gaz, (B) composite réactif et (C) paroi du réacteur, définissant 13 limites (Figure III.43b).

Les évolutions locales de température à un rayon de 5cm à 5 différentes hauteurs seront analysées et comparées aux valeurs mesurées en ces points.

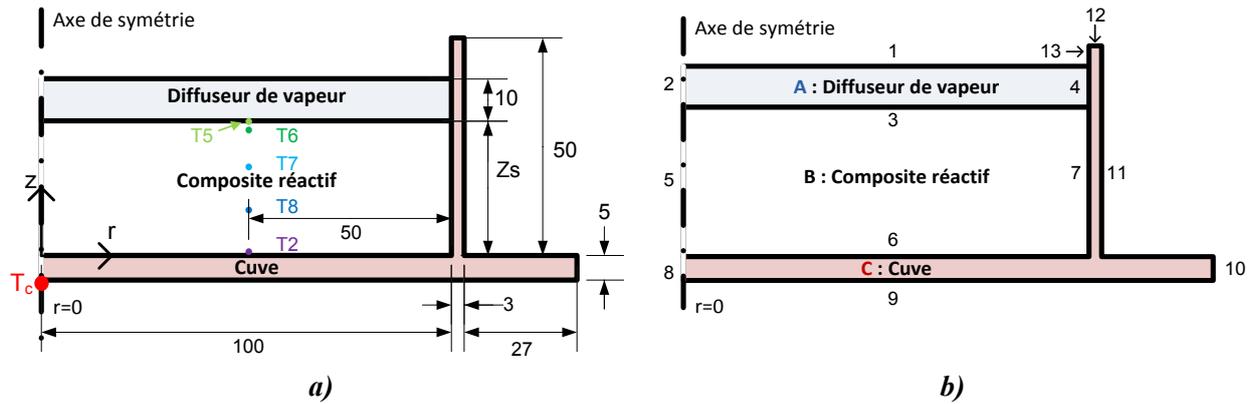


Figure III.43 : Schémas du réacteur thermochimique a) dimensions (mm) et positions des thermocouples, b) domaines A à C et limites 1 à 13

3.1.2. Propriétés des différents domaines modélisés

3.1.2.1. Propriétés de la cuve (C) et du diffuseur (A)

La paroi de la cuve est modélisée par une paroi d'acier inoxydable ($\rho_{acier}=7800 \text{ kg.m}^{-3}$, $Cp_{acier}=570 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) de 3mm avec une conductivité thermique évoluant en fonction de la température $T(\text{K})$ selon l'équation suivante :

$$\lambda_{acier} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) = 0,0144 \cdot T + 8,88 \quad (4)$$

Le diffuseur de gaz est un disque fritté inox 316L (Tridelta SiperM; R200; diamètre 20cm, épaisseur 1cm, 1,2kg). Afin de laisser traverser la vapeur d'eau, ce disque a une porosité de 50% et sa perméabilité est $1,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. Cette donnée du fabricant a été confirmée par une expérimentation simplifiée décrite en Annexe XIII.

3.1.2.2. Propriétés du composite en fonction de l'avancement (B)

Les propriétés physico-chimiques des réactifs hydratés ($S1$) et déshydratés ($S0$) dépendent des paramètres de mise en œuvre et de la température locale en fonction des équations définies dans le paragraphe 1.3 du Chapitre II (Éq. (32) à (55)). Pour un avancement local, x , compris entre ces bornes, les propriétés locales (à T , p et x) équivalentes du solide réactif (masse molaire, volume molaire, capacité thermique et masse volumique apparente) évoluent selon :

$$M_x = (1 - x)M_{S0} + xM_{S1} \quad (5)$$

$$Vm_x = (1 - x)Vm_{S0} + xVm_{S1} \quad (6)$$

$$Cp_x = \frac{(1 - x)Cp_{S0}M_{S0} + xCp_{S1}M_{S1}}{M_x} \quad (7)$$

$$\tilde{\rho}_x = \frac{Dec \cdot M_x}{\Delta h_r^0} \quad (8)$$

Avec : Dec : densité énergétique du composite (J.m^{-3}) et Δh_r^0 : enthalpie de réaction (J.mol^{-1}_G)

Il faut prendre également en compte le taux de pureté τ_{pur} du matériau réactif exprimé en pourcentage massique de la forme hydraté. En posant l'hypothèse que ces impuretés (indice : I) ont les mêmes propriétés que le réactif hydraté, il vient :

$$M_I = M_{S1} \quad ; \quad Cp_I = Cp_{S1} \quad ; \quad \tilde{\rho}_I = \tilde{\rho}_{S1} \cdot \left(\frac{1}{\tau_{pur}} - 1 \right) \quad (9)$$

avec $0 < \tau_{pur} < 1$ et $\tilde{\rho}_I$ la masse d'impuretés rapportée au volume total du milieu poreux.

En négligeant la masse de vapeur contenue dans les pores du milieu réactif, la masse volumique apparente locale du composite ($\tilde{\rho}_{comp_x}$ en kg.m^{-3}) est calculée pour un avancement x en faisant la somme de ces constituants :

$$\tilde{\rho}_{comp_x} = \tilde{\rho}_x + \tilde{\rho}_{ENG} + \tilde{\rho}_I \quad (10)$$

La capacité thermique massique du milieu réactif à un avancement x (Cp_{Comp_x} en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) en est déduite par :

$$Cp_{comp_x} = \frac{Cp_x \cdot \tilde{\rho}_x + Cp_{ENG} \cdot \tilde{\rho}_{ENG} + Cp_I \cdot \tilde{\rho}_I}{\tilde{\rho}_{comp_x}} \quad (11)$$

3.1.3. Bilan de masse

Les transferts de masse associés aux flux de vapeur d'eau se produisent dans les matériaux poreux (domaines A et B) et sont modélisés en utilisant la loi de Darcy (Chapitre II : Éq. (12))

$$\partial(\rho\varepsilon)/\partial t + \nabla \cdot (\rho \cdot (-k/\mu \cdot \vec{\nabla} p)) = \dot{m}/dV \quad (12)$$

Avec \dot{m}/dV (en $\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), le terme source relatif à la masse d'eau libérée ou consommée par la réaction à l'intérieur du composite (domaine B) :

$$\dot{m}/dV = -\frac{v_2 \cdot N_S}{dV} \cdot M_{eau} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{Dec}{\Delta h_r^0} \cdot M_{eau} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (13)$$

Avec $v_2 = 1$ coefficient stœchiométrique de la réaction (Chapitre I : Éq. (3)), N_S : nombre de moles de solide réactif, dV : élément différentiel de volume sur lequel est appliqué le bilan de masse (m^3) et M_{eau} : masse molaire de la vapeur d'eau (kg.mol^{-1}).

Concernant les conditions aux limites, la contrainte en pression de vapeur est appliquée à la partie supérieure du diffuseur (entrée ou sortie de vapeur : limite 1) $p = pc$, et une condition de continuité est appliquée à la limite 3. Le flux de masse est nul aux limites 2 et 5 pour des raisons de symétrie ainsi qu'aux limites 4, 6 et 7 (parois non poreuses).

3.1.4. Bilan de chaleur

Les transferts de chaleur par conduction interviennent dans tous les domaines (A, B et C) et sont modélisés en utilisant la loi de Fourier (Chapitre II : Éq. (30))

$$\rho C_p \partial T / \partial t + \nabla \cdot (-\lambda \cdot \vec{\nabla} T) = \dot{Q}/dV \quad (14)$$

Avec \dot{Q}/dV (W.m^{-3}) le terme source relatif à la chaleur consommée ou libérée au sein du domaine.

Pour le domaine B ce terme source fait référence à la chaleur de réaction (\dot{Q}_r) consommée ou libérée dans le matériau composite qui s'exprime par :

$$\dot{Q} / dV = \dot{Q}_r / dV = -Dec \cdot \frac{dx}{dt} \quad (15)$$

Avec Dec : densité énergétique du composite ($J.m^{-3}$).

Il faut noter que pour le domaine A : en phase de synthèse, la vapeur entrante dans le diffuseur est issue de l'évaporateur donc à une température notablement plus faible que celle du diffuseur. Dans le cadre d'un modèle homogène (hypothèse i), l'échange vapeur/diffuseur et donc l'impact de la chaleur sensible de ce gaz ne peuvent pas être modélisés. Il est donc nécessaire d'introduire un terme puits relatif à cette chaleur soutirée par ce flux de vapeur dans le diffuseur. De façon similaire, en phase de décomposition, la vapeur issue du composite est à une température supérieure à celle du diffuseur. Un terme source de chaleur relatif à cette chaleur apportée au diffuseur par ce flux de vapeur est donc aussi pris en compte.

Ce terme source ou puits relatif à cette chaleur apportée ou soutirée par ce flux de vapeur (\dot{Q}_{vap}) est exprimé par :

$$\dot{Q} / dV = \dot{Q}_{vap} / dV = \frac{\int_0^{Z_s} \int_0^{r_{ext}} 2\pi \cdot r \cdot \dot{m} / dV \cdot dr \cdot dz}{V_{diff}} \cdot Cp_{vap} \cdot \Delta T_{vap} \quad (16)$$

avec $\int_0^{Z_s} \int_0^{r_{ext}} 2\pi \cdot r \cdot \dot{m} / dV \cdot dr \cdot dz / V_{diff}$ la quantité totale de vapeur générée ou consommée par la réaction (dans le volume du composite) rapportée au volume du diffuseur.

en synthèse : $\Delta T_{vap} = (T_{évap}(p_c) - T_{diff})$

en décomposition : $\Delta T_{vap} = (\overline{T_{diff}} - \overline{T_{comp}}) \approx -20^\circ C$

Concernant les conditions aux limites, la contrainte de température T_c est appliquée sur la face inférieure de la cuve, en contact avec l'échangeur de chaleur (limite 9). Le flux de chaleur est nul au niveau l'axe de symétrie (limites 2, 5 et 8). Des conditions de continuité du flux de chaleur par conduction sont exprimées au niveau des limites 3, 4, 6 et 7. Les transferts de chaleur au niveau de ces interfaces sont imparfaits et sont caractérisés par une discontinuité en température. Ces conditions aux limites s'expriment donc chacune en fonction d'un coefficient de transfert thermique U ($W.m^{-2}.K^{-1}$) :

$$\begin{aligned} \text{Limite 3 : } \lambda_A \cdot \nabla T_{3A} &= U_3 \cdot (T_{3A} - T_{3B}) = \lambda_B \cdot \nabla T_{3B} \\ \text{Limite 4 : } \lambda_A \cdot \nabla T_{4A} &= U_4 \cdot (T_{4A} - T_{4C}) = \lambda_C \cdot \nabla T_{4C} \\ \text{Limite 6 : } \lambda_B \cdot \nabla T_{6B} &= U_6 \cdot (T_{6B} - T_{6C}) = \lambda_C \cdot \nabla T_{6C} \\ \text{Limite 7 : } \lambda_B \cdot \nabla T_{7B} &= U_7 \cdot (T_{7B} - T_{7C}) = \lambda_C \cdot \nabla T_{7C} \end{aligned} \quad (17)$$

Avec T_{3A} et T_{3B} les températures respectives des domaines A et B au niveau de la limite 3. Il en va de même pour les limites 4; 6 et 7.

Pour les parois extérieures de la cuve (limites 1, 10, 11, 12 et 13), l'échange de chaleur avec l'enceinte de confinement est pris en compte :

$$-n \cdot (-\lambda \cdot \nabla T) = h_{pertes_j}(T) \cdot (T_{enceinte} - T_j) \quad (18)$$

Le coefficient d'échange thermique $h_{pertes_j}(T)$ englobe l'ensemble des échanges thermiques entre la cuve du réacteur et la paroi externe de l'enceinte de confinement (cuve -> vapeur-> paroi interne de l'enceinte -> paroi externe de l'enceinte) (cf. Figure III.1). Par analogie avec les expressions courantes de coefficients d'échange dans le cas de la convection naturelle, on a choisi d'exprimer ce coefficient d'échange $h_{pertes_j}(T)$ selon l'expression :

$$h_{pertes_j}(T) = \alpha \cdot \left[\frac{|T_j(t) - T_{enceinte}(t)|}{L} \right]^{0,25} \quad (19)$$

Avec $T_{enceinte}(t)$ mesurée sur la paroi externe de l'enceinte au cours du temps (cf. Annexe X : T23), $T_j(t)$: la température locale à la paroi externe de la cuve ou du diffuseur de vapeur calculée un instant "t" et L : la longueur caractéristique de la cuve ($L \approx 2 \cdot r_{cuve}$). Le coefficient α est estimé expérimentalement en régime stationnaire hors réaction.

3.1.5. Réaction thermochimique

Dans le composite réactif (domaine B Figure III.43), le sens de la réaction (Chapitre II : Éq. (1) à (5)) et la cinétique sont conditionnés par la pression locale p , et la pression d'équilibre $p_{eq}(T)$ à la température locale T (Chapitre I : Éq. (6)) :

- si $p > p_{eq}(T)$, le matériau réactif est localement dans des conditions de synthèse et la vitesse de réaction locale dx/dt est calculée avec l'équation (20)

- à l'inverse, si $p < p_{eq}(T)$, la réaction de décomposition se produit et sa vitesse de réaction est exprimée par l'équation (21).

$$\text{En synthèse :} \quad \frac{dx}{dt} = Kcin_{Sy} \cdot e^{-\frac{Ea_{Sy}}{RT}} \cdot (1-x) \cdot \left(1 - \frac{p_{eq}(T)}{p} \right) \quad (20)$$

$$\text{En décomposition :} \quad \frac{dx}{dt} = Kcin_{De} \cdot e^{-\frac{Ea_{De}}{RT}} \cdot x \cdot \left(1 - \frac{p_{eq}(T)}{p} \right) \quad (21)$$

Avec $Kcin_{Sy}$ et $Kcin_{De}$ les coefficients cinétiques en synthèse et en décomposition, Ea_{Sy} et Ea_{De} ($89\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $170\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [91]) les énergies d'activations pour les réactions de synthèse et de décomposition.

3.2. Validation du modèle 2D cylindrique axial

Ce modèle est résolu sous l'environnement Comsol. Ce paragraphe étudie sa validation sur la base d'expérimentations réalisées sur la mise en œuvre 1, avec une épaisseur de lit de 3,2cm et une densité énergétique de $131,1\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ (372g de Sorbocal + 37g de GNE). Les propriétés physiques de ce composite sont détaillées dans le Tableau III.1. Des mesures de températures ont été réalisées à un rayon de 5cm à 5 différentes hauteurs au sein du composite. La température de

contrainte imposée par l'échangeur et la température de paroi externe de l'enceinte de confinement seront utilisées comme conditions aux limites du modèle.

3.2.1. Analyse des transferts de chaleur au sein du composite hors réaction

La première expérimentation consiste à appliquer des échelons de température de contrainte au composite hors réaction. Le composite est formé d'hydroxyde ($X=1$) et il peut être maintenu hors réaction tant que les températures de contrainte correspondent à des conditions opératoires de synthèse. Cette comparaison expérimentation/simulation a pour but de valider les corrélations pour le calcul des conductivités thermiques (Chapitre II : Éq. (52) à (55)) et d'identifier les différents coefficients de transferts thermiques internes (U) et d'échanges thermiques externes ($h_{pertes_j}(T)$) définis dans le paragraphe précédent (§3.1.4). Cette expérimentation est réalisée pour des paliers de température entre 280°C et 480°C (Figure III.44).

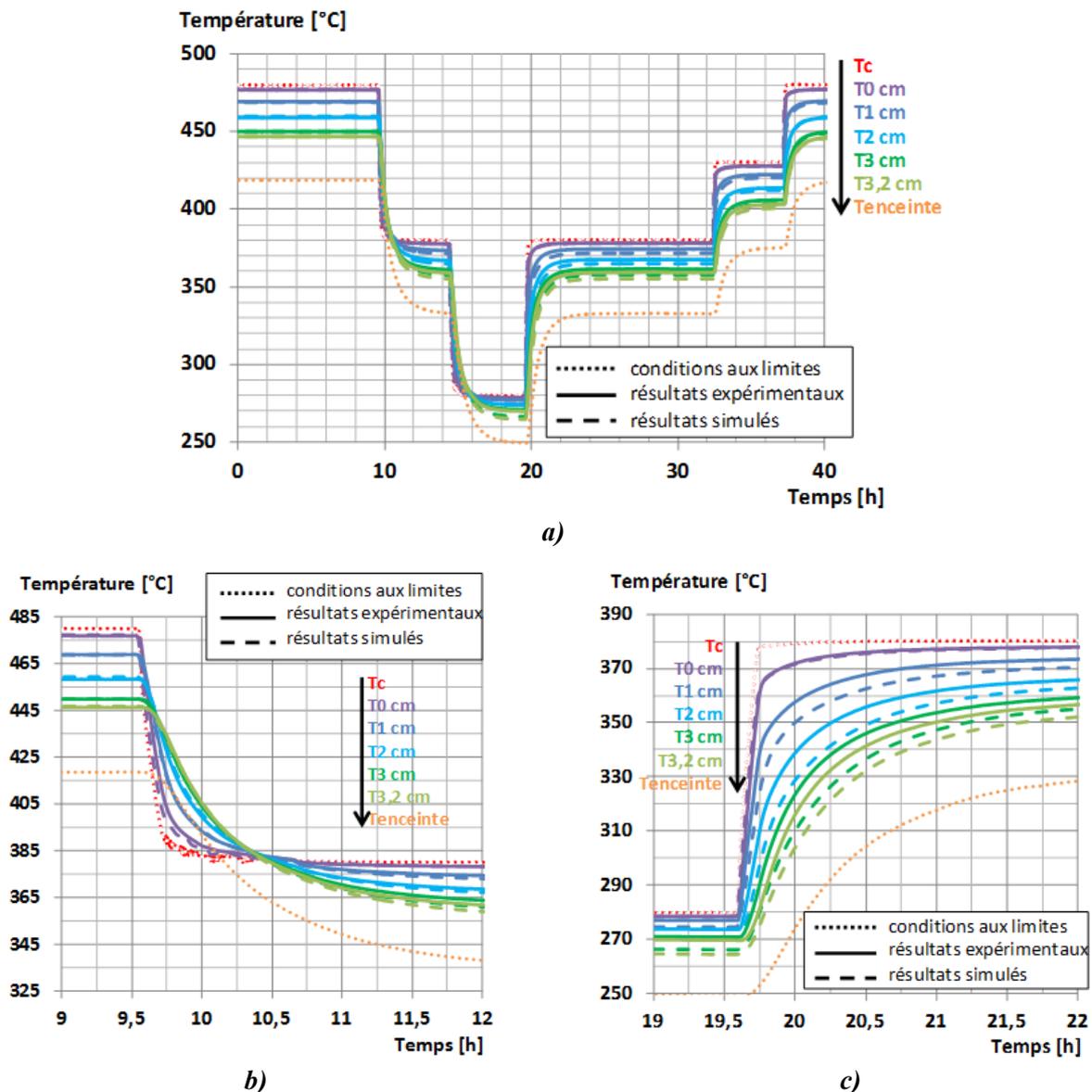


Figure III.44 : Températures expérimentales et simulées en fonction du temps hors réaction. — : expérimentation, : températures des conditions aux limites (mesurées), - - - : simulations.
a) Évolution au cours des 40h ; b) Phase transitoire avec diminution de T_c de 100°C (9 à 12h) ; c) Phase transitoire avec augmentation de T_c de 100°C (19 à 22h)

Les simulations ont permis d'identifier simultanément les coefficients de transferts U au niveau des interfaces internes solide/solide ainsi que le coefficient d'échange de chaleur ($h_{pertes_j}(T)$) entre les parois externes du système étudié (cuve et diffuseur de gaz) et la paroi externe de l'enceinte de confinement (Tableau III.10).

Tableau III.10 : Valeurs identifiées des coefficients de transferts thermiques internes U et du coefficient de corrélation α de l'équation (19) pour le calcul du coefficient d'échange de chaleur avec la paroi externe de l'enceinte de confinement $h_{pertes_j}(T)$

U_3	U_4	U_6	U_7	α
[W.m ⁻² .K ⁻¹]	[S.I.]			
100	150	150	150	5,28

Les valeurs identifiées pour les coefficients de transferts thermiques au niveau des interfaces solide/solide (U_3 , U_4 , U_6 et U_7) sont cohérentes avec la littérature [126]. Pour des différences de températures variant entre 5 et 100°C, le coefficient d'échange thermique $h_{pertes_j}(T)$ (Éq. (19)) avec un coefficient α de 5,28 varie entre 10 et 25W.m⁻².K⁻¹. Ce coefficient d'échange global caractérise les échanges thermiques entre les parois externes du système étudié (cuve+diffuseur) et la paroi externe de l'enceinte de confinement, il paraît donc logique que les valeurs identifiées soient du même ordre de grandeur que celles d'un coefficient d'échange purement convectif dans le cas d'une convection naturelle.

La moyenne absolue des écarts entre les températures mesurées et simulées est de 1,6K sur les 40heures de fonctionnement (Figure III.44a). Des écarts maximaux, n'excédant pas 14K, sont observés lors des périodes fortement transitoires, par exemple une diminution (Figure III.44b) ou une augmentation (Figure III.44c) de la température de consigne de 1°C/min.

Le modèle représente donc de manière satisfaisante le comportement en transferts de chaleur du composite.

3.2.2. Simulations des transferts de chaleur couplés à la cinétique

Ces expérimentations et simulations ont été réalisées à différentes températures de contraintes pour des réactions de synthèse et de décomposition. Les valeurs des coefficients de transfert de chaleur identifiés précédemment ont été conservées (Tableau III.10). Un seul paramètre reste à identifier : les coefficients cinétiques (ou coefficients pré-exponentiels) $Kcin_{Sy}$ et $Kcin_{De}$ des équations (20) et (21). Dans cette optique, des expérimentations à faibles écarts à l'équilibre conduisant à des vitesses de réaction plus faibles et facilitant ainsi l'identification de ces paramètres seront donc étudiées.

3.2.2.1. Réaction de synthèse

Dans cette partie, les résultats expérimentaux seront comparés aux résultats simulés (Figure III.45) pour deux réactions de synthèses (S1 et S3) réalisées sur le même composite (MeO1 : Tableau III.1) sous deux contraintes thermodynamiques différentes (Tableau III.11).

Tableau III.11 : Contraintes, écarts à l'équilibre et différences en température et en avancement entre valeurs mesurées et simulées pour les synthèses 1 et 3 de MeOI

	T_c [°C]	p_c [bar]	$Kcin_{sy}$ [s ⁻¹]	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit} $ [K]	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit}) $ [bar]	Moyenne ΔT_{sim} [K]	Max ΔT_{sim} [K]	Moyenne ΔX_{sim} [-]	Max ΔX_{sim} [-]
S1 (a)	470	0,65-0,7	$5 \cdot 10^{-2}$	31	0,32	0,8	10,1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
S3 (b)	480	1,1-1,4	$5 \cdot 10^{-2}$	37	0,81	2,1	10,7	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$

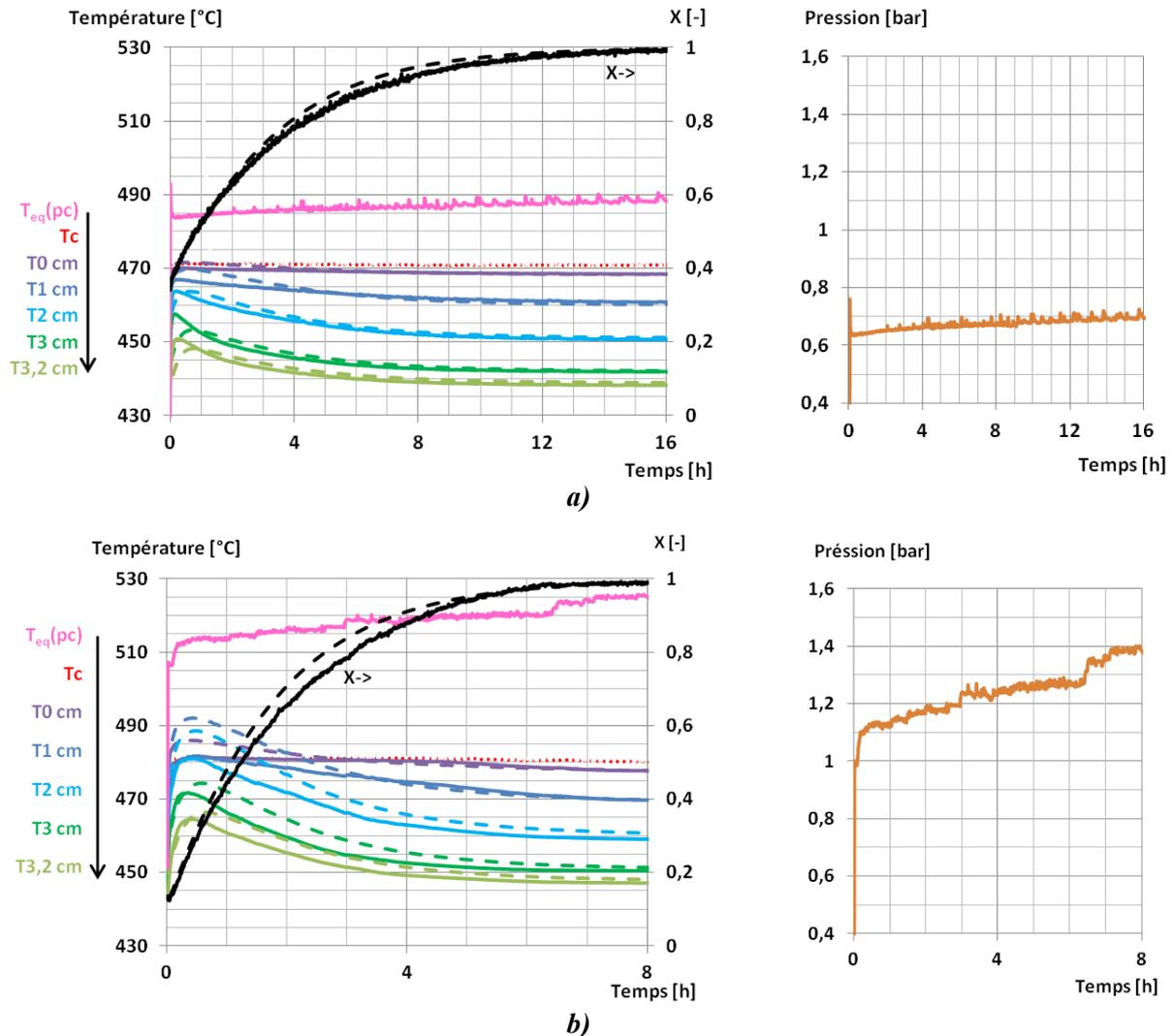


Figure III.45 : Résultats expérimentaux et simulés en fonction du temps pour deux synthèses a) à faible écart à l'équilibre (S1). b) à écart à l'équilibre moyen (S3) — : expérimentation, : conditions aux limites (mesurées), --- : simulations.

L'identification du coefficient cinétique en synthèse ($Kcin_{sy}$) conduit dans les deux cas à une même valeur : $5 \cdot 10^{-2} \cdot s^{-1}$. À $T=475^\circ C$, la valeur du terme cinétique $Kcin_{sy} \cdot e(-Ea_{sy}/RT)$ ($3,06 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) est donc de l'ordre de grandeur des valeurs identifiées au laboratoire sur différents réactifs [158] [159]. Les simulations montrent une bonne adéquation avec les résultats expérimentaux qu'il s'agisse de l'évolution des différentes températures locales ou de l'avancement global de réaction au cours du temps. La valeur moyenne de l'écart absolu entre les températures simulées et expérimentales en différentes positions du composite au cours de la réaction est de 0,8K dans le cas (a) et de 2,1K dans le cas (b). La partie fortement transitoire, correspondant aux débuts des réactions de synthèse, présente l'écart maximum (cas (a): 10,1K et cas (b): 10,7K).

3.2.2.2. Réaction de décomposition

Des expérimentations similaires ont été réalisées en décomposition. Les contraintes de température et de pression correspondant à des conditions de décomposition sont appliquées au composite hydraté à $t=0$ (Figure III.46).

Tableau III.12 : Contraintes, écarts à l'équilibre et différences en température et en avancement entre valeurs mesurées et simulées pour les synthèses 1 et 3 de MeOI

	T_c	p_c	$Kcin_{De}$	$ T_{eq}(\tilde{p}_c) - \tilde{T}_{lit} $	$ \tilde{p}_c - p_{eq}(\tilde{T}_{lit}) $	Moyenne ΔT_{sim}	Max ΔT_{sim}	Moyenne ΔX_{sim}	Max ΔX_{sim}
	[°C]	[bar]	[s ⁻¹]	[K]	[bar]	[K]	[K]	[-]	[-]
D1	550	0,60-1,2	$1,7 \cdot 10^7$	21,5	0,43	0,8	26	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$

Cependant, ces expérimentations présentent des perturbations dues à des difficultés à imposer la pression de contrainte voulue (Figure III.46b). L'analyse présentée dans la partie précédente (§2.1.2) montre que l'hypothèse la plus probable est celle d'une génération interne de gaz incondensables due à des réactions parasites entre le gaz réactif et les matériaux constitutifs du réacteur. C'est pourquoi différentes phases d'évacuation de ces incondensables ont été réalisées en utilisant une pompe à vide au cours de cette décomposition (à 2,3h, 2,85h et 4,8h).

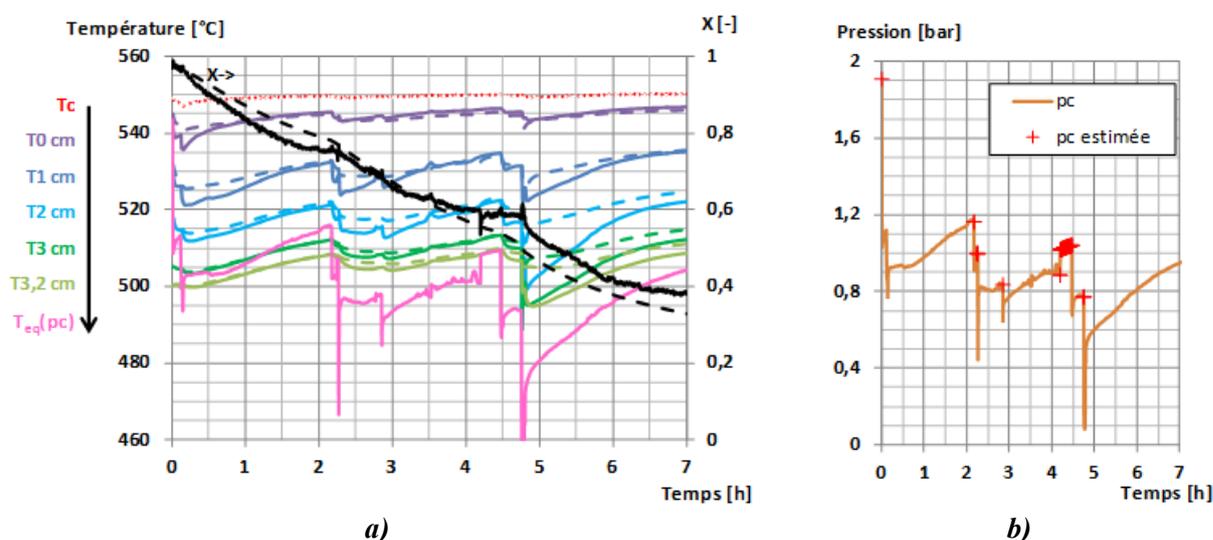


Figure III.46 : Résultats expérimentaux et simulés en fonction du temps pour une décomposition
a) Températures et avancement de réaction. b) Pression mesurée (—) et pression estimée (+) lors des phases de déconnexion ponctuelles du réacteur du réseau de vapeur
 — : expérimentation, : conditions aux limites (mesurées), - - - : simulations.

En dépit de ces perturbations et brusques variations de la pression de contrainte, la Figure III.46a montre une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et simulés sur les températures et l'avancement global de la réaction. La valeur moyenne des écarts absolus en température reste satisfaisante : 2,1K sur les 7heures simulées, et un maximum en phase transitoire de 26K. L'avancement global de la réaction simulé suit également la tendance observée expérimentalement. Les phases de pompage peuvent expliquer la différence observée après 4h.

La valeur du coefficient cinétique en décomposition $Kcin_{De}$ identifiée est : $1,7 \cdot 10^7 \cdot s^{-1}$. À $T=550^\circ C$, la valeur du terme cinétique $Kcin_{De} \cdot e(-Ea_{De}/RT)$ ($2,77 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) est très proche de celle identifiée au paragraphe précédent pour les réactions de synthèse ($3,06 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) et reste de l'ordre de grandeur des valeurs identifiées au laboratoire sur différents réactifs [158] [159].

Une analyse approfondie de ces résultats (Figure III.46a) permet également d'observer, malgré de courtes durées de tirage au vide (de l'ordre de quelques minutes), une décroissance rapide et significative des températures locales mesurées et simulées dans le lit réactif. En effet, lors de ces étapes de tirage au vide, les conditions opératoires (pression, température) imposées au lit réactif en décomposition correspondent à un très fort écart à l'équilibre et donc à de plus grandes vitesses de réaction. Il est intéressant de noter que le modèle développé permet de simuler de manière satisfaisante le comportement global et local du composite réactif en phase de décomposition, même sous des conditions opératoires fortement variables.

3.3. Conclusion

Il est intéressant de noter que les paramètres de transferts thermiques au niveau des interfaces solide/solide (U) ainsi que le coefficient d'échange ($h_{pertes_j}(T)$) relatif aux pertes thermiques du système (Tableau III.10) ont été identifiés hors réaction (§3.2.1) puis conservés sans ajustage pour simuler de façon satisfaisante les synthèses et la décomposition (§3.2.2).

La confrontation entre les résultats simulés et expérimentaux en réaction a permis l'identification des valeurs des coefficients cinétiques (ou pré-exponentiels) de synthèse ($Kcin_{sy}$) et de décomposition ($Kcin_{de}$).

Le modèle dynamique développé permet donc de représenter de manière satisfaisante les phénomènes couplés de transferts de masse, de chaleur et cinétique de réaction interne au lit réactif. Il permettra dans le Chapitre IV d'étudier l'influence des différents paramètres de géométrie, de mise en œuvre et de contraintes opératoires sur les performances de ces systèmes.

Conclusion

Un banc de caractérisation en réaction a été réalisé afin d'étudier les nombreux paramètres influençant les performances des lits réactifs pour des applications de stockage thermo-chimique de chaleur à haute température. Ce banc a été conçu afin d'expérimenter des lits de plusieurs centaines de grammes de matériaux réactifs de deux sources différentes (Sorbacal ou Lustiner) avec différentes masses volumiques apparentes ($\tilde{\rho}_{s1}$), différents taux de GNE (donc différents taux de réactif : w_{s1}) et différentes épaisseurs (Zs) et enfin soumis à différentes contraintes thermodynamiques en température (T_c) et en pression (p_c).

Ce banc de caractérisation en réaction a permis d'étudier l'influence des différents paramètres au travers de l'analyse de 11 synthèses réalisées sur 5 mises en œuvre. Il est logique d'observer que l'augmentation de l'écart à l'équilibre en température $|T_c - T_{eq}(p_c)|$ (ou en pression) ainsi que la diminution de l'épaisseur du lit Zs permettent d'accroître la vitesse de réaction et par conséquent la puissance. Les influences de la masse volumique apparente de réactif $\tilde{\rho}_{s1}$ et du taux de réactif w_{s1} dans le composite sur la vitesse de réaction sont couplés au travers de l'évolution des paramètres de transferts (conductivité et perméabilité) définis au Chapitre II. Ces évolutions antagonistes des paramètres de transferts en fonction de la mise en œuvre ($\tilde{\rho}_{s1}, w_{s1}$) signifieraient que pour une masse volumique apparente de réactif ($\tilde{\rho}_{s1}$) donnée, il existerait une valeur optimale du taux de réactif w_{s1} dans le composite qui permettrait de maximiser la vitesse de réaction.

Des blocages de décomposition liés à la génération de gaz incondensables dans l'enceinte du réacteur ont été observés. Les analyses conduites sur le banc de caractérisation en réaction et celui de cyclage ont permis d'identifier la nature de ces gaz (H_2 , CH_4 , CO_2) ainsi que leur origine, à savoir la décomposition des molécules de vapeur d'eau à haute température en présence d'éléments catalyseurs. Ces analyses n'ont toutefois pas permis de conclure quand à la génération ou l'absence de génération de ces gaz incondensables en phase de synthèse. Néanmoins les expériences menées sur le banc de cyclage ont permis de démontrer la bonne cyclabilité de la réaction (moyennant l'évacuation des incondensables) sur 13 synthèses consécutives avec une fluctuation de la vitesse de réaction durant les 5 premières (en partie lié aux conditions opératoires) puis une stabilisation pour les 8 suivantes.

Un modèle dynamique couplant transferts de masse, de chaleur et cinétique de réaction a été développé et validé sur des résultats expérimentaux. L'analyse en fonctionnement purement thermique (hors réaction à pression constante) a permis l'identification des paramètres de transfert de chaleur aux interfaces solide/solide ainsi que d'un coefficient d'échange global de chaleur représentant les pertes thermiques. Les expérimentations en cours de réaction (synthèse et décomposition) ont permis l'identification des coefficients cinétiques et la validation du modèle global sur deux synthèses dans des conditions opératoires différentes et une décomposition. Dans le chapitre suivant (Chapitre IV) ce modèle permettra, au travers d'une étude paramétrique, d'étudier les influences couplées des différents paramètres clefs (géométrie, mise en œuvre, conditions opératoires) sur les performances de réacteur solide/gaz de $Ca(OH)_2 + GNE$.

Chapitre IV : Échelle procédé : Étude paramétrique et intégration d'un réacteur thermochimique à une centrale solaire thermodynamique

Introduction

Le stockage de l'énergie est un point clef du développement des centrales solaires thermodynamiques à concentration. Les systèmes de stockage thermochimique de chaleur sont des systèmes prometteurs pour ce type d'application. Leur conception passe par la connaissance des phénomènes de transferts couplés aux phénomènes de cinétique de réaction. Afin de mieux comprendre ces phénomènes couplés, des expérimentations ont été réalisées hors réaction et en réaction et un modèle 2D développé sous Comsol a été confronté à ces résultats expérimentaux et validé.

Dans ce chapitre ce modèle permet de réaliser un ensemble de simulations qui fourniront des informations indispensables à la compréhension des phénomènes couplés régissant les puissances de réaction. Cette étude paramétrique portera sur une large gamme de mises en œuvre, de géométrie et de conditions opératoires permettant d'atteindre des performances pertinentes pour des applications pour centrales solaires thermodynamiques à concentration et selon les scénarios variés de stockage et déstockage. L'ensemble de ces résultats de simulation serviront de base de données pour une étude d'optimisation multicritères (technico-économique) qui sera réalisée dans la suite du projet de recherche et dont les résultats ne sont pas présentés dans le cadre de cette thèse.

En outre l'intégration d'un système de stockage thermochimique à une centrale solaire thermodynamique à concentration sera étudiée au travers de différentes analyses statiques regroupant un vaste ensemble de configurations d'intégrations et de scénarios de stockage/déstockage. L'objectif de cette partie est de prendre en compte les spécificités d'un stockage par voie thermochimique (gestions des sources ou puits de chaleur pour l'évaporateur et le condenseur du système thermochimique, valorisation des chaleurs fatales, contrôle des températures opératoires par le biais des pressions...) afin de définir des configurations d'intégration pertinentes, puis d'évaluer et de comparer leur performances.

1. Étude paramétrique des performances des réacteurs

Le modèle dynamique présenté et validé sur des résultats expérimentaux dans la partie 3 du Chapitre III pour une géométrie cylindrique axiale est utilisé dans cette partie sous une géométrie cylindrique radiale (plus favorable aux transferts de chaleur et de masse). Les modifications mineures engendrées par ce changement de géométrie seront présentées dans le paragraphe 1.1 et la sensibilité du modèle vis à vis des paramètres de simulations (pas de temps et maillage) sera étudiée dans le paragraphe 1.2.

Ce modèle a permis de simuler le fonctionnement en synthèse et en décomposition de réacteurs de différentes géométries et mises en œuvre sous différentes contraintes opératoires (T_c, p_c). Les résultats de cette étude paramétrique ont été analysés afin d'identifier l'influence des différents paramètres sur les puissances de réaction.

1.1. Modèle cylindrique 2D radial pour l'étude paramétrique

Ce modèle est basé sur les mêmes hypothèses que celles présentées dans le paragraphe 3.1.1 du Chapitre III. La géométrie modélisée correspond à une portion de réacteur cylindrique avec un diffuseur de gaz central et un échangeur de chaleur sur sa paroi externe. Le modèle résultant de cette géométrie est donc composé de 3 domaines (A : diffuseur de gaz, B : composite et C : paroi du réacteur) définissant 10 limites (Figure IV.1).

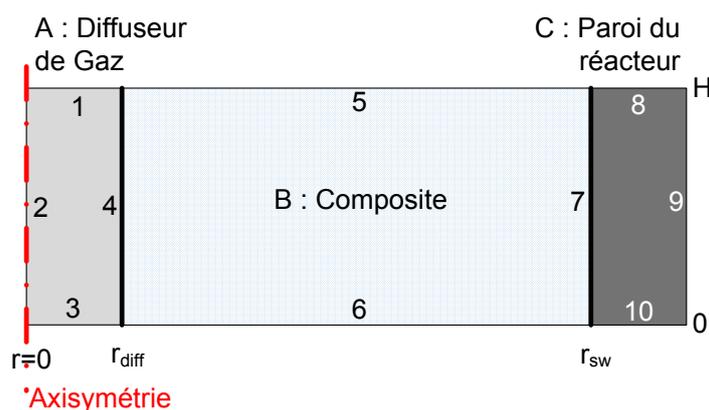


Figure IV.1 : Schéma de la section de géométrie cylindrique axiale modélisée sous Comsol. Domaines "A" à "C" et limites 1 à 10.

Ce modèle de connaissance dynamique est basé sur les équations de conservation de la masse et de l'énergie ainsi qu'une équation relative à la cinétique de réaction. Ce système d'équations est résolu par la méthode des éléments finis et l'outil de simulation correspondant est développé sous Comsol. Les propriétés des différents matériaux sont telles que définies dans le paragraphe 3.1.2 du Chapitre III.

1.1.1. Bilan de masse

Le bilan de masse dans les matériaux poreux (domaines A et B) est modélisé en utilisant la loi de Darcy telle que décrite par l'équation (12) du Chapitre III et le terme source/puits relatif à la

vapeur libérée ou consommée par la réaction dans le domaine B peut être calculé par l'équation (13) du Chapitre III.

La pression de vapeur de contrainte est appliquée à la partie supérieure du diffuseur (entrée ou de sortie de vapeur) (limite 1 : $p = p_c$), et une condition de continuité est appliquée à la limite 4. Le flux de masse est nul à la limite 2 pour des raisons de symétrie ainsi qu'aux limites 3, 5, 6 et 7 (parois non poreuses).

1.1.2. Bilan de chaleur

Le bilan de chaleur dans tous les domaines (A, B et C) est modélisé en utilisant la loi de Fourier telle que décrite par l'équation (14) du Chapitre III. Pour le domaine B, le terme source est exprimé par l'équation (15) du Chapitre III qui fait référence à la chaleur de réaction consommée ou libérée dans le matériau composite.

Pour le domaine A, l'entrée de vapeur dans le diffuseur, issue de l'évaporateur en phase de synthèse ($T_{\text{évap}} < T_{\text{diff}}$) et du composite en phase de décomposition ($T_{\text{comp}} > T_{\text{diff}}$), a lieu à une température différente de celle du diffuseur. Compte tenu du changement de géométrie l'équation (16) §3.1.4 du Chapitre III relative au terme source/puits représentant cette chaleur apportée ou soutirée au diffuseur par le flux de vapeur devient :

$$\dot{Q}_{\text{vap}} / dV = \frac{Cp_{\text{vap}} \cdot \Delta T_{\text{vap}}}{V_{\text{diff}}} \cdot \int_0^H \int_{r_{\text{diff}}}^{r_{\text{sw}}} 2\pi \cdot r \cdot \dot{m} / dV \cdot dr \cdot dh \quad (1)$$

Avec $\int_0^H \int_{r_{\text{diff}}}^{r_{\text{sw}}} 2\pi \cdot r \cdot \dot{m} / dV \cdot dr \cdot dh / V_{\text{diff}}$ la quantité totale de vapeur générée ou consommée par la réaction (dans le volume du composite : domaine B) rapportée au volume du diffuseur (domaine A), en synthèse : $\Delta T_{\text{vap}} = (T_{\text{évap}}(p_c) - T_{\text{diff}})$ et en décomposition : $\Delta T_{\text{vap}} = (\overline{T_{\text{diff}}} - \overline{T_{\text{comp}}}) \approx -20^\circ\text{C}$.

La contrainte de température T_c est appliquée sur la paroi externe du réacteur en contact avec l'échangeur de chaleur (limite 9). Le flux de chaleur est nul au niveau l'axe de symétrie (limite 2). Une nouvelle hypothèse simplificatrice sera posée : les paramètres de transferts thermiques U aux interfaces solide/solide seront considérés non limitants pour cette étude. Les conditions de continuité du flux de chaleur par conduction sont donc exprimées au niveau des limites 4 et 7. La portion de réacteur considérée est définie comme thermiquement isolée, une condition de flux nul sera donc appliquée aux parois extérieures (limites 1, 3, 5, 6, 8 et 10).

1.1.3. Réaction thermo-chimique

Les vitesses locales des réactions (dx/dt) de synthèse et de décomposition à l'intérieur du composite réactif (domaine : B) en fonction des conditions locales de température (T) et de pression (p) sont modélisées en utilisant les équations (20) et (21) du paragraphe 3.1.5 du Chapitre III avec les coefficients cinétiques identifiés au paragraphe 3.2.2 du Chapitre III ($K_{\text{cin}_{\text{Sy}}}=5 \cdot 10^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_{\text{cin}_{\text{De}}}=1,7 \cdot 10^7 \cdot \text{s}^{-1}$).

1.2. Validité des paramètres de simulation choisis pour le modèle 2D radial

Le pas de temps et le maillage peuvent influencer artificiellement sur les résultats de simulation. Il est donc important de vérifier la pertinence des valeurs retenues.

Cette vérification a été réalisée sur 4 combinaisons de paramètres (mise en œuvre et conditions opératoires Tableau IV.1) correspondant à des synthèses et décompositions avec des vitesses de réaction et donc des durées de réaction différentes (lente : S1 et D1, rapide : S2 et D2). Ces simulations ont été réalisées pour une même géométrie ($r_{diff}=5\text{mm}$ et $r_{sw}=3\text{cm}$).

Tableau IV.1 : Mises en œuvre et conditions opératoires des simulations de validation des paramètres de pas de temps et de maillage. Avancements globaux de réaction initiaux et finaux des simulations avec le pas de temps et le maillage de référence (ref) et celles avec un pas de temps et un maillage plus fins (fines).

	p_c [bar]	ΔT_{eq} [°C]	Dec [kWh.m ⁻³]	$\tilde{\rho}_{ENG}$ [kg.m ⁻³]	t_{max} [h]	X_{init} [-]	X_{fin_ref} [-]	X_{fin_fines} [-]
S1	0,1	-50	300	90	15h	0,1	0,13716221	0,13717833
D1	0,1	50	300	90	10h	0,9	0,87535847	0,87536559
S2	0,9	-50	250	30	15h	0,1	0,9988912	0,99892112
D2	0,9	50	150	60	10h	0,9	0,00024755	0,00022613

Il est à noter que les simulations des synthèses et décompositions ont été arrêtées après respectivement 15h et 10h de temps physique. Ces durées correspondant approximativement aux durées limites pour l'application de déstockage et de stockage thermiques pour centrales solaires.

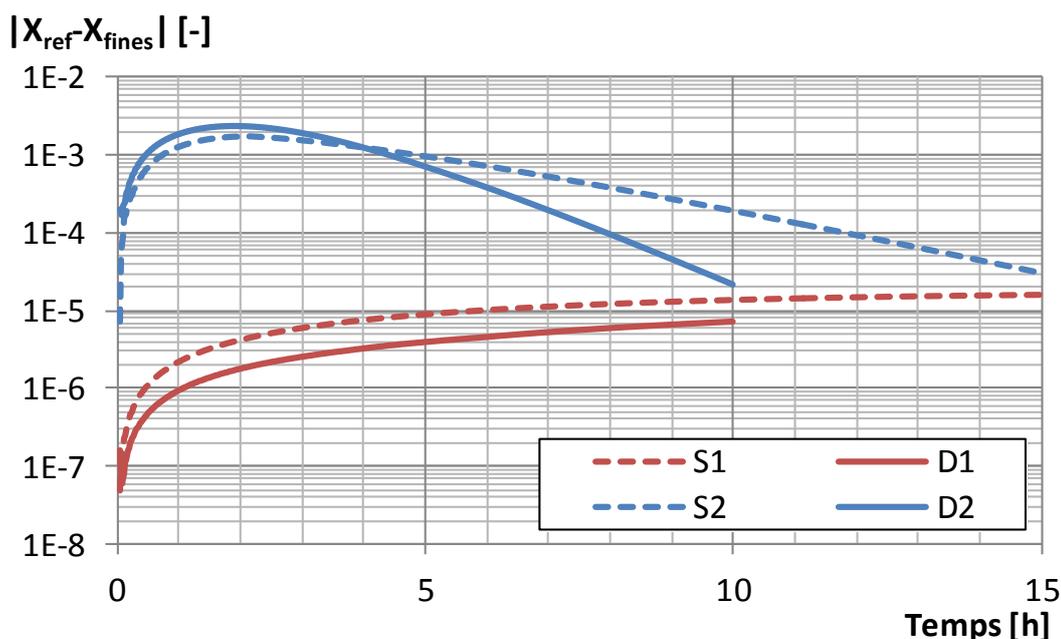


Figure IV.2 : Différences absolues des avancements globaux de réaction entre les simulations réalisées avec le pas de temps et le maillage de référence et un pas de temps et un maillage plus fins.

Les simulations de référence ont pour pas de temps maximal 60s et des mailles de tailles maximales de 1mm (Tableau IV.1 et Figure IV.2 : "ref"). Les simulations dites "fines" ont été réalisées avec un pas de temps maximal de 1s et un maillage de taille inférieure à 0,5mm (Tableau IV.1 et Figure IV.2: "fines"). Ces deux cas conduisent à des avancements globaux de

réaction très proches (différence $<3 \cdot 10^{-5}$) en fin de simulation (Tableau IV.1). Ces deux cas sont comparés sur la Figure IV.2 au travers de la différence absolue des avancements globaux de réaction en fonction du temps.

Pour les réactions "lentes" (S1 et D1), on observe une différence inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$ entre les deux types de simulation. Cette différence reste inférieure à $3 \cdot 10^{-3}$ dans le cas de réactions plus rapides (S2 et D2). Si l'on considère ces écarts en regard d'un avancement total de réaction de 0,8, la différence relative n'excéderait pas 0,13%. Il apparaît donc qu'un pas de temps maximal de 60s et des mailles de tailles maximales de 1mm permettent d'atteindre une précision suffisante.

1.3. Performances des réacteurs en fonction de différents paramètres

Cette analyse paramétrique porte sur l'évolution des puissances de réaction en synthèse et en décomposition de 12 composites ($4 Dec$; $3 \tilde{\rho}_{ENG}$) mis en œuvre dans 3 géométries de réacteur ($3 r_{sw}$) et soumis à 16 conditions opératoires (8 en synthèse et 8 en décomposition). Les valeurs retenues pour ces paramètres sont rassemblées dans le Tableau IV.2 et seront discutées dans les paragraphes 1.3.1 et 1.3.2.

Tableau IV.2 : Valeurs minimales, maximales et pas d'analyse des paramètres de simulation retenus.

		Min	Max	pas
Mise en oeuvre	Dec [kWh.m ⁻³]	150	300	50
	$\tilde{\rho}_{ENG}$ [kg.m ⁻³]	30	90	30
Géométrie	r_{sw} [mm]	30	90	30
Conditions opératoires	p_c [bar]	0,1	1,3	0,4
	$\Delta T_{eq\ Sy}$ [K]	-75	-50	25
	$\Delta T_{eq\ De}$ [K]	25	50	25

1.3.1. Définition des réacteurs étudiés

La mise en œuvre et la géométrie vont influencer directement la puissance du système de stockage mais également définir le coût du réacteur. Dans le cadre de cette analyse paramétrique, seule l'influence sur la puissance de réaction sera étudiée. Un couplage ultérieur de cette étude avec une étude technico-économique au travers d'une optimisation multicritères permettra d'identifier des optimums économiques de géométrie et de mise en œuvre en fonction de la configuration d'intégration et des scénarios de stockage et de déstockage.

1.3.1.1. Mise en œuvre :

Les paramètres de mise en œuvre des composites sont les masses volumiques apparentes de réactif et de GNE. Ils définissent les transferts de masse et de chaleur (cf. Chapitre II : Éq. (50) à (55)). En outre, la masse volumique apparente de réactif est directement proportionnelle à la densité énergétique du composite qui est un critère de performance important pour les systèmes de stockage. Nous avons donc choisi de définir ces mises en œuvre selon ces 2 paramètres :

- 4 valeurs de densité énergétique (Dec) : 150 à 300kWh.m⁻³ qui correspondent à des masses volumiques apparentes de $Ca(OH)_2$ ($\tilde{\rho}_{S1}$) réalistes de 423 à 846kg.m⁻³.
- 3 valeurs de masses volumiques apparentes de GNE ($\tilde{\rho}_{ENG}$) : 30 à 90kg.m⁻³.

Il en résulte 12 mises en œuvre différentes qui seront donc étudiées dans cette analyse paramétrique.

1.3.1.2. Géométrie :

Dans cette étude, des réacteurs multitubulaires sont envisagés et la géométrie retenue est donc une géométrie cylindrique radiale (Figure IV.1). Trois paramètres géométriques peuvent influencer sur la réaction :

- le rayon du diffuseur de gaz r_{diff} qui va définir la surface de composite sur laquelle s'applique la contrainte en pression.
- le rayon interne du réacteur r_{sw} qui définit la surface sur laquelle s'applique la contrainte en température.
- l'épaisseur de la paroi du réacteur qui va définir la masse d'acier et donc l'inertie thermique du réacteur. Il est à noter qu'une étude technique prenant en compte les contraintes thermo-mécaniques et réglementaires imposées à ce type de système sera nécessaire afin d'évaluer avec précision la valeur de ce paramètre.

Toutefois, le paramètre géométrique qui a le plus d'influence sur la vitesse de réaction globale est la longueur caractéristique de transfert ($r_{sw}-r_{diff}$). Le rayon du diffuseur r_{diff} est fixé à une valeur de 5mm et l'épaisseur de la paroi du réacteur est prise égale à 3mm (cas défavorable). Seule l'influence du rayon interne du réacteur sera donc étudiée avec des valeurs de r_{sw} de 30 à 90mm.

1.3.2. Définition des conditions opératoires

Cette étude porte également sur l'influence des conditions opératoires du système de stockage sur sa puissance de réaction. Il faut toutefois rappeler que ces conditions opératoires dépendent de l'intégration du système de stockage à la centrale solaire et qu'elles ont une influence directe sur les rendements énergétiques et exergetiques de l'ensemble de la centrale. Ce couplage avec la centrale sera étudié dans la partie 2 de ce chapitre.

1.3.2.1. Pression de contrainte :

La pression de contrainte du réacteur est définie en synthèse par l'évaporateur ($p_{\text{évap}}(T_{\text{évap}})$) et en décomposition par le condenseur ($p_{\text{cond}}(T_{\text{cond}})$). Ces températures peuvent résulter de la récupération de chaleurs fatales de la centrale solaire via une intégration pertinente. Des températures d'évaporation et de condensation entre 45 et 110°C pourraient être atteintes. Dans cette étude paramétrique, 4 pressions de contrainte correspondant à 4 températures d'évaporation/condensation sont retenues : 0,1; 0,5; 0,9 et 1,3 bar (soit respectivement $T_{\text{évap}}$ ou T_{cond} : 46; 81; 97 et 107°C)

1.3.2.2. Ecart à l'équilibre en température

Pour une pression de contrainte donnée (p_c), l'écart à l'équilibre en température (ΔT_{eq}) va définir, la température de contrainte $T_c = T_{eq}(p_c) + \Delta T_{eq}$. Les deux écarts à l'équilibre en température retenus sont en synthèse -50 et -75°C, et en décomposition 25 et 50°C. Ces écarts à l'équilibre permettent de conserver de la flexibilité en puissance lors des phases de déstockage (synthèse) tout en assurant la sécurité des phases de stockage (décomposition) en limitant la contrainte en température en dessous de la température de fusion de l'hydroxyde ($\approx 580^\circ\text{C}$).

Cette étude se concentre donc sur 16 conditions opératoires : 8 en synthèse et 8 en décomposition représentées sur la Figure IV.3.

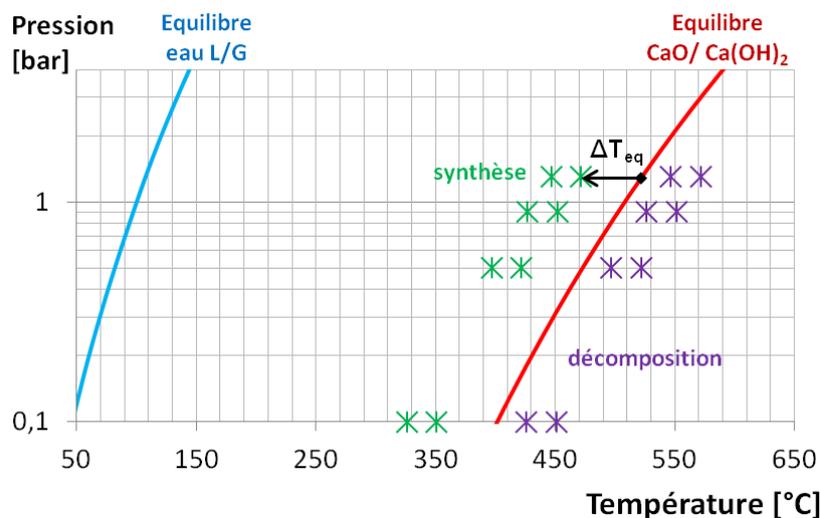


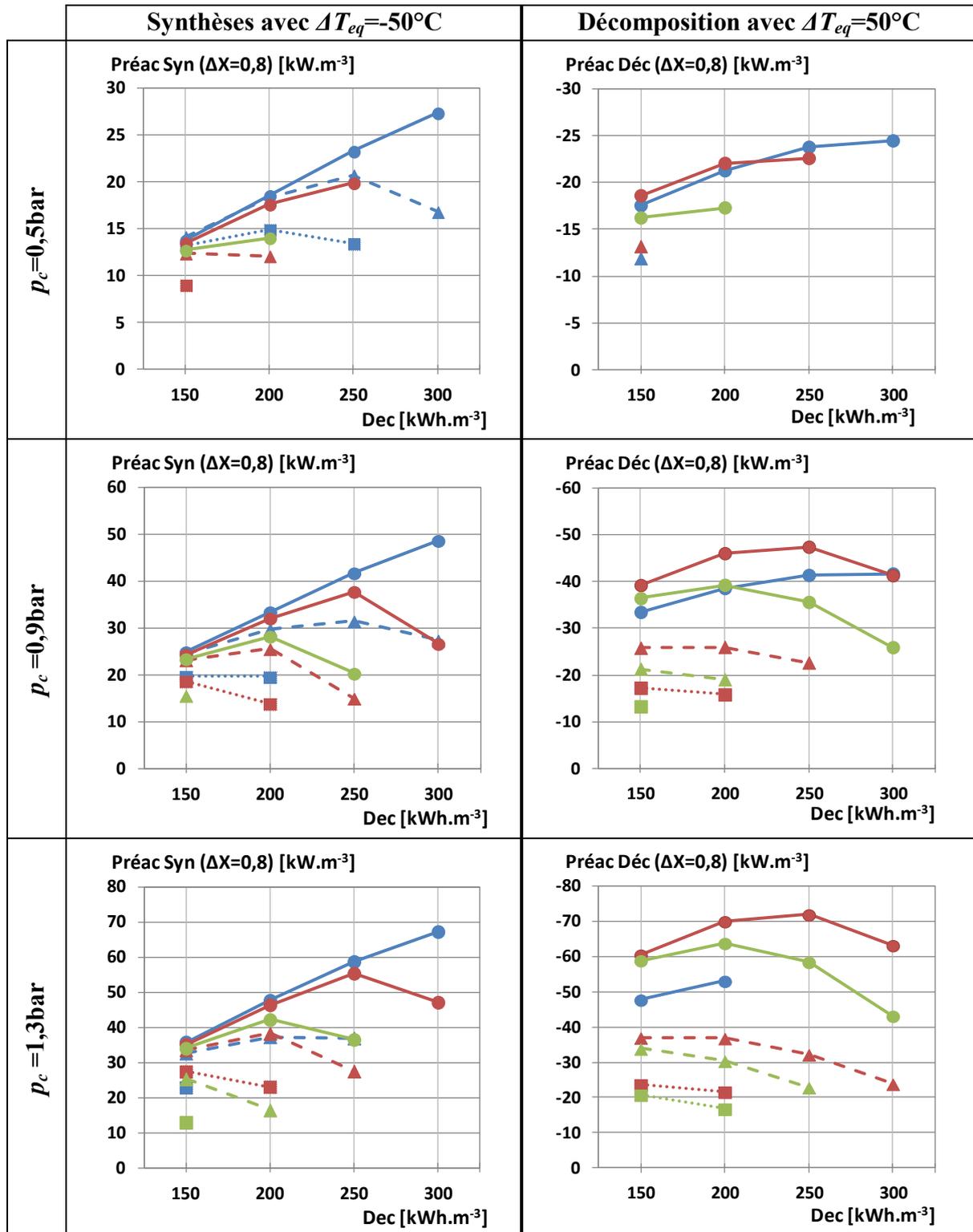
Figure IV.3 : Equilibres thermodynamiques liquide/gaz de l'eau (—) et solide/gaz du couple réactif $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ (—) et représentation des conditions opératoires étudiées en synthèse (✱) et en décomposition (✱).

1.3.3. Sélection des résultats pertinents pour une application dans des CSP

Afin d'être compatibles avec une application de stockage de chaleur pour centrales solaires thermodynamiques à concentration la phase de stockage de chaleur (décomposition) doit durer au maximum 10h et la phase de déstockage (synthèse) est généralement inférieure à 15h.

L'ensemble des paramètres définis aux paragraphes précédents (§1.3.1 et §1.3.2) conduisent à 576 simulations. Parmi elles, 200 permettent d'atteindre les contraintes de durée fixées pour l'une des phases. Ce sont ces 200 simulations (138 synthèses et 62 décompositions) qui vont être étudiées dans ce paragraphe et qui serviront de base de données pour une optimisation technico économique multicritères dans la suite du projet de recherche In-STORES, dans le cadre duquel ces travaux de recherche doctorale sont effectués.

La Figure IV.4 montre les résultats de simulations en synthèse et en décompositions pour des écarts à l'équilibre de 50°C. Chaque graphique représente l'évolution de la puissance de réaction en fonction de la densité énergétique du composite pour les 3 masses volumiques apparentes de GNE et les 3 rayons internes étudiés à une pression de contrainte donnée. La suite de cette étude paramétrique portera sur une analyse des données présentées par la Figure IV.4 vis à vis de l'influence de chaque paramètre sur les puissances de réaction.



Légende :

	$r_{sw} = 30\text{mm}$	$r_{sw} = 60\text{mm}$	$r_{sw} = 90\text{mm}$
$\tilde{\rho}_{ENG} = 30\text{ kg.m}^{-3}$			
$\tilde{\rho}_{ENG} = 60\text{ kg.m}^{-3}$			
$\tilde{\rho}_{ENG} = 90\text{ kg.m}^{-3}$			

Figure IV.4 : Puissances de réaction des synthèses et des décompositions avec un écart à l'équilibre de 50°C en fonction de la densité énergétique du composite Dec pour 3 valeurs de $\tilde{\rho}_{ENG}$ et 3 valeurs de r_{sw} pour des pressions de contraintes de 0,5, 0,9 et 1,3 bar.

1.3.4. Influence de la mise en œuvre

Pour les synthèses, la Figure IV.4 montre que, pour une masse volumique apparente de GNE $\tilde{\rho}_{ENG}$ donnée il existe une valeur de densité énergétique pour laquelle la puissance volumique en synthèse présente un maximum. Cette densité énergétique (Dec) "optimale" varie en fonction du rayon r_{sw} .

La Figure IV.5 qui présente les gammes de puissances de réaction obtenues en synthèses pour l'ensemble des simulations en fonction de la densité énergétique du composite pour les 3 masses volumiques apparentes de GNE $\tilde{\rho}_{ENG}$ étudiées, met en évidence l'évolution de cette valeur "optimale" de densité énergétique en fonction de $\tilde{\rho}_{ENG}$ (250kWh.m⁻³ pour $\tilde{\rho}_{ENG}=60\text{kg.m}^{-3}$ et 200kWh.m⁻³ pour $\tilde{\rho}_{ENG}=90\text{kg.m}^{-3}$).

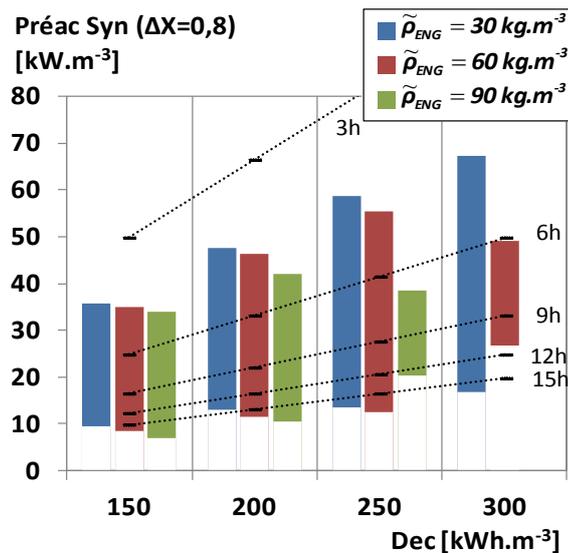


Figure IV.5 : Puissances de réaction des 138 synthèses en fonction de la densité énergétique du composite Dec pour 3 valeurs de $\tilde{\rho}_{ENG}$ et courbes d'iso-durée de réaction.

Ce comportement s'explique par des évolutions antagonistes des transferts de masse et de chaleur selon la densité du composite qui conduit à la nécessité d'un compromis entre densité énergétique et puissance. Il y a clairement (Figure IV.4 et Figure IV.5), pour une masse volumique apparente de GNE ($\tilde{\rho}_{ENG}$) donnée un optimum de densité énergétique, qui résulte de cette compétition et qui conduit à une puissance maximale de réaction en synthèse. Ainsi les puissances maximales de réaction en synthèse sont atteintes pour une masse volumique apparente de GNE $\tilde{\rho}_{ENG} = 30\text{kg.m}^{-3}$ quelle que soit la densité énergétique du composite.

Pour les réactions de décomposition, la Figure IV.4 met en évidence un comportement analogue avec un optimum de densité énergétique qui dépend de la masse volumique apparente de GNE $\tilde{\rho}_{ENG}$, du rayon interne du réacteur (r_{sw}) et des conditions opératoires (p_c). La Figure IV.6 présente les gammes de puissances de réaction en décomposition pour l'ensemble des simulations en fonction de la densité énergétique du composite pour les 3 masses volumiques apparentes de GNE $\tilde{\rho}_{ENG}$ étudiées et conduit à la même observation (pour $\tilde{\rho}_{ENG}=30\text{kg.m}^{-3}$: Dec

optimal=200kWh.m⁻³, pour $\tilde{\rho}_{ENG}=60\text{kg.m}^{-3}$: Dec optimal=250kWh.m⁻³ et pour $\tilde{\rho}_{ENG}=90\text{kg.m}^{-3}$: Dec optimal =200kWh.m⁻³).

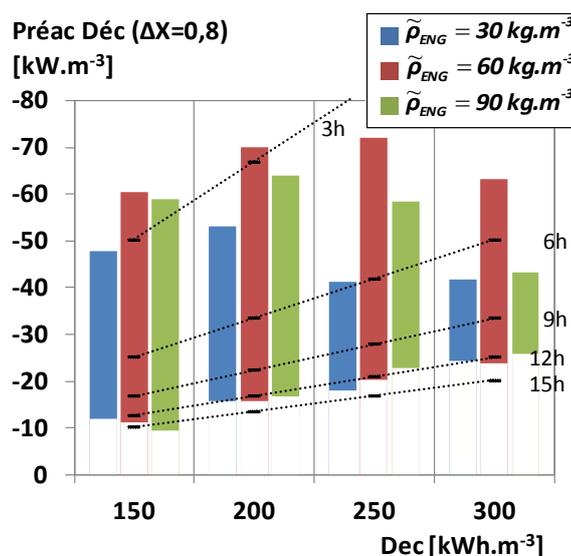


Figure IV.6 : Puissances de réaction des 62 décompositions en fonction de la densité énergétique du composite Dec pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$, et courbes d'iso-durée de réaction.

Pour ces décompositions (Figure IV.6), les puissances maximales de réaction sont atteintes pour une masse volumique apparente de GNE $\tilde{\rho}_{ENG} = 60\text{kg.m}^{-3}$ quelle que soit la densité énergétique du composite avec un maximum de puissance atteint pour une densité énergétique comprise entre 200 et 250kWh.m⁻³.

La comparaison des résultats obtenus en synthèse et en décomposition montre que, pour les conditions opératoires et géométries étudiées, la mise en œuvre permettant de maximiser la puissance de réaction est différente en synthèse et en décomposition.

1.3.5. Influence de la géométrie

La géométrie, et plus particulièrement le rayon interne du réacteur (r_{sw}) définit la longueur caractéristique des transferts de chaleur et de masse et influe donc directement sur les puissances de réaction maximales en synthèse et en décomposition quelles que soient les conditions opératoires et la mise en œuvre (Figure IV.7 et Figure IV.8).

Cette influence du rayon interne du réacteur (r_{sw}) apparaît de manière évidente par la diminution de la puissance maximale de réaction avec l'augmentation de r_{sw} en synthèse (Figure IV.7) et en décomposition (Figure IV.8). Dans les conditions opératoires envisagées dans cette étude, cette décroissance de la puissance avec r_{sw} est plus importante dans le cas des décompositions (Figure IV.10) que dans le cas des synthèses (exemple Figure IV.9).

En outre, la Figure IV.8 met en évidence que pour la plus faible masse volumique apparente de GNE ($\tilde{\rho}_{ENG}=30 \text{ kg.m}^{-3}$), les rayons de réacteur r_{sw} au-delà de 30mm ne sont pas envisageables dans les conditions de la décomposition. La puissance de réaction est très faible pour $r_{sw}=60\text{mm}$, et il n'est pas possible de réaliser de décomposition de moins de 10h pour $r_{sw}=90\text{mm}$. Ainsi,

l'ajout de GNE, qui permet d'améliorer les transferts de chaleur, peut ici être vu comme un moyen de maintenir des puissances satisfaisantes tout en augmentant les distances de transfert.

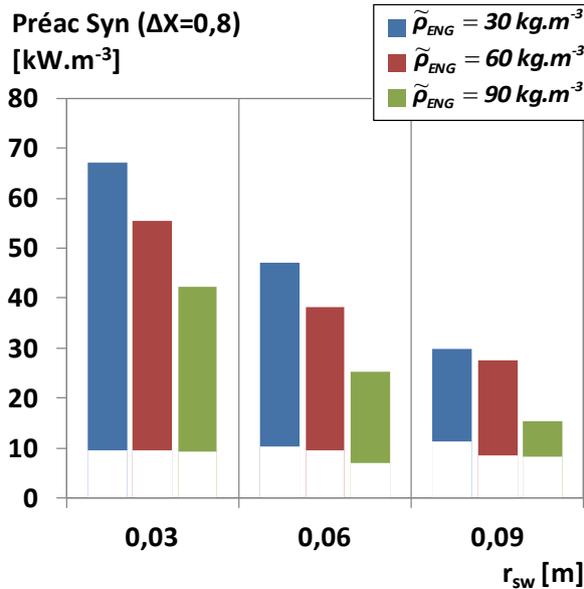


Figure IV.7 : Puissances de réaction des 138 synthèses en fonction du rayon interne du réacteur r_{sw} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$.

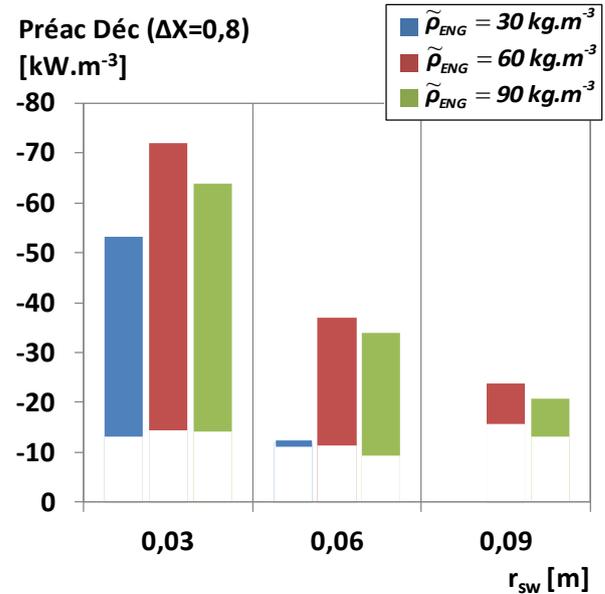


Figure IV.8 : Puissances de réaction des 62 décompositions en fonction du rayon interne du réacteur r_{sw} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$.

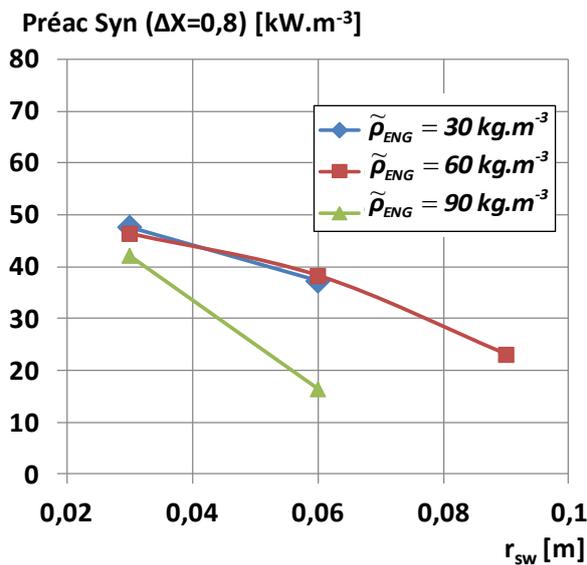


Figure IV.9 : Puissances de réaction en synthèse en fonction de r_{sw} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$. Cas : $p_c=1,3\text{bar}$; $\Delta T_{eq}=-50^\circ\text{C}$; $Dec=200\text{kWh.m}^{-3}$.

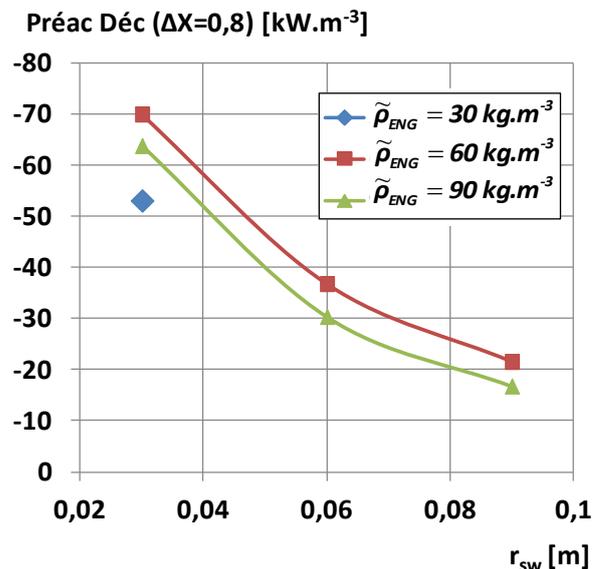


Figure IV.10 : Puissances de réaction en décomposition en fonction de r_{sw} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$. Cas : $p_c=1,3\text{bar}$; $\Delta T_{eq}=50^\circ\text{C}$; $Dec=200\text{kWh.m}^{-3}$.

1.3.6. Influence de la pression

La pression de vapeur de contrainte (p_c) imposée au réacteur va définir, pour un écart à l'équilibre donné (ΔT_{eq}), la température de contrainte (T_c) imposée au réacteur (Figure IV.3). La Figure IV.11 et la Figure IV.12 représentent respectivement l'évolution des gammes de

puissances des réactions de synthèse et de décomposition des simulations réalisées en fonction de la pression de contrainte (p_c) pour les 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$ étudiées.

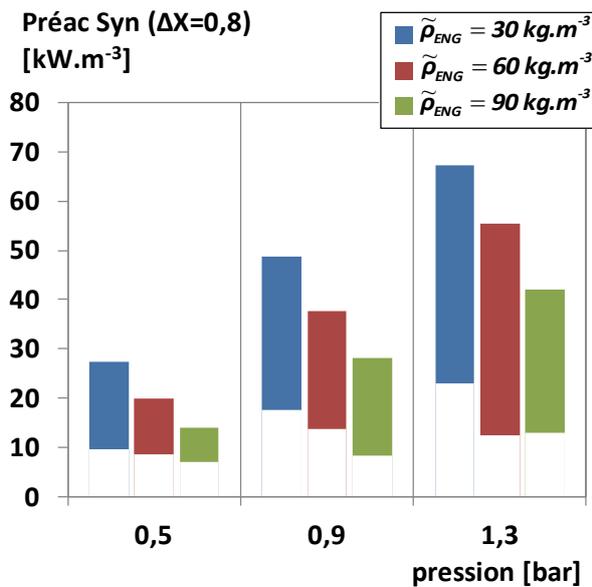


Figure IV.11 : Puissances de réaction des 138 synthèses en fonction de la pression de contrainte p_c imposée au réacteur pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$.

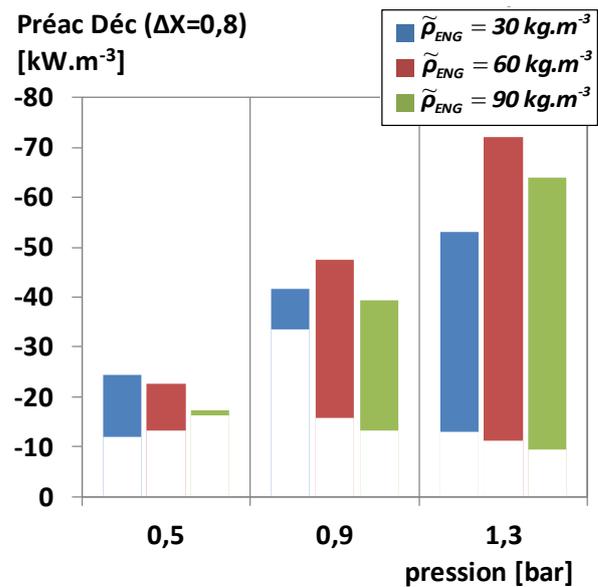


Figure IV.12 : Puissances de réaction des 62 décompositions en fonction de la pression de contrainte p_c imposée au réacteur pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$.

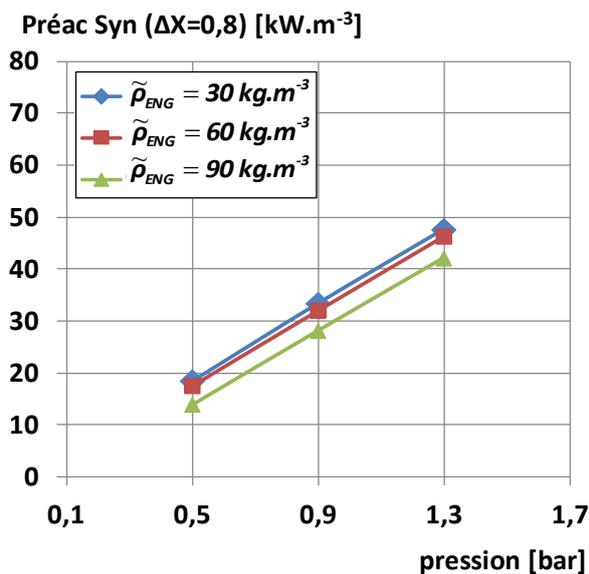


Figure IV.13 : Puissances de réaction en synthèse en fonction de p_c pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$. Cas : $r_{sw}=30\text{mm}$; $\Delta T_{eq}=-50^\circ\text{C}$; $Dec=200\text{kWh.m}^{-3}$.

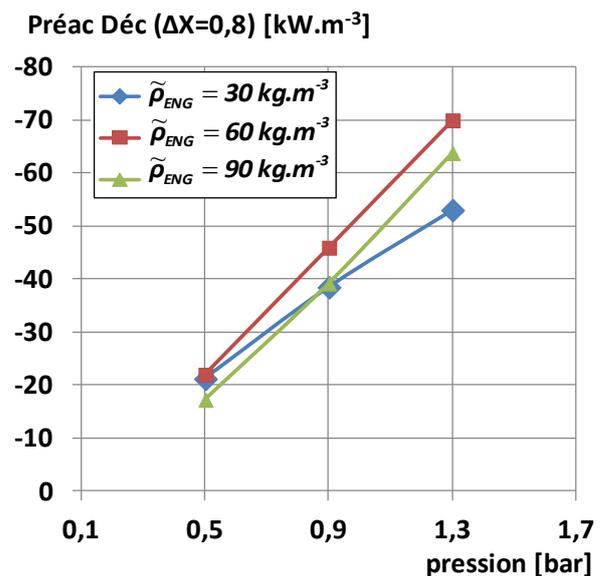


Figure IV.14 : Puissances de réaction en décomposition en fonction de p_c pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$. Cas : $r_{sw}=30\text{mm}$; $\Delta T_{eq}=50^\circ\text{C}$; $Dec=200\text{kWh.m}^{-3}$.

La première observation générale est que, pour la pression de 0,1bar, aucune mise en œuvre, géométrie et écart à l'équilibre ne permet de réaliser des synthèses ou des décompositions dans les durées fixées. Dans la gamme de pression restante, les Figure IV.11 et Figure IV.12 montrent que les puissances de réaction en synthèse et en décomposition augmentent avec la pression de vapeur.

En outre, pour un réacteur donné ($\tilde{\rho}_{ENG}$, Dec , r_{sw}) et un même écart à l'équilibre (Figure IV.13 et Figure IV.14), les puissances de réaction évoluent proportionnellement à la pression de vapeur. En effet, à ΔT_{eq} donné, une augmentation de la pression de contrainte signifie une augmentation de la température de contrainte (Figure IV.3). Cette température intervient dans le terme d'Arrhenius des lois cinétiques choisies afin de représenter la réaction ($\exp(-Ea_{sy}/RT)$ en synthèse et $\exp(-Ea_{de}/RT)$ en décomposition). Cette évolution est donc liée à la variation de la cinétique chimique en fonction de la température.

D'autre part, on observe un impact de la pression relativement plus important pour les fortes masses volumiques apparente de GNE. Ce point est visible en particulier dans les conditions de la Figure IV.14, pour $\tilde{\rho}_{ENG}=90 \text{ kg.m}^{-3}$. Ceci confirme que ce réacteur à forte masse volumique apparente de GNE subit une limitation des transferts de masse, que les plus hautes pressions permettent de surmonter. Dans ces cas, la pression a un effet significatif à la fois sur la cinétique et sur les transferts de masse.

1.3.7. Influence de l'écart à l'équilibre en température

L'écart à l'équilibre en température ΔT_{eq} est défini par la différence entre la température de contrainte T_c et la température d'équilibre à la pression de contrainte $T_{eq}(p_c)$ (Relation de Clapeyron : Chapitre I : Éq. (6)).

La Figure IV.15 met en évidence une diminution de l'ordre de 20% des puissances de réaction de synthèses lorsque l'on augmente l'écart à l'équilibre absolu $|\Delta T_{eq}|$ de 50°C à 75°C. En effet, une augmentation de l'écart à l'équilibre en synthèse signifie une diminution de la température de contrainte (Figure IV.3). Compte tenu du modèle cinétique utilisé (Chapitre III §3.1.5: Éq.(20)), l'augmentation de l'écart à l'équilibre $|\Delta T_{eq}|$ entraîne des variations antagonistes de deux termes du modèle cinétique de synthèse : le terme d'écart à l'équilibre $(1 - p_{eq}(T)/p)$ augmente, mais le terme d'Arrhenius ($\exp(-Ea_{sy}/RT)$) diminue du fait de la diminution de la température de contrainte. Dans les conditions de la Figure IV.17, le terme d'Arrhenius est prépondérant et la puissance en synthèse diminue avec la température.

Cette évolution de la puissance volumique de réaction en synthèse en fonction de l'écart à l'équilibre en température n'a pas été observée sur les résultats expérimentaux (Chapitre III §1.2). Ce point n'a pas été approfondi dans le cadre de cette thèse. Cependant, cette représentation de la cinétique de réaction n'a pas d'impact sur les influences relatives des autres paramètres qui ont été étudiés à même température (Dec , $\tilde{\rho}_{ENG}$, r_{sw} et p_c). Elle pose la problématique complexe et récurrente des cinétiques réactionnelles en milieu hétérogène.

Dans le cas des décompositions, l'augmentation de l'écart à l'équilibre est synonyme d'une augmentation de la température de contrainte à une pression donnée. Les deux termes d'écart à l'équilibre et d'Arrhenius (Chapitre III §3.1.5, Éq. (21)) évoluent cette fois dans le même sens, et la Figure IV.16 montre des puissances de réaction en décomposition au moins 2,5 fois plus élevées pour un écart à l'équilibre doublé. Dans les cas les plus favorables, pour un composite et une pression donnée, la puissance de réaction en décomposition pour un écart à l'équilibre de 50°C peut atteindre 3,5 fois celle rencontrée pour un écart à l'équilibre de 25°C.

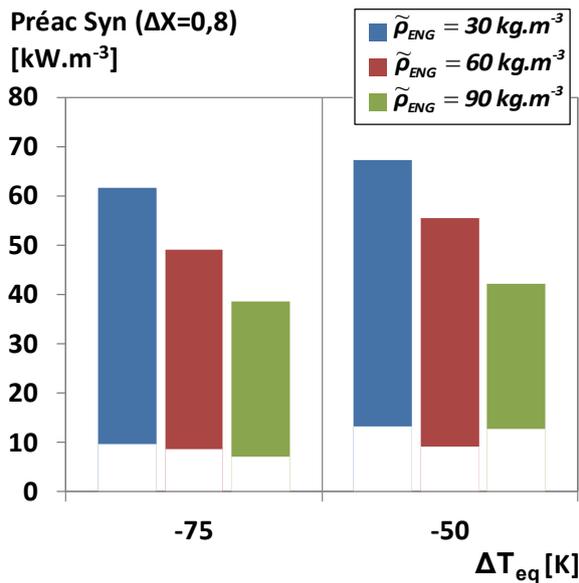


Figure IV.15 : Puissances de réaction des 138 synthèses en fonction de l'écart à l'équilibre en température ΔT_{eq} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$.

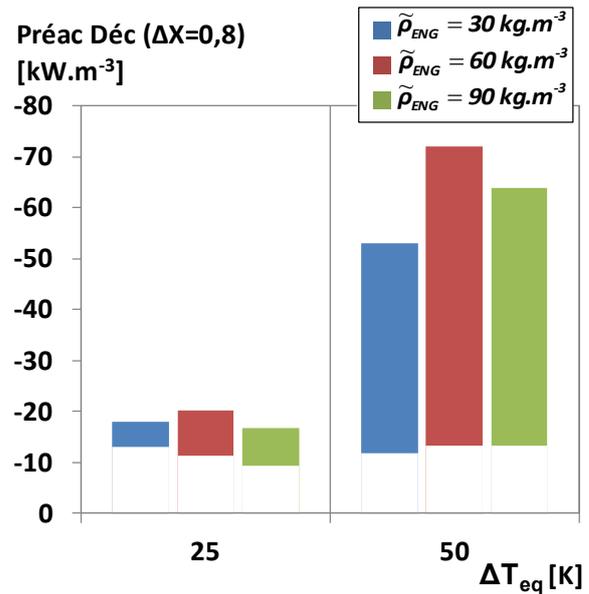


Figure IV.16 : Puissances de réaction des 62 décompositions en fonction de l'écart à l'équilibre en température ΔT_{eq} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$.

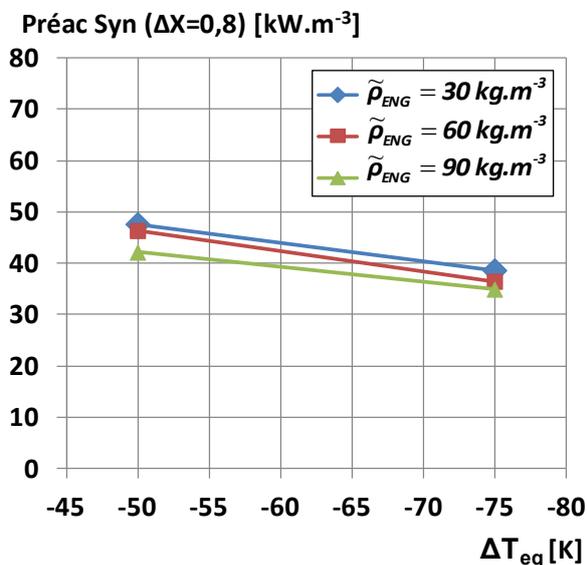


Figure IV.17 : Puissances de réaction en synthèse en fonction de ΔT_{eq} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$. Cas : $r_{sw}=30\text{mm}$; $p_c=1,3\text{bar}$; $Dec=200\text{kWh.m}^{-3}$.

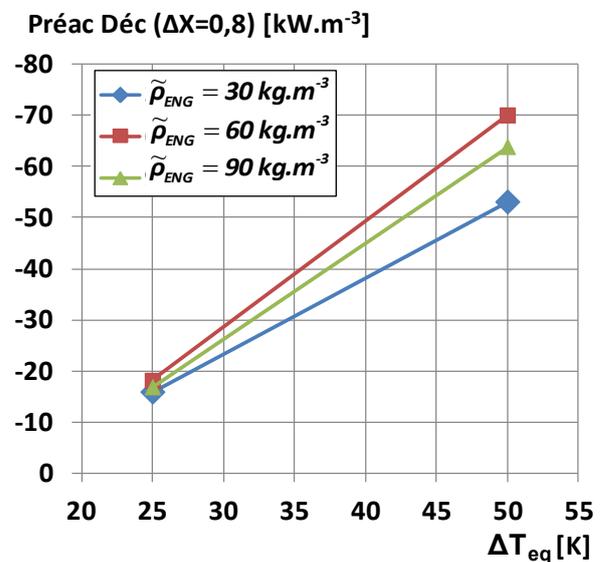


Figure IV.18 : Puissances de réaction en décomposition en fonction de ΔT_{eq} pour 3 $\tilde{\rho}_{ENG}$. Cas : $r_{sw}=30\text{mm}$; $p_c=1,3\text{bar}$; $Dec=200\text{kWh.m}^{-3}$.

1.4. Conclusion

L'étude paramétrique réalisée analyse l'impact de la mise en œuvre du composite réactif, de la géométrie du réacteur et de conditions opératoires. Elle permet d'appréhender l'influence de chacun de ces paramètres sur les phénomènes couplés qui régissent les puissances de réaction. Cette étude confirme l'évolution antagoniste des puissances et densité énergétique du milieu réactif. Elle met également en évidence l'existence d'un optimum de masse volumique apparente de GNE, permettant d'atteindre une puissance maximale, en fonction de la densité énergétique,

de la géométrie et des contraintes opératoires retenues. Cet optimum découle d'un couplage complexe entre les transferts de masse et les transferts de chaleur. Il est directement lié aux évolutions antagonistes des paramètres de transferts de masse et de chaleur (k et λ fonctions de la mise en œuvre : Dec , \tilde{p}_{ENG}), aux distances de transferts (géométrie : r_{sw}) et aux contraintes opératoires imposées (T_c , p_c).

Ainsi, cet outil de simulation a fourni des indications qualitatives et quantitatives sur les performances de ces réacteurs thermochimiques et permet de concevoir une large base de données qui pourra être exploitée dans le cadre d'une étude d'optimisation multicritères (technico-économique) qui sera réalisée dans la suite du projet de recherche In-STORES.

2. Intégration du TCS à un CDR

Dans cette partie, l'intégration d'un système de stockage thermochimique à une centrale solaire thermodynamique à concentration sera étudiée. Les performances de différentes configurations d'intégration, prenant en compte les spécificités des systèmes de stockage de thermochimiques (TCS), seront évaluées et comparées afin d'analyser leurs pertinences vis-à-vis de l'application visée.

Le cycle moteur assurant la fonction de production électrique dans les centrales solaires thermodynamiques à concentration est généralement un cycle de Rankine à surchauffe. Ce cycle comprend successivement une compression adiabatique (A->B), une préchauffe isobare (B->C), une vaporisation isobare (C->D), une surchauffe isobare (D->E), une détente adiabatique (E->F) et une condensation isobare (F->A) (Figure IV.19).

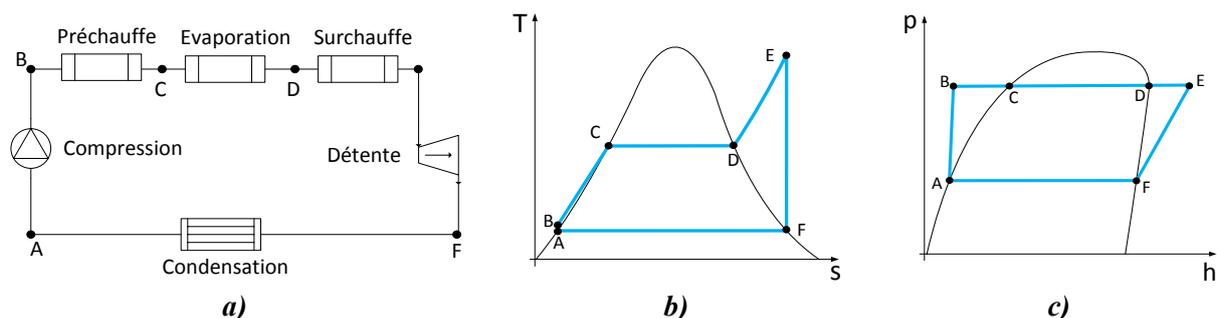


Figure IV.19 : a) Schéma de principe d'un cycle de Rankine à surchauffe, b) diagramme (T,s) d'un cycle de Rankine à surchauffe, c) diagramme (p,h) d'un cycle de Rankine à surchauffe..

Dans les centrales solaires thermodynamiques à concentration, la chaleur nécessaire à l'évaporation du fluide de travail du cycle de Rankine (CDR) est apportée par le champ solaire. L'intégration d'un système de stockage de chaleur à la centrale solaire permet d'étendre la période de fonctionnement du cycle moteur (Chapitre I). L'évaporation du fluide de travail du CDR est alors assurée par l'apport d'énergie issue du déstockage en dehors des périodes de disponibilité de la ressource solaire.

Rappelons que dans le cas d'un système de stockage de chaleur thermochimique (TCS), la fonction de stockage de chaleur correspond à la réaction de décomposition endothermique et la fonction de déstockage à la réaction de synthèse exothermique. Il en découle deux phases de fonctionnement principales.

La première phase sera nommée "Nuit" (N) et correspondra à un fonctionnement de la centrale solaire (Figure IV.21) avec déstockage de chaleur et production électrique à partir de l'énergie issue du système de stockage de chaleur thermochimique. La seconde sera nommée "JOUR" (J) et correspondra à un fonctionnement de la centrale solaire (Figure IV.22) avec stockage de chaleur et production électrique à partir de l'énergie collectée par le champ solaire.

Afin d'évaluer les performances de la centrale solaire (hors champ solaire) intégrant un système de stockage de chaleur thermochimique il est nécessaire de définir un ensemble d'hypothèses simplificatrices. Elles seront présentées pour les configurations "de base" (Nuit : Figure IV.21 et Jour : Figure IV.22) dans le paragraphe 2.1 et discutées dans le paragraphe 2.2. Ces hypothèses portent sur les contraintes de fonctionnement de la centrale ainsi que sur les méthodes de calcul

des différents points de fonctionnement du cycle. Le calcul de ces points est nécessaire au calcul des énergies et puissances caractéristiques des différents composants et donc aux calculs des performances.

Dans les configurations "de base" en Jour (J-B : Figure IV.22) et en Nuit (N-B : Figure IV.21), seules les fonctions de stockage et de déstockage de chaleur font l'objet d'un échange de chaleur entre les composants du cycle (stockage : champ solaire (CS) vers TCS; déstockage TCS vers CDR). Toutefois, le cycle de Rankine et le système de stockage de chaleur ont tout deux des composants exothermiques et endothermiques qui pourraient être connectés entre eux et permettre ainsi des configurations "d'intégration" (J&N) plus performantes. Plusieurs intégrations Jour et Nuit seront étudiées dans le paragraphe 2.3 pour des durées de fonctionnement Jour et Nuit de 7h. Les performances de différents couples de configurations d'intégration Jour/Nuit seront analysées.

En outre, les 4 points suivants feront l'objet d'études détaillées dans le paragraphe 2.4. Les pincements thermiques et écarts à l'équilibre du réacteur peuvent impacter les performances de la centrale (hors champ solaire) ainsi que l'intérêt des différentes intégrations. D'autres types d'intégration tels que la récupération d'énergie au niveau des soutirages des turbines peuvent être envisagés.

Des durées de déstockage de 3h ou de 14h peuvent également être envisagées. Pour finir, la connaissance des puissances thermiques échangées entre les différents composants du cycle en fonction des différentes intégrations envisagées nous renseigne sur le dimensionnement des échangeurs de chaleur et donc sur leurs impacts financiers.

2.1. Méthode de calcul du cas de base

Le champ solaire et par conséquent le rendement de captation ne seront pas pris en compte dans cette étude, seul le stockage thermochimique de chaleur (TCS) et le cycle de Rankine (CDR) seront étudiés. La méthode de calcul est présentée dans ce paragraphe pour les cas de base Jour (J-B : Figure IV.22) et Nuit (N-B : Figure IV.21) dans lesquels seules les fonctions de stockage et de déstockage font l'objet d'échanges de chaleur entre le CDR et le TCS.

Dans la suite de ce chapitre (§2.3) différentes configurations d'intégration (J&N Annexe XVIII) permettant des échanges de chaleur entre des éléments endothermiques et exothermiques du CDR et du TCS seront présentées. Pour ces intégrations, la méthode de calcul employée sera similaire à celle présentée pour les cas de base dans ce paragraphe, seules les modifications partielles des équations, spécifiques à chaque cas, seront détaillées pour chaque intégration.

2.1.1. Contraintes et hypothèses

- i Contraintes et hypothèses de fonctionnement générales :
 - Fonctionnement en régime stationnaire
 - Températures ambiantes Jour : $T_{amb_J}=40^{\circ}\text{C}$; Nuit : $T_{amb_N}=25^{\circ}\text{C}$
 - Température maximale du champ solaire (CS) = 560°C (maximum technologique)
 - Puissance électrique générée Jour et Nuit : $P_{elec_J}=P_{elec_N}=50\text{MW}$
 - Durée de fonctionnement Jour et Nuit : $t_J=t_N=7\text{h}$

ii Composants du Cycle de Rankine (CDR) :

- Conduites : pertes de charges et pertes thermiques négligeables.
- Condensation à l'air ambiant : températures minimales du fluide de travail Jour= 50°C ; Nuit=40°C
- Pompe : rendement=1 (Hypothèse sans grande conséquence : l'énergie consommée par la pompe n'est que de quelques MWh comparée aux centaines de MWh de chaleur échangée et d'électricité produite).
- Turbines :
 - 3 Turbines [160] fonctionnant de façon adiabatique, avec un rendement isentropique $\eta_{is}=0,8$ et avec surchauffe préalable du fluide de travail.
 - Fluide de travail en sortie de turbine à l'état de vapeur saturée.
 - Pas de soutirage pour une question de simplification.
 - Rapport des pressions aux bornes de chaque turbine conservé entre le fonctionnement Jour et le fonctionnement Nuit afin de conserver un même rendement isentropique [161].
 - pression maximale en fonctionnement Nuit : 100bar [160].

iii Système de stockage thermochimique (TCS) :

- Évaporation à l'air ambiant : température minimale du fluide de travail : Nuit=25°C
- Condensation à l'air ambiant : température minimale du fluide de travail : Jour=50°C
- Efficacité du déstockage du TCS $\eta_{TCS}=0,99$ ($\eta_{TCS} = \text{"chaleur fournie au CDR nuit par le TCS"} / \text{"chaleur déstockée par le TCS"}$)
- Ecart à l'équilibre minimal Jour $\Delta T_{eq_J}=55^\circ\text{C}$ et Nuit $\Delta T_{eq_N}=40^\circ\text{C}$
- Plages d'avancements de réaction jour et nuit identiques ($\Delta X=0,8$) afin que de réaliser des cycles identiques de stockage et déstockage. $X_{min}=0,1$ et $X_{max}=0,9$.
- Rapport masse acier/masse CaO : $\tau_{acier}=5$ (Cas défavorable pour la prise en compte de la chaleur sensible de la structure du réacteur, une valeur de 2 pourrait théoriquement être atteinte).

iv Echanges de chaleur :

- pincement minimal de 20°C pour les échanges thermiques entre le champ solaire et le TCS (liquide/solide)
- pincement minimal de 10°C pour les échanges thermiques liquide/liquide; gaz/liquide et gaz/gaz
- pincement minimal de 30°C pour les échanges thermiques entre le réacteur du TCS et le CDR. L'échange de chaleur entre le réacteur du TCS et le CDR se fait par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. On a donc 'pincement réacteur TCS/CDR' = 'pincement minimal solide/liquide' (20°C) + 'pincement minimal fluide caloporteur/fluide CDR' (10°C)

2.1.2. Calcul des points de fonctionnement de la centrale solaire

Les grandeurs thermodynamiques (p, T, h et s) des points de fonctionnement de la centrale solaire en phase Nuit (Figure IV.21) et Jour (Figure IV.22) sont déduites successivement en amont du point 10 jusqu'au point 1. Les modes de calcul de ces grandeurs pour la phase Nuit sont détaillés dans le paragraphe 2.1.2.1 et rassemblés dans le Tableau IV.3. Pour la phase Jour ils sont détaillés dans le paragraphe 2.1.2.2 et rassemblés dans le Tableau IV.4.

2.1.2.1. Fonctionnement Nuit de la centrale solaire (Tableau IV.3 et Figure IV.21)

La phase de fonctionnement Nuit de la centrale solaire (Figure IV.21) correspond à la phase de déstockage du TCS. La température maximale de fonctionnement du CDR en phase Nuit est définie par la température de contrainte du TCS. Celle-ci dépend de la température d'équilibre de la réaction à la pression de contrainte et de l'écart à l'équilibre minimal.

En fonctionnement Nuit, l'évaporation isobare de l'eau du TCS (points 12 à 13 Figure IV.21) se fait à température ambiante (25°C) (hypothèses iii). La pression de contrainte imposée au réacteur est donc de 0,032bar (p_{11} à p_{14}). La température d'équilibre du réacteur est donc de 368°C. L'écart à l'équilibre imposé au réacteur étant de 40°C, la température imposée au fluide caloporteur circulant entre le TCS et le CDR est 328°C (T_{14}). Compte tenu des pincements des échangeurs (hypothèses iv), la température de surchauffe du fluide du CDR (T_5 , T_7 et T_9) est de 298°C. En outre, la température de condensation du fluide du CDR (point 10 : Figure IV.21) est à 40°C (hypothèses ii).

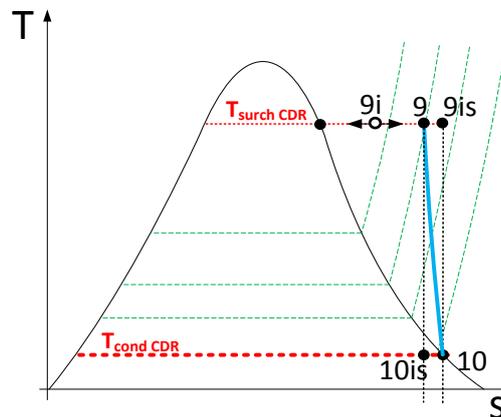


Figure IV.20 : Schéma de principe pour la détermination de la pression du point 9 (amont turbine 3 Figure IV.21) connaissant la température. — — iso-valeurs de pressions, - - - iso-valeurs de températures, - - - iso-valeurs d'entropies, — tracé thermodynamique de la détente de la turbine 3 avec $\eta_{is}=0,8$ (9-10).

Les propriétés du point 10 et la température du point 9 sont connues. La pression du point 9 peut être déduite de la résolution du système de deux équations permettant le calcul du point 10 dans le cas d'une détente isentropique (point 10_{is} : Figure IV.20) :

$$\begin{cases} h_{10is} = h_{9i}(p_{10}, s_{10is}) = h_{9i}(p_{10}, s_{9i}(T_9, p_{9i})) & (2) \\ h_{10is} = h_{9i}(T_9, p_{9i}) - [h_{9i}(T_9, p_{9i}) - h_{10}] / \eta_{is} & (3) \end{cases}$$

Avec : p_{9i} une variable définie tel que : $p_{sat}(T_{surch\ CDR}) > p_{9i} > p_{9is}$, $h()$ et $s()$ les fonctions enthalpie et entropie de l'outil Refprop (NIST). L'indice "i" fait référence aux valeurs d'enthalpie, d'entropie et de pression solutions du système d'équation et obtenues par itération.

Cette résolution implicite est réalisée avec l'outil "solveur" intégré au logiciel Excel. La transformation (8-9) est une surchauffe isobare et le point 8 est à l'état de vapeur saturée et peut donc être calculé. La même procédure est appliquée pour la détente (7-8) et la surchauffe (6-7) (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Tableau récapitulatif de la méthodologie de calcul des points de fonctionnement du cycle de Rankine durant la phase Nuit.
Rouge : contrainte, souligné : valeur connue du point précédent, gras : solution calculée par le solveur, italique : calcul thermodynamique avec Refprop.

Nuit : N-B									
	Condensation Isobare	Compression isentropique	Echauffement isobare	Evaporation isobare	Echauffement isobare	Détente avec un rendement isentropique de 0,80 Recherche des solutions pour $T_{max}=T_{surch\ CDR}(5_{iv1})$ et pour $p_{max}=100bar(5_{iv2})$. Si $p(5_{iv1})>100bar$ alors solution 5_{iv2}			Echauffement isobare
	1	2	3	4	5	5i v1	5i v2	6is	6
Etat	liquide saturé	liquide sous refroidi	liquide saturé	vapeur saturée	vapeur surchauffée	vapeur surchauffée	vapeur surchauffée	Fluide diphasique	vapeur saturée
Température	<u>$T_1=T_{10}$</u>	$T_2=T(p_2, s_2)$	<u>$T_3=T_4$</u>	$T_4=T_{vap\ sat}(p_4)$	<i>si</i> ($p_{5iv1}>100bar$) alors $T_5=T_{5iv2}$ sinon $T_5=T_{5iv1}=T_{surch\ CDR}$	$T_{5i}=T_{surch\ CDR}$	T_{5i} (solution de h_{6is})	<u>$T_{6is}=T_6$</u>	$T_6=T_{vap\ sat}(p_6)$
Pression	$p_1=p_{liq\ sat}(T_1)$	<u>$p_2=p_3$</u>	<u>$p_3=p_4$</u>	<u>$p_4=p_5$</u>	<i>si</i> ($p_{5iv1}>100bar$) alors $p_5=100bar$ sinon $p_5=p_{5iv1}$	p_{5i} (solution de h_{6is})	$p_{5i}=100bar$	<u>$p_{6is}=p_6$</u>	<u>$p_6=p_7$</u>
Enthalpie	$h_1=h_{liq\ sat}(T_1)$	$h_2=h(p_2, s_2)$	$h_3=h_{liq\ sat}(p_3)$	$h_4=h_{vap\ sat}(p_4)$	$h_5=h(T_5, p_5)$	$h_{5i}=h(T_5, p_{5i})$	$h_{5i}=h(T_5, p_{5i})$	$h_{6is}=h(p_6, s_{6is})$ $h_{6is}=h_{5i}-(h_{5i}-h_6)/\eta_{is}$	$h_6=h_{vap\ sat}(p_6)$
Entropie	$s_1=s_{liq\ sat}(T_1)$	<u>$s_2=s_1$</u>	$s_3=s_{liq\ sat}(p_3)$	$s_4=s_{vap\ sat}(p_4)$	$s_5=s(T_5, p_5)$	$s_{5i}=s(T_5, p_{5i})$	$s_{5i}=s(T_5, p_{5i})$	<u>$s_{6is}=s_{5i}$</u>	$s_6=s_{vap\ sat}(p_6)$

	Echauffement isobare	Détente avec un rendement isentropique de 0,80 Recherche de p_7 solution pour $T_{max}=T_{surch\ CDR}(7_{iv1})$		Echauffement isobare	Détente avec un rendement isentropique de 0,80 Recherche de p_9 solution pour $T_{max}=T_{surch\ CDR}(9_{iv1})$		Condensation Isobare	
	7	7i v1	8is	8	9	9i v1	10is	10
Etat	vapeur surchauffée	vapeur surchauffée	Fluide diphasique	vapeur saturée	vapeur surchauffée	vapeur surchauffée	Fluide diphasique	vapeur saturée
Température	$T_7=T_{surch\ CDR}$	$T_{7i}=T_{surch\ CDR}$	<u>$T_{8is}=T_8$</u>	$T_8=T_{vap\ sat}(p_8)$	$T_9=T_{surch\ CDR}$	$T_{9i}=T_{surch\ CDR}$	<u>$T_{10is}=T_{10}$</u>	$T_{10}=T_{cond\ nuit}$
Pression	<u>$p_7=p_{7iv1}$</u>	p_{7i} (solution de h_{8is})	<u>$p_{8is}=p_8$</u>	<u>$p_8=p_9$</u>	<u>$p_9=p_{9iv1}$</u>	p_{9i} (solution de h_{10is})	<u>$p_{10is}=p_{10}$</u>	$p_{10}=p_{vap\ sat}(T_{10})$
Enthalpie	$h_7=h(T_7, p_7)$	$h_{7i}=h(T_7, p_{7i})$	$h_{8is}=h(p_{8is}, s_{8is})$ $h_{8is}=h_{7i}-(h_{7i}-h_8)/\eta_{is}$	$h_8=h_{vap\ sat}(p_8)$	$h_9=h(T_9, p_9)$	$h_{9i}=h(T_9, p_{9i})$	$h_{10is}=h(p_{10is}, s_{10is})$ $h_{10is}=h_{9i}-(h_{9i}-h_{10})/\eta_{is}$	$h_{10}=h_{vap\ sat}(T_{10})$
Entropie	$s_7=s(T_7, p_7)$	$s_{7i}=s(T_7, p_{7i})$	<u>$s_{8is}=s_{7i}$</u>	$s_8=s_{vap\ sat}(p_8)$	$s_9=s(T_9, p_9)$	$s_{9i}=s(T_9, p_{9i})$	<u>$s_{10is}=s_{9i}$</u>	$s_{10}=s_{vap\ sat}(T_{10})$

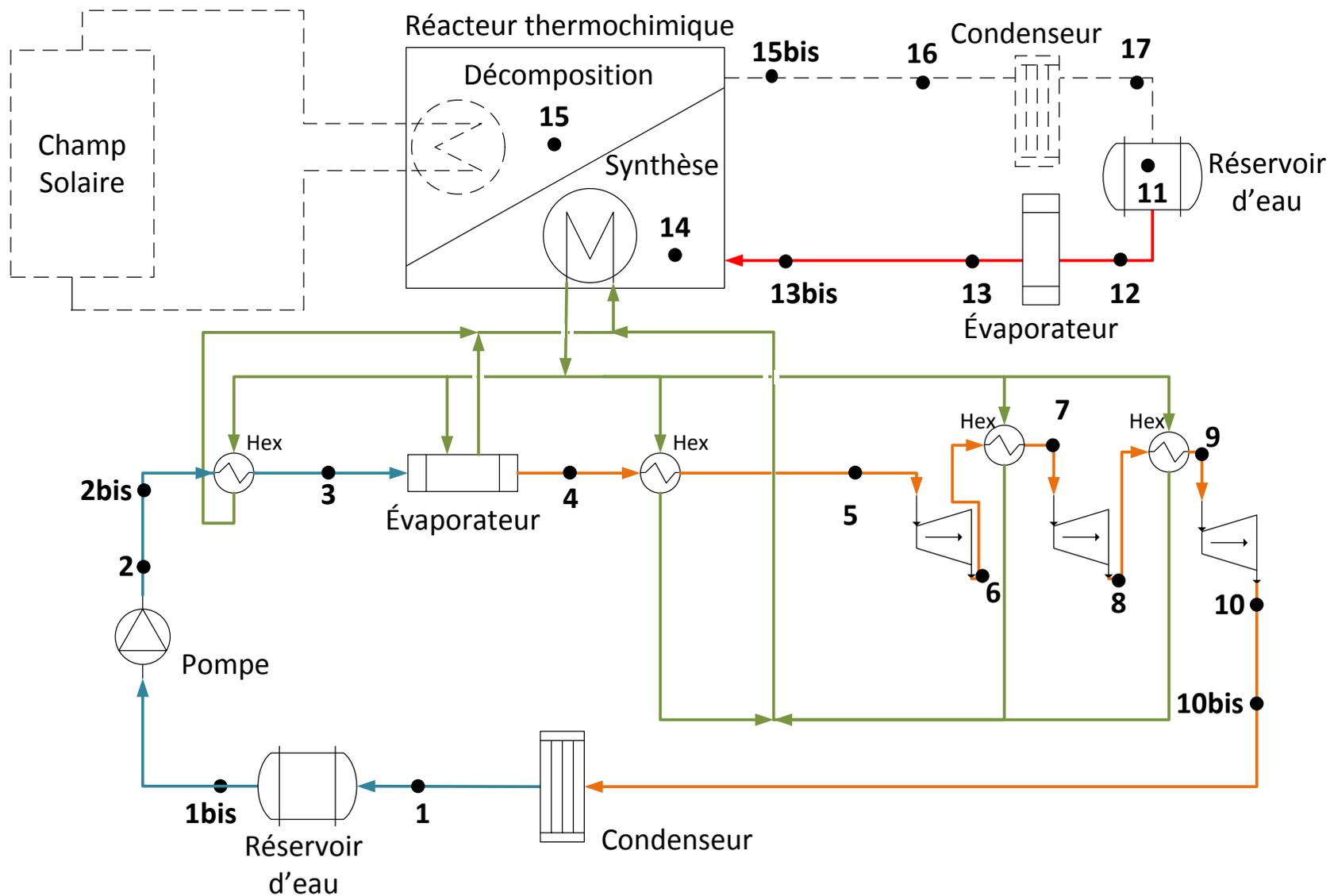


Figure IV.21 : Schéma de la configuration nuit de base N-B: —Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail liquide du CDR, —Fluide de travail vapeur du CDR.

Tableau IV.4 : Tableau récapitulatif de la méthodologie de calcul des points de fonctionnement du cycle de Rankine durant la phase Jour.
Rouge : contrainte, souligné : valeur connue du point précédent, gras : solution calculée par le solveur, italique : calcul thermodynamique avec Refprop.

Jour : J-B

	Condensation Isobare	Compression isentropique	Echauffement isobare	Evaporation isobare	Echauffement isobare	Détente avec un rendement isentropique de 0,80 Recherche de T9 solution pour p9=pmin(ratio détente;100bar)		Echauffement isobare
	1	2	3	4	5	5i v1	6is	6
Etat	liquide saturé	liquide sous refroidi	liquide saturé	vapeur saturée	vapeur surchauffée	vapeur surchauffée	Fluide diphasique	vapeur saturée
Température	<u>$T_1=T_{10}$</u>	$T_2=T(p_2,s_2)$	<u>$T_3=T_4$</u>	$T_4=T_{vap\ sat}(p_4)$	<u>$T_5=T_{5iv1}$</u>	$T_{5i}(\text{solution de } h_{6is})$	<u>$T_{6is}=T_6$</u>	$T_6=T_{vap\ sat}(p_6)$
Pression	$p_1=p_{liq\ sat}(T_1)$	<u>$p_2=p_3$</u>	<u>$p_3=p_4$</u>	<u>$p_4=p_5$</u>	$p_5=p_{snuit}/p_{6nuit} * p_{6jour}$	<u>$p_{5i}=p_5$</u>	<u>$p_{6is}=p_6$</u>	<u>$p_6=p_7$</u>
Enthalpie	$h_1=h_{liq\ sat}(T_1)$	$h_2=h(p_2,s_2)$	$h_3=h_{liq\ sat}(p_3)$	$h_4=h_{vap\ sat}(p_4)$	$h_5=h(T_5,p_5)$	$h_{5i}=h(T_5,p_{5i})$	$h_{6is}=h(p_6,s_{6is})$ $h_{6is}=h_{5i}-(h_{5i}-h_6)/\eta_{is}$	$h_6=h_{vap\ sat}(p_6)$
Entropie	$s_1=s_{liq\ sat}(T_1)$	<u>$s_2=s_1$</u>	$s_3=s_{liq\ sat}(p_3)$	$s_4=s_{vap\ sat}(p_4)$	$s_5=s(T_5,p_5)$	$s_{5i}=s(T_5,p_{5i})$	<u>$s_{6is}=s_{5i}$</u>	$s_6=s_{vap\ sat}(p_6)$

	Echauffement isobare	Détente avec un rendement isentropique de 0,80 Recherche de T7 solution pour p=f(ratio détente nuit) (7iv1)		Echauffement isobare	Détente avec un rendement isentropique de 0,80 Recherche de T9 solution pour p=f(ratio détente nuit) (9iv1)		Condensation Isobare	
	7	7i v1	8is	8	9	9i v1	10is	
Etat	vapeur surchauffée	vapeur surchauffée	Fluide diphasique	vapeur saturée	vapeur surchauffée	vapeur surchauffée	Fluide diphasique	vapeur saturée
Température	<u>$T_7=T_{7iv1}$</u>	$T_{7i}(\text{solution de } h_{8is})$	<u>$T_{8is}=T_8$</u>	$T_8=T_{vap\ sat}(p_8)$	<u>$T_9=T_{9iv1}$</u>	$T_{9i}(\text{solution de } h_{10is})$	<u>$T_{10is}=T_{10}$</u>	$T_{10}=T_{cond\ jour}$
Pression	$p_7=p_{7nuit}/p_{8nuit} * p_{8jour}$	<u>$p_{7i}=p_7$</u>	<u>$p_{8is}=p_8$</u>	<u>$p_8=p_9$</u>	$p_9=p_{9nuit}/p_{10nuit} * p_{10jour}$	<u>$p_{9i}=p_9$</u>	<u>$p_{10is}=p_{10}$</u>	$p_{10}=p_{vap\ sat}(T_{10})$
Enthalpie	$h_7=h(T_7,p_7)$	$h_{7i}=h(T_7,p_{7i})$	$h_{8is}=h(p_{8is},s_{8is})$ $h_{8is}=h_{7i}-(h_{7i}-h_8)/\eta_{is}$	$h_8=h_{vap\ sat}(p_8)$	$h_9=h(T_9,p_9)$	$h_{9i}=h(T_9,p_{9i})$	$h_{10is}=h(p_{10is},s_{10is})$ $h_{10is}=h_{9i}-(h_{9i}-h_{10})/\eta_{is}$	$h_{10}=h_{vap\ sat}(T_{10})$
Entropie	$s_7=s(T_7,p_7)$	$s_{7i}=s(T_7,p_{7i})$	<u>$s_{8is}=s_{7i}$</u>	$s_8=s_{vap\ sat}(p_8)$	$s_9=s(T_9,p_9)$	$s_{9i}=s(T_9,p_{9i})$	<u>$s_{10is}=s_{9i}$</u>	$s_{10}=s_{vap\ sat}(T_{10})$

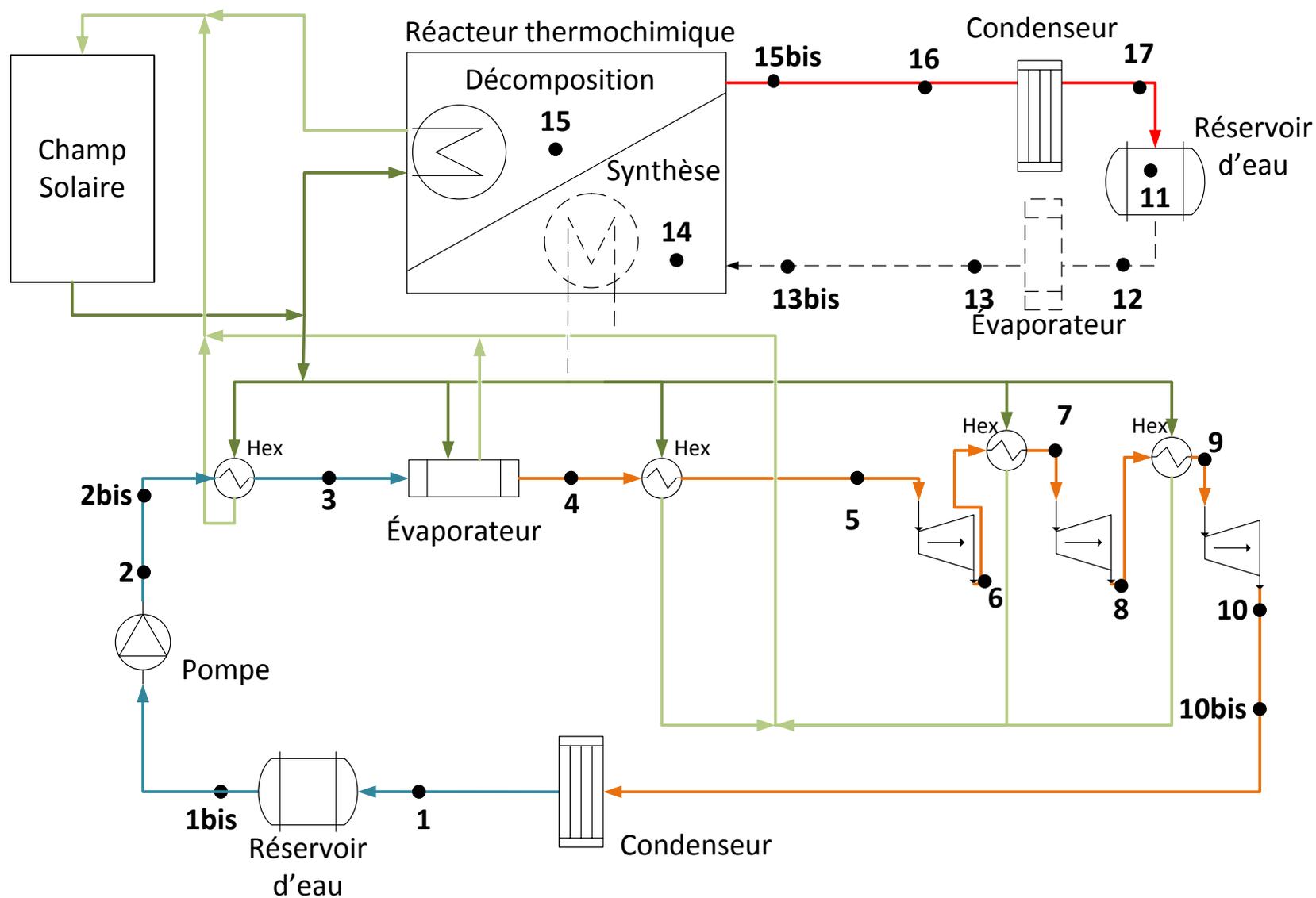


Figure IV.22 : Schéma de la configuration Jour de base J-B : —Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail liquide du CDR, —Fluide de travail vapeur du CDR.

Dans le cas de la détente (5-6), la pression solution des équations (2) et (3), pour une température du point 5 définie telle que $T_5=T_{surch_CDR}$, doit être inférieure à la pression de fonctionnement maximale (hypothèse ii : $p_{max}=100bar$). Dans le cas contraire, la pression du point 5 est fixée à 100bar et la température de surchauffe peut être déduite de la résolution du système de deux équations permettant le calcul du point 6 dans le cas d'une détente isentropique (point 6_{is} : Figure IV.23) :

$$\begin{cases} h_{6is}=h_{5i}(p_6, s_{5is})=h_{5i}(p_6, s_{5i}(T_{5i}, p_5)) & (4) \\ h_{6is}=h_{5i}(T_{5i}, p_5)-[h_{5i}(T_{5i}, p_5)-h_6]/\eta_{is} & (5) \end{cases}$$

Avec : T_{5i} une variable définie tel que : $T_{sat}(p_{max})<T_{5i}<T_{5is}$, $h()$ et $s()$ les fonctions enthalpie et entropie de l'outil Refprop. L'indice "i" fait référence aux valeurs d'enthalpie, d'entropie et de température solutions du système d'équation et obtenues par itération.

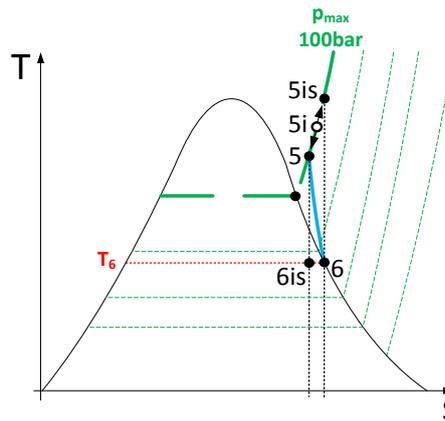


Figure IV.23 : Schéma de principe pour la détermination de la température du point 5 (amont turbine 1 Figure IV.21) si $p_5=100bar$. — — iso-valeurs de pressions, - - - iso-valeurs de températures, - - - iso-valeurs d'entropies, — — tracé thermodynamique de la détente de la turbine 1 avec $\eta_{is}=0,8$ (5-6)

La surchauffe (4-5) est isobare et le point 4 est à l'état de vapeur saturée et peut donc être calculé. L'évaporation (3-4) et le préchauffage (2-3) du fluide du CDR sont également des transformations isobares, les propriétés thermodynamiques des points de 3 et 2 peuvent donc être calculées (Tableau IV.3).

2.1.2.2. Fonctionnement Jour de la centrale solaire (Tableau IV.4 et Figure IV.22)

Pour la phase Jour (Tableau IV.4 et Figure IV.22), la température ambiante est de 40°C et la température de condensation est donc de 50°C pour le CDR (T_1 et T_{10}) et le TCS (T_{16} et T_{17}). La pression de contrainte du réacteur est donc de 0,12bar (p_{11}, p_{15} à p_{17}), la température résultant de l'équilibre solide/gaz est de 416°C. La température maximale du champ solaire étant de 560°C, la température de contrainte maximale imposée au réacteur est de 540°C (T_{15}) permettant ainsi un écart à l'équilibre supérieur à 55°C en cohérence avec l'hypothèse iii.

De même que pour le calcul des conditions opératoires Nuit, les propriétés du point 10Jour sont connues conformément aux hypothèses ii et les ratios de détente sont conservés entre le fonctionnement Nuit et le fonctionnement Jour. La pression du point 9Jour est déduite du ratio de détente de la turbine issue des conditions de fonctionnement Nuit (p_{9_N}/p_{10_N}) et de la pression du point 10Jour. Le ratio de détente étant le même, le rendement isentropique de la turbine est pris identique aux valeurs Nuit (hypothèse ii). La température du point 9 est déduite en utilisant

la même méthode que celle décrite par la Figure IV.23 pour le cas Nuit et consistant à résoudre le système de deux équations permettant le calcul du point (10) dans le cas d'une détente isentropique (point 10is) avec l'outil "solveur" intégré au logiciel Excel :

$$\begin{cases} h_{10is} = h_{9i}(p_{10}, s_{9is}) = h_{9i}(p_{10}, s_{9i}(T_{9i}, p_9)) & (6) \end{cases}$$

$$\begin{cases} h_{10is} = h_{9i}(T_{9i}, p_9) - [h_{9i}(T_{9i}, p_9) - h_{10}] / \eta_{is} & (7) \end{cases}$$

Avec : T_{9i} une variable définie tel que : $T_{sat}(p_{max}) < T_{9i} < T_{9is}$, $h()$ et $s()$ les fonctions enthalpie et entropie de l'outil Refpop. L'indice "i" fait référence aux valeurs d'enthalpie, d'entropie et de température solutions du système d'équation et obtenues par itération.

La surchauffe (8-9) est isobare et les propriétés thermodynamiques du point 8 (vapeur saturée) peuvent donc être déduites de la connaissance du point 9. La même procédure est appliquée à la détente (7-8) pour le calcul de la température du point 7 et à la surchauffe (6-7) pour le calcul du point 6 puis à la détente (5-6) pour le calcul de la température du point 5 et à la surchauffe (4-5) pour le calcul du point 4. L'évaporation (3-4) et la préchauffe (2-3) du fluide du CDR sont des transformations isobares et les propriétés des points 3 puis 2 peuvent donc être calculées.

2.1.3. Calcul des caractéristiques de fonctionnement de la centrale solaire

Les débits et puissances en jeu dans les échanges entre les différents composants de la centrale solaires en fonctionnement Jour et Nuit peuvent être calculés, dans le cadre des hypothèses définies précédemment (§2.1.1), en fonction des caractéristiques thermodynamiques des points de fonctionnement de la centrale (§2.1.2).

Les conditions opératoires du CDR Nuit et Jour étant définies, les débits Jour et Nuit du CDR et par conséquent les besoins énergétiques du CDR peuvent être calculés. Ainsi, la connaissance de l'énergie thermique consommée durant la phase Nuit par le CDR détermine la quantité de solide réactif nécessaire pour le TCS. Les débits de fluide réactif dans le TCS Nuit et dans le TCS Jour sont alors calculés en fonction des puissances de stockage et de déstockage.

2.1.3.1. Caractéristiques de fonctionnement du cycle de Rankine (CDR)

- Calcul du débit dans le CDR

Les énergies spécifiques massiques (Jour ou Nuit) résultant des détentes dans les 3 turbines sont calculées à partir des différences d'enthalpies spécifiques massiques aux bornes des turbines fonctionnant de façon adiabatique (Jour ou Nuit) : turbine 1 : $h_6 - h_5$; turbine 2 : $h_8 - h_7$ et turbine 3 : $h_{10} - h_9$.

La puissance électrique totale produite étant imposée (50MW), les débits du fluide de travail dans le CDR (en Jour ou en Nuit) sont calculés par l'équation :

$$\dot{m}_{CDR} = P_{elec} / [(h_6 - h_5) + (h_8 - h_7) + (h_{10} - h_9)] \quad (8)$$

- Calcul des puissances et énergies des composants du CDR en Jour ou en Nuit :

$$P_{CDR_préch} + P_{CDR_évap} = P_{4-2} = P_{3-2} + P_{4-3} = \dot{m}_{CDR} \cdot [(h_3 - h_2) + (h_4 - h_3)] \quad (9)$$

$$\text{et } Q_{CDR_préch} + Q_{CDR_évap} = Q_{4-2} = Q_{3-2} + Q_{4-3} = t \cdot P_{4-2} \quad (10)$$

$$P_{CDR_surch} = P_{5-4} + P_{7-6} + P_{9-8} = \dot{m}_{CDR} \cdot [(h_5 - h_4) + (h_7 - h_6) + (h_9 - h_8)] \quad (11)$$

$$\text{et } Q_{CDR_surch} = t \cdot P_{CDR_surch} \quad (12)$$

$$P_{CDR_cond} = P_{10-1} = \dot{m}_{CDR} \cdot (h_1 - h_{10}) \quad (13)$$

$$\text{et } Q_{CDR_cond} = Q_{10-1} = t \cdot P_{10-1} \quad (14)$$

$$P_{CDR_pompe} = P_{2-1} = \dot{m}_{CDR} \cdot (h_1 - h_2) \quad (15)$$

$$\text{et } W_{CDR_pompe} = W_{2-1} = t \cdot P_{2-1} \quad (16)$$

- Calcul de l'énergie fournie par le champ solaire au CDR durant le Jour (Éq. (9) et (11))

$$Q_{CS-CDR} = Q_{CDR_préch_J} + Q_{CDR_évap_J} + Q_{CDR_surch_J} \quad (17)$$

2.1.3.2. Caractéristiques de fonctionnement du système de stockage thermochimique (TCS)

Le dimensionnement du système de stockage de chaleur (TCS) dépend des besoins énergétiques du CDR en fonctionnement Nuit. Cette énergie thermique consommée par le CDR dépend des besoins de préchauffage, d'évaporation et de surchauffe du cycle de Rankine en fonctionnement Nuit (Éq. (9) à (12)) :

$$Q_{TCS-CDR} = (Q_{CDR_préch_N} + Q_{CDR_évap_N} + Q_{CDR_surch_N}) / \eta_{TCS} \quad (18)$$

La capacité de stockage dépend de l'énergie stockée par le lit réactif et son enceinte sous forme de chaleur sensible (Éq. (20)) et sous forme thermochimique (Éq. (21)) ainsi que de la chaleur qui sera consommée lors de la réaction de synthèse (déstockage) afin de surchauffer le gaz réactif entrant (Éq. (22))).

Le nombre de moles de solide réactif déshydraté (N_{S0}) est donc calculé (Éq. (19)) en fonction de cette capacité de stockage (Éq. (20)) à (22)) rapportée par mole de solide réactif déshydraté ($S0$) et de l'énergie thermique totale que le système doit fournir au CDR (Éq. (18)).

$$N_{S0} = Q_{TCS-CDR} / (Q_{mol_{TCS_sensible_N}} + Q_{mol_{TCS_Sy_N}} + Q_{mol_{TCS_surch_vap_N}}) \quad (19)$$

Avec :

- Énergie spécifique par mole de solide réactif relative à la chaleur sensible du TCS entre les conditions opératoires Jour et Nuit :

$$Q_{mol_{TCS_sensible_N}} = (Cp_{molaire_S0} + M_{S0} \cdot \tau_{acier} \cdot Cp_{acier}) \cdot (T_{14} - T_{15}) + X_{min} \cdot M_{eau} \cdot (h_{14} - h_{15}) \quad (20)$$

- Énergie spécifique par mole de solide réactif relative à la chaleur de réaction

$$Q_{mol_{TCS_Sy_N}} = -\Delta X \cdot \nu_2 \cdot \Delta h_r^0 \quad (21)$$

- Énergie spécifique par mole de solide réactif relative à la chaleur utilisée pour la surchauffe de la vapeur entrante :

$$Q_{mol_{TCS_surch_vap_N}} = \Delta X \cdot \nu_2 \cdot M_{eau} \cdot (h_{14} - h_{13}) \quad (22)$$

L'énergie spécifique par mole de solide réactif relative à la chaleur sensible de l'eau du réservoir du TCS entre les phases Jour et Nuit ¹ est défini par :

$$\text{Jour} \rightarrow \text{Nuit} : Q_{mol_{TCS_réservoir_N}} = (1 - X_{\min}) \cdot M_{eau} \cdot (h_{11_N} - h_{11_J}) \quad (23)$$

$$\text{Nuit} \rightarrow \text{Jour} : Q_{mol_{TCS_réservoir_J}} = (1 - X_{\max}) \cdot M_{eau} \cdot (h_{11_J} - h_{11_N}) \quad (24)$$

Le nombre de moles de gaz échangées ($N_{G_échangé}$: Éq. (25)) et les débits de fluide réactif (\dot{m}_{TCS}) dans le TCS en Jour et en Nuit (Éq. (26)) dépendent directement du nombre de moles de solide réactif déshydraté du TCS (N_{S0} : Éq. (19)).

$$N_{G_échangé} = N_{S0} \cdot \Delta X \cdot \nu_2 \quad (25)$$

$$\dot{m}_{TCS_J} = N_{G_échangé} \cdot M_{eau} / t_J \quad \text{et} \quad \dot{m}_{TCS_N} = N_{G_échangé} \cdot M_{eau} / t_N \quad (26)$$

L'énergie et la puissance d'évaporation du fluide de travail du système de stockage thermochimique durant la phase Nuit sont calculées par :

$$Q_{TCS_évap} = (Q_{mol_{TCS_prech_N}} + Q_{mol_{TCS_évap_N}}) \cdot N_{S0} \quad (27)$$

$$Q_{mol_{TCS_prech_N}} = \Delta X \cdot \nu_2 \cdot M_{eau} \cdot (h_{12} - h_{11_N}) \quad (28)$$

$$Q_{mol_{TCS_évap_N}} = \Delta X \cdot \nu_2 \cdot M_{eau} \cdot (h_{13} - h_{12}) \quad (29)$$

$$P_{TCS_évap} = Q_{TCS_évap} / t_N \quad (30)$$

L'énergie et la puissance de condensation du fluide de travail du système de stockage thermochimique durant la phase Jour sont calculées par :

$$Q_{TCS_cond} = (Q_{mol_{TCS_désurb_J}} + Q_{mol_{TCS_cond_J}} + Q_{mol_{TCS_refroi_J}}) \cdot N_{S0} \quad (31)$$

$$Q_{mol_{TCS_désurb_J}} = \Delta X \cdot \nu_2 \cdot M_{eau} \cdot (h_{16} - h_{15}) \quad (32)$$

$$Q_{mol_{TCS_cond_J}} = \Delta X \cdot \nu_2 \cdot M_{eau} \cdot (h_{17} - h_{16}) \quad (33)$$

$$Q_{mol_{TCS_refroi_J}} = \Delta X \cdot \nu_2 \cdot M_{eau} \cdot (h_{11_J} - h_{17}) \quad (34)$$

$$P_{TCS_cond} = Q_{TCS_cond} / t_J \quad (35)$$

L'énergie et la puissance du réacteur du système de stockage thermochimique durant la phase Jour sont calculées par :

$$Q_{CS-TCS} = (Q_{mol_{TCS_sensible_J}} + Q_{mol_{TCS_De}}) \cdot N_{S0} \quad (36)$$

$$Q_{mol_{TCS_sensible_J}} = (Cp_{molaire\ S0} + M_{S0} \cdot \tau_{acier} \cdot Cp_{acier}) \cdot (T_{15} - T_{14}) + X_{\max} \cdot M_{eau} \cdot (h_{15} - h_{14}) \quad (37)$$

$$Q_{mol_{TCS_De}} = \Delta X \cdot \nu_2 \cdot \Delta h_r^0 \quad (38)$$

$$P_{CS-TCS} = Q_{CS-TCS} / t_J \quad (39)$$

¹ Termes négligeables ($\approx 10 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1}_{S0}$ soit 0,003% de la chaleur sensible du réacteur) pris en compte respectivement dans les équations (20) et (37). Théoriquement, ces termes auraient dû être pris en compte indépendamment des termes $Q_{mol_{TCS_sensible_N}}$ et $Q_{mol_{TCS_sensible_J}}$ relatif à la chaleur sensible du réacteur.

2.1.3.3. Performances de la centrale solaire (hors champ solaire)

Le rendement de conversion énergétique du CDR, en fonctionnement Jour ou Nuit, est défini comme étant le rapport entre l'énergie (électrique) produite et l'énergie (thermique) consommée par le cycle de Rankine dans chacune des phases de fonctionnement :

$$\eta_{CDR} = (W_{elec} - W_{CDR_pompe}) / (Q_{CDR_évap} + Q_{CDR_préch} + Q_{CDR_surch}) \quad (40)$$

Le rendement du CDR dépend donc directement des conditions opératoires de chacun des composants de la centrale. Les rendements de Carnot du CDR Jour et Nuit sont calculés par les équations suivantes :

$$\text{Jour : } \eta_{CDR_CarnotJ} = 1 - T_{amb_J} / T_{CS} \quad (41)$$

$$\text{Nuit : } \eta_{CDR_CarnotN} = 1 - T_{amb_N} / T_{14} \quad (42)$$

Le rendement exergetique du CDR en phase Jour ou Nuit est défini par :

$$\eta_{CDR_éxer} = \eta_{CDR} / \eta_{CDR_Carnot} \quad (43)$$

Le rendement global de la centrale solaire (hors champ solaire) est défini comme étant le rapport entre l'énergie électrique totale produite au cours d'un cycle complet de fonctionnement (Jour et Nuit) et l'énergie thermique à haute température consommée par la centrale solaire :

$$\eta_{global_J\&N} = \frac{(W_{elec_J} + W_{elec_N}) - (W_{CDR_pompeJ} + W_{CDR_pompeN})}{Q_{CS-TCS} + Q_{CS-CDR}} \quad (44)$$

L'énergie thermique à haute température consommée par le système CDR+TCS correspond à l'énergie fournie par le champ solaire durant la phase de fonctionnement Jour. Le rendement global dépend donc des rendements et durées de fonctionnement respectifs du CDR Jour et du CDR Nuit ainsi que de la valorisation interne des chaleurs fatales. En effet, toute intégration permettant la revalorisation interne de chaleurs fatales issues de composants exothermiques vers des composants endothermiques internes à la centrale solaire permettra une diminution de l'énergie fournie par le champ solaire durant la phase de fonctionnement Jour et donc une augmentation du rendement global. Elles seront analysées en §2.3.

2.2. Discussion des hypothèses de calcul du cas de base

Les contraintes et hypothèses (§2.1.1) ainsi que les méthodes de calcul des points de fonctionnement (§2.1.2) et des différents composants (§2.1.3) ont été définies. Dans ce paragraphe, cette méthode de calcul sera appliquée aux cas de base Jour (J-B Figure IV.22) et Nuit (N-B Figure IV.21) et les performances de ce couple Jour&Nuit seront étudiées.

Cette méthode de calcul admet pour hypothèse principale que les ratios de détente des turbines du CDR sont définis pour les conditions opératoires de Nuit et que les mêmes ratios de détente et donc les mêmes rendements isentropiques sont conservés pour chaque turbine dans les conditions opératoires de Jour. Cette hypothèse sera discutée (§2.2.3) au travers de la comparaison avec deux variantes, la première dans laquelle seuls les rendements isentropiques

des turbines sont conservés entre Nuit et Jour et la deuxième dans laquelle le cycle de Rankine fonctionne dans les mêmes conditions opératoires le Jour et la Nuit.

2.2.1. Caractéristiques des points de fonctionnement de la centrale solaire

Les méthodes de calcul des points de fonctionnement du CDR Jour et Nuit décrites au paragraphe précédent (§2.1) et résumées respectivement dans le Tableau IV.4 et le Tableau IV.3 sont appliquées aux configurations du couple de base (Jour : J-B Figure IV.22 et Nuit : N-B Figure IV.21). Les débits massiques des fluides de travail du CDR (Éq. (8)) et du TCS (Éq. (26)) pour le fonctionnement Jour et le fonctionnement Nuit sont reportés dans le Tableau IV.5. Les caractéristiques des différents points de fonctionnement obtenues pour le CDR sont répertoriées dans le Tableau IV.6 et ceux du système de stockage dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.5 : Débits massiques des fluides de travail pour les phases de fonctionnement Jour et Nuit dans le CDR et dans le TCS pour le couple de base (J-B&N-B : Figure IV.22 et Figure IV.21).

Débits massiques des fluides de travail		
	Jour	Nuit
CDR [kg.s ⁻¹]	49,61	50,92
TCS [kg.s ⁻¹]	21,53	21,53

Tableau IV.6 : Points de fonctionnement du CDR (Jour et Nuit) pour le couple de base (J-B&N-B)

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07
état	L saturé	Liquide	L saturé	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée
nuit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26
état	L saturé	Liquide	L saturé	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

Tableau IV.7 : Points de fonctionnement du TCS (Jour et Nuit) pour le couple de base (J-B&N-B).

FLUIDE REACTIF du TCS								
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturé	L sous refr
nuit	11	12	13	14	15	16	17	18
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x
état	L sous refr	L saturé	V saturée	V surch	x	x	x	x

Les cycles thermodynamiques (Jour et Nuit) résultants sont représentés sur des diagrammes Ts (Figure IV.24) et ph (Figure IV.25) afin de permettre une analyse qualitative et quantitative rapide de ces cycles.

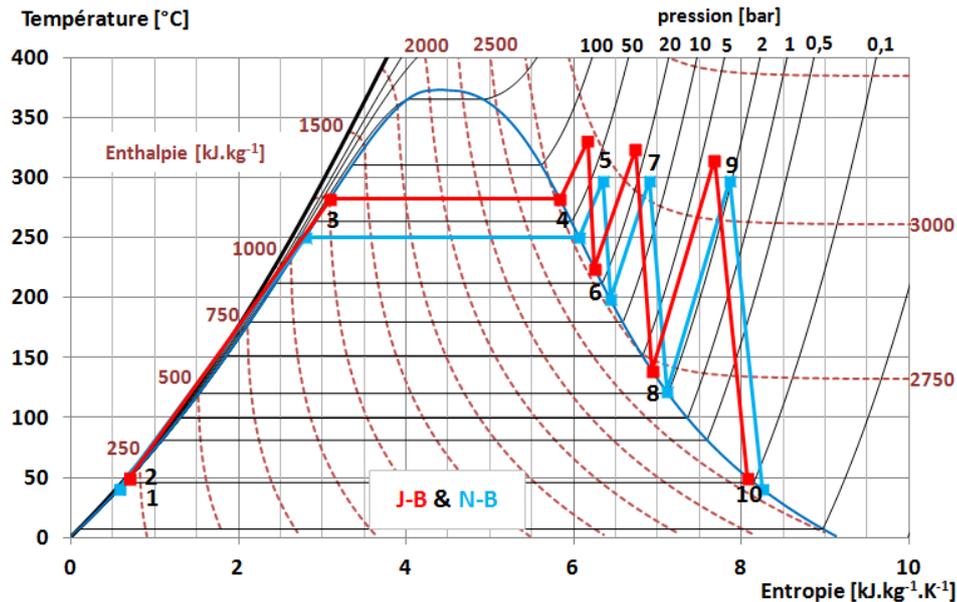


Figure IV.24 : Diagramme Ts de l'eau avec points de fonctionnement du CDR Jour pour la configuration J-B (■) (Figure IV.22) et Nuit pour la configuration N-B (■) (Figure IV.21).

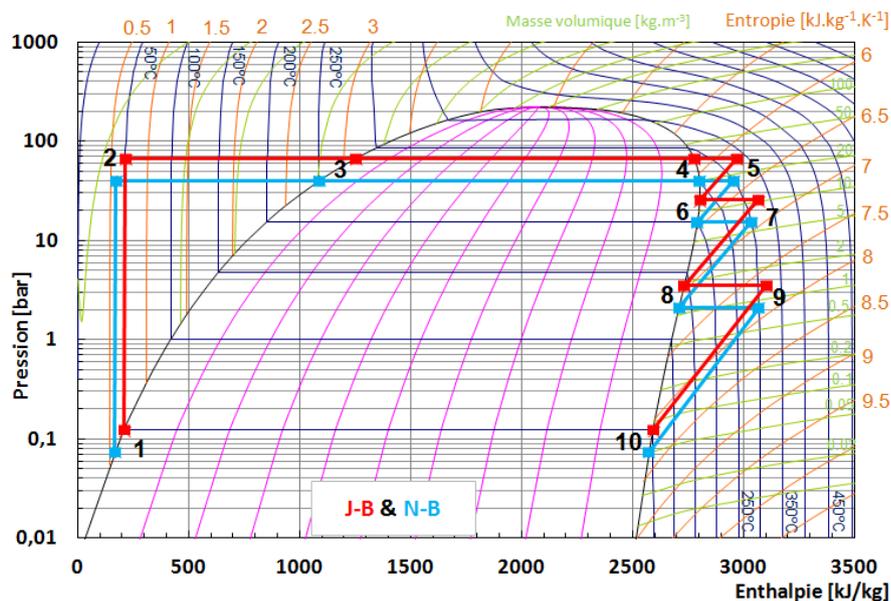


Figure IV.25 : Diagramme (p,h) de l'eau avec points de fonctionnement du CDR Jour pour la configuration J-B (■) (Figure IV.22) et Nuit pour la configuration N-B (■) (Figure IV.21).

Le diagramme Ts (Figure IV.24) montre que l'augmentation de la température de condensation du CDR entre le cycle Nuit (■) (40°C) et le cycle Jour (■) (50°C) entraîne une augmentation des températures d'évaporation (points 3 et 4) et de surchauffe du CDR de 30°C (points 5, 7 et 9).

En outre, le diagramme ph (Figure IV.25) montre que cette augmentation des températures d'évaporation et de surchauffe du CDR Jour est directement liée à l'hypothèse de conservation des ratios de détente (5-6, 7-8, 9-10) des turbines entre le cycle Nuit (■) et le cycle Jour (■). En effet, les ratios de détente étant conservés, la pression plus élevée du point 10 (qui dépend de la température de condensation) entraîne une augmentation des pressions en entrée de chaque turbine le jour (points 9, 7 et 5 Jour). Les rendements isentropiques des turbines étant également conservés, les points 9, 7 et 5 Jour sont alors à des températures plus élevées.

Il est important de noter, qu'une modification des conditions opératoires du cycle Nuit entraîne la modification des ratios de détente des turbines et donc une modification des conditions opératoires du cycle Jour. Les conditions opératoires du cycle Jour dépendent donc des conditions opératoires du cycle Nuit.

2.2.2. Présentation des performances du couplage de base

2.2.2.1. Énergies échangées et rendement énergétique

La différence entre les conditions opératoires Nuit et Jour a une influence directe sur les énergies échangées (en gras sur Figure IV.26) entre le CDR et ses sources (CS ou TCS) et puits (air ambiant).

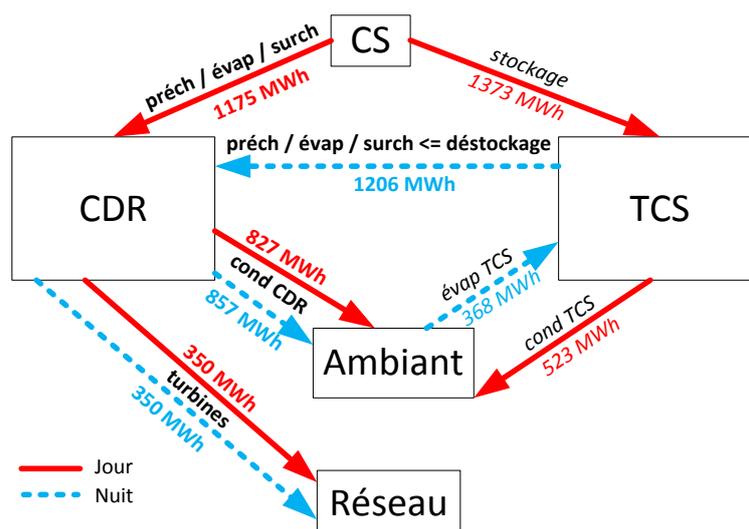


Figure IV.26 : Schéma des énergies échangées au sein de la centrale solaire pour le couple de base (J-B&N-B) : les pertes thermiques du TCS (stockage thermochimique) (12,2MWh) ainsi que l'énergie consommée par la pompe du CDR (cycle de rankine) (3,8MWh) ne sont pas représentées. CS : Champ solaire.

Il apparaît clairement sur cette figure que pour une énergie électrique produite identique (350MWh), l'énergie thermique consommée par le CDR Jour (1157MWh) est inférieure à celle du CDR Nuit (1206MWh). Par conséquent le rendement énergétique (Éq. (40)) du CDR jour (29,6%) est supérieur de 0,7% à celui du CDR Nuit (28,90%).

2.2.2.2. Niveaux de température et influence sur le rendement exergetique

Le jour, la source de chaleur est assurée par le champ solaire à une température de 560°C et la source froide est assurée par l'air ambiant qui impose une température de condensation de 50°C. La nuit, la température de source chaude est de 328°C (température opératoire du réacteur) et la condensation se fait à une température de 40°C. Ces différences de températures entre le Jour et la Nuit entraînent une différence importante du rendement de Carnot (Éq. (41) et (42)) entre le cycle Jour 62,4% et le cycle Nuit 50,4%. Il résulte de l'équation (43) que le rendement exergetique du CDR Jour (47,4%) est nettement inférieur au CDR Nuit (57,3%).

Il est à noter que le rendement de Carnot Nuit et donc le rendement exergetique du CDR Nuit pourraient théoriquement être augmentés en évaporant le fluide de travail du TCS Nuit à une température plus élevée. En effet, une température d'évaporation plus élevée entraînerait une

pression de contrainte imposée au réacteur plus élevée qui permettrait d'augmenter la température d'équilibre du réacteur en phase Nuit, et donc la température opératoire haute du CDR Nuit, tout en conservant un écart à l'équilibre suffisant.

2.2.2.3. Rendement global et conclusion sur le couple Jour&Nuit de base

La source chaude fournit au total 2 548MWh d'énergie à la centrale solaire et les pompes consomment 12,2MWh. La centrale produit 700MWh d'électricité et est donc caractérisée par un rendement global (Éq. (44)) de 27,3%.

Il apparaît en premier lieu que la différence des conditions opératoires Nuit-Jour qui résulte des hypothèses de calcul a une influence directe sur les rendements du CDR. Ces hypothèses et plus particulièrement celle des ratios de détente constants entre Nuit et Jour, limitent la température maximale de fonctionnement du CDR Jour et donc les rendements énergétique et exergetique du cycle Jour. Afin d'étudier la sensibilité à ces hypothèses, les performances du couple de base (J-B & N-B) seront comparées à deux variantes basées sur des hypothèses différentes dans le paragraphe suivant.

Dans un second temps, la Figure IV.26 montre que le CDR et le TCS rejettent 2 207MWh d'énergie thermique vers l'air ambiant. Ces chaleurs fatales feront l'objet d'une valorisation au sein même de la centrale, au travers de configurations d'intégration plus poussées qui permettront ainsi une augmentation du rendement global de la centrale solaire dans le paragraphe 2.3.

2.2.3. Discussions des hypothèses de calcul entre le cycle Jour et le cycle Nuit

Dans ce paragraphe, on étudie l'influence des hypothèses de conservation des ratios de détente des turbines du CDR entre la Nuit et le Jour et de températures de condensation du fluide de travail du CDR différentes entre la Nuit et le Jour, sur les conditions opératoires (§2.2.3.1) et les performances (§2.2.3.2) de la centrale solaire (hors champ solaire). Deux cas de fonctionnement de la centrale solaire sont comparés au cas de base (J-B&N-B : §2.2.1 et §2.2.2), le premier cas aura pour hypothèse "la non-conservation des ratios de détente entre les phases de fonctionnement Jour et Nuit" et le deuxième cas aura pour hypothèse "une température de condensation du fluide de travail du CDR identique en Jour et en Nuit.

2.2.3.1. Influence des hypothèses sur les conditions opératoires

Hypothèse de conservation des ratios de détente entre Nuit et Jour :

Parmi les hypothèses de calcul formulées au paragraphe 2.1.1, seule l'hypothèse de conservation des ratios de détente entre le cycle Nuit et le cycle Jour est supprimée; le rendement isentropique des turbines de 0,8 est conservé. Le jour, seules les caractéristiques du point 10 (température et pression de condensation) sont connues. Afin de calculer l'ensemble des points de fonctionnement de ce cycle noté J-B2, il est donc nécessaire de fixer une seconde contrainte. Les pressions maximales généralement rencontrées dans la littérature pour des CDR avec resurchauffe utilisés dans les centrales solaires thermodynamiques à concentration sont de l'ordre de 100bar (Andasol [160]).

La méthodologie employée pour le calcul des points de fonctionnement Nuit reste inchangée. La méthode de calcul pour le cycle J-B2 diffère légèrement, il s'agit de rechercher la pression amont

connaissant la température et non de rechercher la température amont connaissant la pression. Le point 10 Jour est connu, la température du point 9 Jour est initialement fixée à la température du point 9 Nuit. Une méthode de résolution implicite (solveur Excel) est appliquée afin de déterminer la pression en amont de la turbine 3 qui est solution des équations (2) et (3). Une procédure similaire est appliquée pour la turbine 2 (7-8) puis la turbine 1 (5-6). La température du point 9 Jour est incrémentée par pas de 1°C jusqu'à ce que la pression calculée au point 5 Jour soit égale à 100bar. Les points de fonctionnement Jour (J-B2) et Nuit (N-B) du CDR sont représentés sur la Figure IV.27 et détaillés en Annexe XIX.

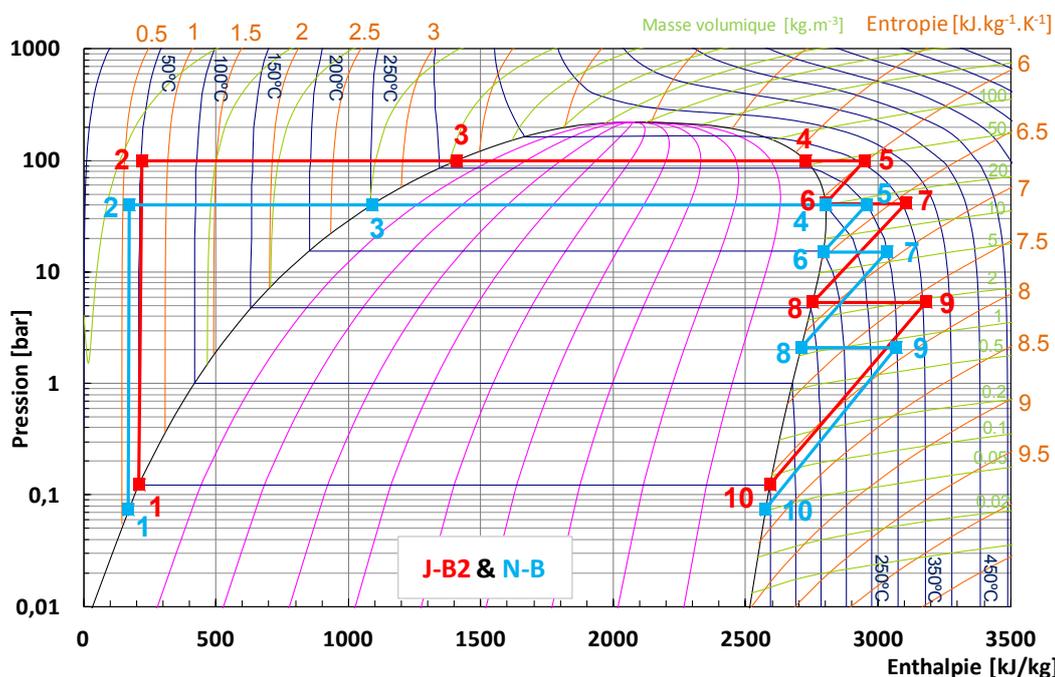


Figure IV.27 : Diagramme (p,h) de l'eau avec points de fonctionnement du CDR Jour pour la configuration J-B2 (■) et Nuit pour la configuration N-B (■).

Il est à noter que le cycle thermodynamique du CDR J dans sa configuration J-B2 est indépendant des conditions de fonctionnement du CDR N de la centrale et s'apparente donc au cycle de Rankine d'une centrale solaire thermodynamique de référence sans système de stockage.

Hypothèse de températures de condensation du fluide de travail du CDR différentes entre Nuit et Jour :

Le cas de base admet pour hypothèse des températures ambiantes différentes entre le Jour et la Nuit qui influent directement sur les conditions opératoires du CDR. Ainsi, la température de condensation du fluide du CDR est fixée à 40°C la Nuit et 50°C le Jour. Il est envisagé ici, dans le cas noté J-B3&N-B2, que les cycles Nuit et Jour fonctionnent sous les mêmes conditions opératoires.

Seule la valeur de la température de condensation du CDR Nuit est modifiée afin de correspondre aux conditions de condensation du cycle Jour : elle passe de 40°C (cas de base J-B&N-B) à 50°C. La méthode de calcul reste identique et conduit donc, pour des températures de condensations identiques Jour&Nuit, à des cycles Jour (J-B3) et Nuit (N-B2) identiques (Figure IV.28 et détails en Annexe XIX).

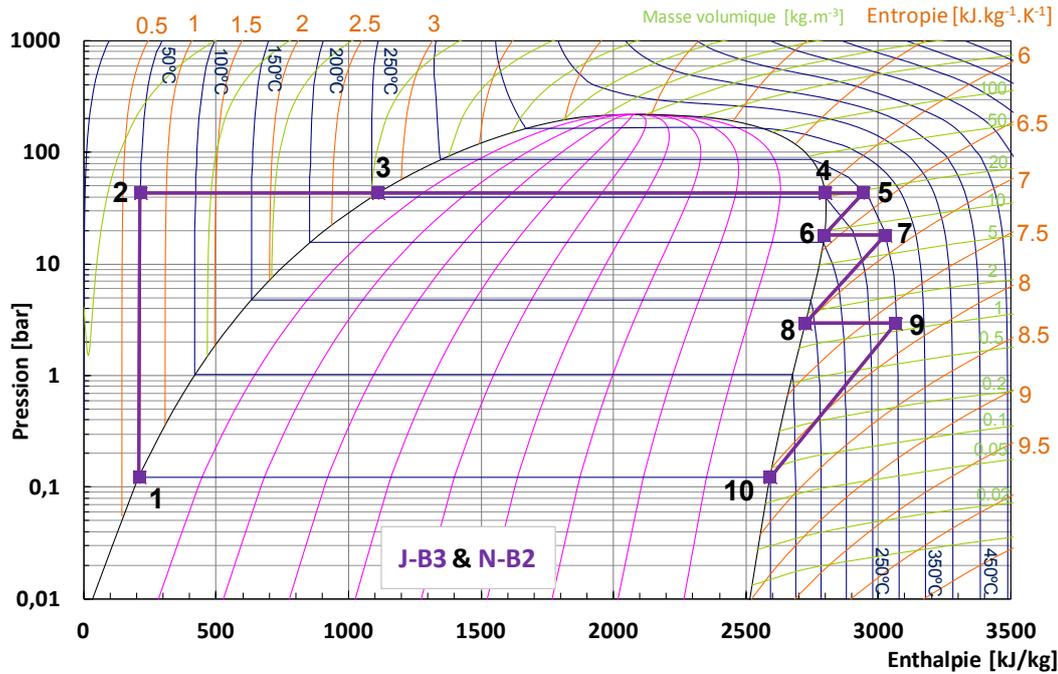


Figure IV.28 : Diagramme (p,h) de l'eau avec points de fonctionnement du CDR Jour et Nuit pour la configuration J-B3&N-B2 (■).

2.2.3.2. Influence des hypothèses sur les performances de la centrale solaire (hors champ solaire)

Le rendement énergétique du CDR Jour et du CDR Nuit (Éq. (40)) ainsi que le rendement global du système (Éq. (44)) sont représentés sur la Figure IV.29 pour le cas de base (J-B&N-B) du paragraphe 2.1 et les deux cas (J-B2&N-B et J-B3&N-B2) étudiés dans le paragraphe précédent (§2.2.3.1).

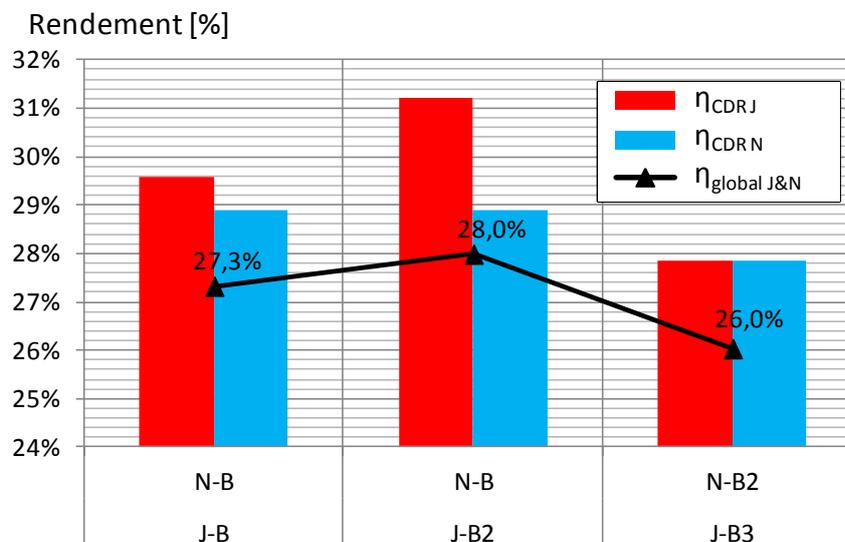


Figure IV.29 : Rendement énergétique du CDR Jour (■), du CDR Nuit (■) et global du système (▲) en fonction des hypothèses de calculs.

Hypothèse de conservation du ratio de détente entre Nuit et Jour :

Comparé au cas de base (J-B&N-B, Figure IV.25, §2.1), le cycle Nuit (N-B ■ Figure IV.27) reste donc inchangé et le cycle Jour (J-B2 ■ Figure IV.27) est caractérisé par une pression haute et une

température haute plus élevée (+33bar; +24°C). En conséquence, le rendement du CDR Jour est augmenté de 0,6 points de rendement (31,2%) et le rendement exergetique de 2,6 points de rendement (50,0%). Le rendement global du système croît donc jusqu'à une valeur de 28,0%.

Hypothèse de températures de condensation du fluide de travail du CDR différentes entre Nuit et Jour :

Comparé au cas de base (J-B&N-B, Figure IV.25, §2.1), la température basse (condensation) du cycle Nuit (N-B2) est plus élevée (Figure IV.28), et la température haute du cycle Jour (surchauffe) (J-B3) est plus basse de 30°C (Figure IV.28). Les rendements énergétiques des cycles Nuit et Jour sont donc égaux entre eux (27,8%) et inférieurs (Nuit : -1,1point de rendement et Jour : -1,8point de rendement) à ceux évalués dans le cas de base (J-B&N-B). Il en découle que les rendements exergetiques sont également plus faibles (Nuit : 55,2% et Jour : 44,6%). Le système J-B3&N-B2 a donc un rendement global plus faible (26%).

2.2.3.3. Conclusion sur les hypothèses du cas de couplage de base

L'hypothèse de conservation des ratios de détente des 3 turbines entre les fonctionnements Nuit et Jour, entraîne donc une limitation de la pression et de la température haute du CDR Jour. Toutefois, il reste raisonnable de penser que dans un cycle réel, les turbines fonctionneront dans des conditions proches de leurs conditions nominales en Jour et en Nuit et l'hypothèse de conservation des ratios de détentes entre les fonctionnements Nuit et Jour (J-B&N-B) est donc raisonnable.

L'hypothèse des températures de condensation du fluide de travail du CDR différentes entre les fonctionnements Nuit et Jour a un impact significatif sur les rendements du CDR Nuit et Jour ainsi que sur le rendement global (1,3 points de rendement). Toutefois, cette hypothèse permet de représenter plus fidèlement le fonctionnement de la centrale. Il est à noter que la faisabilité technologique d'un CDR avec des conditions opératoires différentes entre le Jour et la Nuit serait à analyser vis-à-vis des gammes de variations acceptables.

La méthode de calcul basée sur ces deux hypothèses sera donc retenue dans la suite de cette étude. Les cas Jour (J-B) et Nuit (N-B) serviront ainsi de référence dans les paragraphes 2.3 et 2.4 qui porteront sur des configurations d'intégration permettant la valorisation interne des chaleurs fatales.

2.3. Différents couplages possibles entre le TCS et le CDR

2.3.1. Intérêts des couplages entre CDR et TCS

Le cas de base (J-B&N-B) ne comprend que les couplages thermiques nécessaires au fonctionnement du CDR avec un système de stockage et l'analyse énergétique de ce système (2.2.2.1) met en évidence des rejets de chaleur vers l'air ambiant (Figure IV.26). Ces phénomènes exothermiques sont issus de la condensation du fluide de travail du CDR de Jour et de Nuit et de la désurchauffe puis de la condensation du gaz réactif du TCS durant la phase Jour. En outre, des phénomènes endothermiques ont lieu au sein du CDR et du TCS : en Jour, le CDR utilise l'énergie fournie par le champ solaire afin de préchauffer, évaporer et surchauffer le fluide

de travail et en Nuit le TCS utilise de l'énergie issue de l'air ambiant afin d'évaporer le fluide réactif.

L'analyse de l'ensemble des possibilités de couplages entre ces composants endothermiques et exothermiques en fonction des phases de fonctionnement Jour et Nuit (Figure IV.30) permet d'envisager des configurations d'intégrations plus performantes entre le TCS et le CDR.

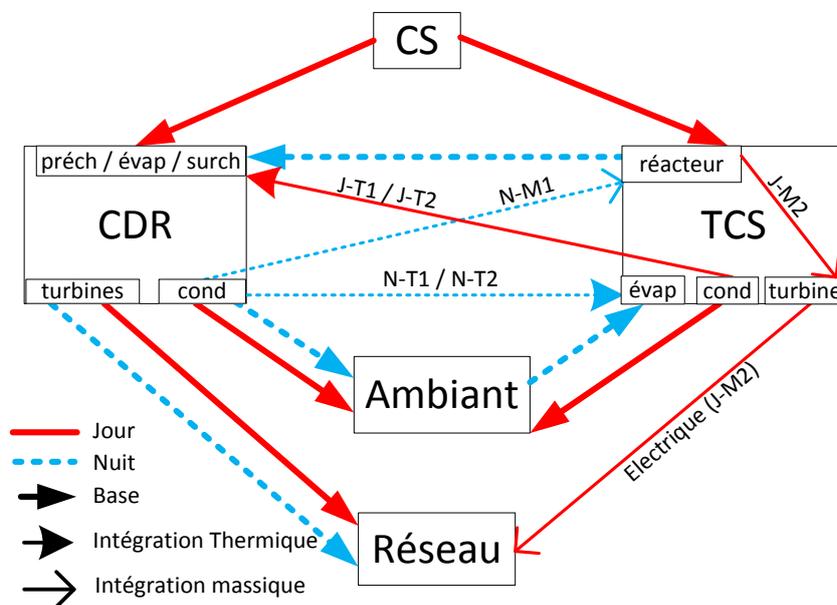


Figure IV.30 : Échanges d'énergie et de masse au sein de la centrale solaire avec possibilités d'intégrations entre CDR (cycle de Rankine) et TCS (stockage thermochimique). CS : Champ solaire.

Pour le fonctionnement Jour (stockage, — Figure IV.30), le réacteur étant en décomposition, il serait intéressant d'utiliser la chaleur de désurchauffe et de condensation de la vapeur issue du réacteur afin d'assurer une part des besoins de préchauffage, évaporation et surchauffe du fluide de travail du CDR. La valorisation de cette chaleur fatale, par cette intégration thermique (J-T1 ou J-T2), permettrait de réduire les besoins du CDR vis-à-vis du champ solaire. Une autre possibilité d'intégration dite massique (J-M2) est basée sur un échange de vapeur entre composants. Elle consiste à utiliser la vapeur libérée par la réaction de décomposition et de la turbiner afin de produire directement une part de l'électricité de la centrale.

Pour le fonctionnement Nuit (déstockage, — Figure IV.30), la chaleur de condensation du CDR pourrait être utilisée afin d'évaporer ou de surchauffer la vapeur d'eau du TCS en réaction de synthèse. Cette intégration thermique (N-T1 ou N-T2) permettrait d'augmenter la température et donc la pression d'évaporation du TCS. La synthèse (déstockage de chaleur) se ferait donc à plus haute température permettant une augmentation de la température de surchauffe du CDR Nuit et donc du rendement du CDR Nuit. D'autre part, cette vapeur du CDR pourrait également faire l'objet d'une intégration massique (N-M1) en étant utilisée directement par le TCS pour la réaction de synthèse.

À partir de ces observations et indépendamment des conditions opératoires, 5 configurations d'intégration Jour et 4 d'intégration Nuit peuvent être identifiées (Tableau IV.8). Les schémas de principe des centrales avec ces configurations d'intégration sont présentés en Annexe XVIII.

Tableau IV.8 : Dénominations et principes des configurations d'intégration Jour et Nuit envisagées.

Nom	Principe d'intégration
J-B	Thermique de base : Stockage chaleur du CS vers TCS
J-T1	Thermique : désurchauffe/condensation TCS ==> Préch/Evap/Surch CDR
J-T2	Thermique : désurchauffe TCS ==> Préch/Evap/Surch CDR
J-M1	Massique : sortie réacteur (décomposition) ==> entrée turbine 3
J-M2	Massique : sortie réacteur (décomposition) ==> entrée sur une 4 ^e turbine
N-B	Thermique de base : Déstockage chaleur du TCS vers CDR
N-T1	Thermique: condensation CDR ==> évaporation TCS
N-T2	Thermique : condensation CDR ==> surchauffe vapeur TCS
N-M1	Massique : sortie turbine 3 ==> réacteur (synthèse)

Ces configurations d'intégrations impliquent des modifications dans les différentes équations de la méthode de calcul (§2.2.1 et §2.2.2) employée dans le cas de base (J-B et N-B). Ces modifications portent sur le calcul des points de fonctionnement ou des caractéristiques des composants de la centrale et sont détaillées pour chaque configuration d'intégration Jour (§2.3.2) et Nuit (§2.3.3). Ces différentes configurations d'intégration en Jour et en Nuit seront couplées, et les performances de ces couples J&N seront analysées (§2.3.4).

2.3.2. Principe et calculs des intégrations Jour

2.3.2.1. Intégration thermique Jour 1 : J-T1

Le principe de l'intégration thermique Jour 1 (J-T1) consiste à préchauffer, évaporer et/ou surchauffer le fluide du CDR à partir de la chaleur de désurchauffe et de condensation de la vapeur du TCS en réaction de décomposition. Cette intégration permet de récupérer à la fois l'énergie de désurchauffe et une partie de l'énergie de condensation de la vapeur du TCS.

Le débit de vapeur au sein du TCS est deux fois plus faible que le débit de fluide de travail au sein du CDR (Annexe XVIII) et la température d'évaporation du fluide de travail du CDR est de l'ordre de 300°C (T_3 : Figure IV.31) tandis que la température de condensation maximale de la vapeur du TCS est de 88°C (T_{15} : Figure IV.31). Compte tenu de ces différences de puissances ($\dot{m}_{CDR} \cdot (h_3 - h_2) > \dot{m}_{TCS} \cdot (h_{15} - h_{16})$) et de niveaux de température ($T_3 > T_{16}$), l'évaporation du fluide du CDR (points 3-4) ne pourra pas être assurée complètement par la désurchauffe de la vapeur du TCS (15-16). Cette option est donc abandonnée.

Par contre, la récupération de la chaleur de désurchauffe et de condensation du fluide du TCS (15e-15 Figure IV.31) afin de préchauffer le fluide du CDR (2-3 Figure IV.31) (à plus basse température) permet de maximiser la quantité d'énergie récupérée. Mais, il faut que la température de condensation du TCS (T_{16}) soit supérieure à la température du point 2 du CDR Jour. Afin de maximiser la quantité d'énergie récupérée sur le fluide du TCS, il est nécessaire de maximiser la température de condensation du TCS. On peut agir sur cette valeur en augmentant la pression opératoire du TCS ce qui entraîne une augmentation de la température de décomposition requise. La température haute du champ solaire étant de 560°C, la température opératoire maximale du réacteur en décomposition est de 540°C. Avec un écart à l'équilibre minimal de 55°C, la température maximale d'équilibre de la réaction de décomposition est de 485°C, ceci correspond à une pression de contrainte maximale de 0,65bar, la température de condensation maximale admissible est donc de 88°C.

Le préchauffage du fluide du CDR (2-3 Figure IV.31) sera décomposé en deux préchauffages successifs : 2-2bis par la condensation du fluide du TCS avec $T_{2bis}=T_{TCS_cond} - pincement=78^{\circ}C$ et $p_{2bis}=p_2$ (en phase liquide) puis 2bis-3 par la désurchauffe du fluide du TCS.

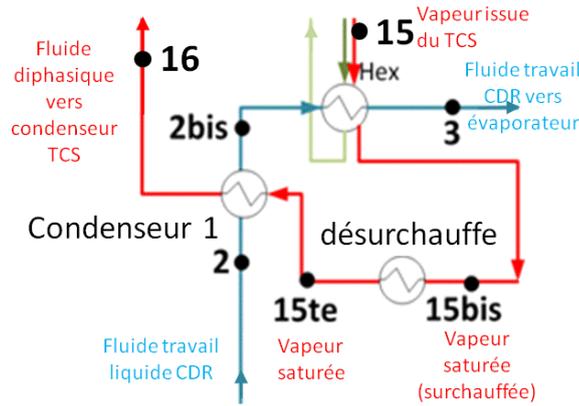


Figure IV.31 : Portion détaillée du schéma d'intégration J-T1 (en Annexe XVIII) –Fluide caloporteur du champ solaire, –Fluide de travail du TCS, –Fluide de travail liquide du CDR ($T_{15}=540^{\circ}C$, $T_{16}=88^{\circ}C$, $T_2=50,3^{\circ}C$, $T_3=283$ à $315^{\circ}C$ suivant les intégrations Nuit).

La désurchauffe isobare de la vapeur sortant du réacteur ($T_{15}=540^{\circ}C$) est également décomposée en deux étapes successives. Une première étape, entre 15 et 15bis, qui échangera la chaleur vers la deuxième préchauffe du liquide du CDR (2bis-3) et une seconde étape, entre 15bis et 15te, qui échangera, si nécessaire, la chaleur restante de désurchauffe avec l'air ambiant. La vapeur saturée du point 15te ($T_{15te}=T_{16}=T_{17}=T_{TCS_cond}$ et $p_{15}=p_{15bis}=p_{15te}=p_{16}=p_{17}=p_{TCS_cond}$) subira alors une condensation isobare en deux étapes successives. Dans un premier temps, la chaleur de condensation entre les points 15te et 16 sera échangée avec le fluide de travail du CDR afin de l'amener de la température T_2 à la température $T_{2bis}=T_{TCS_cond} - pincement=78^{\circ}C$. Dans un second temps le fluide diphasique sera intégralement condensé, par échange avec l'air ambiant, dans le condenseur du système de stockage.

Le fluide au point 15bis ne peut pas être diphasique en raison des niveaux de température de l'échange de chaleur avec le CDR. Dans la majorité des cas, l'énergie de désurchauffe totale de la vapeur du TCS ($Q_{15te-15}$) est inférieure à l'énergie de préchauffage du fluide du CDR entre le point 2bis et le point 3 (Q_{3-2bis}). Dans ce cas, la désurchauffe est complète et $h_{15bis}=h_{15te}$ (vapeur saturée). Dans le cas contraire, la désurchauffe entre le point 15 et le point 15bis serait partielle et l'enthalpie du point 15bis serait calculée par l'équation suivante :

$$h_{15bis}=h_{15te}-P_{3-2bis}/(\Delta X \cdot v_2 \cdot M_{eau} \cdot N_{S0}/t_J) \quad (45)$$

L'enthalpie du point 16 (fluide diphasique) du TCS, après la première condensation partielle dans le premier préchauffeur du CDR peut être calculée par

$$h_{16}=h_{15te}-P_{2bis-2}/(\Delta X \cdot v_2 \cdot M_{eau} \cdot N_{S0}/t_J) \quad (46)$$

Au niveau des énergies échangées avec les puits et sources de chaleur il découle de cette intégration que l'énergie évacuée vers l'air ambiant par le fluide de travail du TCS est réduite et que l'équation (31) devient :

$$Q_{TCS_cond_inté}=Q_{15te-15bis}+Q_{17-16}+Q_{11-17}=Q_{TCS_cond}(Q_{15bis-15}+Q_{16-15te}) \quad (47)$$

L'énergie issue du champ solaire afin d'assurer les besoins de préchauffage du fluide du CDR est également réduite et l'équation (10) est modifiée en conséquence :

$$Q_{CDR_préch_inté} = Q_{CDR_préch} - (Q_{2bis-2} + Q_{15bis-15}) \quad (48)$$

2.3.2.2. Intégration thermique Jour 2 : J-T2

Le principe de l'intégration thermique Jour 2 (J-T2 en Annexe XVIII) consiste à préchauffer, évaporer et/ou surchauffer le fluide du CDR à partir de la chaleur de désurchauffe de la vapeur du TCS. Comparée à l'intégration J-T1, cette intégration ne récupère que l'énergie de désurchauffe de la vapeur du TCS, mais la configuration d'intégration est plus simple.

De même que pour l'intégration J-T1, il sera plus intéressant de récupérer l'énergie de désurchauffe de la vapeur du TCS pour le préchauffage du fluide liquide du CDR (puissances et niveaux de température §2.3.2.1). Contrairement à l'intégration J-T1, afin de maximiser la quantité d'énergie récupérée sur le fluide du TCS, il est préférable de conserver une température de condensation de la vapeur du TCS inférieure à celle du point 2J du CDR. Une température de condensation de 50°C, identique à celle du cas de base (J-B), sera donc fixée.

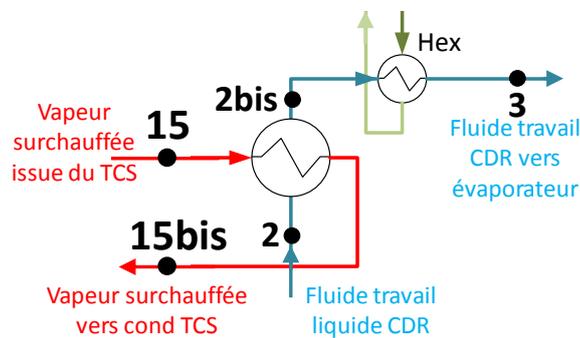


Figure IV.32 : Portion détaillée du schéma d'intégration J-T2 (en Annexe XVIII) —Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail liquide du CDR ($T_{15}=540^{\circ}\text{C}$, $T_2=50,3^{\circ}\text{C}$, $T_3=283$ à 315°C suivant les intégrations Nuit).

De même que dans le cas de l'intégration J-T1, la préchauffe isobare du fluide du CDR peut être décomposée en deux étapes successives de 2 à 2bis et de 2bis à 3 (Figure IV.32). La chaleur de désurchauffe isobare de la vapeur sortant du réacteur du TCS est partiellement récupérée (15-15bis) au niveau d'un échangeur par le fluide du CDR entre 2 et 2bis.

Le point 15bis est à l'état de vapeur surchauffée, avec : $p_{15}=p_{15bis}=p_{16}=p_{17}=p_{TCS_cond}$ et $T_{15bis}=T_2+p_{incement}=60,2^{\circ}\text{C}$. La chaleur de la désurchauffe partielle isobare entre le point 15 et le point 15bis ($Q_{15bis-15}$) est donc connue et l'enthalpie du point 2bis peut être déduite de l'équation (49). La température du point 2 bis est calculée avec l'outil Refprop connaissant l'enthalpie et la pression.

$$h_{2bis} = h_2 + \dot{m}_{TCS_J} \cdot (h_{15} - h_{15bis}) / \dot{m}_{CDR_J} \quad (49)$$

Le point 16 du TCS (entrée du condenseur) est à l'état de vapeur saturée. Une deuxième désurchauffe isobare de la vapeur du TCS entre le point 15bis (60,2°C) et le point 16 (50°C) est donc réalisée et cette chaleur est rejetée vers l'air ambiant.

Cette intégration permet donc de réduire la chaleur rejetée vers l'air ambiant par la désurchauffe de la vapeur du TCS (Éq. (31)) et de réduire également l'énergie délivrée par le champ solaire

afin d'assurer les besoins de préchauffage du fluide du CDR (Éq. (10)) :

$$Q_{TCS_cond_inté} = Q_{16-15bis} + Q_{17-16} + Q_{11-17} = Q_{TCS_cond} - Q_{15bis-15} \quad (50)$$

$$Q_{CDR_préch_inté} = Q_{CDR_préch} - Q_{15bis-15} \quad (51)$$

2.3.2.3. Intégration massique Jour 1 et 2 : J-M1 et J-M2

L'objectif de l'intégration massique Jour est d'utiliser directement la vapeur en sortie du réacteur en décomposition afin de produire de l'électricité. Ce type d'intégration permet de s'affranchir des échangeurs de chaleur et donc théoriquement d'augmenter la part valorisable de l'énergie de cette vapeur. Toutefois, ce concept d'intégration implique des contraintes technologiques qui ne sont pas analysées dans le cadre de ce travail (par exemple : pureté du fluide du TCS, présence d'impureté ou de particules de solide réactif, faible pression opératoire...).

Le premier concept d'intégration (J-M1) qui pourrait être envisagé serait d'injecter cette vapeur à l'entrée de la troisième turbine du CDR. Ce concept d'intégration réalise un mélange entre la vapeur sortant de la turbine 2 (après surchauffe) (point9) et la vapeur issue de la décomposition du TCS (point15) puis turbine ce mélange dans la turbine 3 jusqu'au point 10. Dans les conditions de base (J-B) la pression de vapeur en sortie du TCS ($p_{15}=0,07\text{bar}$) est plus faible que celle du point 9J (3,2 bar) et même que celle du point 10J (0,1bar). L'intégration massique Jour 1, n'est donc pas réalisable dans le cadre de ce système de stockage et de ce cycle de production d'électricité. Toutefois, cette intégration (J-M1) pourrait être envisagée dans le cas d'autres couples réactifs pour le TCS caractérisés par des pressions d'équilibres (dans les conditions de température adéquates) plus élevées.

Le second concept d'intégration massique Jour (J-M2 en Annexe XVIII) qui est envisagé consiste à ajouter une quatrième turbine entre le réacteur du TCS et son condenseur (Figure IV.33). Afin de maximiser l'énergie électrique produite par cette turbine, il est nécessaire de maximiser la différence de pression à ses bornes. La pression basse étant fixée par la température de condensation minimale de 50°C ($T_{amb_J} + pincement$), la pression des points de fonctionnement 15bis, 15bis_is, 16, 17 et 11J reste donc de 0,12bar. Concernant la pression de contrainte du réacteur (p_{15}), comme présenté dans le paragraphe 2.3.2.1, traitant de l'intégration de thermique (J-T1), compte tenu de la température de la source chaude (560°C), du pincement de l'échangeur de chaleur entre le champ solaire et le réacteur (20°C) et de l'écart à l'équilibre minimal imposé au réacteur (55°C), la pression de contrainte maximale (p_1 et p_{15bis}) est de 0,65bar.

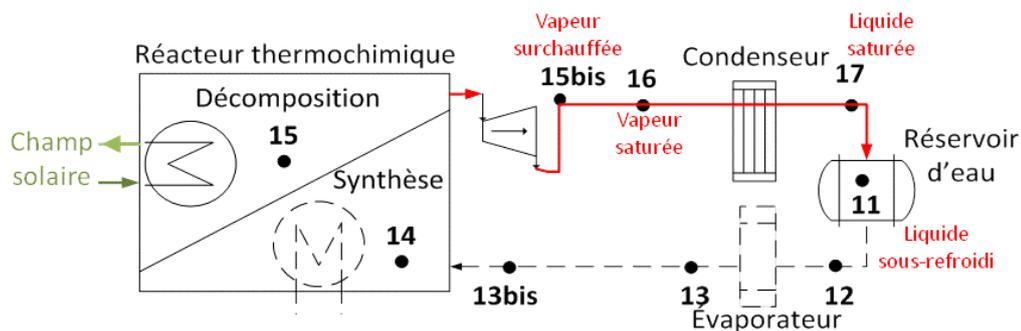


Figure IV.33 : Portion détaillée du schéma d'intégration J-M2 (en Annexe XVIII) –Fluide caloporteur du champ solaire, –Fluide de travail du TCS ($T_{15}=540^{\circ}\text{C}$, $T_{15bis}=340^{\circ}\text{C}$, $T_{16}=T_{17}=50^{\circ}\text{C}$).

L'enthalpie du point 15bis en sortie de la détente isentropique ($s_{15bis_is}=s_{15}$), peut être déduite de la pression et de l'entropie du point 15 via l'outil Refprop. Le rendement isentropique de la turbine 4 est fixé à 0,8 et l'enthalpie du point 15bis est déduite de :

$$h_{15bis}=h_{15}-\eta_{is} \cdot (h_{15}-h_{15bis_is}) \quad (52)$$

La température du point 15bis est aussi déduite de la pression et de l'enthalpie du point (par Refprop).

Cette intégration permet de réduire la chaleur rejetée par le TCS vers l'air ambiant (Éq. (31)) qui est donc ramenée à :

$$Q_{TCS_cond_inté}=Q_{16-15bis}+Q_{17-16}+Q_{11-17}=Q_{TCS_cond}-Q_{15bis-15} \quad (53)$$

L'énergie électrique totale produite par la turbine 4 est :

$$W_{elec_turba}=(h_{15bis}-h_{15}) \cdot \dot{m}_{CDR_J} \cdot t_J \quad (54)$$

La puissance électrique (P_{elec_J}) de la centrale cumulant les 4 turbines étant fixée à 50MW, le calcul du débit de fluide dans le CDR Jour (Éq. (46)) est modifié :

$$\dot{m}_{CDR_J} = [P_{elec_J} - (h_{15bis} - h_{15}) \cdot \dot{m}_{TCS_J}] / [(h_6 - h_5) + (h_8 - h_7) + (h_{10} - h_9)] \quad (55)$$

2.3.3. Principe et calculs des intégrations Nuit

2.3.3.1. Intégration thermique Nuit 1 : N-T1

L'intégration thermique Nuit 1 (N-T1 en Annexe XVIII) a pour objectif de récupérer la chaleur de condensation du fluide du CDR Nuit afin de préchauffer et d'évaporer le fluide réactif du TCS pour la réaction de synthèse. Cette intégration permet d'augmenter la température d'évaporation du TCS, la pression de contrainte et par conséquent la température de la réaction de synthèse (déstockage) et donc la température haute du CDR Nuit.

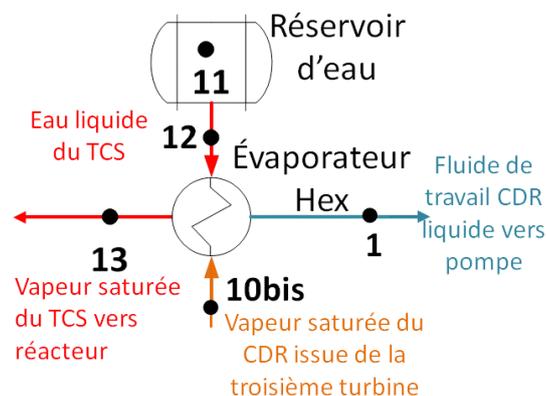


Figure IV.34 : Portion détaillée du schéma d'intégration N-T1 (en Annexe XVIII) —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail vapeur du CDR, —Fluide de travail liquide du CDR ($T_{12}=T_{13}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{10}=T_{10bis}=T_1=40^{\circ}\text{C}$).

La température d'évaporation du fluide du TCS est donc $T_{12}=T_{13}=30^{\circ}\text{C}$ (Figure IV.34). Elle est déterminée par la température de condensation du CDR Nuit ($T_{10}=T_{10bis}=T_1=40^{\circ}\text{C}$) (Figure

IV.34) et par le pincement de l'échangeur récupérateur (10°C). La pression de contrainte imposée au réacteur passe donc de 0,032bar à 0,042bar et sa température opératoire de 328°C à 338°C. Ainsi la température haute du CDR Nuit est plus élevée de 10°C (308°C).

Il est important de noter que cette évolution de la température d'évaporation entraîne la modification de l'énergie nécessaire afin de surchauffer la vapeur entrant dans le réacteur (Q_{14-13} : Éq. (22)), et influe par conséquent sur la quantité de solide réactif (Éq. (19)) nécessaire afin d'assurer les besoins énergétiques du CDR pendant cette phase de déstockage de chaleur et donc sur le débit dans le TCS (Éq. (26)).

D'autre part, cette évolution de la température d'évaporation entraîne également une évolution de la température de déstockage (vers le CDR) et donc des ratios de détente du CDR Nuit et du CDR Jour (hypothèse ii §2.1.1 : conservation des ratios de détentes des turbines entre Nuit et Jour) et donc des énergies de l'ensemble du système.

L'énergie disponible au niveau de la condensation du fluide du CDR (Q_{10-1}) est suffisante afin d'assurer les besoins de préchauffage et d'évaporation du TCS (Q_{13-11}).

L'énergie évacuée vers l'air ambiant par le CDR (Éq. (14)) est donc réduite :

$$Q_{CDR_cond_N_inté} = Q_{CDR_cond_N} - Q_{13-11} \quad (56)$$

L'énergie nécessaire afin d'évaporer le fluide de travail du TCS étant prélevée sur le fluide de travail du CDR, l'énergie puisée à l'air ambiant par le fluide du TCS (Éq. (27)) est donc nulle.

2.3.3.2. Intégration thermique Nuit 2 : N-T2

L'intégration thermique Nuit 2 (N-T2), vise à récupérer une partie de la chaleur de condensation du fluide du CDR afin de préchauffer la vapeur sortant de l'évaporateur du TCS avant son entrée dans le réacteur en phase de synthèse. Ce concept d'intégration est plus simple que celui de l'intégration N-T1 et permet de conserver le contrôle de la température d'évaporation indépendamment de la température de condensation du CDR. Toutefois, cette intégration permet de récupérer moins de chaleur au niveau du condenseur et a donc moins d'intérêt.

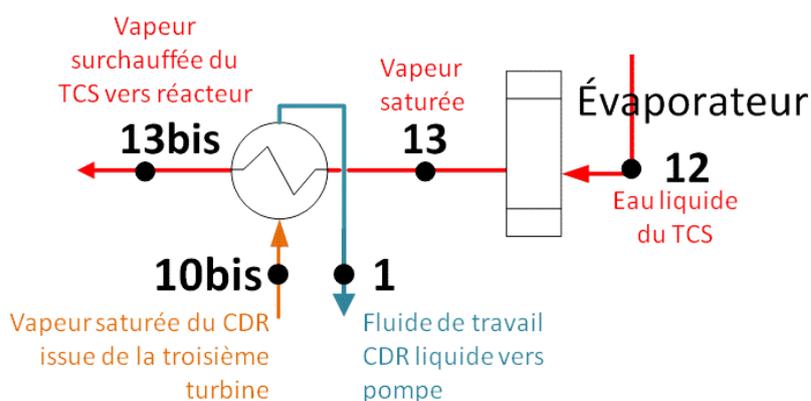


Figure IV.35 : Portion détaillée du schéma d'intégration N-T2 (en Annexe XVIII) —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail vapeur du CDR, —Fluide de travail liquide du CDR ($T_{12}=T_{13}=25^{\circ}\text{C}$, $T_{13bis}=30^{\circ}\text{C}$, $T_{10bis}=T_1=40^{\circ}\text{C}$).

La température d'évaporation (et donc la pression opératoire) du fluide du TCS est la même que dans le cas de base (N-B) ($T_{12}=T_{13}=T_{TCS_évap}=25^{\circ}\text{C}$). La température du point 13bis (30°C) est

déduite de la température de condensation du CDR Nuit (40°C) et du pincement de l'échangeur (10°C). En outre, la pression d'évaporation du TCS est connue et $p_{12}=p_{13}=p_{13bis}=p_{14}$.

Il est à noter que cette intégration nuit (N-T2), n'entraîne pas de modification de la température d'évaporation comparée au cas de base (N-B) et n'influe donc pas sur les conditions Jour.

L'énergie transférée du fluide du CDR à la vapeur du TCS, est calculée par :

$$Q_{TCS-CDR_inté} = \Delta X \cdot v_2 \cdot M_{eau} \cdot N_{S0} \cdot (h_{13bis} - h_{13}) \quad (57)$$

L'énergie nécessaire à la surchauffe de la vapeur entrant dans le réacteur (Éq. (22)) est donc modifiée :

$$Q_{TCS_surch} = \Delta X \cdot v_2 \cdot M_{eau} \cdot N_{S0} \cdot (h_{14} - h_{13bis}) \quad (58)$$

L'énergie évacuée vers l'air ambiant par le CDR Nuit (Éq. (14)) est donc réduite à :

$$Q_{CDR_cond_N_inté} = Q_{CDR_cond_N} - Q_{13bis-13} \quad (59)$$

2.3.3.3. Intégration massique Nuit 1 : N-M1

L'intégration massique Nuit 1 (N-M1, schéma en Annexe XVIII) consiste à récupérer une part de la vapeur en sortie de la dernière turbine du CDR (point 10) et à l'injecter dans le réacteur afin de réaliser la synthèse (point 13). Cette intégration permet de s'affranchir de l'évaporateur du TCS et de réduire la quantité de vapeur condensée au CDR. Elle permet dans le même temps l'augmentation de la pression opératoire du réacteur et donc une restitution à plus haute température (327°C au lieu de 298°C pour N-B) de la chaleur de réaction de synthèse vers le CDR. Toutefois, cette intégration nécessite que le fluide de travail du CDR ne contienne pas d'impuretés et que de l'eau liquide soit réinjectée dans le CDR afin d'assurer son fonctionnement à débit constant.

La vapeur entrante dans le réacteur est donc dans les mêmes conditions de température et de pression que celle en entrée du condenseur du TCS ($T_{13}=T_{10}$, $p_{13}=p_{10}$). Là encore, la modification des conditions opératoires de Nuit impacte l'ensemble du système y compris le Jour.

Le débit massique du CDR Nuit (\dot{m}_{CDR_N}) est supérieur à celui du TCS Nuit (\dot{m}_{TCS_N}) et le taux de vapeur qui sera soutiré au CDR s'écrit :

$$y = \dot{m}_{TCS_N} / \dot{m}_{CDR_N} \quad (60)$$

L'énergie évacuée vers l'air ambiant par le CDR Nuit (Éq. (14)) est donc réduite :

$$Q_{CDR_cond_N_inté} = (1 - y) \cdot \dot{m}_{CDR_N} \cdot (h_1 - h_{10}) \cdot t_N \quad (61)$$

La vapeur d'eau nécessaire à la réaction de synthèse du TCS étant prélevée sur le fluide de travail du CDR, l'énergie puisée à l'air ambiant par le fluide du TCS (Éq. (27)) est donc nulle.

L'énergie nécessaire à la préchauffe du fluide du CDR (Éq. (10)) augmente de 9,5MWh du fait de la réinjection dans le CDR (au point 1bis) d'eau liquide à température ambiante.

$$Q_{CDR_préch_N} = y \cdot \dot{m}_{CDR_N} \cdot (h_{11_N} - h_{1_N}) \cdot t_N \quad (62)$$

2.3.4. Comparaison des différents couples Jour et Nuit (J&N)

Ces 4 configurations Nuit (N-B, N-T1, N-T2 et N-M1 en Annexe XVIII) couplées aux 4 configurations Jour (J-B, J-T1, J-T2 et J-M2 en Annexe XVIII) permettent de modéliser 16 couples Jour&Nuit, pour un scénario de fonctionnement de 7h Jour et 7h Nuit.

Les méthodes de calculs définies dans le cas de base (§2.1) ainsi que les modifications apportées par les différents concepts d'intégration (Jour : §2.3.2 et Nuit : §2.3.3) permettent de calculer les points de fonctionnement ainsi que les énergies mises en jeu pour ces 16 couples (Tableau IV.8).

Les énergies échangées au sein de chacun des systèmes peuvent être classées en fonction des sources dont elles sont issues ou des puits auxquels elles sont transmises (Figure IV.36, Figure IV.37).

Il est à noter que la durée de fonctionnement et la puissance électrique de production du CDR Nuit sont fixes. Les énergies thermiques à stocker variant peu d'une configuration à l'autre, les masses de CaO ne varient que de 2 100 à 2 110t pour l'ensemble des couples J&N.

La Figure IV.37 montre que la majorité des intégrations nécessitent moins d'énergie issue du champ solaire (*de CS* ■+■ < 2 548 MWh) afin de produire la même quantité d'électricité (*vers Réseau* ■+■=350MWh) que le cas de base J-B&N-B (2 548MWh). La Figure IV.37 montre que l'intégration N-T2 ne permet pas de diminution significative de l'énergie issue du champ solaire (exemple : J-B&N-T2 : *de CS* ■+■ = 2 547MWh \approx J-B&N-B). Les couples d'intégration J-B&N-T1 et J-B&N-M1 présentent un plus grand intérêt avec des diminutions de l'énergie délivrée par le champ solaire de respectivement 53 et 135MWh. Il apparaît également que ces intégrations Nuit N-T1 et N-M1 permettent la valorisation d'une grande quantité d'énergie rejetée par le condenseur du CDR en Nuit, donc une réduction des énergies évacuées vers l'air ambiant (■), donc une diminution des besoins en refroidissement de la centrale.

Les configurations d'intégration J-T1 ou J-T2 permettent respectivement de valoriser l'énergie de désurchauffe et de condensation ou uniquement l'énergie de désurchauffe de la vapeur libérée par la réaction de décomposition du TCS (■). Ces configurations d'intégration permettent de réduire l'énergie prélevée par le CDR Jour au champ solaire (■) mais aussi de réduire l'énergie évacuée vers l'air ambiant par le TCS (*de TCS* ■), réduisant également les besoins en refroidissement de la centrale.

Concernant les rendements, les cas d'intégration Jour n'entraînant pas de modification des conditions opératoires du CDR, ni en Jour en en Nuit (uniquement des récupérations de chaleurs fatales), les rendements intrinsèques du CDR Jour et Nuit (Éq. (40)), ne dépendent pas des intégrations Jour. Par contre, les intégrations Nuit ont un impact sur les conditions opératoires des cycles de Rankine Jour et Nuit et par conséquent sur les rendements des CDR Jour et Nuit (Éq. (40)). En outre, ces couplages d'intégrations se caractérisent par des échanges et des valorisations d'énergies au sein de la centrale qui vont influencer directement sur le rendement global de la centrale (incluant le CDR et le TCS en fonctionnement Jour et Nuit : Éq. (44)). Ces valeurs de rendements du CDR Nuit (■) et du CDR Jour (■) ainsi que celles du rendement global de la centrale (▲) sont présentées sur la Figure IV.38 pour les 16 couples J&N étudiés (Tableau IV.8).

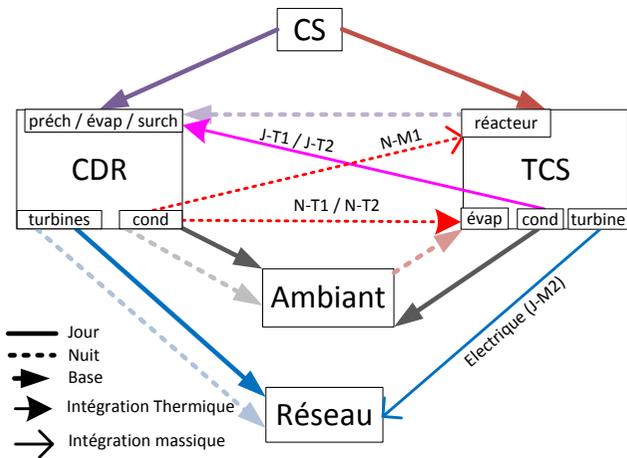
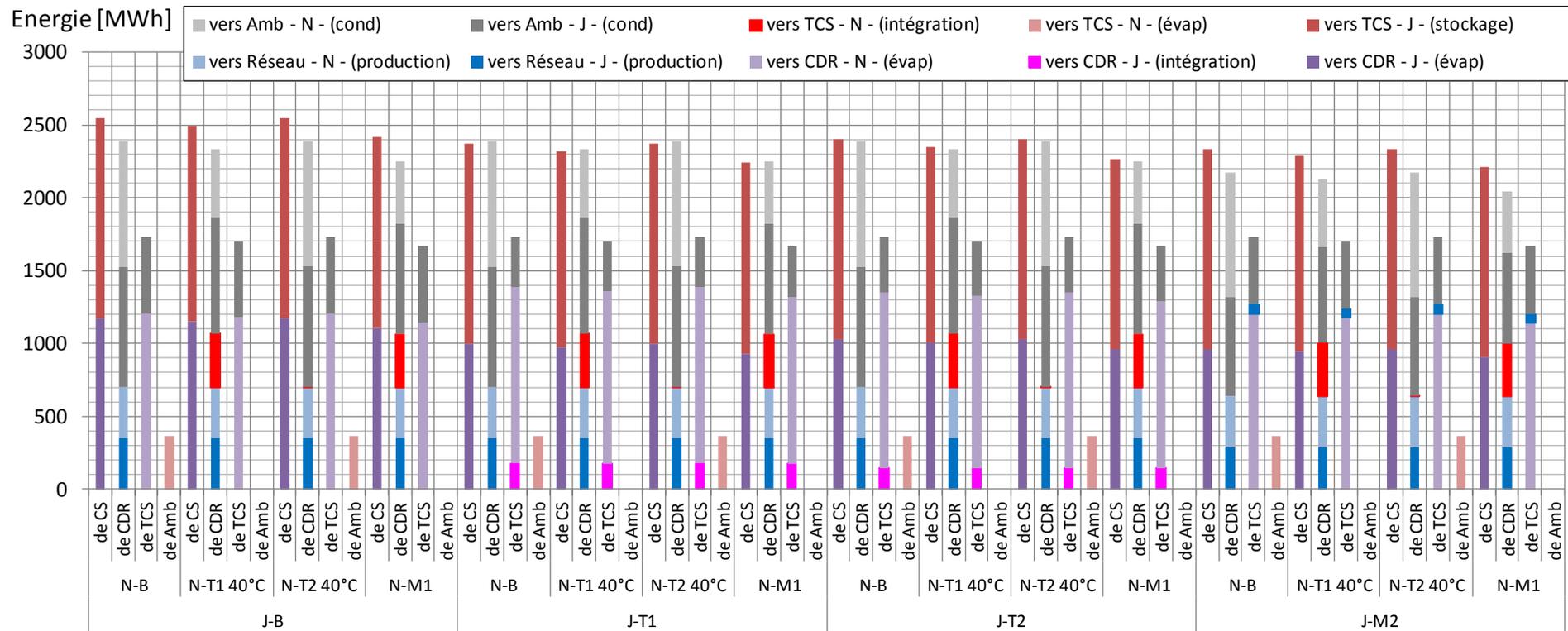


Figure IV.36 : Schéma des échanges d'énergie et de masse au sein de la centrale solaire avec intégrations entre CDR et TCS. Couleurs nuancées par puits. (rouges : TCS, roses : CDR, bleus : réseau, gris : air ambiant).

Figure IV.37 : Énergies échangées entre les sources et puits des différents éléments de la centrale (Cf. Figure IV.36)

En abscisse, chaque configuration Jour est couplée avec 4 configurations Nuit (16 couples). Pour chacun de ces couples de configuration Jour&Nuit, les énergies échangées sont regroupées en fonction de la source dont elles sont issues (Cf. Figure IV.36). Les couleurs couleurs sont nuancées selon les puits vers lesquels ces énergies sont transmises. (rouges : TCS, roses : CDR, bleus : réseau, gris : air ambiant).



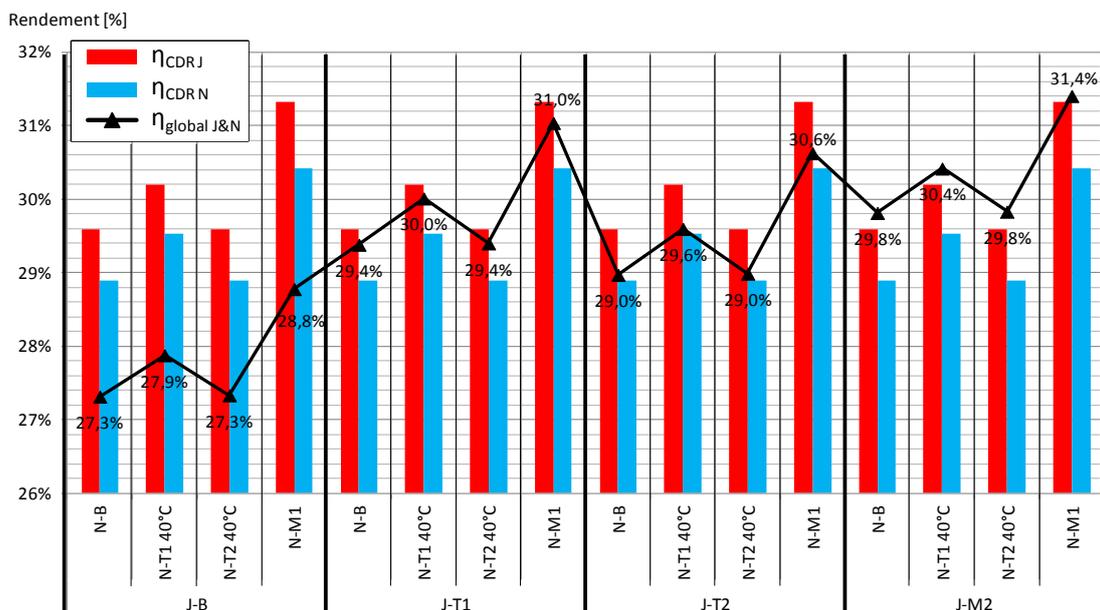


Figure IV.38 : Rendement énergétique du CDR Jour (■), du CDR Nuit (■) et global du système (▲) en fonction des 16 couples de configurations J&N. En abscisse, chaque configuration Jour (J) est couplée avec 4 configurations Nuit (N).

Comme le montrait la Figure IV.37, l'intégration N-T2 (condensation CDR=>Surchauffe vapeur TCS), n'a pas d'influence sur les rendements du CDR et l'amélioration du rendement global du système est inférieure à 0,02% par rapport au système de base et n'est pas visible sur la Figure IV.38.

Les intégrations N-T1 et N-M1 permettent respectivement d'augmenter la température d'évaporation du fluide du TCS de 5 et 15°C par rapport au cas de base. En conséquence la température de restitution de la chaleur du réacteur en phase de synthèse vers le CDR est augmentée de 10°C dans le cas N-T1 et de 30°C dans le cas N-M1. Ces cas d'intégration Nuit permettent ainsi d'augmenter le rendement du cycle du CDR Nuit de 0,6 (N-T1) et 1,5 (N-M1) points de rendement (■ Figure IV.38) par rapport au cas de base (N-B). Compte tenu des hypothèses de calcul, les conditions opératoires du CDR Jour sont également impactées par ces intégrations Nuit permettant une augmentation du rendement du cycle Jour de 0,6 (N-T1) et 1,7 (N-M1) points de rendement (■ Figure IV.38).

La valorisation de l'énergie de désurchauffe et/ou de condensation ou de détente (J-T1, J-T2 et J-M2) de la vapeur du TCS au sein de la centrale va permettre de diminuer l'énergie délivrée par le champ solaire (pour une même énergie produite) et donc d'augmenter le rendement global de la centrale. Ainsi, la Figure IV.38 montre que les différentes intégrations Jour permettent respectivement d'augmenter le rendement global du système de 2,1 (J-T1), 1,7 (J-T2) et 2,5 (J-M2) points de rendement quelle que soit la configuration d'intégration Nuit.

De manière absolue, le couple de configurations offrant le meilleur rendement global est J-M2&N-M1 avec 31,4% de rendement. Toutefois, ces intégrations massives peuvent soulever des difficultés techniques. Le couple J-T1&N-T1 présente également un rendement global élevé de 30% soit 2,7 points de plus que le système de base (J-B&N-B) et ces intégrations thermiques seraient techniquement plus simples à réaliser.

Ce couple J-T1&N-T1 a donc été choisi pour une étude approfondie de différents paramètres (§2.4.1) et scénarios de stockage_déstockage (§2.4.3) dans les paragraphes suivants.

2.4. Discussions

Les influences des différentes configurations J&N sur les masses de réactifs, les énergies échangées et les rendements ont été présentées dans le paragraphe précédent. Cette analyse a été réalisée dans le cadre de la méthode de calcul et des hypothèses définies au paragraphe 2.1 pour un scénario de fonctionnement de la centrale de 7h Jour et 7h Nuit.

Dans le but d'élargir cette analyse, il est intéressant d'étudier l'influence de paramètres clefs qui impactent directement les niveaux de température de la centrale. Dans un premier temps l'influence des valeurs de pincements des échangeurs de chaleur et des écarts à l'équilibre du réacteur sur les performances du couple J-T1&N-T1 sera étudiée. Dans un second temps, les performances d'une configuration d'intégration permettant d'augmenter la température d'évaporation du TCS et donc la température haute du CDR Nuit seront analysées.

L'ajout d'un système de stockage de chaleur à une centrale solaire permet de découpler les phases de production d'électricité de la ressource solaire et d'envisager ainsi différentes durées de stockage et de déstockage. Dans le paragraphe 2.4.3, trois scénarios de déstockage seront étudiés allant de la production en pointe (3h de déstockage) à la production en continu (14h de déstockage).

Pour finir, le calcul des puissances d'échange au sein de la centrale ainsi qu'entre la centrale et l'air ambiant pour les différentes configurations d'intégration, fournissent des informations complémentaires qui permettront une évaluation des coûts des échangeurs du CDR et du TCS.

2.4.1. Influence des pincements et écarts à l'équilibre

Les valeurs de pincements thermiques (liquide-solide : 20°C, autres : 10°C) et d'écarts à l'équilibre (synthèse : 40°C, décomposition : 55°C) retenues dans cette étude sont cohérentes avec celles qui peuvent être rencontrées pour ce type de système. En outre, les pincements thermiques résultent de contraintes de débits et de température ainsi que de choix de dimensionnement en termes de surface d'échange et de coefficient d'échange. Ainsi, la valeur de ces pincements résulte d'un compromis entre la surface d'échange et le coût de chaque échangeur. Il en va de même pour les écarts à l'équilibre imposés au réacteur en synthèse et en décomposition.

Il est donc intéressant d'étudier l'influence de deux cas de pincements et d'écarts à l'équilibre faibles et importants (Tableau IV.9). Cette analyse est réalisée en se basant sur la configuration d'intégration J-T1&N-T1 avec 7 heures en fonctionnement Jour et 7 heures en Nuit. Les résultats obtenus pour ces pincements et écarts à l'équilibre faibles et importants (points de fonctionnement détaillés en Annexe XIX) sont comparés en terme de rendement du cycle avec ceux obtenus avec les valeurs moyennes retenues préalablement (Moyens : Tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Valeurs de pincements d'échangeur et d'écart à l'équilibre étudiées.

	Faibles	Moyens	Importants
Pincement (liquide-solide) [°C]	10	20	30
Autres pincements [°C]	5	10	15
ΔT_{eq} synthèse [°C]	20	40	60
ΔT_{eq} décomposition [°C]	35	55	75

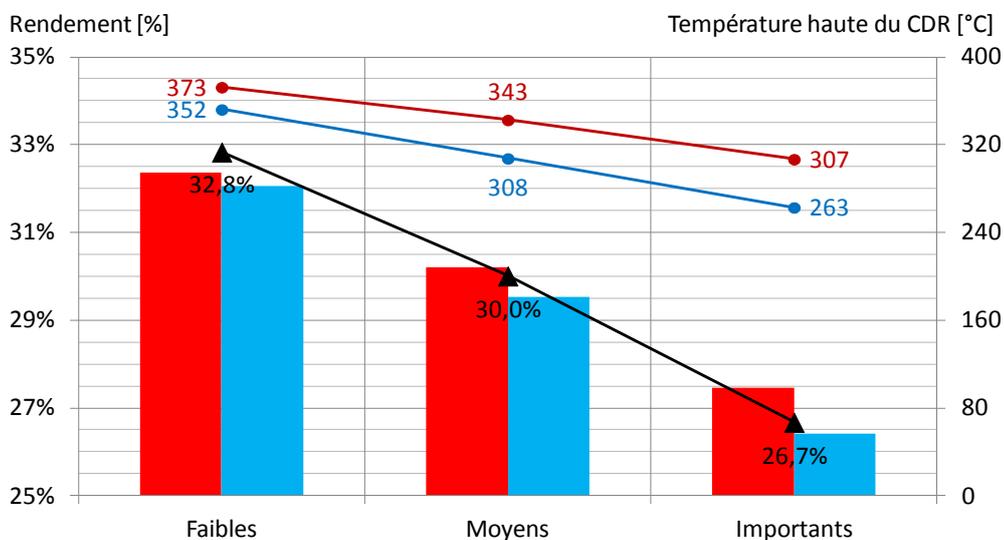


Figure IV.39 : Rendement énergétique du CDR Jour (■), du CDR Nuit (■) et global du système (▲) du couple d'intégration J-T1&N-T1 et température haute du CDR Jour (●), du CDR Nuit (●) en fonction des pincements et écarts (faibles, moyens et importants).

En terme de tendance, la diminution des pincements et écarts à l'équilibre du réacteur ("Faibles" : Figure IV.39) assure des températures hautes de fonctionnement du cycle de Rankine plus élevées le Jour (● 373°C) et la Nuit (● 352°C) que dans le cas "Moyens" (Jour : 343°C et Nuit 308°C), et bien plus élevées que dans le cas de pincements et écarts à l'équilibre "Importants" (Jour : 307°C et Nuit : 263°C). En outre, la température de condensation du CDR Jour augmente avec l'augmentation des pincements (Faibles : 45°C, Moyens : 50°C, Importants : 55°C).

Cette évolution des températures hautes et basses du CDR entraîne donc une diminution des rendements du CDR Jour et Nuit d'environ 2 points de rendement (Éq. (40)) et du rendement global (Éq. (44)) du système de 3 points avec l'augmentation des pincements et des écarts à l'équilibre. Les écarts à l'équilibre et pincements ont donc une influence significative sur les performances de la centrale solaire et sont des paramètres importants qui devront être évalués plus précisément.

2.4.2. Intégration thermique Nuit 3 : N-T3

Outre l'intérêt de la valorisation de chaleurs fatales, les intégrations peuvent également permettre de modifier les conditions opératoires et donc potentiellement d'améliorer les rendements de la centrale. Ainsi, l'intégration N-T3 (schéma en Annexe XVIII) consiste à prélever une partie de la vapeur en sortie de la deuxième turbine du CDR (point 8) afin d'évaporer le fluide du TCS nécessaire pour la réaction de synthèse du réacteur (12-13).

Cette intégration (N-T3) permet de définir la température d'évaporation du fluide du TCS en fonction du taux de soutirage retenu. Cette température d'évaporation définit la pression de

contrainte imposée au réacteur et par conséquent la température de restitution ($T_{eq_sy-pincement}$) vers le CDR de l'énergie stockée. Une telle configuration permettrait ainsi d'augmenter le rendement de Carnot Nuit (Éq. (42)) et donc le rendement exergetique Nuit (Éq. (43)) de la centrale solaire. Différentes températures d'évaporation du fluide du TCS seront testées pour cette intégration : 40°C; 60°C; 80°C et 100°C.

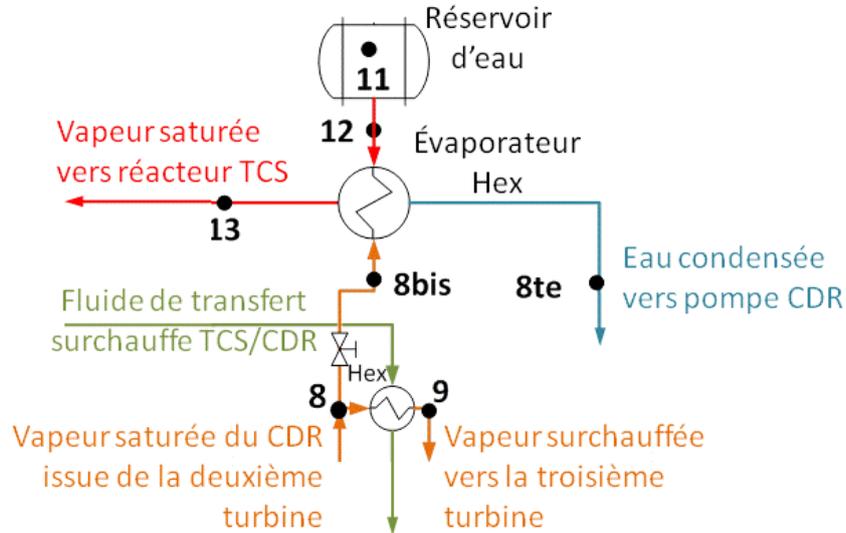


Figure IV.40 : Portion détaillée du schéma d'intégration N-T3 (en Annexe XVIII) —Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail vapeur du CDR, —Fluide de travail liquide du CDR.

Le débit de vapeur en sortie de la turbine 2 (point 8 : Figure IV.40) est donc divisé en 2 parties. Une portion du débit du CDR ($y \cdot \dot{m}_{CDR_N}$) est soutirée et suit une détente isenthalpique (8-8bis) ($h_{8bis}=h_8$ et $T_{8bis}=T(p_{8bis}, h_{8bis})$) puis est condensée dans l'évaporateur du TCS (8bis-8te) ($p_{8bis}=p_{8te}=p_{sat}(T_{TCS_cond}+pincement)$) avant d'être réinjectée dans le CDR (point 1). L'autre portion du débit ($(1-y) \cdot \dot{m}_{CDR_N}$) est surchauffée (8-9) puis détendue dans la troisième turbine (9-10) et condensée dans le condenseur du CDR (10-1).

On fixe la température d'évaporation ($T_{12}=T_{13}$). Compte tenu du pincement au niveau de l'échangeur de chaleur (évaporateur/condenseur), la température du point 8te est connue ($T_{8te}=T_{12}+pincement$).

En se basant sur les équations définies précédemment (§2.1) on définit un système de 3 équations à 3 inconnues ($\dot{m}_{CDR_N}, y, N_{S0}$) :

- Énergie électrique 50MW (Éq. (8))

$$W_{elec_N} = P_{elec_N} \cdot t_N = \dot{m}_{CDR_N} \cdot [(h_{6_N}-h_{5_N})+(h_{8_N}-h_{7_N})+(h_{10_N}-h_{9_N})] \cdot t_N - y \cdot \dot{m}_{CDR_N} \cdot (h_{10_N}-h_{9_N}) \cdot t_N$$

$$\Rightarrow a \cdot \dot{m}_{CDR_N} - b \cdot y \cdot \dot{m}_{CDR_N} = c$$

$$avec : \begin{cases} a=[(h_{6_N}-h_{5_N})+(h_{8_N}-h_{7_N})+(h_{10_N}-h_{9_N})] \cdot t_N \\ b=(h_{10_N}-h_{9_N}) \cdot t_N \\ c=Q_{elec_N} \end{cases} \quad (63)$$

- Énergie thermique déstockée du TCS vers le CDR (Éq. (18) et (19))

$$\begin{aligned}
 Q_{TCS-CDR} &= -\left(Q_{CDR_préch_N} + Q_{CDR_évap_N} + Q_{CDR_surch_N}\right)/\eta_{TCS} \\
 &= -\left\{\dot{m}_{CDR_N} \cdot \left[\left(h_{3_N}-h_{2_N}\right)+\left(h_{4_N}-h_{3_N}\right)+\left(h_{5_N}-h_{4_N}\right)+\left(h_{7_N}-h_{6_N}\right)+\left(h_{9_N}-h_{8_N}\right)\right] \cdot t_N \right. \\
 &\quad \left. - y \cdot \dot{m}_{CDR_N} \cdot \left(h_{9_N}-h_{8_N}\right) \cdot t_N\right\}/\eta_{TCS} \\
 &= N_{S0} \cdot \left(Q_{mol_{TCS_sensible_N}} + Q_{mol_{TCS_Sy_N}} + Q_{mol_{TCS_surchvap_N}}\right)/3600 \\
 \Rightarrow d \cdot \dot{m}_{CDR_N} - e \cdot y \cdot \dot{m}_{CDR_N} + f \cdot N_{S0} &= 0 \tag{64} \\
 avec : \begin{cases} d = \left[\left(h_{3_N}-h_{2_N}\right)+\left(h_{4_N}-h_{3_N}\right)+\left(h_{5_N}-h_{4_N}\right)+\left(h_{7_N}-h_{6_N}\right)+\left(h_{9_N}-h_{8_N}\right)\right] \cdot t_N \\ e = \left(h_{9_N}-h_{8_N}\right) \cdot t_N \\ f = \eta_{TCS} \cdot \left(Q_{mol_{TCS_sensible_N}} + Q_{mol_{TCS_Sy_N}} + Q_{mol_{TCS_surchvap_N}}\right)/3600 \end{cases}
 \end{aligned}$$

- Énergie entrante évaporateur du TCS (Éq. (27))

$$\begin{aligned}
 Q_{TCS_évap} &= \left[\left(h_{12}-h_{11_N}\right)+\left(h_{13}-h_{12}\right)\right] \cdot \Delta X \cdot v_2 \cdot M_{eau} \cdot N_{S0}/3600 \\
 Q_{CDR_soutir} &= y \cdot \dot{m}_{CDR_N} \cdot \left(h_{8ie}-h_8\right) \cdot t_N \\
 \Rightarrow g \cdot N_{S0} + h \cdot y \cdot \dot{m}_{CDR_N} &= 0 \tag{65} \\
 avec : \begin{cases} g = \left[\left(h_{12}-h_{11_N}\right)+\left(h_{13}-h_{12}\right)\right] \cdot \Delta X \cdot v_2 \cdot M_{eau}/3600 \\ h = \left(h_{8ie}-h_8\right) \cdot t_N \end{cases}
 \end{aligned}$$

- Solution du système d'équations (63) à (65):

$$\begin{cases} a \cdot \dot{m}_{CDR_N} - b \cdot y \cdot \dot{m}_{CDR_N} = c \\ d \cdot \dot{m}_{CDR_N} - e \cdot y \cdot \dot{m}_{CDR_N} + f \cdot N_{S0} = 0 \\ g \cdot N_{S0} + h \cdot y \cdot \dot{m}_{CDR_N} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y = d / \left[e + \left(f \cdot h / g\right)\right] \\ N_{S0} = c \cdot h \cdot d / \left\{g \cdot \left[e + \left(f \cdot h / g\right)\right] \cdot \left[a - \frac{b \cdot d}{e + \left(f \cdot h / g\right)}\right]\right\} \\ \dot{m}_{CDR_N} = c / \left[a - \frac{b \cdot d}{e + \left(f \cdot h / g\right)}\right] \end{cases} \tag{66}$$

Ainsi, pour des températures d'évaporation de 40°C, 60°C, 80°C et 100°C, les valeurs obtenues pour ces 3 paramètres (Tableau IV.10) conduisent à des points de fonctionnement de la centrale solaire différents (Annexe XIX).

Tableau IV.10 : Valeurs du taux de soutirage (y), du nombre de moles de solide réactif (N_{S0}) et débit massique du CDR N (\dot{m}_{CDR_N}) pour les 4 températures d'évaporation étudiées (Annexe XIX).

	40°C	60°C	80°C	100°C
y [-]	0,43	0,49	0,54	0,60
N_{S0} [mol]	45 563 028	48 033 105	54 925 431	63 755 696
\dot{m}_{CDR_N} [kg/s]	59,84	57,82	61,89	67,08

Il résulte de la variation des débits dans le CDR Nuit ainsi que des points de fonctionnement Nuit, des modifications sur les conditions de fonctionnement du CDR Jour, et donc sur l'ensemble des énergies échangées entre les différents éléments de la centrale (Figure IV.41 et Figure IV.42).

La Figure IV.42, monte une diminution de l'énergie rejetée vers l'air ambiant par le condenseur du CDR Nuit (■) de l'intégration N-3 comparée au cas de base N-B. Cette chaleur permet l'évaporation du fluide du TCS (■).

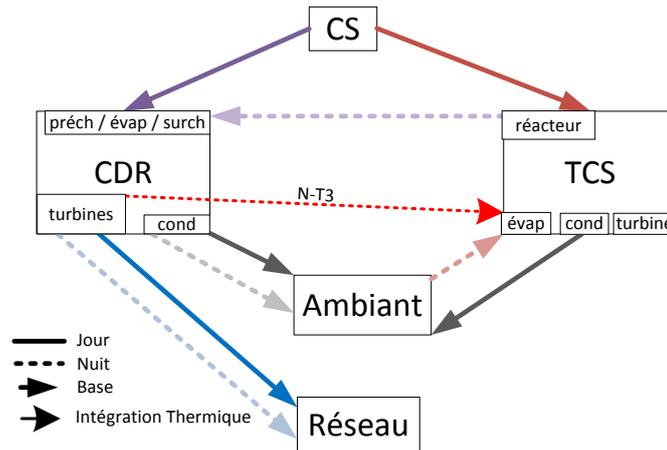


Figure IV.41 : Schéma des échanges d'énergie et de masse au sein de la centrale solaire avec couple d'intégrations J-B&N-T3. Couleurs nuancées par puits. (rouges : TCS, roses : CDR, bleus : réseau, gris : air ambiant).

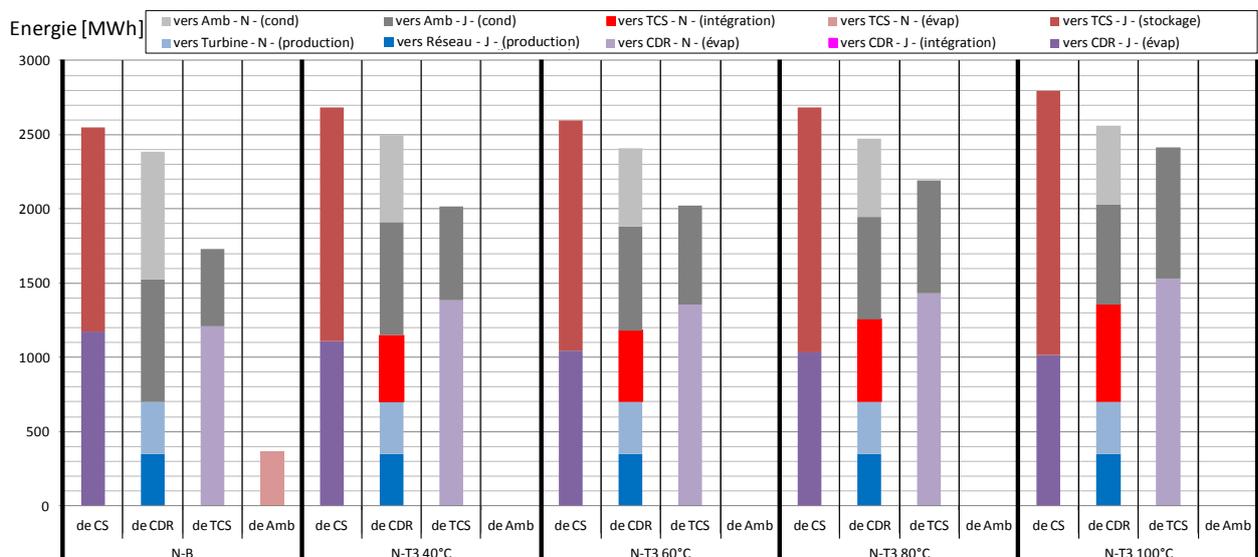


Figure IV.42 : Énergies échangées entre les sources et puits des différents éléments de la centrale pour la configuration d'intégration de base (J-B&N-B) et la configuration d'intégration (J-B&N-T3) pour 4 températures d'évaporation du fluide réactif du TCS : 40, 60, 80 et 100°C. Énergies regroupées par sources en abscisse avec couleurs nuancées par puits. (rouges : TCS, roses : CDR, bleus : réseau, gris : air ambiant).

On observe également sur la Figure IV.42, que l'énergie issue du champ solaire (*de CS* ■+■) augmente dans le cas des intégrations N-T3. Or, l'énergie totale produite reste la même (Figure IV.42 : *vers Réseau* ■+■=350MWh), le rendement global (Figure IV.43a : ▲) du système intégré J-B&N-T3 est donc inférieur à celui de système de base (J-B&N-B).

La Figure IV.43b met en évidence que l'augmentation de la température d'évaporation au niveau du TCS permet d'augmenter la température de restitution de la chaleur du TCS vers le CDR en phase Nuit (●). La température haute du CDR en phase Jour (●) augmente également compte tenu de l'hypothèse de conservation des ratios de détente et des rendements de turbines entre la phase Nuit et la phase Jour. Toutefois, une évaporation du fluide du TCS au-delà de 60°C, ne permet pas une augmentation de la pression haute du CDR (en Nuit □ et en Jour □) en raison de l'hypothèse de limitation de la pression maximale du CDR à 100bar en phase Nuit.

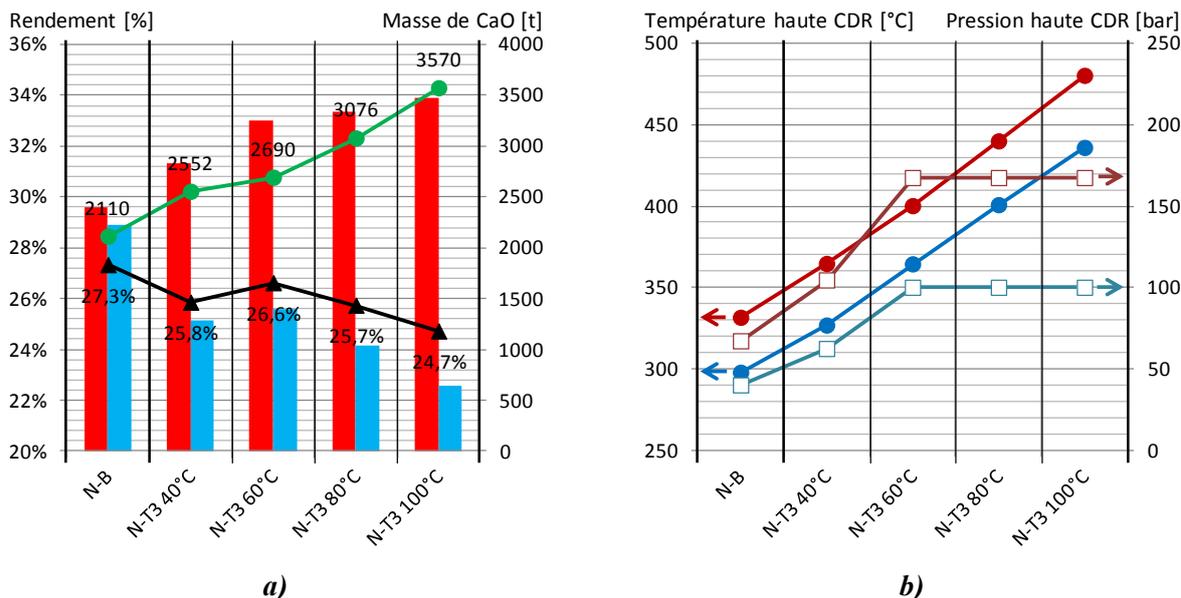


Figure IV.43 : a) Rendement énergétique du CDR Jour (■), du CDR Nuit (■) et global du système (▲) des couples d'intégration J-B&N-B et J-B&N-T3 et masses de CaO (●) pour 4 températures d'évaporation du TCS

b) Températures hautes du CDR Jour (●) et du CDR Nuit (●) et pressions hautes du CDR Jour (□) et du CDR Nuit (□) des couples d'intégration J-B&N-B et J-B&N-T3 pour 4 températures d'évaporation du TCS.

L'augmentation de la température d'évaporation du TCS nécessite une augmentation de l'énergie prélevée au CDR Nuit, donc du taux de soutirage (γ), donc du débit massique total dans le CDR afin de conserver une puissance électrique produite de $50\text{MW}_{\text{élec}}$. Toutefois, au-delà de 60°C d'évaporation au TCS, cette augmentation de l'énergie prélevée n'est pas compensée par une augmentation de la pression haute de fonctionnement du cycle et entraîne donc une réduction du rendement du CDR Nuit (■).

En outre, l'énergie consommée par le CDR Nuit étant plus élevée du fait de ce prélèvement de vapeur, le système de stockage voit également sa masse de CaO croître significativement (●). L'augmentation de la température de surchauffe du CDR Jour (résultant de la conservation ratios de détentes N->J) entraîne une augmentation du rendement du CDR Jour (■).

2.4.3. Influence du scénario de stockage_déstockage

L'ensemble des couples J&N étudiés précédemment l'ont été selon un scénario (7_7) de stockage de 7h et de déstockage de 7h. Des scénarios de durées de déstockage différentes peuvent également être envisagés.

Les couples de configurations J-B&N-B et J-T1&N-T1 seront étudiés pour des scénarios de stockage de 7h et des scénarios de déstockage de 3h (7_3) (production en pointe), de 7h (7_7) (production prolongée, cas de référence) et de 14h (7_14) (production en continu). Ces scénarios n'impactent pas les points du fonctionnement de base du CDR et du TCS (J-B&N-B Annexe XIX) mais impactent la quantité de solide réactif (Éq. (19)) et ● Figure IV.46) et donc les débits Jour du fluide réactif du TCS (Éq. (26)) ainsi que les points liés à l'intégration Jour (§2.3.2.1). C'est pourquoi, pour le couple d'intégration J-T1&N-T1 seuls les points "intermédiaires" 2te et 16 (Tableau IV.11) sont impactés par le changement de scénario, car ils dépendent directement du débit de vapeur du TCS et donc de la puissance de l'échange thermique entre le TCS et le

CDR. Bien que les conditions opératoires des couples de configurations ne soient pas impactées par les scénarios, les débits et par conséquent les énergies échangées le sont.

Tableau IV.11 : Débits de fluide réactif dans le TCS Jour et propriétés des points 2te et 16 du couple d'intégration J-T1&N-T1 (Annexe XIX).

	7_3	7_7	7_14
Débits TCS Jour			
J-B&N-B [kg/s]	9,23	21,53	43,07
J-T1&N-T1 [kg/s]	9,19	21,45	42,89
Point 2te du CDR			
T [°C]	119,9	174,5	263,4
h [kJ/kg]	508,64	742,41	1151,50
s [kJ/(kg.K)]	1,52	2,08	2,91
Point 16 du TCS			
h [kJ/kg]	2048,33	2395,82	2526,13
état	Dyphasique tmvap=0,73	Dyphasique tmvap=0,89	Dyphasique tmvap=0,94

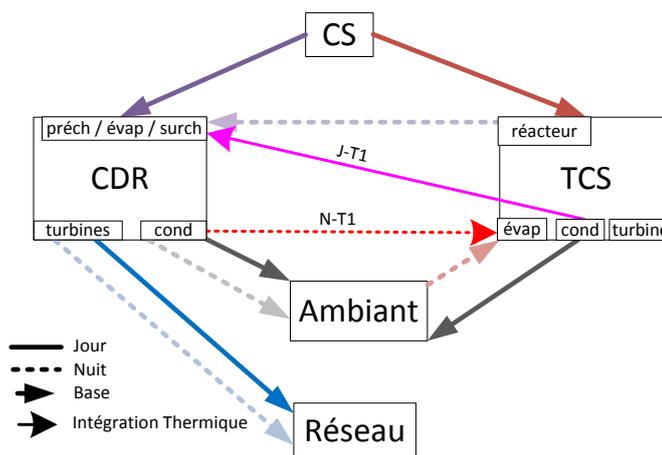


Figure IV.44 : Schéma des échanges d'énergie et de masse au sein de la centrale solaire avec couple d'intégrations J-T1&N-T1. Couleurs nuancées par puits. (rouges : TCS, roses : CDR, bleus : réseau, gris : air ambiant).

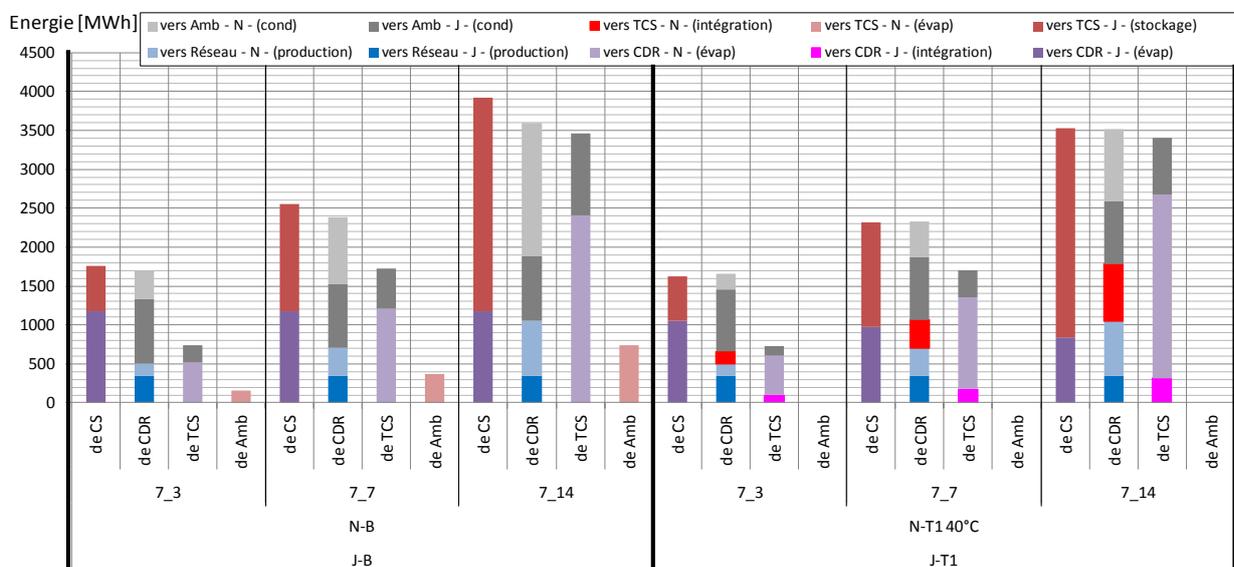


Figure IV.45 : Énergies échangées entre les sources et puits des différents éléments de la centrale pour deux couples de configurations (J-B&N-B et J-T1&N-T1) soumis à 3 scénarios de fonctionnement différents (7_3, 7_7 et 7_14). Énergies regroupées par sources avec couleurs nuancées par puits. (rouges : TCS, roses : CDR, bleus : réseau, gris : air ambiant).

L'énergie délivrée par le champ solaire au système de stockage de chaleur (Figure IV.45 : *de CS, vers TCS* ■), l'énergie déstockée par le TCS au CDR Nuit (Figure IV.45 : ■) et par conséquent la masse de CaO dans le TCS (Figure IV.46 : ●) (900, 2 100 et 4 200 tonnes) sont proportionnelles à la durée de déstockage (3h, 7h et 14h). En outre, l'énergie rejetée au niveau du condenseur du CDR Nuit (■) est également proportionnelle à la durée du cycle Nuit.

Pour la configuration d'intégration N-T1, l'énergie récupérée au niveau du condenseur du CDR N afin d'évaporer le fluide réactif du TCS (déstockage) (■ : Figure IV.45) est également proportionnelle à la durée de déstockage et représente 44% de l'énergie de condensation du fluide du CDR en phase Nuit (■+■). Durant la phase Jour (J-T1), l'énergie récupérée au niveau de la désurchauffe et de la condensation du fluide réactif du TCS (stockage) afin de préchauffer le fluide du CDR J (■) augmente (3h : 98,2MWh, 7h : 177,0MWh, 14h : 314,9MWh). Cette augmentation n'est toutefois pas exactement proportionnelle à la durée de déstockage et n'est donc pas proportionnelle à l'augmentation de l'énergie de désurchauffe et de condensation du fluide réactif disponible (*de TCS* : ■+■) liée à l'augmentation de la durée de déstockage. Ainsi, pour un scénario de 3h de déstockage, 44% de cette énergie est récupérée et transmise au CDR, alors que ce ratio diminue à 34% pour 7h de déstockage et 30% pour 14h.

Les rendements des cycles de Rankine (Éq. (40)) Jour (Figure IV.46 : ■) et Nuit (■) restent inchangés d'un scénario à un autre du fait de la conservation des conditions opératoires. Pour le couple de base, le poids de chaque phase de fonctionnement, Nuit et Jour dans le rendement global du système est modifié. Ainsi, augmenter la durée de la phase Nuit, qui est caractérisée par un rendement énergétique plus faible (■) que la phase Jour (■), est l'un des facteurs qui entraîne la diminution du rendement global de la centrale solaire (▲) (Éq. (44)). L'autre facteur étant l'augmentation de la chaleur fatale liée à la désurchauffe et à la condensation du fluide de travail du TCS. Autrement dit, pour une durée de déstockage plus importante, le CDR fonctionne plus longtemps avec un rendement plus faible durant la Nuit et le TCS fonctionne à plus haute puissance durant le Jour entraînant une diminution de 1,6points de rendement entre 3h et 14h de déstockage.

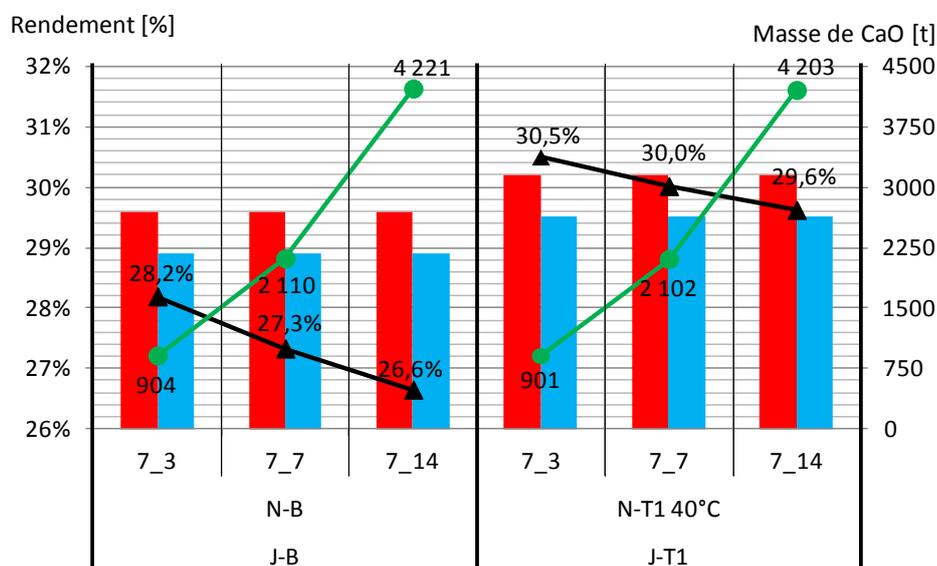


Figure IV.46 : Rendement énergétique du CDR Jour (■), du CDR Nuit (■) et global du système (▲) des couples de configurations J-B&N-B et J-T1&N-T1 et masses de CaO (●) en fonction de 3 scénarios Jour_Nuit (7_3, 7_7 et 7_14).

Dans le cas du couple d'intégration J-T1&N-T1, cette diminution du rendement global (\blacktriangle) (Éq. (44)) n'est que de 0,9 points de rendement entre 3h et 14h du fait de l'énergie revalorisée grâce aux configurations d'intégration J-T1 et N-T1. Cette diminution du rendement global du couple d'intégration J-T1&N-T1 est directement liée à la diminution du ratio d'énergie récupérée au cours de la phase J-T1 et donc à l'augmentation de la chaleur fatale liée à la désurchauffe et à la condensation du fluide de travail du TCS durant la phase Jour.

2.4.4. Puissances dimensionnantes

Les différentes configurations d'intégrations ont un impact sur les conditions opératoires, sur les énergies et sur les rendements de la centrale. Ces 3 aspects ont été étudiés dans les paragraphes précédents, mais il faut également analyser l'impact des configurations d'échange de chaleur et en particulier les puissances d'échange (Figure IV.47a). Le dimensionnement d'un échangeur (exemple : condenseur CDR \blacksquare) se fera en fonction de la puissance maximale à échanger (exemple : puissance de condensation du CDR Nuit : 122,51MW). Ainsi, l'identification d'une "puissance dimensionnante" (Figure IV.47b) pour chacun des échangeurs (ou groupe d'échangeurs) serait une première étape vers l'évaluation quantitative des surcoûts ou des économies engendrés par les différents concepts d'intégrations. Dans un premier temps, ces puissances dimensionnantes seront déterminées dans le cas de base (J-B&N-B : Figure IV.47).

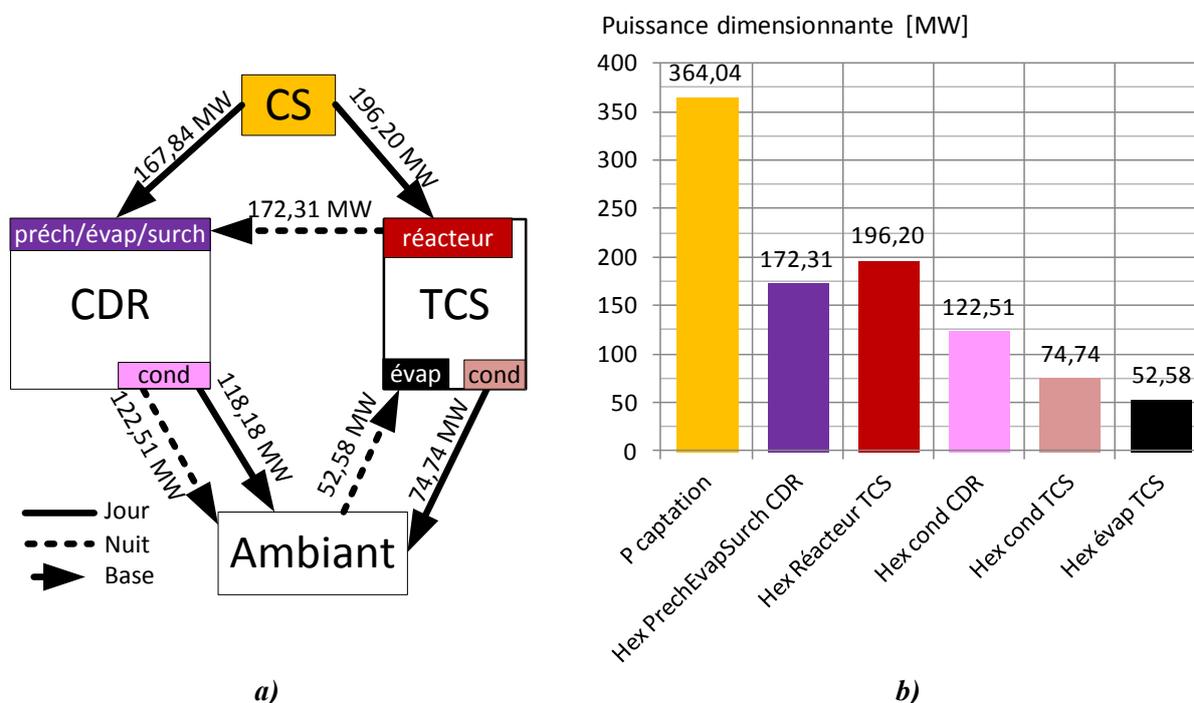


Figure IV.47 : a) Schéma des puissances thermiques échangées au sein de la centrale solaire avec le système de base J-B&N-B. b) Puissances dimensionnantes de chaque échangeur (ou groupe d'échangeurs) de la centrale solaire dans sa configuration de base J-B&N-B.

La puissance délivrée par le champ solaire lors de la phase Jour (\blacksquare $P_{captation}$: Figure IV.47b) correspond à la somme des puissances délivrées simultanément au TCS et au CDR (Figure IV.47a). La puissance dimensionnante de l'échangeur du réacteur du TCS (\blacksquare), peut être évaluée comme étant la valeur maximale entre la puissance de stockage et la puissance de déstockage. Les puissances dimensionnantes du groupe préch/évap/surch du CDR (\blacksquare) et du condenseur du

CDR (■) sont les puissances maximales entre le fonctionnement Jour et le fonctionnement Nuit de ces composants.

La même étude peut-être réalisée sur l'ensemble des 15 autres couples d'intégrations (J&N) étudiées dans le paragraphe 2.3. Les différences entre les puissances dimensionnantes des couples J&N et celles du couple de base J-B&N-B (Figure IV.47b) sont présentées sur la Figure IV.49.

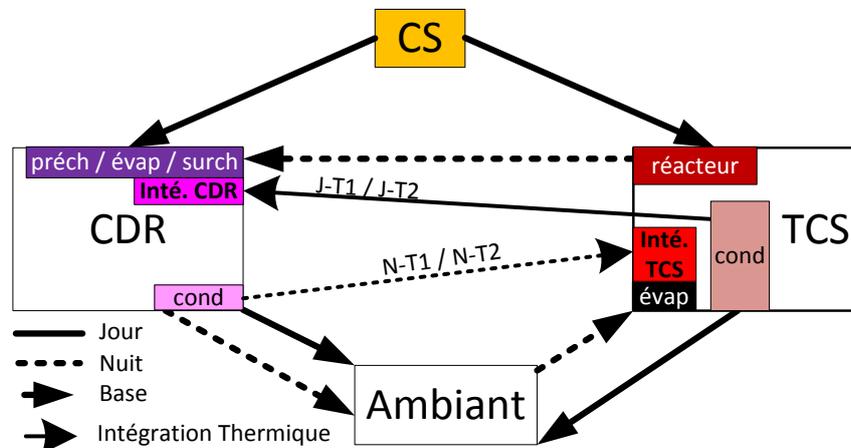


Figure IV.48 : Schéma des puissances thermiques échangées au sein de la centrale solaire pour l'ensemble des configurations J&N.

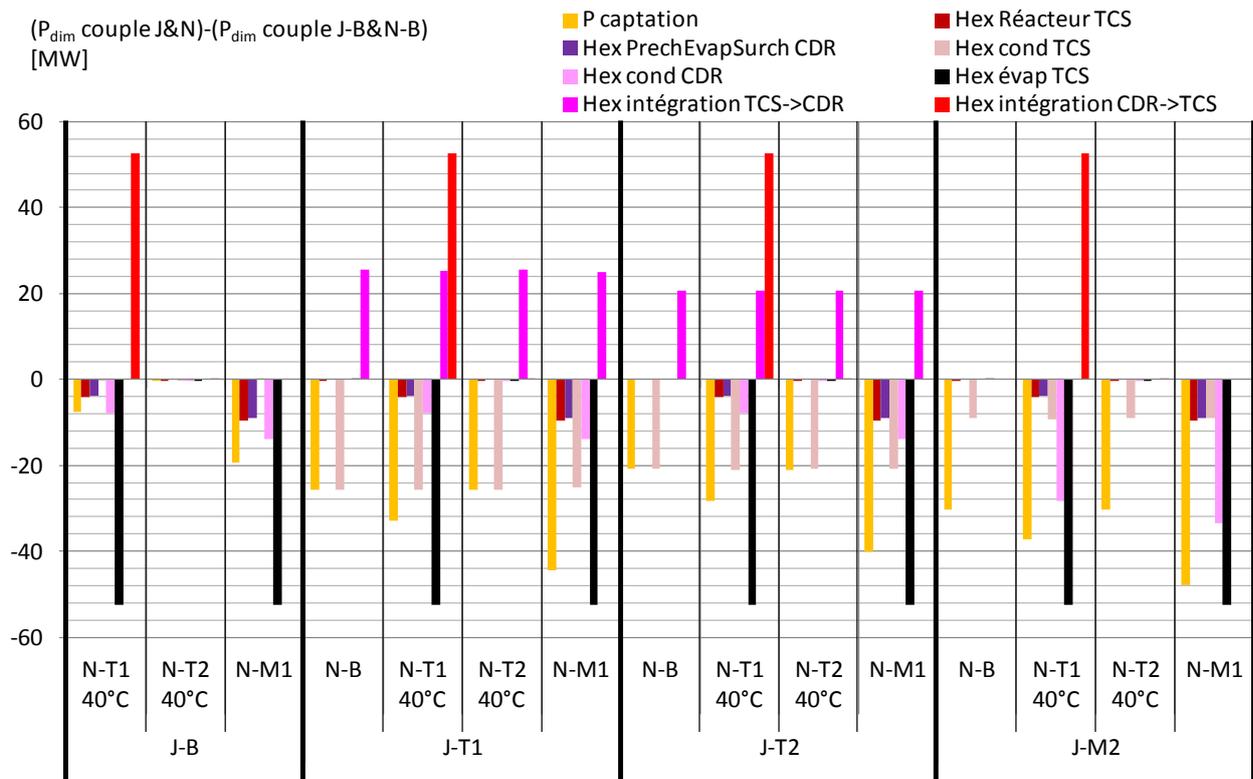


Figure IV.49 : Évolutions des puissances dimensionnantes de chaque échangeur (ou groupe d'échangeurs) de la centrale solaire des différents couples d'intégrations. Valeurs en ordonnée : écart par rapport au cas de base (J-B&N-B, Figure IV.47).

Deux échangeurs supplémentaires sont pris en considération par rapport au cas de base (Figure IV.48) :

- l'échangeur qui permet, au sein du CDR, de récupérer la chaleur de désurchauffe et/ou de condensation du fluide du TCS (décomposition) ("*inté. CDR*" Figure IV.48).
- l'échangeur qui permet de récupérer la chaleur de condensation du CDR pour évaporer ou surchauffer la vapeur du TCS en phase de synthèse ("*inté. TCS*" Figure IV.48).

Sur la Figure IV.49, l'intégration N-T2 n'entraîne pas de modification majeure dans les puissances thermiques échangées. Dans le cas de l'intégration N-T1, l'évaporateur du TCS (■) est remplacé par un échangeur intégré (■) de même puissance. En outre, cette intégration permet de réduire de 8MW la puissance fournie par le champ solaire (■-2%) ainsi que la puissance du condenseur du CDR (■-8%) entraînant une réduction de 2% des puissances dimensionnantes de l'échangeur du réacteur (■) et de l'ensemble d'échangeurs (préchauffe, évaporation, surchauffe) du CDR (■). L'intégration massive N-M1 permet de s'affranchir de l'évaporateur du TCS (■) sans avoir à le remplacer par un échangeur intégré (■). En outre, cette intégration Nuit entraîne une réduction de 5% de la puissance fournie par le champ solaire (■), de la puissance de l'échangeur du réacteur (■) et de la puissance du groupe d'échangeurs (préchauffe, évaporation, surchauffe) du CDR (■). La puissance dimensionnante du condenseur du CDR est réduite de 14MW soit 12%.

Les cas d'intégration J-T1 et J-T2 permettent respectivement de réduire la puissance fournie par le champ solaire (■) de 25,6MW (-7%) et 20,7MW (-6%) comparé au cas de base (J-B&N-B). Cette réduction découle directement de la valorisation de l'énergie de désurchauffe et/ou de condensation de la vapeur du TCS. Cette diminution de la puissance dimensionnante du condenseur du TCS (■ J-T1 : -34% et J-T2 : -27,6%) est compensée par l'ajout d'un échangeur intégré de puissance équivalente (■). L'intégration massive Jour J-M2 entraîne une diminution de 30,5% de la puissance fournie par le champ solaire (■). La diminution de la puissance dimensionnante du condenseur du TCS (-9MW) est moins importante que dans le cas des intégrations thermiques Jour (J-T1 et J-T2) et ne représente que 7% de la puissance dimensionnante du cas de base. Toutefois, cette intégration massive permet de s'affranchir de l'ajout d'un échangeur intégré.

Ainsi, si l'on s'intéresse au couple d'intégration J-T1&N-T1, les avantages combinés de l'intégration J-T1 et de l'intégration N-T1 permettent ainsi de réduire la puissance que le champ solaire doit fournir de 32,9MW soit 9% dans le cas d'un scénario de fonctionnement de 7h Jour et 7h Nuit. Le scénario de fonctionnement de la centrale solaire impacte également les puissances thermiques échangées et donc l'intérêt que peut représenter un couple d'intégration.

La Figure IV.50 présente les puissances dimensionnantes du couple de base J-B&N-B et du couple d'intégration J-T1&N-T1 soumis à 3 scénarios de fonctionnement de la centrale. Les 3 scénarios étudiés sont les mêmes que ceux présentés dans le paragraphe 2.4.3 (Figure IV.45), 7h de fonctionnement Jour (stockage) et respectivement 3h, 7 h et 14 h de fonctionnement Nuit (déstockage).

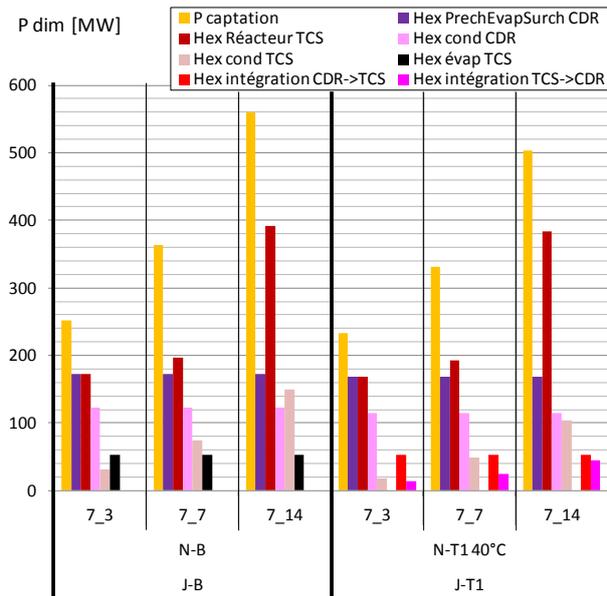


Figure IV.50 : Puissances dimensionnantes de chaque échangeur (ou groupe d'échangeurs) de la centrale solaire pour les couples J-B&N-B et J-T1&N-T1 (Figure IV.48) pour chaque scénario Jour_Nuit étudié : 7_3, 7_7 et 7_14.

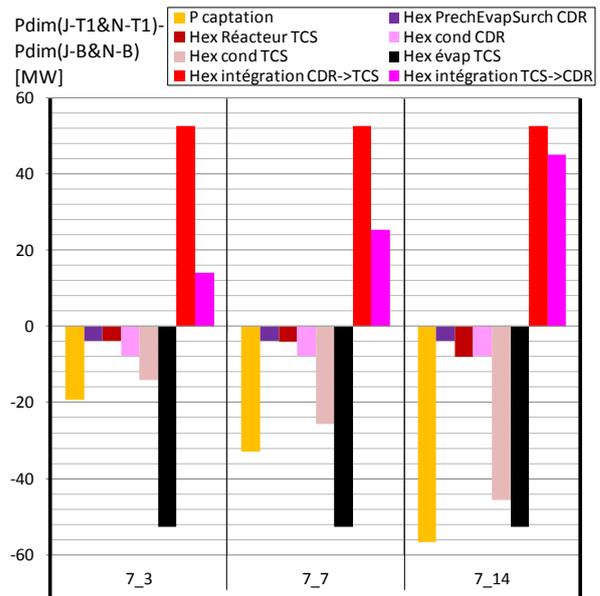


Figure IV.51 : Évolutions des puissances dimensionnantes de chaque échangeur (ou groupe d'échangeurs) de la centrale solaire entre le couple de base (J-B&N-B) et le couple J-T1&N-T1 (Figure IV.48) pour chaque scénario Jour_Nuit étudié : 7_3, 7_7 et 7_14.

L'augmentation de la durée de fonctionnement Nuit, signifie une augmentation de la quantité d'énergie à stocker. Toutefois, la durée de Jour reste inchangée, la Figure IV.50 met donc en évidence que l'allongement de la durée de fonctionnement Nuit (déstockage et production), entraîne nécessairement une augmentation de la puissance délivrée par le champ solaire (■) durant la journée, quelle que soit l'intégration retenue. En outre, la puissance dimensionnante de l'échangeur de chaleur du réacteur du TCS (■) croît également en fonction de la durée de déstockage du fait de l'augmentation de la puissance de fonctionnement du TCS durant la phase Jour. Pour les mêmes raisons, il est logique d'observer sur la Figure IV.50 que la puissance dimensionnante du condenseur du TCS (■) croît avec l'augmentation de la puissance de fonctionnement du TCS en phase de stockage (Jour) et donc avec la durée de fonctionnement Nuit.

Ces puissances dimensionnantes peuvent être comparées deux à deux entre le couple d'intégration J-B&N-B et le couple J-T1&N-T1 pour chacun des 3 scénarios de fonctionnement de la centrale (Figure IV.51). L'intégration J-T1&N-T1 permet de réduire (par rapport à l'intégration de base) de 19,3MW, 32,9MW et 56,6MW, la puissance délivrée par le champ solaire (■) pour les scénarios 7_3, 7_7 et 7_14. Ces diminutions représentent respectivement, 7,6%, 9% et 10,1% de la puissance délivrée par le champ solaire pour le cas de base.

En revanche, au niveau de la condensation du TCS (■), l'intégration J-T1 pour le scénario 7_3 permet de réduire de 44% (14,2MW) la puissance dimensionnante de l'échangeur par rapport au cas de base, tandis que les scénarios 7_7 et 7_14 permettent respectivement de réduire cette puissance dimensionnante de 34% (25,6MW) et 30,5% (45,6MW).

Ainsi, plus la durée de fonctionnement Nuit est importante, plus l'intérêt relatif de l'intégration J-T1&N-T1 sur la puissance délivrée par le champ solaire augmente. Inversement, l'intérêt relatif sur la récupération de la chaleur de condensation (J-T1) diminue avec l'augmentation de la durée

de fonctionnement Nuit. Toutefois, cette intégration permet également de réduire les puissances dimensionnantes des différents échangeurs (■ *Prech/Evap/Surch CDR*, ■ *Cond CDR* et ■ *Réacteur TCS*) comparé au cas de base et donc potentiellement de réduire le coût de la centrale.

Cette analyse des puissances dimensionnantes des différents échangeurs met en évidence l'intérêt que pourraient avoir ces différentes configurations d'intégration. Afin de quantifier l'intérêt de ces intégrations en termes de coût de la centrale, il sera nécessaire d'approfondir cette étude en analysant ces puissances dimensionnantes en fonction du niveau de température et de la nature de l'échange (liquide-liquide, liquide-gaz..., avec ou sans changement de phase...).

2.5. Conclusion

Les systèmes de stockage de chaleur par voie thermochimique (TCS) font intervenir 2 phénomènes endothermiques (décomposition et évaporation) et 2 phénomènes exothermiques (synthèse et condensation). La configuration de "base" (J-B&N-B) qui a été étudiée au début de cette partie (§2.2.2) ne prend en compte que les échanges de chaleur relatifs aux réactions de synthèse (déstockage) et de décomposition (stockage) entre le système de stockage de chaleur et le cycle de Rankine de la centrale solaire. Dans un second temps, les configurations d'intégration permettent de tirer avantage des spécificités propres aux systèmes thermochimiques, c'est à dire les chaleurs relatives aux phénomènes d'évaporation et de condensation au sein du TCS.

Ainsi, la comparaison des performances relatives $[(J\&N)-(J-B\&N-B)]/(J-B\&N-B)$ des différentes intégrations par rapport au cas de base a mis en évidence les avantages de ces intégrations (Figure IV.52).

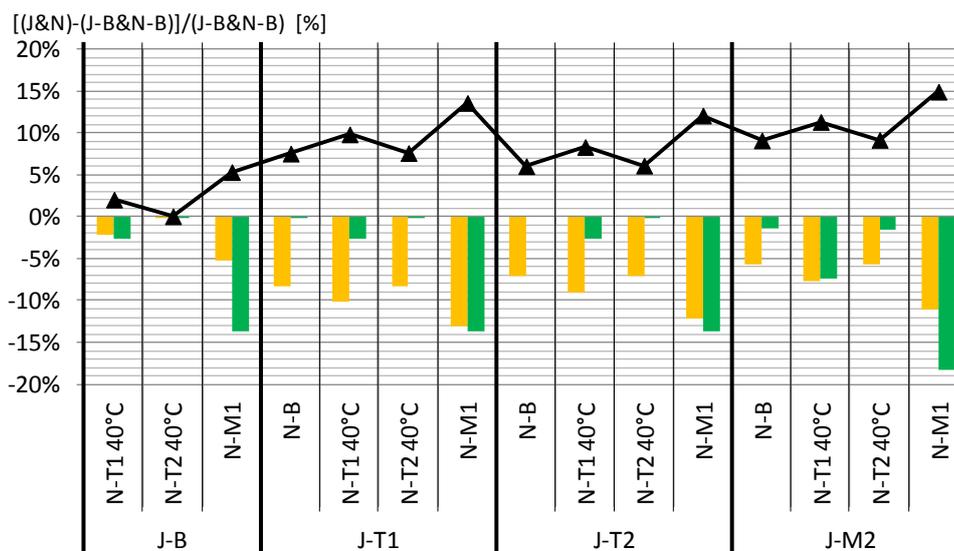


Figure IV.52 : Valeurs relatives du rendement énergétique global de la centrale (▲), de la puissance délivrée par le champ solaire (■) et de la somme des puissances d'échanges (■) au sein de la centrale et entre la centrale et l'ambiant par rapport au cas de base pour chaque couple d'intégration.

Il apparaît que la valorisation interne de vapeur (intégrations massiques) ou de chaleur (intégrations thermiques) permet de réduire jusqu'à 13% (J-T1&N-M1) la puissance délivrée par le champ solaire (■) pour une même énergie produite par la centrale (350MWh). En outre, ces intégrations impactent également les conditions opératoires de la centrale. Il résulte de ces deux observations que la majorité des intégrations étudiées permettent d'augmenter de plus de 5%

(max : 15%) le rendement global (▲) de la centrale par rapport à la configuration de base. De plus, ces intégrations permettent de réduire la somme des puissances d'échanges au sein de la centrale (■). Sous réserve d'une étude approfondie prenant en compte les températures et la nature des échanges thermiques, cette diminution des puissances d'échanges devrait conduire à une diminution des surfaces d'échange et donc des coûts des échangeurs au sein de la centrale.

Pour finir, l'influence des conditions opératoires, de la méthode de calcul, des pincements thermiques et des écarts à l'équilibre ainsi que des scénarios de stockage_déstockage sur les performances de la centrale a également été discutée. Il est à noter que d'autres configurations d'intégrations et d'autres scénarios pourraient également être envisagés. Par exemple, un scénario de déstockage de chaleur en début ou fin de journée pour venir compléter un apport de solaire qui serait insuffisant pourrait être pertinent.

Conclusion

Un système de stockage de chaleur intégré à une centrale solaire thermodynamique à concentration doit répondre à des contraintes de fonctionnement en termes de conditions opératoires et de puissance. Afin de dimensionner un système de stockage de chaleur thermochimique pour une application donnée, il est donc nécessaire d'étudier, dans un premier temps l'influence des différents paramètres de conception et d'opération sur les puissances de fonctionnement du système de stockage. Dans un second temps, les différents couplages possibles entre le système de stockage de chaleur et la centrale solaire doivent également être analysés.

Dans ce chapitre, un modèle 2D, un outil de simulation développé sous Comsol et validé sur des résultats expérimentaux (cf. Chapitre III §3.2) a été utilisé afin de mieux comprendre l'influence des conditions opératoires, des paramètres de mise en œuvre et de la géométrie du réacteur sur les performances d'un réacteur thermochimique. Cette étude paramétrique a permis d'observer des tendances mais également de quantifier l'influence de ces différents paramètres sur les puissances de réaction d'un système de stockage thermochimique. Les informations ainsi obtenues sont indispensables à la compréhension des phénomènes couplés et serviront de base de données pour une étude d'optimisation multicritère (technico-économique) qui sera réalisée dans la suite du projet de recherche In-STORES.

En outre une étude d'intégration de systèmes de stockage thermochimique à une centrale solaire thermodynamique à concentration portant sur 17 couples d'intégration différents a été réalisée. L'exploitation pertinente des phénomènes endothermiques et exothermiques spécifiques aux systèmes thermochimiques et au CDR conduit à des configurations d'intégration qui permettent d'augmenter jusqu'à 15% le rendement global de la centrale par rapport à une centrale avec une intégration de base. En effet, une meilleure valorisation des flux thermiques ou massiques au sein de la centrale permet de réduire les besoins vis-à-vis du champ solaire. Ainsi, ces configurations d'intégration permettent d'augmenter le rendement, de réduire la surface de captation et de réduire les surfaces d'échangeurs nécessaires au sein de la centrale.

En conclusion, il est possible dans un premier temps de dimensionner le système de stockage thermochimique, en termes de puissance et de contraintes opératoires, en fonction de la configuration d'intégration et du scénario de fonctionnement retenu. Il est possible dans un second temps, au travers de la base de données issue de l'étude paramétrique, de déterminer les couples de géométrie et de mise en œuvre qui satisfassent à ces contraintes. Afin de définir les configurations d'intégration et les conceptions de réacteur optimales pour un scénario de fonctionnement donné, ces deux outils devront être couplés à une analyse des coûts d'intégration, de conception du réacteur et du marché de l'électricité.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse ont porté sur l'analyse, de l'échelle matériau à l'échelle d'une centrale solaire, de l'intérêt des systèmes thermochimiques de stockage de chaleur pour des applications hautes températures pour CSP. Le couple réactif étudié est le couple $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ mis en œuvre en lit fixe poreux compacté avec ajout de Graphite Naturel Expandé (GNE) afin d'améliorer la conductivité thermique et donc les performances du système.

Dans le Chapitre I, l'intérêt du développement de nouveaux systèmes de stockage de chaleur plus performants pour les centrales solaires thermodynamiques à concentration a été démontré. Les systèmes thermochimiques se sont révélés être prometteurs afin de stocker de la chaleur à haute température avec des densités énergétiques de stockage élevées ($>130\text{kWh.m}^{-3}$) et des coûts de matériaux souvent nettement plus faibles (\approx centimes d'Euros. kg^{-1}). Parmi les réactifs envisagés, le couple $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ est l'un de ceux qui présente un fort potentiel, un coût et un impact environnemental faibles. L'analyse bibliographique a mis en évidence l'intérêt de l'ajout d'un liant (ici GNE) au solide réactif afin de limiter les phénomènes d'agglomérations des grains et d'augmenter les performances en transferts thermiques des lits réactifs compactés.

Le Chapitre II a permis de présenter les phénomènes de transferts de chaleur et de masse et la cinétique chimique inhérents aux milieux poreux réactifs. Les corrélations exprimant les paramètres de transfert de ces milieux (perméabilité et conductivité thermique) en fonction des paramètres de mise en œuvre des lits réactifs avec et sans GNE ont été présentées ainsi que leur gammes de validité. Ces paramètres de transfert ont été mesurés pour des composites à fort taux massique de solide réactif ($>0,80$) correspondant à des densités énergétiques importantes ($>100\text{kWh.m}^{-3}$). Ils sont alors hors des gammes de validité des corrélations établies précédemment qui devront être affinées ultérieurement. La corrélation établie par Olivès pour la conductivité thermique des composites solide réactif/GNE à température ambiante s'est révélée valide dans cette gamme de mise en œuvre. Concernant les perméabilités, bien que les valeurs mesurées soient dans les mêmes ordres de grandeur et suivent la même tendance suivant le taux de GNE dans le composite, elles se sont révélées plus faibles que celles prédites par la corrélation de Mauran-Lahmidi.

En perspectives, des expérimentations sont en cours afin de mesurer l'évolution la conductivité thermique des composites solide réactif/GNE en fonction de la température, évolution qui peut être significative dans la gamme étudiée (jusqu'à 600°C). Pour les perméabilités, la différence entre la corrélation de Mauran et les mesures réalisées nécessite des expérimentations complémentaires sur des composites à des taux massiques de réactif élevés ($>0,8$) afin de d'élargir la gamme de validité de la corrélation.

Dans le Chapitre III les expérimentations réalisées sur un banc de caractérisation en réaction ont mis en évidence des relations complexes entre la mise en œuvre et les performances en termes de puissance de réaction des lits réactifs. Ces relations sont liées aux évolutions antagonistes de la perméabilité et de la conductivité du milieu réactif en fonction des paramètres de mise en œuvre. Ces expérimentations ont également prouvé la pertinence des systèmes de stockage thermo-chimique basé sur le couple $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui permet d'atteindre des durées de déstockage de 1 à et plusieurs heures, gamme conforme aux exigences des CSP. En conséquence, les puissances spécifiques varient entre 10 et $200\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ de lit réactif selon les conditions opératoires et la mise en œuvre du lit réactif. Afin de mieux appréhender ces phénomènes couplés un modèle 2D a été développé, résolu sous Comsol et validé par confrontation aux mesures expérimentales. Un second banc expérimental dédié à l'analyse du "vieillessement" des milieux réactifs a permis de démontrer la bonne reproductibilité des performances en synthèse (déstockage) d'un lit réactif sur 13 cycles. Ces tests de cyclages se poursuivent afin de confirmer la stabilisation des performances avec un nombre de cycles compatibles avec le fonctionnement d'une centrale CSP.

Toutefois, à l'échelle des réacteurs des phénomènes entraînant le blocage de la réaction ont été observés pour les phases de décomposition (stockage) sur les deux bancs expérimentaux. Une analyse approfondie de l'atmosphère gazeuse et de différents matériaux solides des deux réacteurs a montré la présence de produits solides (microstructures de cuivre et polymères carbonés nano-structurés) et de gaz incondensables (H_2 , CO_2 et CH_4) résultant de réactions parasites. Les causes exactes de la formation de ces gaz incondensables entraînant le blocage de la réaction de décomposition ne sont pas encore parfaitement identifiées et ce point doit être approfondi. En conséquence, la possibilité que ces réactions parasites est également lieu en phase de synthèse ne peut être exclue. Différentes expérimentations peuvent être envisagées : réactif de plus haute pureté, ajout d'additifs anticorrosion ou réacteur conçu dans un alliage différent. Un procédé thermo-chimique de conception différente (lit traversé, lit fluidisé...) pourrait également être pensé afin de gérer ces gaz incondensables.

Le Chapitre IV a permis, au travers d'une étude paramétrique basée sur le modèle 2D résolu sous Comsol et présenté au Chapitre III de confirmer l'intérêt des TCS à lits fixes avec $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{GNE}$ pour des applications CSP, d'estimer les performances de ces réacteurs en synthèse et en décomposition, mais aussi d'apporter une meilleure compréhension sur l'influence couplée des différents paramètres de géométrie, de mise en œuvre et des conditions opératoires sur ces performances. Dans une seconde partie, une étude en régime stationnaire de centrales solaires intégrant un TCS avec différentes configurations d'intégration des composants sous différents scénarios de fonctionnement a été réalisée. L'ajout d'un système de stockage de chaleur (ici thermo-chimique) ayant pour but de prolonger la durée de fonctionnement de la centrale CSP. Cette analyse a démontré l'intérêt des couplages thermiques et massiques entre les différents composants endothermiques et exothermiques du TCS et du CDR afin d'augmenter le rendement global de la centrale (≈ 3 points de rendement). De plus, cette étude a montré que les couplages entre TCS et CDR entraîneraient des réductions significatives des puissances thermiques évacuées et donc des surfaces d'échange et des besoins en refroidissement pour les condensations permettent ainsi une réduction des coûts.

En termes de perspectives, l'étude paramétrique a montré les limites dans le modèle cinétique utilisé, en particulier dans sa dépendance à la température en phase de synthèse : le terme d'Arrhenius utilisé n'est pas adapté pour la modélisation de ce système. Des analyses expérimentales et théoriques approfondies seront donc nécessaires afin d'affiner la représentation de la cinétique des réactions au niveau des grains de solide réactif. D'autre part, les hypothèses de base de l'étude d'intégration du TCS au CDR devront être affinées (pincements, rendements de turbines, soutirages au niveau des turbines, pertes thermiques...) et leur influences analysées afin de se rapprocher du fonctionnement réel d'une centrale solaire thermodynamique. Cette étude statique devrait également être complétée par une étude dynamique de la centrale intégrant un TCS afin de prendre en considération les inerties thermiques des différents composants ainsi que l'influence des phases transitoires.

La pertinence d'un procédé de stockage thermochimique de chaleur à haute température pour des applications à des centrales solaires thermodynamiques à concentration a été confirmée à différentes échelles allant du matériau à l'intégration à une centrale solaire. Ce travail a également identifié certains points qui nécessiteront des recherches complémentaires avant de pouvoir prédire l'évolution précise des performances des réacteurs en fonction de la géométrie, de la mise en œuvre et des conditions opératoires. Une fois ces derniers verrous scientifiques levés il sera alors possible de dimensionner des TCS pour les CSP mais également d'envisager des applications de stockage à plus long terme.

Bibliographie

- [1] « Breakdown of Electricity Generation by Energy Source | The Shift Project Data Portal », *The Shift Project data portal*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.tsp-data-portal.org/Breakdown-of-Electricity-Generation-by-Energy-Source#tspQvChart>. [Consulté le: 20-août-2015].
- [2] EurObserv'ER, « The state of renewable energies in europe, edition 2013, 13th EurObserv'ER Report ».
- [3] Commissariat général au développement durable et Service de l'observation et des statistiques, « Repères Chiffres clés de l'énergie Edition 2012 », Décembre 2012.
- [4] RTE, « Bilan électrique 2014 », Réseau de transport d'électricité, 2015.
- [5] « France : Evolution de la production d'électricité d'origine hydraulique - Observatoire de l'Industrie Electrique (OIE) », *Observatoire de l'Industrie Electrique*, 02-mars-2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.observatoire-electricite.fr/France-Evolution-de-la-production-287>. [Consulté le: 21-août-2015].
- [6] Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, « Énergie, Air et Climat - La transition énergétique pour la croissance verte - Projet de loi », *developpement-durable.gouv*, 02-oct-2015. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Titre-I-Objectifs.html>. [Consulté le: 21-août-2015].
- [7] *LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte*. 2015.
- [8] E. T. P. International Energy Agency, « Tracking Clean Energy Progress 2015 », OECD/IEA, 2015.
- [9] R. A. Wis, X. Py, E. Rojas, et F. Fabrizi, « Report on the Methodology to Characterize Various Types of Thermal Storage Systems », Project SFERA R15.1, 2010.
- [10] F. G. Montoya, M. G. Montoya, J. Gómez, F. Manzano-Agugliaro, et E. Alameda-Hernández, « The research on energy in spain: A scientometric approach », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, p. 173-183, janv. 2014.
- [11] E. T. P. International Energy Agency, « Technology Roadmap Solar Thermal Electricity », IEA, 2014.
- [12] O. Edenhofer, Intergovernmental Panel on Climate Change, et Working Group III, *Rapport spécial sur les sources d'énergie renouvelable et l'atténuation du changement climatique*. [Genève]: GIEC, 2011.
- [13] A. Ferguson et V. Ismet Ugursal, « Fuel cell modelling for building cogeneration applications », *J. Power Sources*, vol. 137, n° 1, p. 30-42, oct. 2004.
- [14] « Posco Energy : Fuel Cell Sites », *Posco Energy*. [En ligne]. Disponible sur: http://eng.poscoenergy.com/eng/renew/_service/business/battery/install.asp. [Consulté le: 22-août-2015].
- [15] A. Mehmood, M. A. Scibioh, J. Prabhuram, M.-G. An, et H. Y. Ha, « A review on durability issues and restoration techniques in long-term operations of direct methanol fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 297, p. 224-241, nov. 2015.
- [16] V. Klassen, O. Blifernez-Klassen, Y. Hoekzema, J. H. Mussnug, et O. Kruse, « A novel one-stage cultivation/fermentation strategy for improved biogas production with microalgal biomass », *J. Biotechnol.*, mai 2015.
- [17] T. Gibson et N. Kelly, « Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 21, p. 5931-5940, nov. 2008.

- [18] « Nuclear Fusion Power », *World Nuclear Association*, oct-2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.world-nuclear.org/info/Current-and-Future-Generation/Nuclear-Fusion-Power/>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [19] David L. Chandler, « A small, modular, efficient fusion plant New design could finally help to bring the long-sought power source closer to reality. », *Massachusetts Institute of Technology*, 10-août-2015. [En ligne]. Disponible sur: <http://news.mit.edu/2015/small-modular-efficient-fusion-plant-0810>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [20] « Z Pulsed Power Facility », *Sandia National Laboratories*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.sandia.gov/z-machine/index.html>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [21] « Compact Fusion Reactor », *Lockheed Martin*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.lockheedmartin.com/us/products/compact-fusion.html>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [22] T. Klinger, « Wendelstein 7-X », *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ipp.mpg.de/16900/w7x>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [23] « Laser Mégajoule », *CEA*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www-lmj.cea.fr/index.htm>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [24] « ITER - une énergie pour notre avenir », *ITER*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iter.org/fr/accueil>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [25] CEA, « L'énergie nucléaire - L'essentiel sur... la fusion nucléaire », *www.cea.fr*, 27-août-2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cea.fr/jeunes/themes/l-energie-nucleaire/l-essentiel-sur-la-fusion-nucleaire>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [26] H. Semmari, « Production d'électricité par procédé thermo-hydraulique : application à l'exploitation de l'énergie thermique des mers », Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, FRANCE, 2012.
- [27] « Ocean Thermal Energy Conversion | Makai Ocean Engineering », *Makai Ocean Engineering*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.makai.com/ocean-thermal-energy-conversion/>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [28] « Thermal Energy Conversion Demonstration Facility », *OTEC Okinawa*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.otecokinawa.com/en/index.html>. [Consulté le: 22-août-2015].
- [29] « Akuo Energy and DCNS awarded European NER 300* funding: a crucial step for the marine renewable energy sector », *DCNS Group*, 07-sept-2014. .
- [30] A. S. Kim, H.-J. Kim, H.-S. Lee, et S. Cha, « Dual-use open cycle ocean thermal energy conversion (OC-OTEC) using multiple condensers for adjustable power generation and seawater desalination », *Renew. Energy*, vol. 85, p. 344-358, janv. 2016.
- [31] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba, et L. F. Cabeza, « State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1— Concepts, materials and modellization », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 31-55, janv. 2010.
- [32] M. K. H. Do, « Intégration d'un stockage thermochimique haute température pour centrales solaires à concentration », Thèse de master, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, FRANCE, 2013.
- [33] NREL, « Concentrating Solar Power Projects », *National Renewable Energy Laboratory's CSP Program*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/>. [Consulté le: 27-août-2015].
- [34] « DOE Global Energy Storage Database ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.energystorageexchange.org/projects>. [Consulté le: 27-août-2015].
- [35] R. Tamme, D. Laing, W.-D. Steinmann, et T. Bauer, « Thermal Energy Storage », *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. p. 1-27, 2012.
- [36] S. Kuravi, J. Trahan, D. Y. Goswami, M. M. Rahman, et E. K. Stefanakos, « Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants », *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2013.

- [37] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, et L. F. Cabeza, « State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 1, p. 56-72, janv. 2010.
- [38] H. Price, E. Lüpfer, D. Kearney, E. Zarza, G. Cohen, R. Gee, et R. Mahoney, « Advances in Parabolic Trough Solar Power Technology », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 124, n° 2, p. 109, 2002.
- [39] A. Press, « Storage Tank at Solar Power Plant in Desert Explodes; Immediate Area Is Evacuated », *Los Angeles Times*, 27-févr-1999.
- [40] K. Spear, « Solar energy: Florida Power & Light's mirror-based solar-energy plant struggles to hit stride », *Orlando Sentinel*, 10-mars-2012.
- [41] K. Vignarooban, X. Xu, A. Arvay, K. Hsu, et A. M. Kannan, « Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review », *Appl. Energy*, vol. 146, p. 383-396, mai 2015.
- [42] Z. Ma, M. Mehos, G. Glatzmaier, et B. B. Sakadjian, « Development of a Concentrating Solar Power System Using Fluidized-bed Technology for Thermal Energy Conversion and Solid Particles for Thermal Energy Storage », *Energy Procedia*, vol. 69, p. 1349-1359, mai 2015.
- [43] B. Boissiere, H. Benoit, R. Ansart, H. Neau, D. Gauthier, G. Flamant, et M. Hemati, « Hydrodynamics of Dense Fluidized Beds for Application in Concentrated Solar Energy Conversion », 2013.
- [44] G. Flamant, D. Gauthier, H. Benoit, J.-L. Sans, R. Garcia, B. Boissière, R. Ansart, et M. Hemati, « Dense suspension of solid particles as a new heat transfer fluid for concentrated solar thermal plants: On-sun proof of concept », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 102, p. 567-576, oct. 2013.
- [45] Z. Ma, G. C. Glatzmaier, et M. Mehos, « Development of Solid Particle Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Plants that Use Fluidized Bed Technology », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 898-907, 2014.
- [46] S. M. Flueckiger, Z. Yang, et S. V. Garimella, « Review of Molten-Salt Thermocline Tank Modeling for Solar Thermal Energy Storage », *Heat Transf. Eng.*, vol. 34, n° 10, p. 787-800, août 2013.
- [47] M. J. Kelly, P. F. Hlava, et D. A. Brosseau, « Testing thermocline filler materials and molten-salt heat transfer fluids for thermal energy storage systems used in parabolic trough solar power plants. », SAND2004-3207, 919178, juill. 2004.
- [48] J.-F. Hoffmann, « Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en œuvre des matériaux céramiques naturels ou recyclés », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, FRANCE, 2015.
- [49] E. Zarza, L. Valenzuela, J. León, H. Weyers, M. Eickhoff, M. Eck, et K. Hennecke, « The DISS Project: Direct Steam Generation in Parabolic Troughs: Operation and Maintenance Experience-Update on Project Status », *Sol. Eng.*, p. 419-426, 2001.
- [50] W.-D. Steinmann et M. Eck, « Buffer storage for direct steam generation », *Sol. Energy*, vol. 80, n° 10, p. 1277-1282, oct. 2006.
- [51] J. F. Feldhoff, K. Schmitz, M. Eck, L. Schnatbaum-Laumann, D. Laing, F. Ortiz-Vives, et J. Schulte-Fischedick, « Comparative system analysis of direct steam generation and synthetic oil parabolic trough power plants with integrated thermal storage », *Sol. Energy*, vol. 86, n° 1, p. 520-530, janv. 2012.
- [52] J. F. Feldhoff, M. Eickhoff, L. Keller, J. L. Alonso, M. Meyer-Grünefeldt, L. Valenzuela, J. Pernpeintner, et T. Hirsch, « Status and First Results of the DUKE Project – Component Qualification of New Receivers and Collectors », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 1766-1776, 2014.
- [53] M. Alguacil, C. Prieto, A. Rodriguez, et J. Lohr, « Direct Steam Generation in Parabolic Trough Collectors », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 21-29, 2014.

- [54] M. Eck, E. Zarza, M. Eickhoff, J. Rheinländer, et L. Valenzuela, « Applied research concerning the direct steam generation in parabolic troughs », *Sol. Energy*, vol. 74, n° 4, p. 341–351, 2003.
- [55] A. Meffre, « Matériaux de stockage thermique haute température issus de la valorisation de matières premières secondaires inorganiques », Université de Perpignan Via Domitia, 2013.
- [56] M. M. Kenisarin, « High-temperature phase change materials for thermal energy storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, n° 3, p. 955–970, avril 2010.
- [57] Pilkington Solar International GmbH, « Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants. Period of Performance: September 13, 1999 - June 12, 2000 », NREL, Cologne, Germany, sept. 2000.
- [58] D. Barlev, R. Vidu, et P. Stroeve, « Innovation in concentrated solar power », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, n° 10, p. 2703–2725, oct. 2011.
- [59] S. M. Hasnain, « Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques », *Energy Convers. Manag.*, vol. 39, n° 11, p. 1127–1138, août 1998.
- [60] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, et H. Mehling, « Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, n° 3, p. 251–283, février 2003.
- [61] D. Verdier, A. Ferrière, Q. Falcoz, F. Siros, et R. Couturier, « Experimentation of a High Temperature Thermal Energy Storage Prototype Using Phase Change Materials for the Thermal Protection of a Pressurized Air Solar Receiver », *Energy Procedia*, vol. 49, p. 1044–1053, 2014.
- [62] D. Laing, C. Bahl, T. Bauer, D. Lehmann, et W.-D. Steinmann, « Thermal energy storage for direct steam generation », *Sol. Energy*, vol. 85, n° 4, p. 627–633, avr. 2011.
- [63] A. Hoshi, D. R. Mills, A. Bittar, et T. S. Saitoh, « Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR », *Sol. Energy*, vol. 79, n° 3, p. 332–339, sept. 2005.
- [64] W. E. Wentworth et E. Chen, « Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy », *Sol. Energy*, vol. 18, n° 3, p. 205–214, 1976.
- [65] M. Felderhoff et B. Bogdanović, « High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage Materials for Solar and Related Applications », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, n° 1, p. 325–344, janv. 2009.
- [66] F. Schaube, A. Wörner, et R. Tamme, « High temperature thermo-chemical heat storage for CSP using gas-solid reactions », présenté à SolarPACES, Perpignan, 2010.
- [67] M. Aihara, T. Nagai, J. Matsushita, Y. Negishi, et H. Ohya, « Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction », *Appl. Energy*, vol. 69, n° 3, p. 225–238, 2001.
- [68] M. Felderhoff, R. Urbanczyk, et S. Peil, « Thermochemical Heat Storage for High Temperature Applications – A Review », *Green*, vol. 3, n° 2, janv. 2013.
- [69] R. Barker, « The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage », *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, vol. 24, n° 4–5, p. 221–227, avr. 2007.
- [70] Y. Kato, M. Yamada, T. Kanie, et Y. Yoshizawa, « Calcium oxide/carbon dioxide reactivity in a packed bed reactor of a chemical heat pump for high-temperature gas reactors », *Nucl. Eng. Des.*, vol. 210, n° 1, p. 1–8, 2001.
- [71] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, et P. Cognet, « A review on high temperature thermochemical heat energy storage », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, p. 591–610, avr. 2014.
- [72] A. H. Abedin et M. A. Rosen, « A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems », *Open Renew. Energy J.*, vol. 4, p. 42–46, 2011.

- [73] Y. Kato, R. Takahashi, T. Sekiguchi, et J. Ryu, « Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides », *Int. J. Refrig.*, vol. 32, n° 4, p. 661-666, juin 2009.
- [74] P. Pardo, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, P. Cognet, et M. Cabassud, « Ca(OH)₂/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage », *Sol. Energy*, vol. 107, p. 605-616, sept. 2014.
- [75] S. E. B. Edwards et V. Materić, « Calcium looping in solar power generation plants », *Sol. Energy*, vol. 86, n° 9, p. 2494-2503, sept. 2012.
- [76] B. Michel, N. Mazet, et P. Neveu, « Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy: Global performance », *Appl. Energy*, vol. 129, p. 177-186, sept. 2014.
- [77] D. R. Brown, J. L. LaMarche, et G. E. Spanner, « Chemical energy storage system for SEGS solar thermal power plant », Pacific Northwest Laboratory, PNL-7799, 6273418, sept. 1991.
- [78] Société Chimique De France, « Carbonate de Calcium », *Société Chimique De France*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/mine/caco/texcaco.htm>. [Consulté le: 23-août-2015].
- [79] Maerz Ofenbau AG – Le Leader mondial des fours à chaux, « Maerz - Chaux - Applications », *Maerz*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.maerz.com/incFR.php?show=applications>. [Consulté le: 23-août-2015].
- [80] National Center for Biotechnology Information, « Calcium oxide », *PubChem*, 27-mars-2005. [En ligne]. Disponible sur: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=14778>. [Consulté le: 09-oct-2013].
- [81] National Center for Biotechnology Information, « Calcium hydrate », *PubChem*, 27-mars-2005. [En ligne]. Disponible sur: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=14777#>. [Consulté le: 09-oct-2013].
- [82] R. M. Dheilly, J. Tudo, Y. Sebaïbi, et M. Quéneudec, « Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca (OH)₂ », *Constr. Build. Mater.*, vol. 16, n° 3, p. 155-161, 2002.
- [83] T. H. Springer, « Solar Energy Storage by Reversible Chemical Processes », in *Conf-781231*, Springfield, Virginie, USA, 1978, p. 385-397.
- [84] P. Pardo, « Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Grenoble, 2013.
- [85] Graco, « Chemical Compatibility Guide », *Graco Fluid Handling Solutions*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.apumpstore.com/documents/Gracochemcompatibility.pdf>. [Consulté le: 23-août-2015].
- [86] J. K. Rosemary, G. L. Bauerle, et T. H. Springer, « Solar Energy Storage Using Reversible Hydration-Dehydration of CaO-Ca(OH)₂ », *J. Energy*, vol. 3, n° 6, p. 321-322, nov. 1979.
- [87] M. E. Perez-Davis et F. DiFilipo, « Energy storage for a lunar base by the reversible chemical reaction: CaO + H₂O -Ca(OH)₂ », National Aeronautics and Space Administration, NASA TM-103145, 1990.
- [88] S. Fujimoto, E. Bilgen, et H. Ogura, « Dynamic simulation of CaO/Ca(OH)₂ chemical heat pump systems », *Exergy Int. J.*, vol. 2, n° 1, p. 6-14, 2002.
- [89] S. Fujimoto, E. Bilgen, et H. Ogura, « CaO/Ca (OH)₂ chemical heat pump system », *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, n° 7, p. 947-960, 2002.
- [90] P. E. Halstead et A. E. Moore, « The thermal dissociation of calcium hydroxide », *J. Chem. Soc.*, p. 3873-3875, 1957.

- [91] F. Schaube, L. Koch, A. Wörner, et H. Müller-Steinhagen, « A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at high H_2O partial pressures for thermochemical heat storage », *Thermochim. Acta*, vol. 538, p. 9-20, juin 2012.
- [92] S. Guiguet, « Régénération des filtres à Particules pour moteurs diesel par Transformateur Thermochimique », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 2008.
- [93] J. A. Samms et B. E. Evans, « Thermal Dissociation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at Elevated Pressures », *J. Appl. Chem.*, vol. 18, n° 1, p. 5-8, 1968.
- [94] H. Matsuda, T. Ishizu, S. K. Lee, et M. Hasatani, « Kinetic Study of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ Reversible Thermochemical Reaction for Thermal Energy Storage by Means of Chemical Reaction », *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, vol. 11, n° 5, p. 542-548, 1985.
- [95] H. Zhang et H. Ogura, « Studies on reaction rates of CaO particles for chemical heat storage/pump », présenté à Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems, 2013, p. 199-206.
- [96] H. Ogura, T. Yamamoto, H. Kage, Y. Matsuno, et A. S. Mujumdar, « Effects of heat exchange condition on hot air production by a chemical heat pump dryer using $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaction », *Chem. Eng. J.*, vol. 86, n° 1, p. 3-10, 2002.
- [97] F. Schaube, A. Kohzer, J. Schütz, A. Wörner, et H. Müller-Steinhagen, « De- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a reactor with direct heat transfer for thermochemical heat storage. Part A: Experimental results », *Chem. Eng. Res. Des.*, nov. 2012.
- [98] H. Ogura, S. Abliz, et H. Kage, « Studies on applicability of scallop material to calcium oxide/calcium hydroxide chemical heat pump », *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, n° 8-10, p. 1259-1269, juill. 2004.
- [99] K. Darkwa, A. Ianakiev, et P. W. O'Callaghan, « Modelling and simulation of adsorption process in a fluidised bed thermochemical energy reactor », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 26, n° 8-9, p. 838-845, juin 2006.
- [100] M. Schmidt, C. Roßkopf, M. Linder, et A. Wörner, « High temperature thermochemical heat storage: experimental results of a pilot reactor based on $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ », *Thermochim. Acta*, vol. 538, p. 9-20, juin 2012.
- [101] M. Linder, C. Roßkopf, M. Schmidt, et A. Wörner, « Thermochemical Energy Storage in kW-Scale Based on $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ », présenté à SolarPACES 2013, Las Vegas, USA, 2013.
- [102] M. Schmidt, C. Szczukowski, C. Roßkopf, M. Linder, et A. Wörner, « Experimental Results of a 10 kW High Temperature Thermochemical Storage Reactor Based on Calcium Hydroxide », *Appl. Therm. Eng.*, sept. 2013.
- [103] C. Roßkopf, M. Haas, A. Faik, M. Linder, et A. Wörner, « Improving powder bed properties for thermochemical storage by adding nanoparticles », *Energy Convers. Manag.*, vol. 86, p. 93-98, oct. 2014.
- [104] C. Roßkopf, S. Afflerbach, M. Schmidt, B. Görtz, T. Kowald, M. Linder, et R. Trettin, « Investigations of nano coated calcium hydroxide cycled in a thermochemical heat storage », *Energy Convers. Manag.*, vol. 97, p. 94-102, juin 2015.
- [105] H. Ogura, T. Yamamoto, et K. Hiroyuki, « Efficiencies of $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical heat pump for heat storing and heating/cooling », *Energy*, vol. 28, n° 14, p. 1479-1493, nov. 2003.
- [106] P. Pardo, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rouge, P. Cognet, et M. Cabassud, « Mise en œuvre des réactions de déshydratation/hydratation du couple $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ pour une application de stockage de l'énergie », présenté à SFGP2013-XIVe congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Paris, FRANCE, 2013, vol. 104.
- [107] P. Pardo, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rouge, P. Cognet, et M. Cabassud, « Procédé innovant de stockage d'énergie thermique pour une application dans les centrales solaires à

- concentration », présenté à Congrès de la Société Française de Thermique, Gérardmer, 2013.
- [108] I. Fujii et K. Tsuchiya, « Experimental study of thermal energy storage by use of reversible chemical reactions », in *Alternative Energy Sources, Volume 9*, 1978, vol. 9, p. 4021-4035.
- [109] I. Fujii, K. Tsuchiya, M. Higano, et J. Yamada, « Studies of an energy storage system by use of the reversible chemical reaction: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$ », *Sol. Energy*, vol. 34, n° 4-5, p. 367-377, janv. 1985.
- [110] S. Mauran, P. Prades, et F. L'Haridon, « Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems », *Heat Recovery Syst. CHP*, vol. 13, n° 4, p. 315-319, juillet 1993.
- [111] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, et N. Sbirrazzuoli, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », *Thermochim. Acta*, vol. 520, n° 1-2, p. 1-19, juin 2011.
- [112] H.-B. Lu, N. Mazet, O. Coudeville, et S. Mauran, « Comparison of a general model with a simplified approach for the transformation of solid-gas media used in chemical heat transformers », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, n° 2, p. 311-327, janv. 1997.
- [113] N. Mazet, M. Amouroux, et B. Spinner, « Analysis and experimental study of the transformation of a non-isothermal solid/gas reacting medium », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 99, n° 1, p. 155-174, janv. 1991.
- [114] R. S. Mikhail, S. Brunauer, et L. E. Copeland, « Kinetics of the thermal decomposition of calcium hydroxide », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, n° 4, p. 394-404, 1966.
- [115] B. V. L'vov et V. L. Ugolkov, « Kinetics and mechanism of free-surface decomposition of Group IIA and IIB hydroxides analyzed thermogravimetrically by the third-law method », *Thermochim. Acta*, vol. 413, n° 1-2, p. 7-15, avr. 2004.
- [116] H.-B. Lu, « Couplage entre cinétique chimique et transferts de masse et de chaleur en milieux poreux solide-gaz, modélisation, simplification et identification pour transformateurs thermochimiques », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 1995.
- [117] H.-B. Lu, N. Mazet, et B. Spinner, « Modelling of gas-solid reaction—Coupling of heat and mass transfer with chemical reaction », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, n° 15, p. 3829-3845, 1996.
- [118] G. Rambaud, « Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformable pour procédés de rafraîchissement solaire », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 2009.
- [119] G. Rambaud, S. Mauran, et N. Mazet, « Modélisation de transfert de vapeur d'eau à faible pression à travers un milieu poreux réactif », présenté à Eurotherm Seminar n°81 N° 81 Reactive Heat Transfer in Porous Media, Ecole des Mines d'Albi, France, 2007.
- [120] S. C. Jones, « A Rapid Accurate Unsteady-State Klinkenberg Permeameter », *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 12, n° 05, p. 383-397, oct. 1972.
- [121] A. L. Baehr et M. F. Hult, « Evaluation of Unsaturated Zone Air Permeability Through Pneumatic Tests », *Water Resour. Res.*, vol. 27, n° 10, p. 2605-2617, oct. 1991.
- [122] H. Lahmidi, « Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide-gaz : application au chauffage et à la climatisation », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 2005.
- [123] Z. Zeng et R. Grigg, « A Criterion for Non-Darcy Flow in Porous Media », *Transp. Porous Media*, vol. 63, n° 1, p. 57-69, avr. 2006.
- [124] S. Kakaç, B. Kiliç, F. A. Kulacki, et F. Arinç, Éd., *Convective Heat and Mass Transfer in Porous Media*, Proceeding of the NATO advanced study institute on convective heat and

- mass transfer, transfer in porous media. Serie E: Applied Sciences, 196. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990.
- [125] T. F. Irvine et M. R. Duignan, « Isobaric thermal expansion coefficients for water over large temperature and pressure ranges », *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 12, n° 4, p. 465–478, 1985.
- [126] R. Olivès, « Transfert thermique dans une matrice de graphite poreuse, consolidée et anisotrope, support d'un solide actif pour procédés énergétiques », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 1999.
- [127] M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. New York, NY: Springer New York, 1995.
- [128] E. . Lemmon, M. . Huber, et M. O. McLinden, *REFPROP*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2012.
- [129] D.-R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th edition. Boca Raton, Floride: CRC Press, 1997.
- [130] Lhoist, « Brochure Sorbacal SP », www.sorbacal.com, 2013. [En ligne]. Disponible sur: http://www.sorbacal.com/sites/sorbacal/files/pdf/Brochure_Sorbacal_SP_EN.pdf. [Consulté le: 18-mars-2013].
- [131] Lustiner, « Lustiner - Calcium hydroxyde ou “Chaux éteinte” [poudre fluide de Ca(OH)₂] 94 %+ », www.lustiner.com, 2013. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.lustiner.com/Articles/7890886/Calcium-hydroxyde-ou-Chaux-eteinte-poudre-fluide-de-Ca-OH-2-94-/search%5Bkeywords%5D=7890886>. [Consulté le: 07-sept-2015].
- [132] S. Mauran, « Flux de gaz en milieu poreux réactif déformable : relation entre texture, propriétés mécaniques et transferts. Incidence sur la mise en œuvre des réactifs et les performances de pompes à chaleur chimiques solide-gaz », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 1990.
- [133] S. Mauran, L. Rigaud, et O. Coudeville, « Application of the Carman–Kozeny Correlation to a High-Porosity and Anisotropic Consolidated Medium: The Compressed Expanded Natural Graphite », *Transp. Porous Media*, vol. 43, n° 2, p. 355–376, mai 2001.
- [134] H. Lahmidi, S. Mauran, et V. Goetz, « Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems », *Sol. Energy*, vol. 80, n° 7, p. 883–893, juillet 2006.
- [135] F. L'Haridon, « Texture, rhéologie et perméabilité de milieux poreux composites consolidés », Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, FRANCE, 1996.
- [136] V. Y. Bodryakov, « Specific Heat and Thermal Expansion of Refractory Nonmetal: CaO », *Open Sci. J. Mod. Phys.*, vol. 2, n° 4, p. 50–54, 2015.
- [137] G. E. Archie, « The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics », *Trans. AIME*, vol. 146, n° 01, p. 54–62, déc. 1942.
- [138] H. Ogura, M. Miyazaki, H. Matsuda, M. Hasatani, M. Yanadori, et M. Hiramatsu, « Experimental Study on Heat Transfer Enhancement of the Solid Reactant Particle Bed in a Chemical Heat Pump Using Ca(OH)₂/CaO Reaction. », *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, vol. 17, n° 5, p. 916–923, 1991.
- [139] F. Schaube, A. Wörner, et R. Tamme, « High Temperature Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power Using Gas–Solid Reactions », *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 133, n° 3, p. 031006, 2011.
- [140] L. Rigaud, « Ecoulements de gaz en régime permanent et transitoire à travers des milieux poreux composites graphite-sel pour transformateurs thermochimiques. Corrélations entre perméabilité et texture. », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, 1997.
- [141] S. Pincemin, X. Py, et R. Olives, « Evolution de la conductivité thermique de composites PCM/graphite en fonction de la température », présenté à SFT, Toulouse, FRANCE, 2008.
- [142] L. V. Eppelbaum, I. M. Kutasov, et A. Pilchin, *Applied geothermics*. 2013.

- [143] L. Eppelbaum, I. Kutasov, et A. Pilchin, « Thermal Properties of Rocks and Density of Fluids », in *Applied Geothermics*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 99-149.
- [144] E. C. Robertson et G. S. (U.S.), « Thermal properties of rocks », 1988.
- [145] B. Michel, « Procédé thermo-chimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide », Thèse de Doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, FRANCE, 2012.
- [146] B. Michel, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou, et J. Xu, « Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed », *Energy*, vol. 47, n° 1, p. 553-563, nov. 2012.
- [147] Y. Jannot et P. Meukam, « Simplified estimation method for the determination of the thermal effusivity and thermal conductivity using a low cost hot strip », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 9, p. 1932-1938, sept. 2004.
- [148] B. Ladevie, *Mise au point de dispositifs de caractérisation thermophysique de matériaux isolants solides ou pâteux - extensions aux fluides cisailés*. Paris: ENSAM, 1998.
- [149] M. Mansour, « Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation sèche d'une poudre de nanoparticules de cuivre », Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 2013.
- [150] A. Altaweel, « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique », Université de Lorraine, France, 2014.
- [151] L. Yuan et G. Zhou, « Enhanced CuO Nanowire Formation by Thermal Oxidation of Roughened Copper », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 4, p. C205, 2012.
- [152] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M. C. Lafont, et D. Monceau, « Iron Oxidation at Low Temperature (260–500 °C) in Air and the Effect of Water Vapor », *Oxid. Met.*, vol. 73, n° 1-2, p. 139-162, août 2009.
- [153] K. Svoboda, G. Slowinski, J. Rogut, et D. Baxter, « Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures », *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, n° 12, p. 3063-3073, déc. 2007.
- [154] P. J. Goethel et R. T. Yang, « Mechanism of graphite hydrogenation catalyzed by nickel », *J. Catal.*, vol. 108, n° 2, p. 356-363, décembre 1987.
- [155] R. T. Yang et K. L. Yang, « Kinetics and mechanisms of the carbon-steam reaction on the monolayer and multilayer edges of graphite », *Carbon*, vol. 23, n° 5, p. 537-547, 1985.
- [156] K. J. Hüttinger et W. F. Merdes, « The carbon-steam reaction at elevated pressure: Formations of product gases and hydrogen inhibitions », *Carbon*, vol. 30, n° 6, p. 883-894, janv. 1992.
- [157] D. W. Boukhalov, « Oxidation of a Graphite Surface: The Role of Water », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 47, p. 27594-27598, nov. 2014.
- [158] N. Mazet et M. Amouroux, « Analysis of heat transfer in a non-isothermal solid-gas reacting medium », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 99, n° 1, p. 175-200, janv. 1991.
- [159] N. Le Pierrès, N. Mazet, et D. Stitou, « Modelling and performances of a deep-freezing process using low-grade solar heat », *Energy*, vol. 32, n° 2, p. 154-164, févr. 2007.
- [160] A. M. Blanco-Marigorta, M. Victoria Sanchez-Henríquez, et J. A. Peña-Quintana, « Exergetic comparison of two different cooling technologies for the power cycle of a thermal power plant », *Energy*, vol. 36, n° 4, p. 1966-1972, avr. 2011.
- [161] R. Gicquel, *Systèmes énergétiques. Volume 3, Cycles avancés, systèmes innovants à faible impact environnemental*. Paris: École des mines de Paris, 2009.
- [162] E. Serris, L. Favergeon, M. Pijolat, M. Soustelle, P. Nortier, R. S. Gärtner, T. Chopin, et Z. Habib, « Study of the hydration of CaO powder by gas–solid reaction », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, n° 10, p. 1078-1084, oct. 2011.

- [163] F. Schaube, A. Wörner, et H. Müller-Steinhagen, « High temperature heat storage using gas-solid reactions », in *Konferenz-CD*, Stockholm, Suède, 2009.
- [164] H. U. Rammelberg, T. Schmidt, et W. Ruck, « Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage - kinetics and energy release », *Energy Procedia*, vol. 30, p. 362-369, janv. 2012.
- [165] D. Stitou, « Fluides caloporteurs et fluides frigorigènes », Université de Perpignan Via Domitia, Perpignan, COURS de MASTER.
- [166] « Raytek - Mesure de température sans contact par infrarouge - Émissivité inconnue ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.raytek.fr/Raytek/fr-r0/IREducation/Emissivity.htm>. [Consulté le: 27-janv-2016].

Annexes

Annexe I : Productions annuelles d'électricité par sources	193
Annexe II : Centrales solaires avec systèmes de stockage [32].....	194
Annexe III : Matériaux envisagés pour le stockage par chaleur sensible à haute température (>300°C)	200
Annexe IV : Matériaux envisagés pour le stockage par chaleur latente à haute température (>300°C)	201
Annexe V : Matériaux envisagés pour le stockage par voie thermochimique Solide/Gaz (>300°C)	203
Annexe VI : Synthèse bibliographique des travaux sur le stockage de chaleur avec CaO/Ca(OH) ₂	205
Annexe VII : Dimensionnement de l'échangeur de chaleur pour les phases de déstockage (synthèse)	207
Annexe VIII : Détails de conception du banc de caractérisation	210
Annexe IX : Liste non exhaustive des différents éléments qui composent le banc de caractérisation	216
Annexe X : Plan d'ensemble du banc de caractérisation	217
Annexe XI : Schéma de principe électrique et d'acquisition du banc de caractérisation	218
Annexe XII : Schéma de principe électrique de puissance du banc de caractérisation	219
Annexe XIII : Vérification expérimentale de la perméabilité du diffuseur de gaz	220
Annexe XIV : Modèle à 2 fronts raides (1D) en géométrie cylindrique radiale.....	222
Annexe XV : Vérification de l'homogénéité en température de la paroi du réacteur du banc de cyclage	229
Annexe XVI : Plan d'ensemble du banc de cyclage	230
Annexe XVII : Schéma de principe électrique de puissance et de commande du banc de cyclage	231
Annexe XVIII : Schémas des configurations d'intégration	232
Annexe XIX : Points de fonctionnement des couples Jour&Nuit de configurations d'intégration	236

Annexe I : Productions annuelles d'électricité par sources

Annexe I-A : Production annuelle mondiale d'électricité par sources de 2002 à 2012 [TWh] [1]

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Autres	295	319	354	391	436	495	560	647	765	928	1 042
<i>Autres (solaire, marée motrice...)</i>	2	3	3	4	6	7	12	20	31	59	87
<i>Éolien</i>	53	64	84	104	132	171	220	276	342	446	501
<i>Biomasse & Déchets</i>	188	198	211	226	241	257	265	285	326	355	380
<i>Géothermie</i>	52	54	56	57	58	61	63	66	66	68	73
Hydroélectrique	2 601	2 610	2 782	2 904	3 006	3 045	3 169	3 222	3 402	3 112	3 619
Nucléaire	2 546	2 518	2 617	2 639	2 660	2 598	2 603	2 568	2 620	2 507	2 344
Thermique (Fioul)	977	967	980	962	886	896	863	803	776	843	879
Thermique (Gaz)	2 920	3 064	3 289	3 444	3 636	3 958	4 071	4 125	4 502	4 588	4 744
Thermique (Charbon)	5 851	6 221	6 435	6 770	7 185	7 648	7 683	7 494	7 948	8 503	8 390
TOTAL	15 190	15 699	16 457	17 110	17 810	18 641	18 949	18 859	20 013	20 481	21 017

Annexe I-B : Production annuelle européenne d'électricité par sources de 2002 à 2012 [TWh] [1]

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Autres	6	7	8	7	9	9	15	20	29	52	77
Éolien	36	44	59	70	82	104	119	133	149	176	199
Biomasse & Déchets	59	65	76	83	93	104	110	124	141	150	160
Hydroélectrique	309	297	316	299	303	304	320	321	359	299	317
Nucléaire	928	931	943	938	932	879	881	839	868	860	835
Thermique (Fioul)	171	153	136	131	125	104	100	90	80	69	68
Thermique (Gaz)	492	528	579	622	639	690	738	683	710	650	536
Thermique (Charbon)	916	968	941	928	946	946	867	782	795	814	862
TOTAL	2 917	2 993	3 058	3 078	3 129	3 140	3 150	2 992	3 131	3 070	3 054

Annexe I-C : Production annuelle française d'électricité par sources de 1973 à 2014 (TWh) [1] [3] [4]

	1973	1980	1985	1990	1995	2000	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Autres	1	1	1	2	3	4	5	5	6	8	10	11	13	15	18	23	28	30	33
<i>Autres (solaire, marée motrice...)</i>	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	5	6	6
<i>Éolien</i>	-	-	-	-	-	-	0	0	1	1	2	4	6	8	10	12	15	16	17
<i>Biomasse & Déchets</i>	-	-	-	-	-	-	4	4	5	6	6	6	6	6	7	8	8	9	10
<i>Géothermie</i>	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hydroélectrique	48	68	60	53	72	66	60	59	59	51	56	63	68	62	68	50	64	75	68
Nucléaire	15	63	211	298	358	394	415	419	426	429	428	418	417	389	407	420	405	404	416
Thermique (Fioul)	71	45	7	8	7	7	5	7	6	7	7	6	6	5	5	3	3	5	4
Thermique (Gaz)	10	7	3	3	4	11	17	18	20	22	20	21	21	19	22	25	19	20	14
Thermique (Charbon)	38	66	43	33	25	29	25	28	26	29	25	27	25	23	25	16	21	20	8
TOTAL	182	250	325	397	469	511	527	536	543	546	546	546	550	513	545	537	540	554	544

Annexe II : Centrales solaires avec systèmes de stockage [32]

Liste des 29 centrales étudiées :

1982-1988	Solar one	États Unis
1984	Solar Electric Generating Station I	États Unis
1996	Solar two	États Unis
2007	PS10	Espagne
2007	Nevada, Solar one	États Unis

2008	Andasol I	Espagne
2008	Jülich Solar Tower	Allemand
2009	PS20	Espagne
2009	Holaniku at keahole point	États Unis
2009	Andasol II	Espagne

2010	Archimede	Italie
2010	La Florida	Espagne
2011	La Dehesa	Espagne
2011	Andasol III	Espagne
2011	Gemasolar thermosolar plant	Espagne
2011	Lake Cargelligo	Australie

2011	Arcosol 50	Espagne
2012	La Africana	Espagne
2012	Beijing Badaling Solar Tower	Chine
2013	Supcon Solar Projet	Chine
2013	Crescent Dunes Solar Energy	États Unis
2013	Solana Generating Station	États Unis

2013	Arenales	Espagne
2013	Caceres	Espagne
2013	Casablanca	Espagne
2014	Kaxu solar One	Afrique du Sud
2014	Khi Solar One	Afrique du Sud
2015	Bokpoort	Afrique du Sud
2016	Rice solar energy projet	États Unis

		Solar one (1982-1988)	Solar Electric Generating Station I (1984)	Solar two (1996) *	PS10 (2007)	Nevada, Solar one (2007)
Champ Solaire	Lieu	Dagget, États Unis	Daggett, États Unis		Sevilla, Espagne	Boulder, États Unis
	Nombre de capteurs			1926	624	760
	Champ des capteurs [m ²]		82 960	891 000	75 000	357 200
	DNI [kWh.m ² .an ⁻¹]		2 725		2 012	2 606
	Type	TS	CP	TS	TS	CP
Récepteur	Puissance thermique					
	Hauteur [m]				115	
	Type				Cavité	
	Fluide caloporteur	Huile			L'eau	Dowtherm A
	Température de sortie du récepteur		307	545	300	393
Stockage	Type de stockage	Thermocline directe	Huile	Sels fondus	Vapeur saturée	Vapeur saturée
	Composition	Huile, 4 120t de granite concassé, 2 060 t de sable		60% NaNO₃, 40%KNO₃		
	Dimensionnement	4 230 m³,	3 400 m³ ; 2 réservoirs directs			
	Temps de stockage [h]	2	3		0,83	0,5
	Température haute	304				393
	Température basse	244				318
	Rendement				50%	
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine		Rankine	Rankine
	Puissance électrique [MW]	10	13,8	10	10	72
	Énergie produite [GWh]				23	134
	Rendement		31,5			
	Pression [bar]		40		45	
	Appoint				Oui	
	Divers					

TS : Tour solaire ; CP : concentrateurs paraboliques

		Andasol I (2008)	Jülich Solar Tower (2008)	PS20 (2009)	Holaniku at keahole point (2009)	Andasol II (2009)
Champ Solaire	Lieu	Aldiere, Espagne	Jülich, Allemagne	Sevilla, Espagne	Keahole point, Etats unis	Aldeire y La Calahorra
	Nombre de capteurs	624	2 153	1 255	1 008	624
	Champ des capteurs [m ²]	510 120	17 650	150 000		510 120
	DNI [kWh.m ⁻² .an ⁻¹]	2 136		2 012		2 136
	Type	CP	TS	TS	CP	CP
Récepteur	Puissance thermique					
	Hauteur [m]		60	165		
	Type			Cavité		
	Fluide caloporteur	Dowtherm A		eau	Xceltherm-600	Dowtherm A
	Température de sortie du récepteur	393	680	300	176	393
Stockage	Type de stockage	Sels fondus	Céramique	Vapeur saturée	Vapeur saturée	Sels fondus
	Composition	60% NaNO ₃ , 40%KNO ₃				60% NaNO ₃ , 40%KNO ₃
	Dimensionnement	2 réservoirs indirects 28 000t, 1010 MWh, Hauteur 14m, Diamètre 36m				2 réservoirs indirects, 28 500t, 1010 MWh, Hauteur 14m, Diamètre 36m
	Temps de stockage [h]	7,5	1,5	1	2	7,5
	Température haute	393				392
	Température basse	293				293
	Rendement					
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine
	Puissance électrique [MW]	49,9	1,5	20	2	49,9
	Énergie produite [GWh]	158	0,902	48		158
	Rendement	16				16%
	Pression [bar]	100		45		100
	Appoint	Oui, 12%		Oui		Oui,12%
	Divers					

TS : Tour solaire ; CP : concentrateurs paraboliques

		Archimede (2010)	La Florida (2010)	La Dehesa (2011)	Andasol III (2011)	Gemasolar thermosolar plant (2011)	Lake Cargelligo (2011)
Champ Solaire	Lieu	Priolo Gargallo, Italie	Badajoz, Espagne	La Garrovilla, Espagne	Aldeire	Fuentes de Andalucia, Espagne	Lake Cargelligo, Australie
	Nombre de capteurs	54			624	2 650	620
	Champ des capteurs [m ²]	31 860	552 750	552 750	510 120	304 750	6 080
	DNI [kWh.m ⁻² .an ⁻¹]	1 936			2 200	2 172	
	Type	CP	CP	CP	CP	TS	TS
Récepteur	Puissance thermique						
	Hauteur [m]					140	
	Type						
	Fluide caloporteur		Diphényl Biphényl Oxyde	Diphényl Biphényl Oxyde	Thermal Oil	Sels fondus	
	Température de sortie du récepteur	550	393	393	393	565	500
Stockage	Type de stockage	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Graphite
	Composition	60% NaNO ₃ , 40%KNO ₃				60% NaNO ₃ , 40% KNO ₃	
	Dimensionnement	2 réservoirs, 1580t, hauteur 6,5m, diamètre 13,5m	2 réservoirs, 29 000 t	2 réservoirs, 29 000 t	2 réservoirs indirects	2 réservoirs directs	
	Temps de stockage [h]		7,5	7	7,5	15h, 6500h/an ; 6,25t, 600MWh	(24h)
	Température haute	550	393	393		565	500
	Température basse	290	298	298		290	200
	Rendement						
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine
	Puissance électrique [MW]	4,72	50	49,9	50	19,9	3
	Énergie produite [GWh]	9,2			175	110	
	Rendement	15,60%	38,10%	38,10%			
	Pression [bar]		100	100	100		50
	Appoint		Oui	Oui		Oui, 15%	
	Divers					Ancienne Solar Tres	

TS : Tour solaire ; CP : concentrateurs paraboliques

		Arcosol 50 (2011)	La Africana (2012)	Beijing Badaling Solar Tower (2012)	Supcon Solar Projet (2013)	Crescent Dunes Solar Energy (2013)	Solana Generating Station (2013)
Champ Solaire	Lieu	San José del Valle, Espagne	Posadas, Espagne	Beijing, Chine	Qinghai, Chine	Navada, États Unis	Phoenix, États Unis
	Nombre de capteurs		672	100	217 440	17 170	3 232
	Champ des capteurs [m ²]	510 120	550 000	10 000	434 880	1 071 361	2 200 000
	DNI [kWh.m ⁻² .an ⁻¹]		1 950	1 290			
	Type	CP	CP		CP	TS	CP
Récepteur	Puissance thermique						
	Hauteur [m]					164	
	Type					Cylindrique	
	Fluide caloporteur		60% NaNO ₃ 40%KNO ₃			Diphényl Biphényl Oxyde	Therminil VP-1
	Température de sortie du récepteur	393	393	400		565	379
Stockage	Type de stockage	Sels fondus	Sels fondus	Vapeur saturée	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus
	Composition						
	Dimensionnement	2 réservoirs, 28 500 t	2 réservoirs		2 réservoirs	2 réservoirs direct	2 réservoirs
	Temps de stockage [h]		7,5	1	2.5	10	6
	Température haute	393	393	400		565	
	Température basse	293	293	104		290	
	Rendement					99%	
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	?	Rankine	Rankine
	Puissance électrique [MW]	49,9	50	1,5	50	110	280
	Énergie produite [GWh]		170			480	944
	Rendement	38,10%					
	Pression [bar]	100				115	100
	Appoint	Oui				Oui, 12%	Oui
	Divers						

TS : Tour solaire ; CP : concentrateurs paraboliques

		Arenales (2013)	Caceres (2013)	Casablanca (2013)	Kaxu solar One (2014)	Khi Solar One (2014)	Bokpoort (2015)	Rice solar energy projet (2016)
Champ Solaire	Lieu	Moron de la Frontera, Espagne	Valdepbispo, Espagne	Talarrubias, Espagne	Poffader, Afrique du Sud	Upington, Afrique du Sud	Globershoop, Afrique du Sud	Rice, États Unis
	Nombre de capteurs					4 530		17 170
	Champ des capteurs [m ²]	510 120	510 120	510 120	800 000	580 000	588 600	1 071 361
	DNI [kWh.m ⁻² .an ⁻¹]							2 598
	Type	CP	CP	CP	CP	TS	CP	TS
Récepteur	Puissance thermique							
	Hauteur [m]					200		164
	Type							Cylindrique
	Fluide caloporteur	Thermal Oil	Diphényl Biphényl Oxyde	Diphényl Biphényl Oxyde	Therminol VP-1	Vapeur saturée	Dowtherm A	Sels fondus
	Température de sortie du récepteur	393	393	393				565
Stockage	Type de stockage	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Sels fondus	Vapeur saturée	Sels fondus	Sels fondus
	Composition							
	Dimensionnement	2 réservoirs	2 réservoirs	2 réservoirs	2 réservoirs		2 réservoirs, 1300Wh	2 réservoirs
	Temps de stockage [h]	7	7	7,5	3	2	9,3	
	Température haute	393	393	393				565
	Température basse	293	293	298				288
	Rendement							99%
Cycle	Type du cycle	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine	Rankine
	Puissance électrique [MW]	50	50	50	100	50	50	150
	Énergie produite [GWh]				320	190	224	450
	Rendement		38,10%	38,10%				
	Pression [bar]							115
	Appoint	Oui	Oui	Oui				
Divers								

TS : Tour solaire ; CP : concentrateurs paraboliques

Annexe III : Matériaux envisagés pour le stockage par chaleur sensible à haute température (>300°C)

	Gamme de fonctionnement		Chaleur spécifique [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Densité énergétique [kWh _m .m ⁻³] (ΔT=100K)	Conductivité thermique moyenne [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Coût du matériau [€.kg ⁻¹]	Coût du matériau [€.kWh _m ⁻¹] (ΔT=100K)	Sources bibliographiques
	Froid [°C]	Chaud [°C]							
Média Liquide									
Huile minérale	200	300	2,6	770	55,61	0,12	0,27	3,8	[31] [57]
Therminol 66	0	345	2,1	750	43,75	–	–	–	[36]
Huile synthétique	250	350	2,3	900	57,50	0,11	2,71	42,4	[31] [36] [57]
Dowtherm A	15	400	2,2	867	52,98	0,12	–	–	[36]
Huile de silicone	300	400	2,1	900	52,50	0,1	4,52	77,4	[31] [36] [57]
Huile synthétique (sous pression)	20	400	2,45	750	51,04	0,11	3,43	50,4	[35]
Sels de nitrite	250	450	1,5	1 825	76,04	0,57	0,90	21,7	[31] [36] [57]
Sodium liquide	270	530	1,3	850	30,69	71	1,81	50,0	[31] [36] [57]
KNO ₃ -NaNO ₂ -NaNO ₃ (UE)	142	540	1,4	2000	77,78	–	0,79	20,3	[35]
KNO ₃ -NaNO ₃ (UE)	222	540	1,4	2000	77,78	–	0,44	11,3	[35]
Sels de nitrate	265	565	1,6	1 870	83,11	0,52	0,63	14,2	[57]
Sels de carbonate	450	850	1,8	2 100	105,00	2	2,17	43,3	[31] [57]
Sel de lithium liquide	180	1300	4,19	510	59,36	38,1	–	–	[36]
Média solide									
Sable, roches, minerais + huile	200	300	1,3	1700	61,39	1	0,14	3,8	[31] [36] [57]
Fonte	200	400	0,56	7 200	112,00	37	0,90	58,1	[31] [36] [57]
Béton armé	200	400	0,85	2 200	51,94	1,5	0,05	1,9	[31] [36] [57]
NaCl (solide)	200	500	0,85	2160	51,00	7	0,14	5,7	[31] [36] [57]
Acier moulé	200	700	0,6	7 800	130,00	40	4,52	270,9	[31] [36] [57]
Briques réfractaires de silice	200	700	1	1 820	50,56	1,5	0,90	32,5	[31] [36] [57]
Briques réfractaires de magnésie	200	1200	1,15	3000	95,83	5	1,81	56,5	[31] [36] [57]

Annexe IV : Matériaux envisagés pour le stockage par chaleur latente à haute température (>300°C)

	Température de fusion [°C]	Chaleur latente [kJ.kg ⁻¹]	Conductivité thermique (solide) [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Masse volumique (liquide) [kg.m ⁻³]	Chaleur spécifique (liquide) [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	Densité énergétique [kWh _{th} .m ⁻³]	Coût du matériau [€/kg ⁻¹]	Coût du matériau [€/kWh _{th} ⁻¹]	Sources bibliographiques
NaNO ₃	307	174	0,5	2260		125	0,2	3,3	[36] [57] [58]
NaOH+NaCl+Na ₂ CO ₃ (77,2-16,2-6,6)%mol	318	290							[36]
KNO ₃ -KCl	320	74	0,5	2100					[58]
LiCl+BaCl ₂ +KCl (54,2-6,4-39,4)%mol	320	170							[36]
KNO ₃	333-336	266	0,5	2110		156	0,2	3,7	[36] [57] [58]
Zn+Mg (52-48)%m	340	180							[36]
LiCl+KCl (58-42)%mol	348	170							[36]
Na ₂ O ₂	360	314							[59]
KOH	380	149,7	0,5	2044		85	0,9	21,7	[31] [36] [57] [58] [60]
MgCl ₂ +KCl+NaCl	380	400		1800					[58]
MgCl ₂ +KCl+NaCl (45,4-21,6-33)%mol	380	284							[36]
Zn+Al (96-4)%m	381	138							[36]
NaCl+KCl+MgCl ₂ (24,5-20,5-55)%m	393	240	1	1,8	1				[35]
Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ (33-35-32)%m	397	275		1900	1,6				[35]
Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ (37-35-)%m	397	275	2,04						[36]
Zn	419	112	100	6760	0,48				[35]
LiOH+LiF (50-50)%m	427	512							[59]
MgCl+NaCl (38,5-61,5)%m	435	328		2160					[60]
Al+Mg+Zn (59- 35-6)%m	443	310							[59]
NaF+KF+LiF+MgF ₂ (11,8-54,3-26,6-7,3)%m	449								[60]
NaCl+MgCl ₂ (48-52)%m	450	430	0,96						[36]
KCl-MgCl ₂ (36-64)%m	470	388	0,83						[36]
Na ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ (56-44)%m	487	368	2,11						[36]
NaCl+CaCl ₂ (33-67)%m	500	281	1,02						[36]
NaCO ₃ +BaCO ₃ +MgO	500-850	415,4	5	2600			1,8	15,4	[31] [57] [58]
K ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ (65-35)%m	505	345		1960	1,8-2,3				[35]
KC ₁ O ₄	527	1253							[59]
LiBr	550	203							[36]
AlSi ₁₂	576	560	160	2700					[31] [58]
AlSi ₂₀	585	460							[31] [58]
LiF+NaF+CaF ₂ (35,1-8,4-26,5)%m	615			2820					[60]
LiF+NaF+MgF ₂ (32,5-50,5-17,0)%m	632			2810					[60]
LiF+NaF ₂ +MgF ₂ (46-44-10)%m	632	858	1,2						[36]

NaF+CaF ₂ +MgF ₂ (51,8-34,0-14,2)%m	645			2970					[60]
LiF+NaF (48,1-51,9)%m	652			2720					[60]
Al	660	398	211-250	2380	1,18				[35] [36]
KF+NaF+MgF ₂ (63,8-27,9-8,3)%m	685								[60]
LiH	699	2678							[59]
MgCl ₂	714	452		2140					[31] [36] [58] [60]
LiF+MgF ₂ (45,8-54,2)%m	746			2880					[60]
LiF+CaF ₂ (80,5-19,5)%m	767	790	1,7	2100	1,84				[58] [31]
NaCl	800-802	466-492	5	2160			0,1	1,1	[31] [57] [58] [60]
NaF+MgF ₂ +KF (53,6-28,6-17,8)%m	809			2850					[60]
NaF+MgF ₂ (66,9-33,1)%m	832			2940					[60]
Na ₂ CO ₃	854	275,7	2	2533			1,1	2,3	[31] [57] [58] [60]
KF	857	452		2370					[31] [60]
LiF	868	932							[31] [59] [58]
K ₂ CO ₃	897	235,8	2	2290					[31] [57] [58] [60]
NaF	993	750							[59]
MgF ₂	1271	936							[59]
Si	1415	1654							[59]

Annexe V : Matériaux envisagés pour le stockage par voie thermochimique Solide/Gaz (>300°C)

	Réaction	Enthalpie de réaction [kJ.mol ⁻¹]	Entropie de réaction [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	Température d'équilibre (p=1 bar) [°C]	Densité énergétique [kJWh _{th} .m ⁻³]	Source
Hautes température						
Hydruure métallique	metalxH ₂ +ΔHr↔metalyH ₂ +(x-y)H ₂	-	-	200-350	-	[31] [36] [58] [65]
Hydroxyde de magnésium	Mg(OH) ₂ (s)+ΔHr↔MgO(s)+H ₂ O(g)	80,0	152,5	250–400	900	[31] [35] [36] [58] [64] [71]
Hydruure de magnésium	MgH ₂ (s) + ΔHr ↔ Mg (s) + H ₂ (s)	75-79		300-450	1178	[35] [36] [68] [71]
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl(s)+ΔHr↔NH ₃ (g)+HCl(g)	176,1	284,5	346,0	1400	[64]
Iodure d'ammonium	NH ₄ I(s)+ΔHr↔NH ₃ (g)+HI(g)	181,8	280,3	375,4	875	[64]
Carbonate de magnésium	MgCO ₃ (s)+ΔHr↔MgO(s)+CO ₂ (g)	117,2	174,9	396,7	1142	[64]
Bromure d'ammonium	NH ₄ Br(s)+ΔHr↔NH ₃ (g)+HBr(g)	188,3	276,1	408,8	1297	[64]
Hydroxyde de calcium	Ca(OH) ₂ (s)+ΔHr↔CaO(s)+H ₂ O(g)	104,4	134,16	505,0	783	[31] [35] [36] [58] [64] [66] [68] [71] [72]
Dioxyde de manganèse	MnO ₂ (s)+ΔHr↔½Mn ₂ O ₃ (s)+¼O ₂ (g)	42,0		530,0	675	[36]
Hydroxyde de strontium	Sr(OH) ₂ (s)+ΔHr↔SrO(s)+H ₂ O(g)	125,6	149,0	570,4	1040	[64]
Très hautes températures						
Dioxyde de potassium	KO ₂ (s)+ΔHr↔½K ₂ O(s)+¾O ₂ (g)	101,0		668,0	844	[35]
Hydroxyde de baryum	Ba(OH) ₂ (s)+ΔHr↔BaO(s)+H ₂ O(g)	149,4	149,0	729,7	905	[64] [35]
Peroxyde de baryum	BaO ₂ (s)+ΔHr↔BaO(s)+½O ₂ (g)	75,0		782,0	698	[35]
Carbonate de calcium	CaCO ₃ (s)+ΔHr↔CaO(s)+CO ₂ (g)	170-180	160,5	820,0	1359	[31] [35] [36] [58] [64] [66] [67] [68] [69] [70] [71] [72]
Carbonate de strontium	SrCO ₃ (s)+ΔHr↔SrO(s)+CO ₂ (g)	236,2	171,0	1108,4	1662	[64]
Carbonate de lithium	Li ₂ CO ₃ (s)+ΔHr↔Li ₂ O(s)+CO ₂ (g)	223,4	161,1	1113,9	1772	[64]
Oxyde de césium	Cs ₂ O(s)+ΔHr↔2Cs(g)+½O ₂ (g)	481,2	335,9	1159,3	2205	[64]
Sulfate de magnésium	MgSO ₄ (s)+ΔHr↔MgO(s)+SO ₃ (g)	281,3	191,5	1195,6	1727	[64]
Oxyde de rubidium	Rb ₂ O(s)+ΔHr↔2Rb(g)+½O ₂ (g)	501,7	335,9	1220,6	2 982	[64]
Carbonate de baryum	BaCO ₃ (s)+ΔHr↔BaO(s)+CO ₂ (g)	210-270	172,0	1300-1500	1449	[31] [64]
Oxyde de potassium	K ₂ O(s)+ΔHr↔2K(g)+½O ₂ (g)	543,6	328,9	1379,8	3766	[64]
Oxyde de sodium	Na ₂ O(s)+ΔHr↔2Na(g)+½O ₂ (g)	633,3	337,0	1606,2	6442	[64]
Sulfate de calcium	CaSO ₄ (s)+ΔHr↔CaO(s)+SO ₃ (g)	402,4	187,6	1871,8	1904	[64]
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃ (s)+ΔHr↔Na ₂ O(s)+CO ₂ (g)	321,4	147,7	1903,4	2139	[64]
Sulfate de strontium	SrSO ₄ (s)+ΔHr↔SrO(s)+SO ₃ (g)	459,2	187,6	2174,4	2750	[64]
Sulfate de lithium	Li ₂ SO ₄ (s)+ΔHr↔Li ₂ O(s)+SO ₃ (g)	443,4	179,5	2197,2	2487	[64]
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃ (s)+ΔHr↔K ₂ O(s)+CO ₂ (g)	393,5	152,3	2310,6	3290	[64]
Carbonate de rubidium	Rb ₂ CO ₃ (s)+ΔHr↔Rb ₂ O(s)+CO ₂ (g)	404,4	153,6	2360,4	1776	[64]
Oxyde de lithium	Li ₂ O(s)+ΔHr↔2Li(g)+½O ₂ (g)	906,0	341,9	2376,6	16 929	[64]

Carbonate de césium	$\text{Cs}_2\text{CO}_3(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Cs}_2\text{O}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})$	407,7	153,6	2382,2	1 414	[64]
Sulfate de baryum	$\text{BaSO}_4(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{BaO}(\text{s})+\text{SO}_3(\text{g})$	516,5	194,4	2383,4	2 765	[64]
Sulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Na}_2\text{O}(\text{s})+\text{SO}_3(\text{g})$	573,4	179,5	2920,7	2 982	[64]
Oxyde de magnésium	$\text{MgO}(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Mg}(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	751,9	224,1	3082,2	18 552	[64]
Oxyde de strontium	$\text{SrO}(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Sr}(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	754,4	212,7	3274,0	9 504	[64]
Oxyde de baryum	$\text{BaO}(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Ba}(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	729,1	202,4	3329,5	7 555	[64]
Oxyde de calcium	$\text{CaO}(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Ca}(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	827,7	217,5	3532,0	13 735	[64]
Sulfate de potassium	$\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{K}_2\text{O}(\text{s})+\text{SO}_3(\text{g})$	675,3	174,6	3593,9	2 863	[64]
Sulfate de rubidium	$\text{Rb}_2\text{SO}_4(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Rb}_2\text{O}(\text{s})+\text{SO}_3(\text{g})$	699,4	179,5	3623,1	2 628	[64]
Sulfate de césium	$\text{Cs}_2\text{SO}_4(\text{s})+\Delta\text{Hr}\leftrightarrow\text{Cs}_2\text{O}(\text{s})+\text{SO}_3(\text{g})$	707,2	179,5	3666,9	2 303	[64]

* Densité énergétique du solide réactif lorsqu'il est dans sa forme $\langle S_1 \rangle$, part chimique uniquement.

Annexe VI : Synthèse bibliographique des travaux sur le stockage de chaleur avec CaO/Ca(OH)₂

		Mise en œuvre				Caractéristiques intrinsèques du matériau réactif					
		Matériau mis en œuvre	Quantité de matériau [g]	Masse volumique apparente de matériau réactif [kg.m ⁻³] ^b	Nombre de cycles	Pureté [%]		Diamètres médians des grains d50 [µm]		Surface spécifique (BET) [m ² .g ⁻¹]	
						Init	Fin	Init	Fin	Init	Fin
Mikhail et al. [114]	ATG	Ca(OH) ₂	0,084								
Springer [83]	Lit fixe	Ca(OH) ₂	8		1171	96,4	87,0	1,7	1,7	16,5	6,42
		Ca(OH) ₂	8		837	96,4	96,8	1,7	2,68	16,5	5,33
		Ca(OH) ₂	8		484	96,4	90,6	1,7	20,5	16,5	7,16
Serris et al. [162]	ATG	CaO				94,7		94		2,16	
						96,4		95		1,42	
Schaube et al. [66] [163]	ATG	Ca(OH) ₂	10		100	100,0		4,78			
Schaube et al. [91]	ATG		0,01		100	97,8		5,26			
Schaube et al. [97]	Lit fixe		60	470	25	97,8		5,26	17,6	16	9,9
Rammelberg et al. [164]	ATG	Ca(OH) ₂	0,01								
Schmidt et al. [100] / Linder et al. [101]	Lit fixe	Ca(OH) ₂	20 300	445		97,8					
Schmidt et al. [102]	Lit fixe	Ca(OH) ₂	20 300	445		97,8					
Roßkopf et al. [103]	Lit fixe	98% Ca(OH) ₂ + 2% SiO ₂ ^a	60	450	10	97,8		5,26			
Roßkopf et al. [104]	Lit fixe		18 380	470	10	97,8					
Ogura et al. [96]	Lit fixe	CaO	400	707		99,0		700-1000			
Ogura et al. [105]	Lit fixe	CaO	200-3000	880		99,0		700-1000			
Ogura et al. [98]	ATG	CaO	10		8			53-63		4,62	3,95
	ATG	CaO	10		8			53-63		0,62	4,21
Zhang et Ogura [95]	ATG	CaO	0,01					45-106			
								106-500			
								500-710			
								710-1000			
Pardo et al. [107]	Lit fluidisé	70% Al ₂ O ₃ -B + 30% Ca(OH) ₂	1 930		44	98,0		3,8			
Pardo et al. [74] et [106]					169	50	98,0		3,8		

ATG : Analyse Thermogravimétrique

a : Ajout de 2% de nanoparticules de silice amorphe

b : exprimé en kg de matériau réactif mis en œuvre initialement dans le système par m³ de volume apparent du lit

	Conditions opératoires				Puissances							
	Gamme de pression de vapeurs [bar]		Gamme de températures [°C]		Puissance massique moyenne du réactif [$\text{kW}_{\text{th}}\cdot\text{kg}^{-1}$]				Puissance volumique moyenne du lit [$\text{kW}_{\text{th}}\cdot\text{m}^{-3}$]			
	D	S	D	S	Dmin	Dmax	Smin	Smax	Dmin	Dmax	Smin	Smax
Mikhail et al. [114]	$1,3\cdot 10^{-9}$ - $6,7\cdot 10^{-7}$		260-385		0,058	0,678						
Springer [83]			550		0,170	0,532	0,501	1,671				
			550									
			550									
Serris et al. [162]		0,005-0,16		70-405			0,001	0,067				
		0,005-0,16		70-405			0,002	0,025				
Schaube et al. [66] [163]	0°	1,20-1,78	450	320-450			1,068	2,137				
Schaube et al. [91]	0°-0,956	0,043-0,956	450-608	150-460			0,436	10,627				
Schaube et al. [97]	0°	0,4-0,8	375-500	200-400	0,125	0,187	0,150	0,882	59	88,1	71	414
Rammelberg et al. [164]		0,019		30			0,380	0,380				
Schmidt et al. [100] / Linder et al. [101]		0,9-1,985		350			0,051	0,376			20	160,0
Schmidt et al. [102]	0,0087	1,985	590	350	0,051	0,051	0,135	0,338	23	22,8	60	150,3
Roßkopf et al. [103]	0°	1	500	300			1,137	1,137			512	511,6
Roßkopf et al. [104]		1		350			0,085	0,112			40	53
Ogura et al. [96]			594	330			0,069	0,086			49	61
Ogura et al. [105]	0,0957-0,815	0,0085-5,16	410-500	330-600	0,080	0,500	0,200	1,200	70	440,0	176	1056
Ogura et al. [98]		0,0121		255			1,966	1,966				
		0,0121		255			0,686	1,898				
Zhang et Ogura [95]		0,0355		288			2,378	2,378				
		0,0355		288			2,187	2,187				
		0,0355		288			2,140	2,140				
		0,0355		288			1,855	1,855				
Pardo et al. [107]			400-480		0,068	0,468			12	79		
Pardo et al. [74] et [106]	0°	0,311	480	350	0,413	0,413	0,827	0,827	70	70	140	140

c : Décomposition réalisée sous atmosphère d'azote

Annexe VII : Dimensionnement de l'échangeur de chaleur pour les phases de déstockage (synthèse)

Géométrie :

La section des canaux a été définie comme un carré de 1cm de côté (a) et pour des raisons de résistance mécanique, l'épaisseur des ailettes (Ep_{ail}) sera prise égale à 0,02mm (Figure AVII.1).

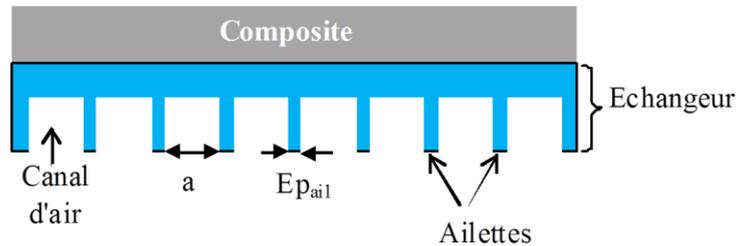


Figure AVII.1 : Schéma de principe en coupe de l'échangeur de chaleur pour le refroidissement du réacteur

Températures de contraintes :

La température d'entrée du fluide caloporteur ainsi que la température moyenne du composite vont déterminer les échanges thermiques entre le fluide et le composite.

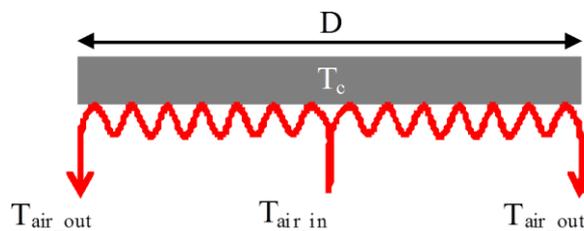


Figure AVII.2 : Schéma de principe du système de refroidissement du banc de caractérisation

- T_c : La réaction se fera à des pressions de vapeur d'eau comprises entre 0,2 et 2bar, soit des températures d'équilibre du solide réactif comprises entre 430 et 540°C. En synthèse, on imposera un écart à l'équilibre compris entre 20°C et 60°C.
- T_{air_in} : La température d'entrée du fluide caloporteur sera prise légèrement supérieure à la température ambiante (soit 50°C).
- T_{air_out} : La température de sortie du fluide caloporteur sera évaluée dans les paragraphes suivants.

Vitesse et débit d'air :

Afin de limiter le bruit généré par l'écoulement turbulent d'air dans les canaux de l'échangeur, la vitesse de l'air sera volontairement limitée à $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Avec des canaux de 1cm de côté (a) (Figure AVII.2), il est donc possible de calculer le débit volumique d'air à l'intérieur d'un canal avec la relation suivante :

$$\dot{V}_{air} = u_{air} \cdot a^2 \quad (1)$$

Le débit volumique d'air dans une conduite est donc de $1\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. Le système compte deux conduites, le débit total d'air traversant l'échangeur de chaleur est donc de $2\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$

Caractérisation de l'écoulement d'air :

Connaissant la géométrie du canal ainsi que les propriétés de l'air dans les conditions de fonctionnement du système, il est possible de calculer le nombre de Reynolds qui caractérise le régime d'écoulement du fluide (Éq. (2)).

$$Re = \frac{u_{air} \cdot a}{\nu_{air}} \quad (2)$$

Dans ces conditions, l'écoulement est caractérisé par un Reynolds moyen de 4 100.

Caractérisation du transfert de chaleur :

Le cas rencontré ici est un transfert de chaleur par convection forcée dans une conduite en régime turbulent ($Re > 3\,000$). La corrélation de Colburn (3) peut être appliquée afin d'évaluer le nombre de Nusselt caractéristique des transferts thermiques au sein de l'écoulement.

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr_{air}^{1/3} \quad (3)$$

Le nombre de Nusselt représente le rapport entre le transfert thermique total et le transfert par conduction :

$$Nu = \frac{h \cdot a}{\lambda_{air}} \quad (4)$$

Ainsi, la relation (4) permet de calculer le coefficient de convection aux parois de l'échangeur pour un air à 20°C ($h_{ech}=60\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) et à 400°C ($h_{ech}=40\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$).

Épaisseur et efficacité des ailettes :

Connaissant les dimensions de l'ailette et les propriétés des différents matériaux, il est possible d'évaluer l'efficacité de l'ailette au travers de la formule suivante :

$$\xi_{ail} = \frac{\tanh\left(h_{ech} \cdot \sqrt{\frac{a}{Ep_{ail} \cdot \lambda_{ech}}}\right)}{h_{ech} \cdot \sqrt{\frac{a}{Ep_{ail} \cdot \lambda_{ech}}}} \quad (5)$$

Pour une température d'air comprise entre 20 et 400°C, l'efficacité moyenne d'une telle ailette serait donc de 0,05. Cela revient à dire que seulement 5% de la hauteur de l'ailette participe à 100% à l'échange de chaleur avec le fluide caloporteur.

Température de sortie de l'air :

La puissance extraite par l'échangeur doit être au moins égale à la puissance de réaction en synthèse du banc de caractérisation ($P_{ech} \geq P_{Sy}$). Or, cette puissance de l'échangeur peut également être définie en fonction du débit de fluide caloporteur, des températures d'entrée et de sortie et des propriétés du fluide caloporteur par la formule suivante :

$$P_{ech} = \dot{V}_{air} \cdot \rho_{air} \cdot Cp_{air} \cdot (T_{air_out} - T_{air_in}) \quad (6)$$

Ainsi, il est possible de calculer la température minimale de sortie du fluide caloporteur nécessaire afin de répondre aux besoins de refroidissement.

$$T_{air_out} \geq \frac{P_{Sy}}{\dot{V}_{air} \cdot \rho_{air} \cdot C_{p_{air}}} + T_{air_in} \quad (7)$$

Surface d'échange requise :

Afin de calculer la surface d'échange minimale requise pour évacuer la totalité de la chaleur issue de la réaction de synthèse, il faut s'intéresser à la moyenne logarithmique des différences de températures (DTLM). Dans le cas du système de refroidissement, la DTLM se calcule à partir de la formule suivante :

$$DTLM = \frac{T_{air_out} - T_{air_in}}{\ln\left(\frac{T_c - T_{air_in}}{T_c - T_{air_out}}\right)} \quad (8)$$

La surface d'échange doit être suffisante pour que, compte tenu du coefficient d'échange à la paroi et de la moyenne logarithmique des différences de température, la puissance de réaction en synthèse du banc de caractérisation soit entièrement transférée au fluide caloporteur.

$$S_{échange} = \frac{P_{Sy}}{h_{ech} \cdot DTLM} \quad (9)$$

Pour une puissance de synthèse maximale estimée de 400W, une surface d'échange minimale de 0,026m² serait donc nécessaire.

Surface d'échange réelle :

Avec un logiciel de Conception Assistée par Ordinateur (CAO), il est possible de définir la longueur maximale du canal d'air spiralé qu'il est possible d'intégrer à l'échangeur en fonction de son diamètre.

Pour un canal d'air de hauteur et de largeur égales à 1cm, des ailettes de 2mm (avec une efficacité comprise entre 0,04 et 0,06) et un diamètre d'échangeur de 20cm, il est donc possible d'usiner deux canaux spiralés de 1,37m chacun. Soit une longueur totale maximale de canal d'air de 2,74m. Soit une surface d'échange (ailettes comprises) de 0,030m².

Conclusion sur la puissance de l'échangeur de chaleur en phase de déstockage :

Avec une surface d'échange minimale nécessaire de 0,026m² et une surface d'échange maximale usinable de 0,030m², les puissances de réaction maximales rencontrées, pendant quelques minutes, en début de synthèse ($X=0$ à $X=0,05$) pourront donc théoriquement être dissipées entièrement par l'échangeur de chaleur. En outre, ce dimensionnement ne tient pas compte de l'inertie thermique de l'ensemble cuve/composite/échangeur ainsi que des pertes thermiques par convection sur les surfaces externes de la cuve qui vont participer à la dissipation thermique de la chaleur de réaction. Cet échangeur est donc dimensionné afin de satisfaire largement aux besoins expérimentaux.

Annexe VIII : Détails de conception du banc de caractérisation en réaction

Caloporteur Air :

Les propriétés thermodynamiques de l'air à la température ambiante (20°C) et à la température moyenne de fonctionnement du banc de caractérisation (400°C) sont rappelées dans le Tableau AVIII.1 :

Tableau AVIII.1 : Propriétés thermodynamiques de l'air à 20 et 400°C [165]

			à 20°C	à 400°C
Masse volumique air (1bar)	ρ_{air}	kg.m ⁻³	1,204	0,524
Capacité thermique de l'air (1bar)	Cp_{air}	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	1006	1070
Conductivité thermique de l'air (1bar)	λ_{air}	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,026	0,052
Viscosité cinématique de l'air	ν_{air}	m ² .s ⁻¹	1,51·10 ⁻⁵	6,31·10 ⁻⁵
Nombre de Prandtl	Pr_{air}	-	0,70	0,68

Caractéristique de la résistance chauffante du réacteur :

Avec une puissance de 1000W, la résistance chauffante SEI20/400 du fabricant Thermocoax® est capable de fournir deux fois la puissance de réaction maximale rencontrée, quelle que soit la géométrie, la mise en œuvre et les contraintes thermodynamiques. Ce surdimensionnement assure une montée en température rapide malgré la masse thermique ($\approx 8,5$ kg d'inox, ≈ 1 kg de cuivre) du cœur du réacteur (Figure AVIII.1).

	N°	Dénomination	Matériau	Cp [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	m [kg]	V [m ³]
Enceinte de confinement	1	Cloche	Acier inox	502	5,4	6,80·10 ⁻⁰⁴
	2	Fond	Acier inox	502	11,4	1,44·10 ⁻⁰³
	3	Support	Acier inox	502	2,3	2,93·10 ⁻⁰⁴
Cœur du réacteur	4	Fritté poreux	Acier inox	502	1,23	3,14·10 ⁻⁰⁴
	5	Périphérie cuve	Acier inox	502	0,9	1,15·10 ⁻⁰⁴
	6	Fond de cuve	Acier inox	502	2,5	3,20·10 ⁻⁰⁴
	7	Echangeur (cuivre)	Cuivre	385	1,05	1,34·10 ⁻⁰⁴
	8	Echangeur (inox)	Acier inox	502	3,7	4,00·10 ⁻⁰⁴

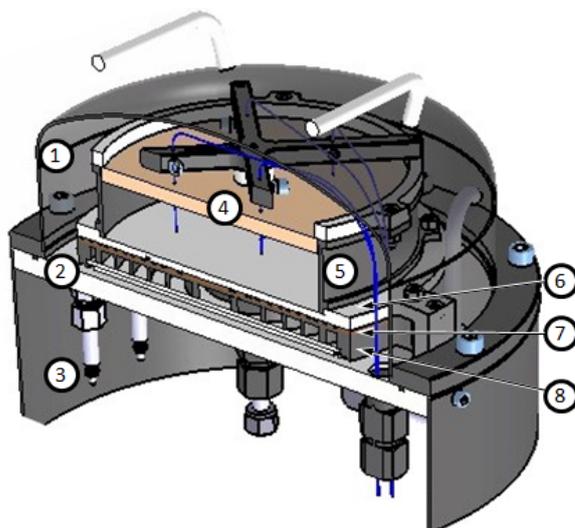


Figure AVIII.1 : Schéma en coupe du réacteur (cœur+enceinte) avec détails des quantités de matériaux

En outre, compte tenu du rayon de courbure minimal de ce type de résistance (3 fois le diamètre extérieur de la résistance), les 4m de la résistance pourront être intégrés facilement dans la partie supérieure de l'échangeur de chaleur (Chapitre III : Figure III.6 et Figure III.7).

Étanchéité du réacteur :

L'étanchéité entre la cloche et le fond de l'enceinte de confinement du réacteur est assurée par un joint graphite.



Figure AVIII.2 : Fond de l'enceinte de confinement vu de dessous et description des différents passages étanches

L'étanchéité des différentes entrées/sorties des composants du réacteur est assurée par un ensemble de passages étanches soudés dans le fond de l'enceinte de confinement du réacteur et présentés sur la Figure AVIII.2.

Enceinte thermo-régulée :

Afin d'assurer le maintien en température des parois, l'enceinte de confinement est isolé thermiquement et placé dans une enceinte thermo-régulée également isolée par 5cm d'isolant céramique Figure AVIII.3.



Figure AVIII.3 : Vue de dessus de l'enceinte thermo-régulée avec à l'intérieur le réacteur ouvert (cloche retirée) et l'une des résistances à ailettes

De plus, l'enceinte de confinement (cloche + fond + support) représente une masse de 18kg d'acier (Figure AVIII.1) à chauffer puis maintenir à 150°C. Deux résistances à ailettes de 500W assurent, par convection naturelle, le chauffage de l'ambiance externe du réacteur à la température voulue. Avec une telle puissance de chauffage, la durée de mise en température de l'enceinte (de 20°C à 150°C) est estimée à 30minutes.

Condenseur :

Les échangeurs à plaques sont simples de mise en œuvre et offrent des surfaces d'échanges intéressantes pour des composants de faibles volumes et de faibles coûts.



Figure AVIII.4 : Condenseur Reflex 'longtherm' rhc15/30 : vue latérale

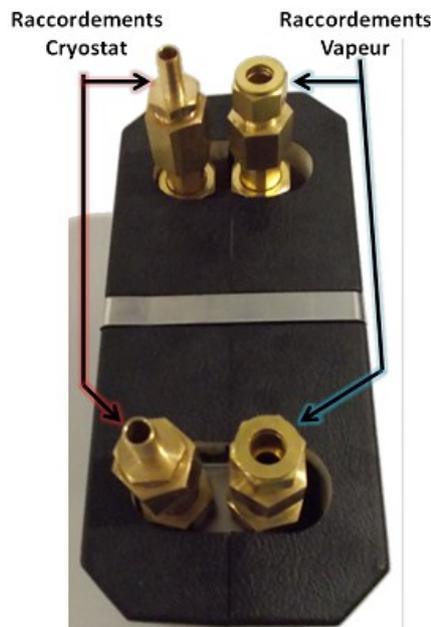


Figure AVIII.5 : Condenseur Reflex 'longtherm' rhc15/30 + isolant

Le modèle de condenseur retenu (Figure AVIII.4 et Figure AVIII.5) est un échangeur à plaques en acier inoxydable (316L) avec brasage cuivre. Ce type de condenseur peut supporter des températures de travail atteignant 200°C et des pressions de 30bar et est donc parfaitement adapté aux besoins de ce banc de caractérisation.

Le fluide caloporteur employé (Thermal H2OS) dans le circuit secondaire de l'échangeur est maintenu à la température de contrainte par un cryostat (Julabo FS18-HP). La pompe intégrée au cryostat assure la circulation du fluide dans le condenseur. La puissance de refroidissement du cryostat (500W) est nettement supérieure à celle requise pour la condensation de la vapeur d'eau. De plus, la surface d'échange de ce modèle de condenseur est importante (0,25m²) et le débit du cryostat également (20 L.min⁻¹).

Le condenseur et le cryostat sont donc dimensionnés de manière à répondre aux besoins de condensation du banc d'expérimentations.

Évaporateur et mesure de l'avancement :

L'avancement global de la réaction sera estimé au travers de la mesure du niveau d'eau dans un réservoir. En prenant en compte, la variation de la densité de l'eau avec la température de l'évaporateur ainsi que la vapeur d'eau contenue dans le volume mort du banc (7,83 à 7,89 litre), cette variation de niveau d'eau permet de calculer la quantité d'eau adsorbée ou désorbée au cours des réactions de synthèse ou de décomposition. La quantité totale d'eau est directement proportionnelle à la quantité de matériau réactif mis en œuvre.

$$m_{eau} = \frac{M_{eau}}{M_{S1}} \cdot m_{S1} \approx \frac{1}{4} m_{S1} \quad (1)$$

Parmi les différentes technologies de mesure de niveau (flotteur, plongeur, palpeur, ultrason, hyper fréquence, conduction, pression, pesée...), la mesure par sonde capacitive sera retenue. Cette technologie permet une mesure en continu sur de faibles sections de fluide. Dans le cas d'une mesure de niveau d'eau, la température influe peu sur la mesure.

Le modèle retenu (Liquicap M FMI51) permet une précision de mesure de 0,44% de l'étendue de mesure. Cela signifie que la sonde capacitive a une précision de mesure absolue équivalente à 0,4% de la masse d'eau maximale étudiée. En outre, la précision souhaitée sur la variation de l'avancement est de 1%. Cela signifie que la sonde capacitive doit avoir une précision équivalente à 1% de la masse d'eau minimale étudiée. On peut poser ces relations sous la forme d'une inéquation :

$$m_{eau_min} \cdot 1\% \geq m_{eau_max} \cdot 0,4\% \quad (2)$$

Les couples (épaisseurs de lit et densité énergétique) conduisant à des quantités d'eau inférieures à 100g seront exclus de l'étude. Ce choix permettra de garantir les objectifs de précisions de mesure.

La sonde capacitive sera positionnée sur l'évaporateur qui fera également office de réservoir d'eau. La sonde capacitive est directement influencée par la hauteur du fluide. Pour une plus grande précision, le réservoir sera donc conçu sous la forme d'un tube de faible diamètre (Ø35,6/38mm). De plus, le modèle de sonde retenu dispose d'un tube de masse (Ø20/22mm) entourant la sonde de mesure (Ø12mm) (Figure AVIII.6). Ce tube de masse protégera ainsi la sonde de mesure des perturbations liées aux bulles qui se formeront dans le réservoir/évaporateur lors de l'évaporation de l'eau.

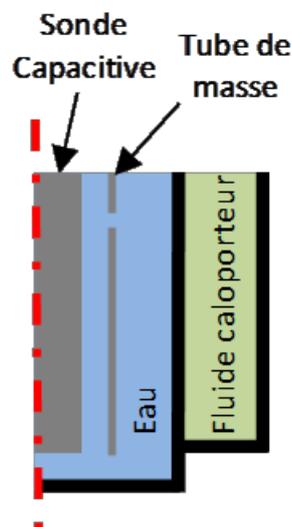


Figure AVIII.6 : Schéma en coupe radiale de l'évaporateur

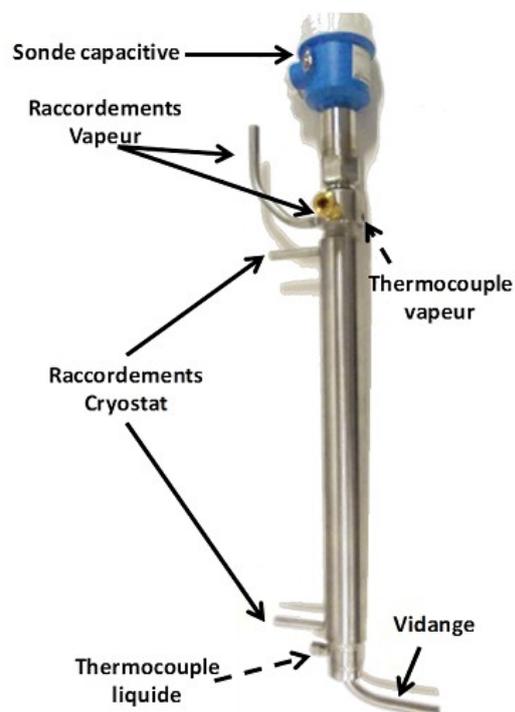


Figure AVIII.7 : Évaporateur/réservoir d'eau avec sonde capacitive (Liquicap M FMI51)

Sur la Figure AVIII.7, la "section constante" de tube comprise entre le "thermocouple liquide" (thermocouple en partie basse) et le "thermocouple vapeur" (thermocouple en partie haute) peut contenir jusqu'à 250g d'eau (permettant d'expérimenter jusqu'à 1kg d'hydroxyde de calcium).

L'évaporateur/réservoir est conçu avec double paroi, le fluide caloporteur (Thermal H20S) du cryostat circule à l'intérieure de cette seconde paroi (tube inox : Ø56/60mm). Cette paroi externe, d'une hauteur de 34cm, permet d'obtenir une surface d'échange entre le fluide caloporteur et l'eau contenue dans le réservoir de près de 0,04m².

Ce fluide caloporteur est maintenu à la température de contrainte par un cryostat (Julabo FS18-HP) d'une puissance de chauffage de 2kW_{th}. Ce cryostat dispose d'une pompe intégrée permettant d'atteindre des débits de l'ordre de 20 L.min⁻¹.

Compte tenu de la surface d'échange et de la faible puissance d'évaporation requise (max300W_{th}) comparée à la puissance du cryostat ainsi qu'aux capacités du cryostat en termes de débits, l'évaporateur et le cryostat sont surdimensionnés et permettront donc de répondre aux besoins de l'expérimentation.

Canalisation et traçage :

En phase de stockage de chaleur, l'eau qui est libérée par la réaction est condensée au niveau du condenseur à plaques. La température des canalisations placées en amont du condenseur (température moyenne issue des thermocouples I-19, I-19A et I-19B Annexe X) est donc maintenue à une température supérieure à celle de condensation par un régulateur (CB100 avec PID + relai statique). À l'inverse, la température des canalisations en aval du condenseur (température moyenne issue des thermocouples I-16, I-16A et I-16B Annexe X) ne doit pas dépasser celle de la condensation afin de ne pas ré-évaporer l'eau. Cette différence de régulation entre la partie supérieure et la partie inférieure des canalisations nécessite donc une régulation et un traçage des conduites en deux parties.

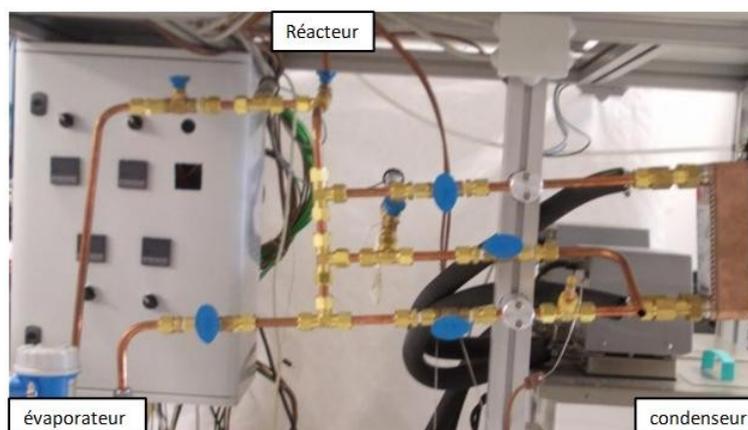


Figure AVIII.8 : Vue d'ensemble des raccords entre les différents composants avant traçage et isolation des conduites

En phase de déstockage, l'eau qui est évaporée au niveau de l'évaporateur ne doit pas se condenser dans les canalisations. Les régulations des résistances de traçage (haut et bas) imposent donc, aux canalisations, une température supérieure à la température d'évaporation.

Mesure de pression :

La pression de vapeur doit être mesurée avec précision entre 0,2 et 2bars et le capteur doit supporter des températures de fluides proches de 130°C. Toutefois, avec une plage de mesures aussi importante, un seul capteur n'aurait pas une précision suffisante à basse pression. C'est pourquoi deux capteurs de pression (Keller Serie35X-HTC Figure AVIII.9) sont montés sur le banc de caractérisation (partiellement visibles sur la Figure AVIII.8). Le premier, pour les basses pressions, avec une étendue de mesure de 0 à 1 bar et le second qui mesurera des pressions allant jusqu'à 4bars

La membrane en contact avec le fluide peut supporter une température maximale de 200°C. L'électronique du transducteur est déportée, afin de ne pas dépasser la température maximale de fonctionnement (120°C). La liaison entre la partie capteur et la partie transducteur se fait au travers d'un tube conçu pour dissiper la chaleur vers l'ambiance par convection naturelle.

Afin d'éviter toute détérioration du capteur "basse pression", une vanne permet de l'isoler du reste du circuit lors du fonctionnement du banc de caractérisation à une pression supérieure à 1bar.



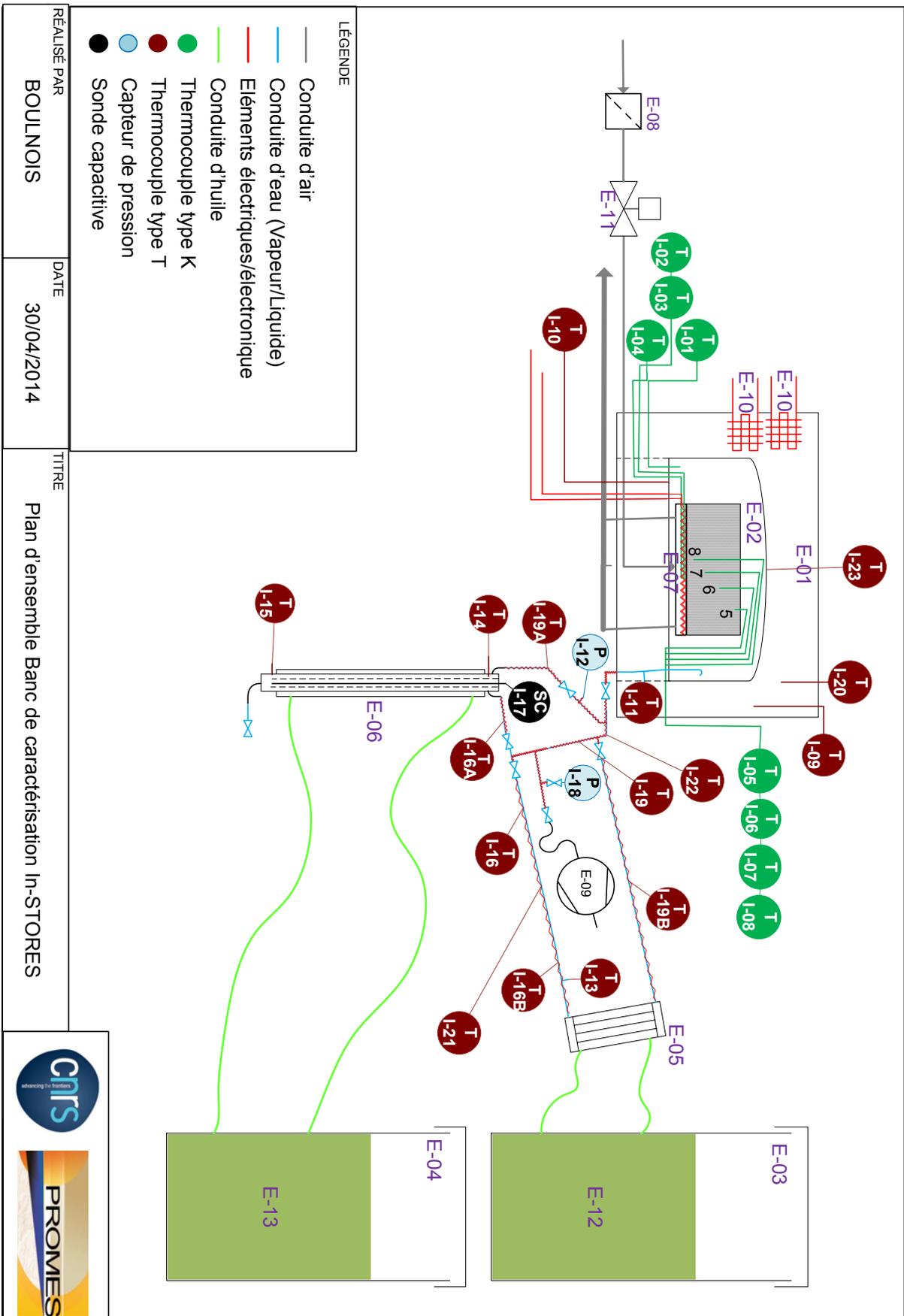
Figure AVIII.9 : Capteur de pression Keller Serie35X-HTC
(<http://www.keller-druck.com>)

Annexe IX : Liste non exhaustive des différents éléments qui composent le banc de caractérisation

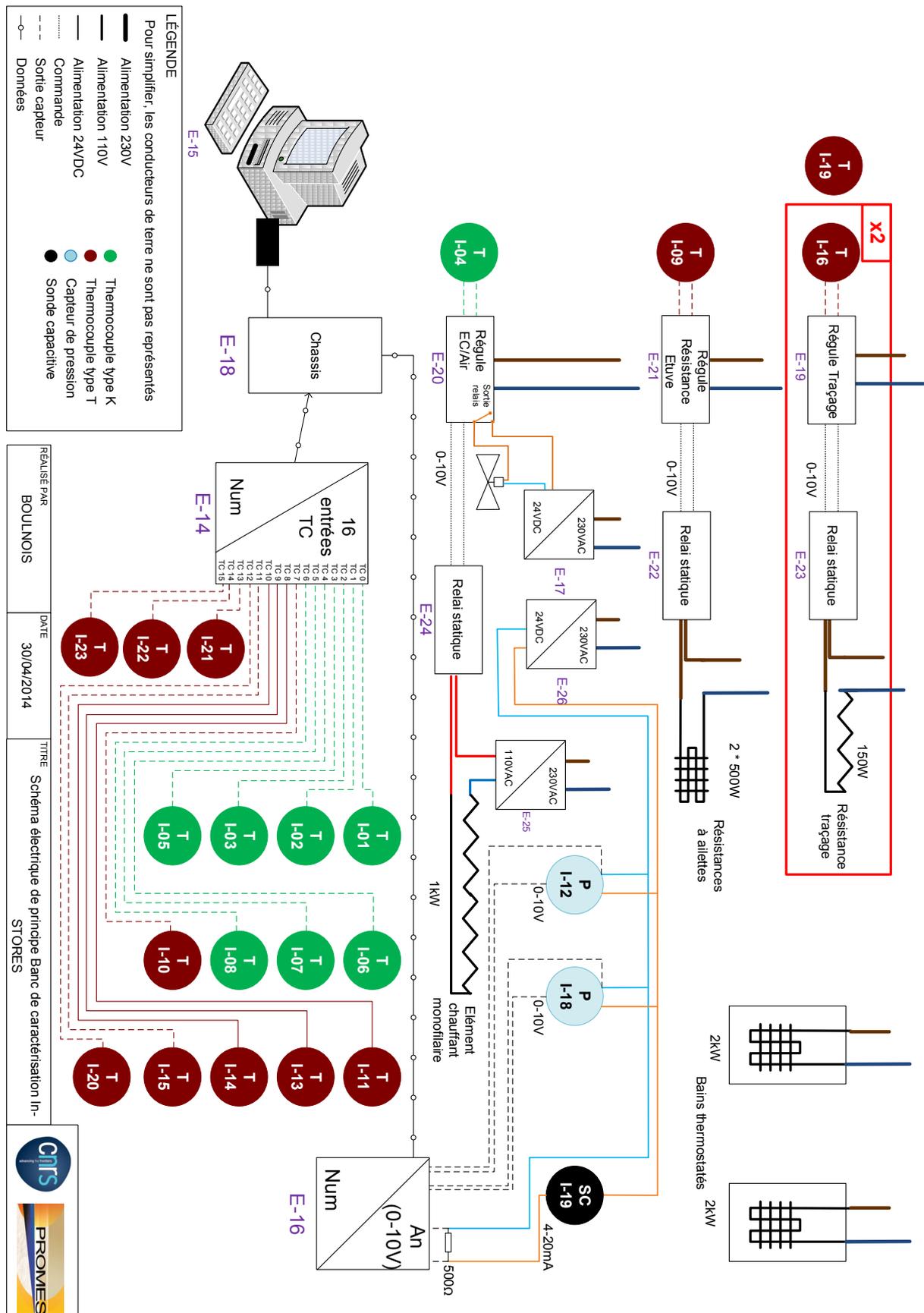
Liste des équipements					
ID	Description	Fabricant	Matériau	Modèle	Dimensions
E-01	Etuve	Usi-SUD	Structure aluminium + Isolant minéral		L*P*H : 60*60*42.1cm
E-02	Réacteur + Enceinte	Usi-SUD	Structure : Inox ; Echangeur : cuivre		H*D : 27.7*30.4cm
E-03	Bain thermostaté Condenseur	Julabo	Huile thermal M (A confirmer)	FS18-HP	LxPxH : 31*43*65cm
E-04	Bain thermostaté Evaporateur	Julabo	Huile thermal M (A confirmer)	FS18-HP	LxPxH : 31*43*65cm
E-05	Condenseur à plaques	REFLEX	AcierInox 1.4404 / brasage cuivre	Longtherm rhc 15/20	LxExP : 203*73*73mm
E-06	Evaporateur		Inox		H*D : 52.9*6
E-07	Résistance Chauffante	Thermocoax	Gaine Inconel	SEI 20/400	4m chaud+ 1m Froid ; 2mm
E-08	Piège à Huile + Manomètre			34204046 JOUC	
E-09	Pompe à Vide	NEUBERGER		N840.3 FT.18	L*P*H : 341*166*226
E-10	Résistance convection étuve	Vulcanic	Inox	6004-10	
E-11	Electrovanne Air	ODE		31A2AV20	
E-12	Huile Thermal M	JULABO			
E-13	Huile Thermal M	JULABO			
E-14	Module 16 entrées TC	National Instrument		NI 9213	
E-15	Ordinateur				
E-16	Module 8 entrée analogiques	National Instrument		CRIO-9201	
E-17	Alimentation stabilisée 24V	TRACO POWER		TSL 120-124	I*P*H : 60*125*125mm
E-18	Chassis Modules NI	National Instrument		cDAQ-9174	
E-19	Régule traçage	TC-DIRECT		305-164	
E-20	Régule EC/Air	TC-DIRECT		REX CB100-WK07-VM*AB-NN1	
E-21	Régule Résistance étuve	TC-DIRECT		305-164	
E-22	Relai statique 10A	TC-DIRECT		430-160	
E-23	Relai statique 10A	TC-DIRECT		430-160	
E-24	Relai statique 25A	TC-DIRECT		430-165	
E-25	Transformateur d'isolement			230V/110V	
E-26	Alimentation stabilisée 24V	TRACO POWER		TSL 120-124	I*P*H : 60*125*125mm

Liste des instruments					
ID	Description	Taille de connexion	Service	Fabricant	Modèle
I-01	Thermocouple Ambiance réacteur	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-342
I-02	Thermocouple Fond réactif	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-342
I-03	Thermocouple Pari Réacteur/Echangeur	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-342
I-04	Thermocouple Régulation RC	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-348
I-05	Thermocouple Réactif 1	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-342
I-06	Thermocouple Réactif 2	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-342
I-07	Thermocouple Réactif 3	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-342
I-08	Thermocouple Réactif 4	Connecteur miniature mâle	Type K (800°C)	Tc-Direct	405-342
I-09	Thermocouple Ambiance Etuve	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-391
I-10	Thermocouple Pari Ext Réacteur/Etuve (dessous)	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-391
I-11	Thermocouple Pression Réacteur	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-391
I-12	Transmetteur de pression réacteur	G1/2"	Fluide:300°C/Elec:120°C	KELLER	Serie 35 X HTC 4bars
I-13	Thermocouple Bas Condenseur	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-385
I-14	Thermocouple Gaz Evaporateur	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-385
I-15	Thermocouple Liquide Evaporateur	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-385
I-16	Thermocouple Régul Traçage Conduite bas	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-385
I-16A	Thermocouple Régul Traçage Conduite bas	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-370
I-16B	Thermocouple Régul Traçage Conduite bas	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-370
I-17	Sonde Capacitive	G3/4	-80°C à 200°C	Endress+Hauser	Liquicap M FMI 51
I-18	Transmetteur de pression réacteur	G1/2"	Fluide:300°C/Elec:120°C	KELLER	Serie 35 X HTC 1bars
I-19	Thermocouple Régul Traçage Conduite haut	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-385
I-19A	Thermocouple Régul Traçage Conduite haut	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-370
I-19B	Thermocouple Régul Traçage Conduite haut	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-370
I-20	Thermocouple Etuve	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-373
I-21	Thermocouple mesure Traçage Conduite bas	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-370
I-22	Thermocouple mesure Traçage Conduite haut	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-370
I-23	Thermocouple Pari Ext Réacteur/Etuve (cloche)	Connecteur miniature mâle	Type T (400°C)	Tc-Direct	405-382

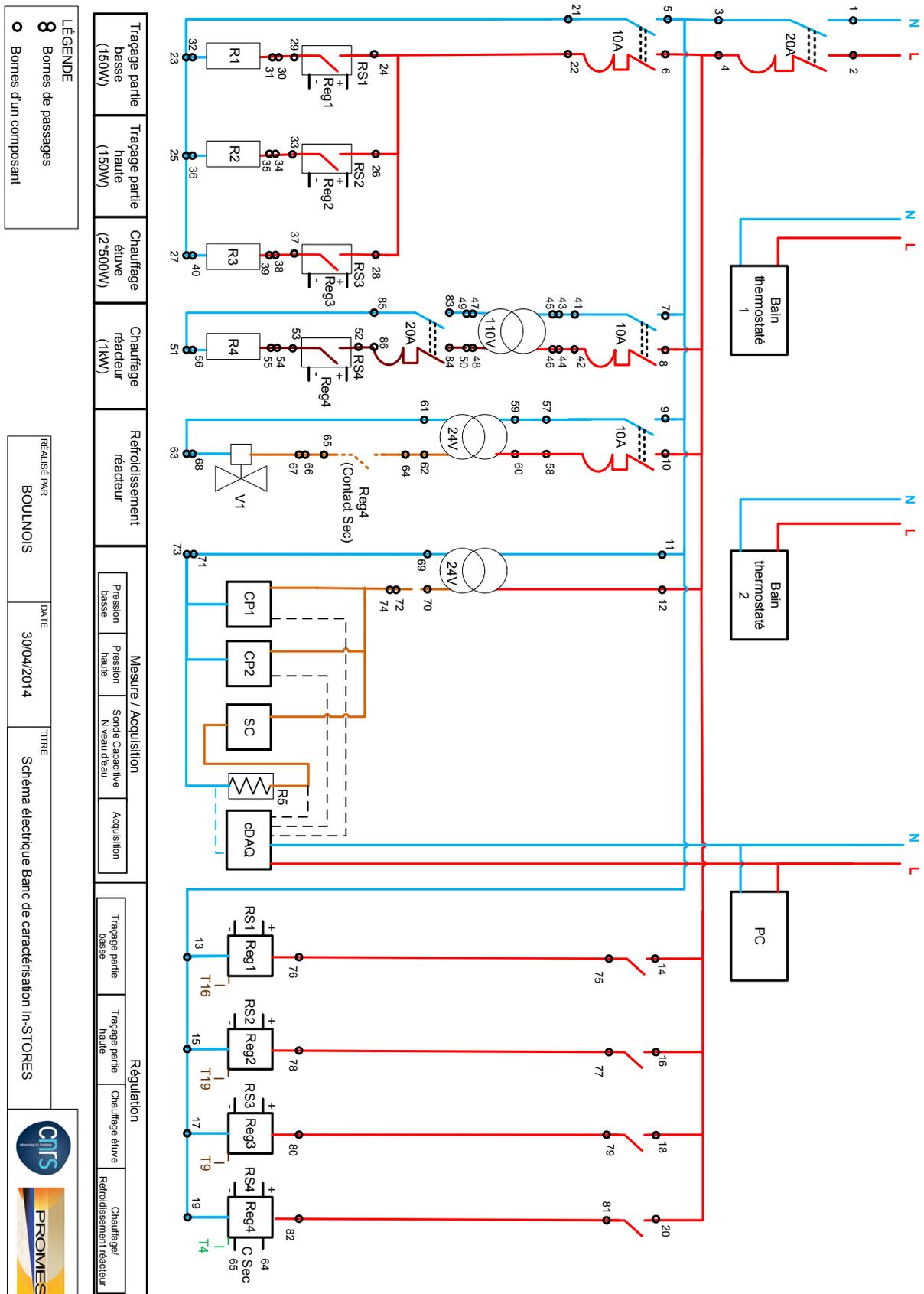
Annexe X : Plan d'ensemble du banc de caractérisation



Annexe XI : Schéma de principe électrique et d'acquisition du banc de caractérisation



Annexe XII : Schéma de principe électrique de puissance du banc de caractérisation



Trépage partie basse (150W)	Trépage partie haute (150W)	Chauffage étuve (2*500W)	Chauffage réacteur (1kW)	Réfrigérissement réacteur	Mesure / Acquisition	Régulation
Pression basse	Pression haute	Sonde Capacitive	Niveau d'eau	Acquisition	Trépage partie basse	Trépage partie haute
T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7

LÉGENDE

- 8 Bornes de passages
- Bornes d'un composant

RÉALISÉ PAR : **BOULNOIS** DATE : **30/04/2014** TITRE : **Schéma électrique Banc de caractérisation In-STORES**



Annexe XIII : Vérification expérimentale de la perméabilité du diffuseur de gaz

Le dispositif expérimental (Figure AXIII.1) se compose d'un tube de 20cm de diamètre intérieur (—) dans lequel est placé le disque d'innox poreux (■). Un joint en silicone (▲) assure l'étanchéité sur la circonférence du disque. La partie inférieure du tube est scellée et alimentée en air comprimé. L'air traverse donc le frité sur l'intégralité de sa section. La différence de pression entre la partie inférieure (amont) et supérieure (avale) du frité est mesurée à l'aide d'un manomètre différentiel. La vitesse de l'air en sortie est mesurée avec un anémomètre à fil chaud. Afin d'augmenter la précision de la mesure de vitesse de l'air, le diamètre de sortie est réduit de 20cm à 2,5cm.

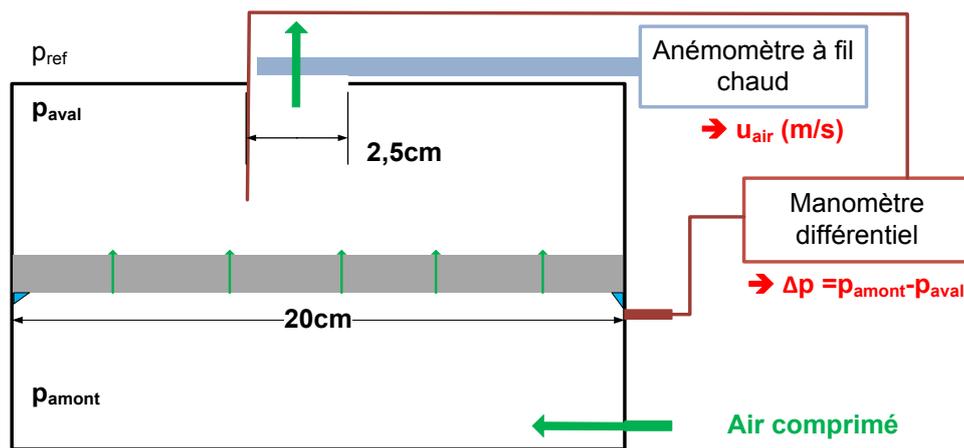


Figure AXIII.1 : Schéma de principe du dispositif de vérification de la perméabilité du disque d'innox poreux (diffuseur de gaz du banc de caractérisation en réaction)

L'équation de Darcy (Chapitre II : Éq. (12)) peut ici être appliquée afin de calculer le débit volumique d'air (\dot{V}_{air}) qui traverserait le disque poreux d'épaisseur (Ep) de 1cm et de section (Ω) correspondant à 20cm de diamètre en fonction de la différence de pression (Δp) à ces bornes, pour la perméabilité donnée par le fabricant ($k_{diff}=1,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$), pour une viscosité dynamique de l'air (μ_{air}) de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s.}$. Les résultats ainsi obtenus sont représentés (- - -) sur la Figure AXIII.1.

L'anémomètre mesure une vitesse moyenne d'air sur la section de sortie de diamètre 2,5cm, le débit volumique de sortie (qui est égale au débit volumique traversant le frité) peut donc être déduit directement de l'équation suivante :

$$\dot{V}_{air} = u_{air} \cdot \pi \cdot \frac{(2,5 \cdot 10^{-2})^2}{4} \quad (1)$$

Les résultats issus des mesures expérimentales (✱) ainsi qu'une interpolation linéaire (—) de ces résultats ayant pour origine $\dot{V}_{air} = 0$ pour $\Delta p = 0$ sont représentés sur la Figure AXIII.2.

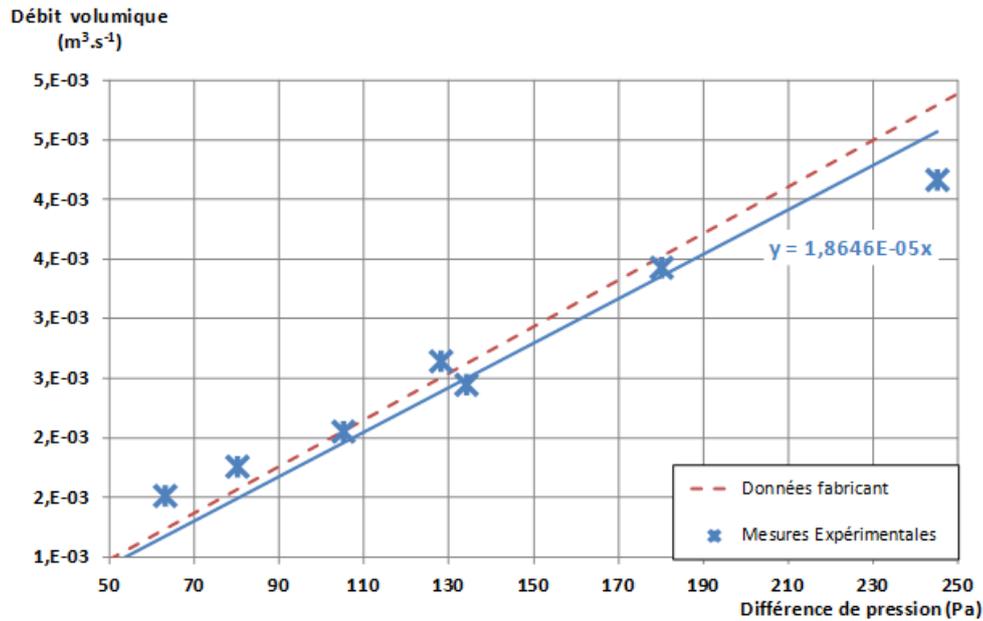


Figure AXIII.2 : Évolution du débit volumique (\dot{V}_{air}) traversant le disque poreux en fonction du différentiel de pression à ces bornes (Δp)

À partir l'équation de Darcy (Chapitre II : Éq. (12)) et du coefficient directeur de la droite d'interpolation, il est possible de calculer la perméabilité du disque poreux. La Figure AXIII.2 montre que la perméabilité donnée par le fabricant ($1,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$) (---) est en accord avec celle évaluée expérimentalement (—) ($1,07 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$). La différence de 4% observée entre ces deux valeurs peut facilement être expliquée par les erreurs de mesures dues à la simplicité du protocole expérimental. Compte tenu des résultats obtenus, la valeur de perméabilité donnée par le fabricant est donc confirmée.

Annexe XIV : Modèle à 2 fronts raides (1D) en géométrie cylindrique radiale

Généralités sur les modèles à 2 fronts raides :

Les modèles à front(s) raide(s) sont des modèles simplifiés permettant d'obtenir une évaluation des puissances de réaction en tenant compte de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction solide/gaz et des contraintes thermodynamiques imposées au réactif (pression de vapeur d'eau, température). Ces modèles considèrent également la géométrie (épaisseur ou rayon) ainsi que la mise en œuvre du solide réactif (masse volumique apparente de solide réactif et taux de graphite). Ce type de modèle a déjà été appliqué et validé pour différents milieux réactifs ($\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$ [112]; $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ [153]).

Ces modèles sont basés sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Il n'y a pas de limitation due à la cinétique de la réaction chimique entre le matériau réactif et le gaz réactif, seuls les transferts massiques et thermiques limitent la réaction.
- Les transferts de chaleur par rayonnement et par convection sont négligeables devant les transferts par conduction.
- Les transferts de masse et de chaleur dans le matériau sont considérés monodirectionnels.
- Entre un instant "t" et un instant "t+dt" les termes d'accumulation (masse thermique et volume poreux) sont négligeables.
- Le gaz réactif est considéré comme un gaz parfait et est à la température de contrainte imposée au matériau réactif.

La principale hypothèse de ces modèles simplifiés réside dans l'existence d'un ou deux fronts raides de réaction en fonction de la configuration du réacteur. Dans le cas d'un réacteur avec un diffuseur de gaz et un échangeur de chaleur dissociés, la réaction a lieu à l'équilibre thermodynamique sur deux fronts raides séparant deux zones ayant réagi d'une zone n'ayant pas encore réagi.

Description de la géométrie cylindrique radiale :

La géométrie cylindrique radiale consiste en un cylindre de composite avec un échangeur de chaleur en contact avec la partie externe de ce cylindre et un diffuseur de vapeur placé au centre (Figure AXIV.1).

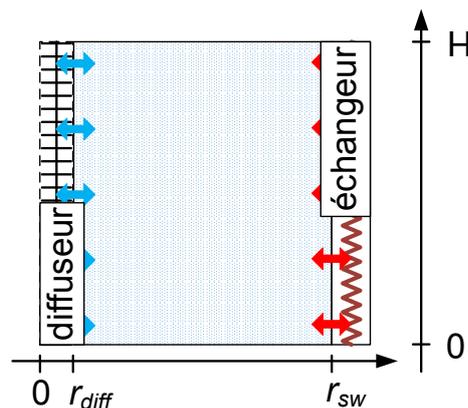


Figure AXIV.1 : Schéma de principe de la géométrie cylindrique radiale

Cette géométrie permet de maximiser la surface d'échange de chaleur et de bénéficier, dans le cas d'un matériau anisotrope, de la direction la plus favorable aux transferts de chaleur et de masse. Cette géométrie permet donc d'atteindre, pour des conditions opératoires et des mises en œuvre similaires, des performances plus élevées en termes de puissance que la géométrie axiale.

La géométrie radiale a donc été retenue pour la réalisation d'un banc visant à expérimenter le vieillissement des composites réactifs sur le long terme au travers de cycles accélérés (3 à 4 cycles/jour) (Chapitre III, §2.2).

Généralités sur le modèle à 2 fronts raides appliqué à la géométrie cylindrique radiale :

À l'instant $t=0$, le réactif est considéré comme totalement hydraté ($X=1$) en décomposition et comme totalement déshydraté ($X=0$) en synthèse. Les bornes du réactif, à $r=r_{diff}$ et à $r=r_{sw}$, sont respectivement soumises aux contraintes de pression (p_c) imposée par le diffuseur et de température (T_c) imposée par l'échangeur de chaleur. Les fronts de réaction 1 et 2 ont donc pour positions respectives $r_{f1}=r_{diff}$ et $r_{f2}=r_{sw}$ (Figure AXIV.2a) et Figure AXIV.2b).

Soumis à des contraintes hors équilibre, le matériau va réagir chimiquement au niveau des fronts de réaction r_{f1} et r_{f2} . La réaction chimique va donc se propager selon deux fronts de réaction (dits "front de masse" et "front de chaleur"). Dans ce modèle (1D), les fronts de réaction sont perpendiculaires à la direction des transferts.

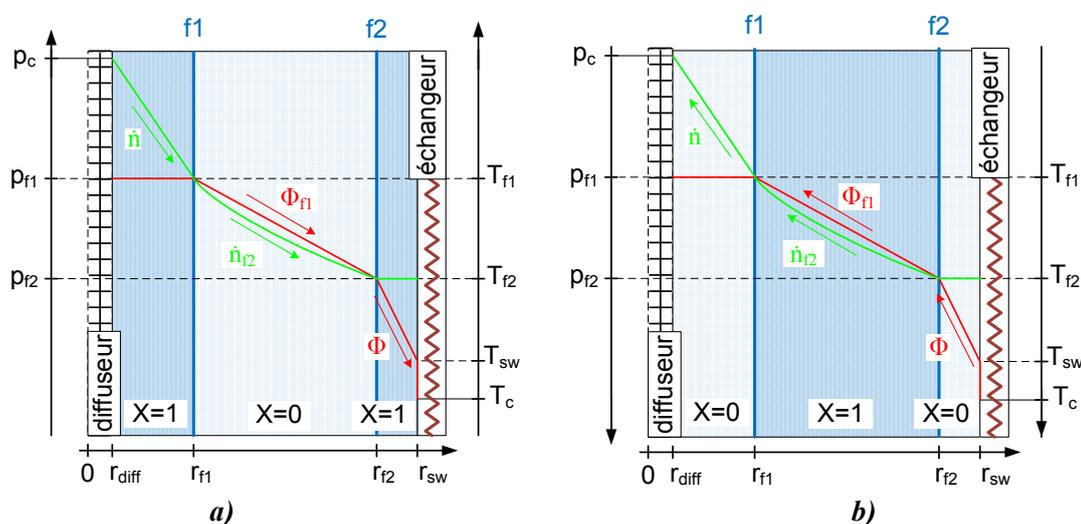


Figure AXIV.2 : Schémas de principe des simulations d'un réacteur thermo-chimique par modèle à 2 fronts raides en géométrie radiale. a) en synthèse, b) en décomposition

Le front de réaction dit "front de chaleur", $f2$, se déplace de l'échangeur de chaleur vers l'intérieur du composite réactif tandis que le front de réaction dit "front de masse" $f1$ se déplace de la surface du diffuseur vers l'intérieur du réactif. À un instant donné, ces 2 fronts définissent trois zones distinctes. La partie du réactif à proximité du diffuseur et la partie à proximité de l'échangeur de chaleur sont deux zones ayant réagi. La troisième zone, située entre ces deux fronts n'a pas encore réagi. La réaction se termine lorsque les deux fronts réactifs se rejoignent.

Il résulte de ces hypothèses que le flux total molaire de gaz et le flux total de chaleur sont égaux à la somme des flux correspondant à chaque front de réaction :

$$\dot{n} = \dot{n}_{f1} + \dot{n}_{f2} \quad (1)$$

$$\Phi = \Phi_{f1} + \Phi_{f2} \quad (2)$$

De plus, la chaleur dégagée (synthèse) ou consommée (décomposition) à chaque front de réaction est directement liée à la vitesse de réaction de chacun des fronts.

$$\Phi = \dot{n} \cdot \Delta h_r^0 \quad (3)$$

$$\Phi_{f1} = \dot{n}_{f1} \cdot \Delta h_r^0 \quad (4)$$

$$\Phi_{f2} = \dot{n}_{f2} \cdot \Delta h_r^0 \quad (5)$$

Ces vitesses de réaction peuvent être déduites des équations suivantes :

$$\dot{n}_{f1} = N \cdot \frac{dX_{f1}}{dt} \quad (6)$$

$$\dot{n}_{f2} = N \cdot \frac{dX_{f2}}{dt} \quad (7)$$

Avec N le nombre de mole de solide réactif du milieu réactif, X_{f1} et X_{f2} les taux d'avancement de la réaction liés à chacun des fronts.

Modélisation des transferts thermiques :

Ce modèle néglige la chaleur sensible accumulée dans le réactif, par conséquent, la température entre le diffuseur ($r=r_{diff}$) et le front de réaction 1 (r_{f1}) est considérée uniforme et égale à T_{f1} .

Le flux de chaleur entre le front de réaction 1 et le front de réaction 2 est monodirectionnel, il est régi par la relation de Fourier (Chapitre II : Éq. (30)):

$$\text{Synthèse :} \quad \frac{\Phi_{f1}}{\Omega_{f2}} = \lambda_{Comp_{eff} s0} \cdot \frac{T_{f1} - T_{f2}}{\text{Ln}\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right) \cdot r_{f2}} \quad (8)$$

$$\text{Décomposition :} \quad \frac{\Phi_{f1}}{\Omega_{f2}} = \lambda_{Comp_{eff} s1} \cdot \frac{T_{f1} - T_{f2}}{\text{Ln}\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right) \cdot r_{f2}} \quad (9)$$

Avec Φ_{f1} le flux de chaleur qui correspond à la puissance thermique libérée ou consommée au niveau du front de masse ($f1$) respectivement en synthèse ou en décomposition et $\Omega_{f2} = 2 \cdot \pi \cdot r_{f2} \cdot H$ la section traversée par le flux de chaleur.

Le flux de chaleur entre la paroi de l'échangeur (à r_{sw}) et le front de réaction 2 (à r_{f2}) est égal au flux de chaleur total dégagé (synthèse) ou consommé (décomposition) par la réaction chimique.

$$\text{Synthèse :} \quad \frac{\Phi}{\Omega} = \lambda_{Comp_{eff} s1} \cdot \frac{T_{f2} - T_{sw}}{\text{Ln}\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right) \cdot r_{sw}} \quad (10)$$

$$\text{Décomposition :} \quad \frac{\Phi}{\Omega} = \lambda_{Comp_{eff} s0} \cdot \frac{T_{f2} - T_{sw}}{\text{Ln}\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right) \cdot r_{sw}} \quad (11)$$

Avec $\Omega = 2 \cdot \pi \cdot r_{sw} \cdot H$ la section traversée par le flux de chaleur total.

De plus, le contact entre le composite et la paroi du réacteur, côté échangeur, n'est pas parfait. Ce transfert de chaleur entre la paroi et le réactif est caractérisé par le coefficient de transfert

thermique U_{sw} . La température du composite en contact avec la paroi, T_{sw} , dépend donc directement de la température de contrainte imposée par l'échangeur et du coefficient de transfert de chaleur caractéristique de l'interface.

$$\frac{\Phi}{\Omega} = U_{sw} \cdot (T_{sw} - T_c) \quad (12)$$

Modélisation des transferts massiques :

Entre le diffuseur et le front de masse, le flux de matière dépend de la perméabilité du matériau et du coefficient de Klinkenberg dans cette zone (Chapitre II : Éq. (27)). Ce flux de gaz correspond à la quantité totale de vapeur d'eau consommée par la réaction (au niveau des deux fronts) par unité de temps.

$$\text{Synthèse :} \quad \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T_c}{\Omega_{f1}} = \frac{k_{S1}}{2\mu_{eau}} \cdot \left(1 + \frac{2b_{S1}}{p_c + p_{f1}} \right) \cdot \frac{p_c^2 - p_{f1}^2}{\text{Ln} \left(\frac{r_{f1}}{r_{diff}} \right) \cdot r_{f1}} \quad (13)$$

$$\text{Décomposition :} \quad \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T_c}{\Omega_{f1}} = \frac{k_{S0}}{2\mu_{eau}} \cdot \left(1 + \frac{2b_{S0}}{p_c + p_{f1}} \right) \cdot \frac{p_c^2 - p_{f1}^2}{\text{Ln} \left(\frac{r_{f1}}{r_{diff}} \right) \cdot r_{f1}} \quad (14)$$

Avec $\Omega_{f1} = 2 \cdot \pi \cdot r_{f1} \cdot H$ la section traversée par le flux de gaz total.

Entre le front de masse et le front de chaleur, le flux de matière dépend de la perméabilité du matériau et du coefficient de Klinkenberg dans cette zone. Ce flux de gaz correspond à la quantité de vapeur d'eau consommée par la réaction au niveau du front de chaleur par unité de temps.

$$\text{Synthèse :} \quad \frac{\dot{n}_{f2} \cdot R \cdot T_c}{\Omega_{f2}} = \frac{k_{S0}}{2\mu} \cdot \left(1 + \frac{2b_{S0}}{p_{f1} + p_{f2}} \right) \cdot \frac{p_{f1}^2 - p_{f2}^2}{\text{Ln} \left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}} \right) \cdot r_{f2}} \quad (15)$$

$$\text{Décomposition :} \quad \frac{\dot{n}_{f2} \cdot R \cdot T_c}{\Omega_{f2}} = \frac{k_{S1}}{2\mu} \cdot \left(1 + \frac{2b_{S1}}{p_{f1} + p_{f2}} \right) \cdot \frac{p_{f1}^2 - p_{f2}^2}{\text{Ln} \left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}} \right) \cdot r_{f2}} \quad (16)$$

Avec $\Omega_{f2} = 2 \cdot \pi \cdot r_{f2} \cdot H$ la section traversée par le flux de gaz.

L'accumulation de gaz dans le volume poreux est négligée par le modèle à front raides. La pression de vapeur d'eau entre le front de chaleur et l'échangeur est donc considérée uniforme et égale à la pression p_{f2} du front de chaleur.

Couplage entre flux de masse et flux de chaleur :

Avec N le nombre total de moles de réactif calculé à partir de l'équation (36) du Chapitre II :

$$N = \frac{m_{S0}}{M_{S0}} = \frac{\tilde{\rho}_{S0} \cdot \pi \cdot (r_{sw}^2 - r_{diff}^2) \cdot H}{M_{S0}} = \frac{w_{S0} \cdot \tilde{\rho}_{ENG} \cdot \pi \cdot (r_{sw}^2 - r_{diff}^2) \cdot H}{M_{S0} \cdot (1 - w_{S0})} \quad (17)$$

Avec X_{f1} et X_{f2} les taux d'avancement aux deux fronts de réaction. Ces taux d'avancement sont directement définis par la position des fronts :

$$\text{Synthèse :} \quad X_{f1} = \frac{r_{f1}^2 - r_{diff}^2}{r_{sw}^2 - r_{diff}^2} \quad (18)$$

$$X_{f2} = -\frac{r_{f2}^2 - r_{sw}^2}{r_{sw}^2 - r_{diff}^2} \quad (19)$$

$$X = \frac{(r_{f1}^2 - r_{diff}^2) - (r_{f2}^2 - r_{sw}^2)}{r_{sw}^2 - r_{diff}^2} \quad (20)$$

$$\text{Décomposition :} \quad X_{f1} = 1 - \frac{r_{f1}^2 - r_{diff}^2}{r_{sw}^2 - r_{diff}^2} \quad (21)$$

$$X_{f2} = 1 + \frac{r_{f2}^2 - r_{sw}^2}{r_{sw}^2 - r_{diff}^2} \quad (22)$$

$$X = 1 + \frac{(r_{f2}^2 - r_{sw}^2) - (r_{f1}^2 - r_{diff}^2)}{r_{sw}^2 - r_{diff}^2} \quad (23)$$

Les équations (10) à (12) permettent d'exprimer la température à la paroi de l'échangeur en fonction du coefficient de transfert de chaleur à la paroi (U_{sw}), de la température de contrainte (T_c) et de la température au front de chaleur (T_{f2}) ainsi que de la position de ce dernier (r_{f2}).

$$\text{Synthèse :} \quad T_{sw} = \frac{\lambda_{Comp_{eff} S1} \cdot \frac{T_{f2}}{\ln\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right)} + U_{sw} \cdot r_{sw} \cdot T_c}{r_{sw} \cdot U_{sw} + \frac{\lambda_{Comp_{eff} S1}}{\ln\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right)}} \quad (24)$$

$$\text{Décomposition :} \quad T_{sw} = \frac{\lambda_{Comp_{eff} S0} \cdot \frac{T_{f2}}{\ln\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right)} + U_{sw} \cdot r_{sw} \cdot T_c}{r_{sw} \cdot U_{sw} + \frac{\lambda_{Comp_{eff} S0}}{\ln\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right)}} \quad (25)$$

En combinant les équations (10), (13) et (3) qui permettent respectivement d'exprimer le flux de chaleur total en synthèse, le flux de masse total en synthèse et la relation entre ces deux flux, il est possible d'exprimer la pression au front de masse en phase de synthèse :

$$p_{f1} = -b_{S1} + \sqrt{b_{S1}^2 + p_c(p_c + 2b_{S1}) - \frac{2\mu_{eau} \cdot \lambda_{Comp_{eff} S1} \cdot R \cdot T_c \cdot \ln\left(\frac{r_{f1}}{r_{diff}}\right) \cdot (T_{f2} - T_{sw})}{\Delta h_r^0 \cdot k_{S1} \cdot \ln\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right)}} \quad (26)$$

En appliquant le même raisonnement aux équations (11), (14) et (3), il est possible d'exprimer la pression au front de masse en phase de décomposition :

$$p_{f1} = -b_{s0} + \sqrt{b_{s0}^2 + p_c(p_c + 2b_{s0}) - \frac{2\mu_{eau} \cdot \lambda_{Comp_{eff\ s0}} \cdot R \cdot T_c \cdot \text{Ln}\left(\frac{r_{f1}}{r_{diff}}\right) \cdot (T_{f2} - T_{sw})}{\Delta h_r^0 \cdot k_{s0} \cdot \text{Ln}\left(\frac{r_{sw}}{r_{f2}}\right)}} \quad (27)$$

En phase de synthèse, la température au front de chaleur (f_2) dépend du flux de chaleur issue du front de masse (Φ_{f1}) (Éq. (8)). Ce flux de chaleur est lui-même lié au flux de matière apporté depuis le diffuseur et consommé lors de la réaction (\dot{n}_{f1}) (Éq. (4)). Ce flux de matière peut lui être exprimé en fonction du flux de matière total (Éq. (1)) et du flux de matière consommé au niveau du front de chaleur (Éq. (15)). Ces trois flux (\dot{n} , \dot{n}_{f1} et \dot{n}_{f2}) étant reliés par l'expression (13). Il vient donc l'expression suivante de la température au front de chaleur en phase de synthèse.

$$T_{f2} = T_{f1} - \frac{\Delta h_r^0 \cdot \text{Ln}\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)}{\mu_{eau} \cdot R \cdot T_c \cdot \lambda_{s0}} \cdot \left[\frac{k_{s1}}{\text{Ln}\left(\frac{r_{f1}}{r_{diff}}\right)} \cdot \left(\frac{p_c^2 - p_{f1}^2}{2} + b_{s1} \cdot (p_c - p_{f1}) \right) - \frac{k_{s0}}{2} \cdot \left(\frac{p_{f1}^2 - p_{f2}^2 + 2 \cdot b_{s0} \cdot (p_{f1} - p_{f2})}{\text{Ln}\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)} \right) \right] \quad (28)$$

Un raisonnement similaire basé sur les équations (9), (14), (16), (1) et (4) permet d'établir l'expression suivante de la température au front de chaleur dans le cas de la décomposition.

$$T_{f2} = T_{f1} - \frac{\Delta h_r^0 \cdot \text{Ln}\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)}{\mu_{eau} \cdot R \cdot T_c \cdot \lambda_{s1}} \cdot \left[\frac{k_{s0}}{\text{Ln}\left(\frac{r_{f1}}{r_{diff}}\right)} \cdot \left(\frac{p_c^2 - p_{f1}^2}{2} + b_{s0} \cdot (p_c - p_{f1}) \right) - \frac{k_{s1}}{2} \cdot \left(\frac{p_{f1}^2 - p_{f2}^2 + 2 \cdot b_{s1} \cdot (p_{f1} - p_{f2})}{\text{Ln}\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)} \right) \right] \quad (29)$$

Les équations (4), (6) et (17) permettent d'exprimer la vitesse de réaction au front de masse en fonction de la mise en œuvre du composite et du flux de chaleur consommé au niveau de ce front de réaction. Combinées à l'équation (8), il devient ainsi possible d'exprimer l'avancement de la réaction au front de masse en fonction des températures, positions et conductivités thermiques du lit réactif entre les fronts de réaction en phase de synthèse :

$$\frac{dX_{f1}}{dt} = \frac{2 \cdot M_{S0} \cdot (1 - w_{S0})}{\Delta h_r^0 \cdot w_{S0} \cdot \tilde{\rho}_{ENG} \cdot (r_{sw}^2 - r_{diff}^2)} \cdot \frac{\lambda_{Comp_{eff\ S0}} \cdot (T_{f1} - T_{f2})}{Ln\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)} \quad (30)$$

En appliquant un raisonnement analogue aux équations (9), (4), (6) et (17), la vitesse de réaction au front de masse en phase de décomposition peut-être exprimée par :

$$\frac{dX_{f1}}{dt} = \frac{2 \cdot M_{S0} \cdot (1 - w_{S0})}{\Delta h_r^0 \cdot w_{S0} \cdot \tilde{\rho}_{ENG} \cdot (r_{sw}^2 - r_{diff}^2)} \cdot \frac{\lambda_{Comp_{eff\ S1}} \cdot (T_{f1} - T_{f2})}{Ln\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)} \quad (31)$$

Un développement semblable à ceux précédemment utilisés permet d'obtenir, à partir des équations (15), (7) et (17) et des équations (16), (7) et (17), les expressions des vitesses de réaction au niveau du front de chaleur en phase de synthèse et de décomposition :

$$\text{Synthèse} \quad \frac{dX_{f2}}{dt} = \frac{M_{S0} \cdot (1 - w_{S0})}{w_{S0} \cdot \tilde{\rho}_{ENG} \cdot (r_{sw}^2 - r_{diff}^2)} \cdot \frac{k_{S0}}{\mu \cdot R \cdot T_c} \cdot \frac{p_{f1}^2 - p_{f2}^2 + 2 \cdot b_{S0} \cdot (p_{f1} - p_{f2})}{Ln\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)} \quad (32)$$

$$\text{Décomposition} \quad \frac{dX_{f2}}{dt} = \frac{M_{S0} \cdot (1 - w_{S0})}{w_{S0} \cdot \tilde{\rho}_{ENG} \cdot (r_{sw}^2 - r_{diff}^2)} \cdot \frac{k_{S1}}{\mu \cdot R \cdot T_c} \cdot \frac{p_{f1}^2 - p_{f2}^2 + 2 \cdot b_{S1} \cdot (p_{f1} - p_{f2})}{Ln\left(\frac{r_{f2}}{r_{f1}}\right)} \quad (33)$$

En synthèse, les conditions initiales sont :

À $t=0$:

$$\begin{array}{llll} r_{f1} = r_{diff}; & X_{f1} = 0; & p_{f1} = p_c; & T_{f1} = T_{eq}(p_c) \\ r_{f2} = r_{sw}; & X_{f2} = 0; & p_{f2} = p_{eq}(T_c); & T_{f2} = T_c \end{array}$$

En décomposition, les conditions initiales sont :

À $t=0$:

$$\begin{array}{llll} r_{f1} = r_{diff}; & X_{f1} = 1; & p_{f1} = p_c; & T_{f1} = T_{eq}(p_c) \\ r_{f2} = r_{sw}; & X_{f2} = 1; & p_{f2} = p_{eq}(T_c); & T_{f2} = T_c \end{array}$$

À partir des équations présentées précédemment, il est facile d'élaborer un système d'équations qui peut être résolu de manière implicite. La méthode de Newton-Raphson est employée pour la résolution de ce système d'équations.

Annexe XV : Vérification de l'homogénéité en température de la paroi du réacteur du banc de cyclage

Pour cette expérimentation, le réacteur est mis en fonction, après remplissage, à l'extérieur de l'échangeur de chaleur à air (Figure AXV.1). Les 3 résistances chauffantes ainsi que les thermocouples de régulation et de mesure sont positionnés sur le réacteur et maintenus par du fil d'inox. Afin d'améliorer le contact thermique entre les thermocouples et la paroi du réacteur, des plaques de graphite sont intercalées entre les fils d'inox et les thermocouples.

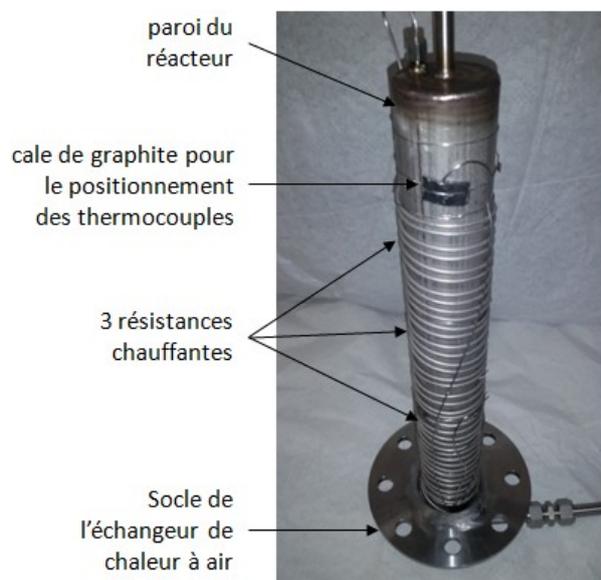


Figure AXV.1 : Vue détaillée du réacteur du banc de cyclage avec positionnement de la résistance chauffante

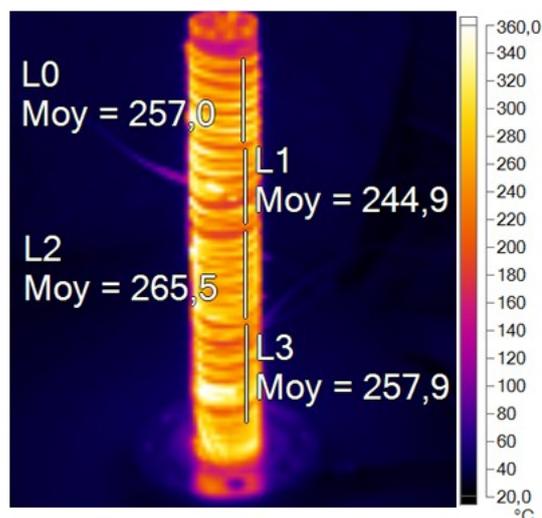


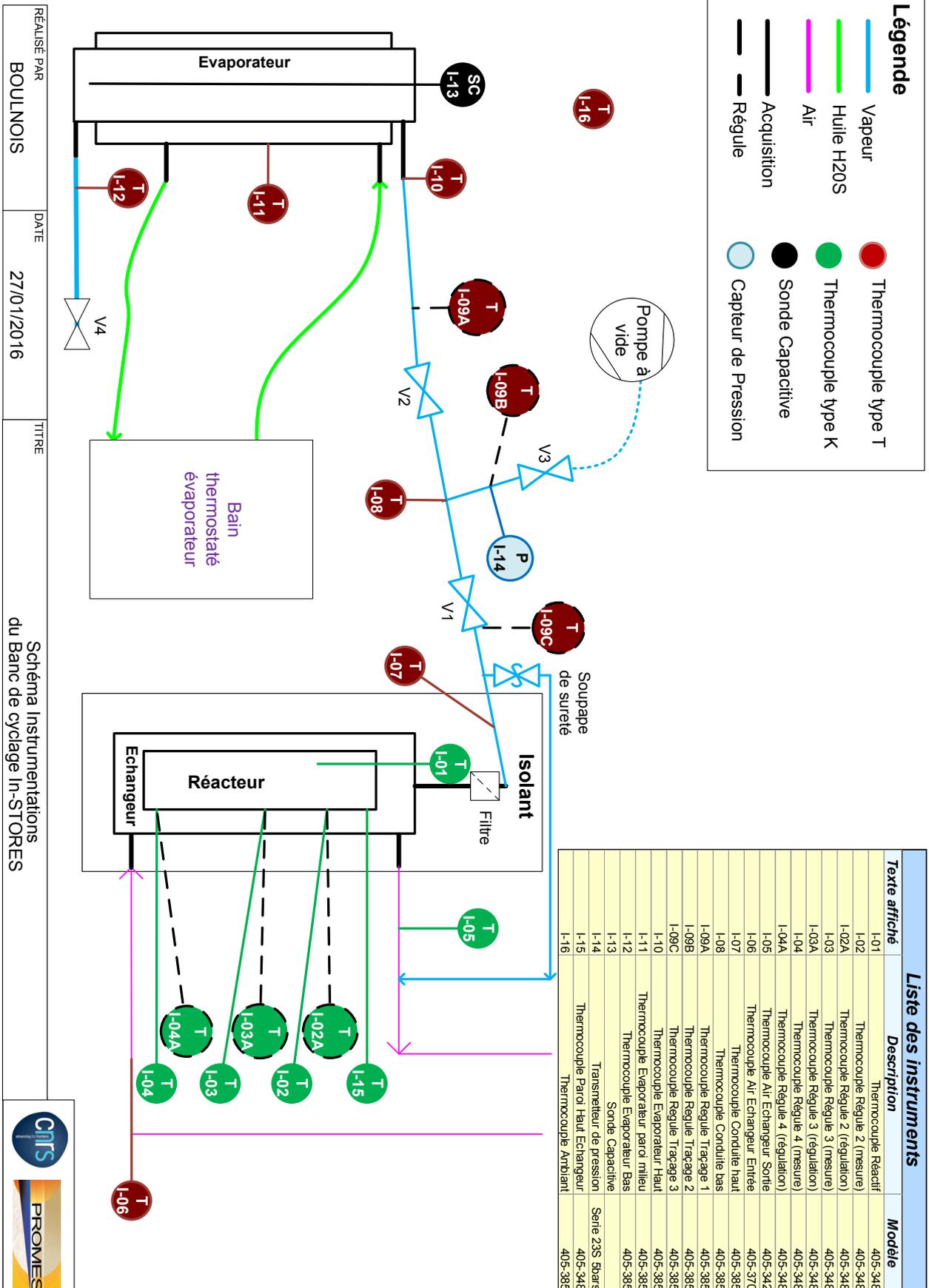
Figure AXV.2 : Image thermique de la paroi du réacteur du banc de cyclage pour une température de consigne de 250°C (température d'arrière-plan : 30°C, émissivité moyenne : 0,25, transmission : 100%)

Les consignes de températures des 3 régulations du réacteur sont fixées à 250°C. Le réacteur est progressivement monté en température jusqu'à atteindre un régime permanent (températures stabilisées). Un imageur thermique (Fluke Ti35 IR FlexCam) est alors employé afin d'observer le flux thermique émis par le réacteur Figure AXV.2.

Il est à noter que les variations locales de températures sont dues aux différences d'émissivités des différents matériaux (graphite : 0,8-0,9; acier 316L : 0,1-0,8 et Inconel 600 : 0,7-0,95 [166]), dans la gamme de longueurs d'onde utilisée (5-14 μm).

Malgré ces disparités locales la Figure AXV.2 montre une homogénéité satisfaisante du flux thermique reçu par la caméra pour les 4 zones étudiées (L0 à L3). En outre, un isolant à haute performance, spécial haute température (Superwool HT Fibre de la société Morgan), permettra de réduire les pertes thermiques et donc d'améliorer l'homogénéité en température du réacteur.

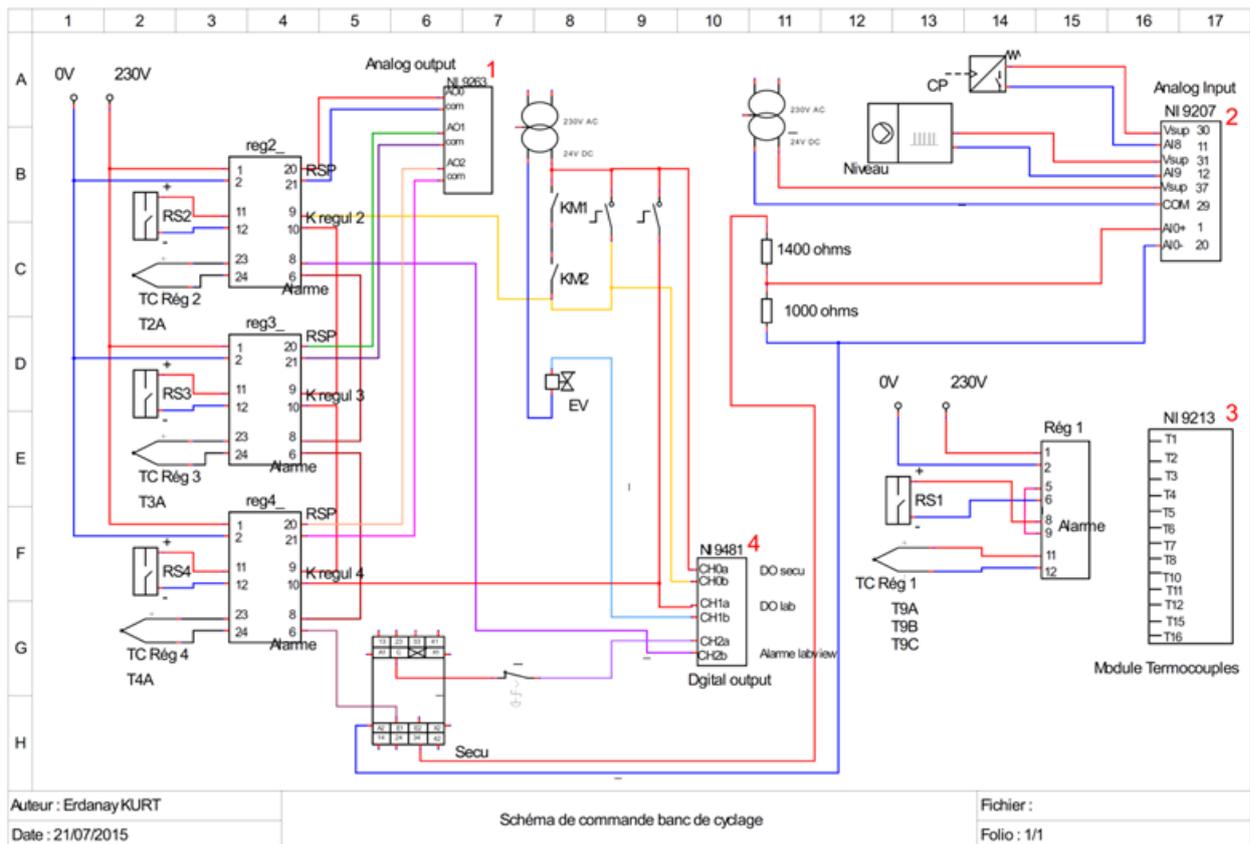
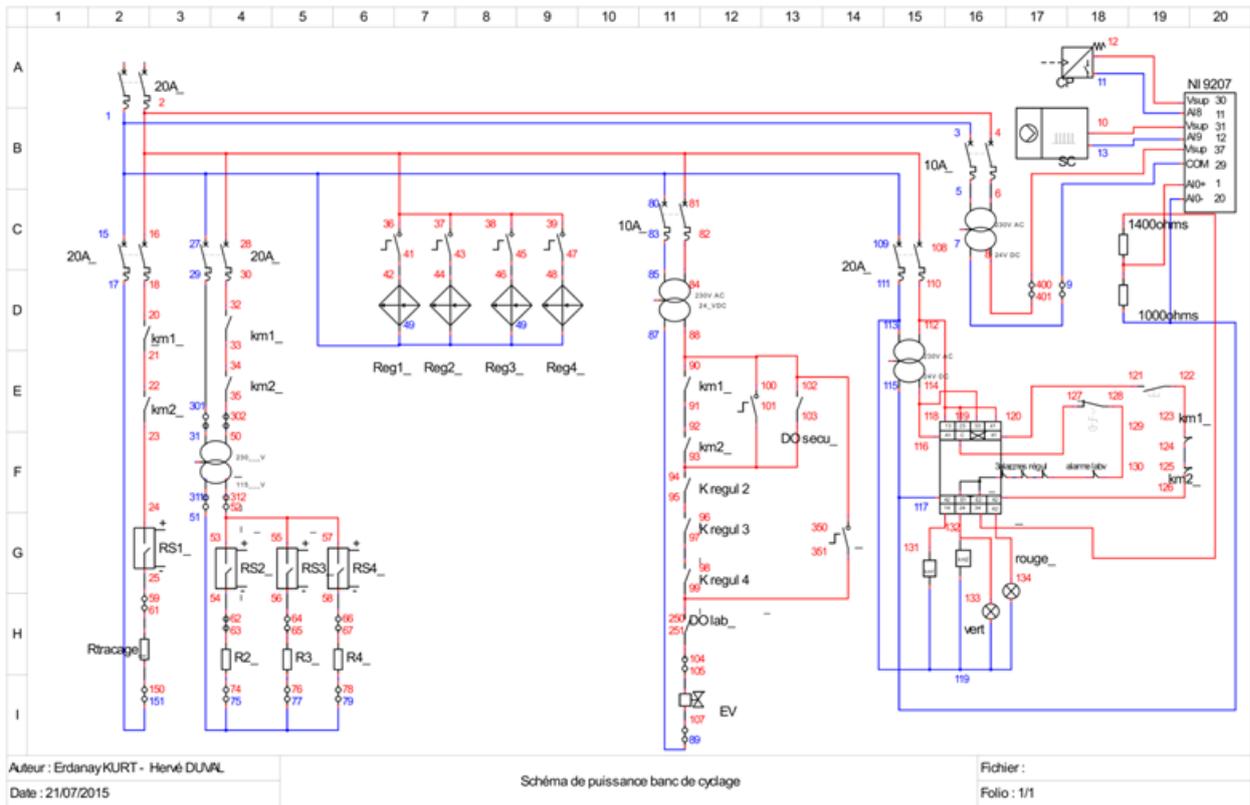
Annexe XVI : Plan d'ensemble du banc de cyclage



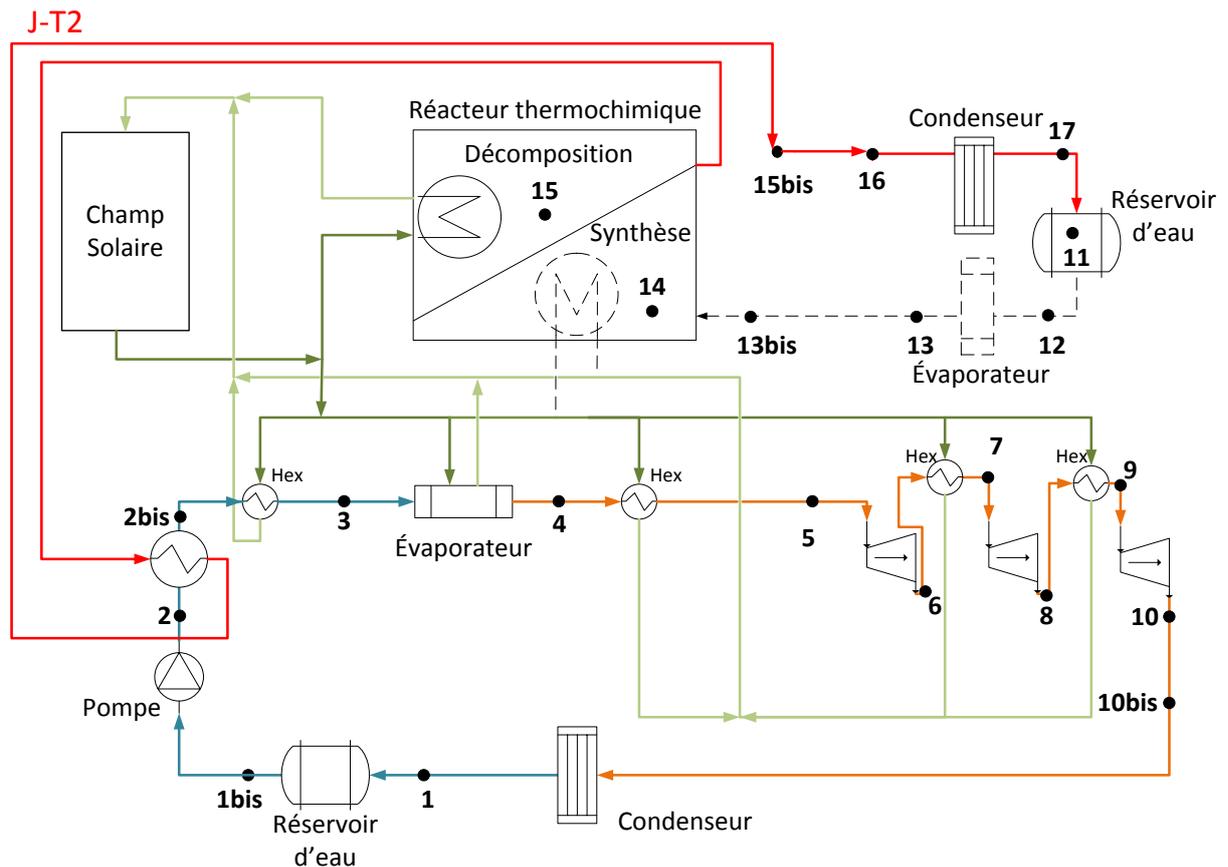
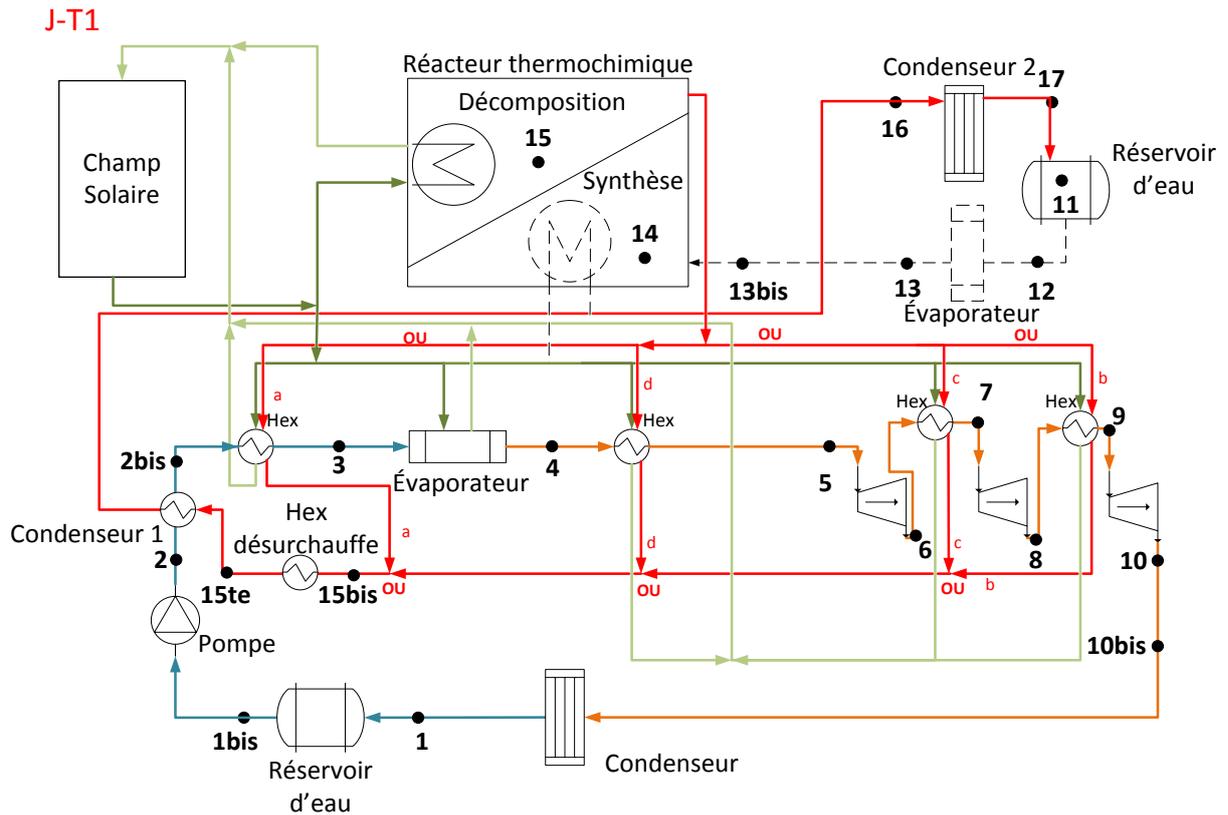
RÉALISÉ PAR **BOULNOIS** DATE **27/01/2016** TITRE **Schéma Instrumentations du Banc de cyclage In-STORES**



Annexe XVII : Schéma de principe électrique de puissance et de commande du banc de cyclage

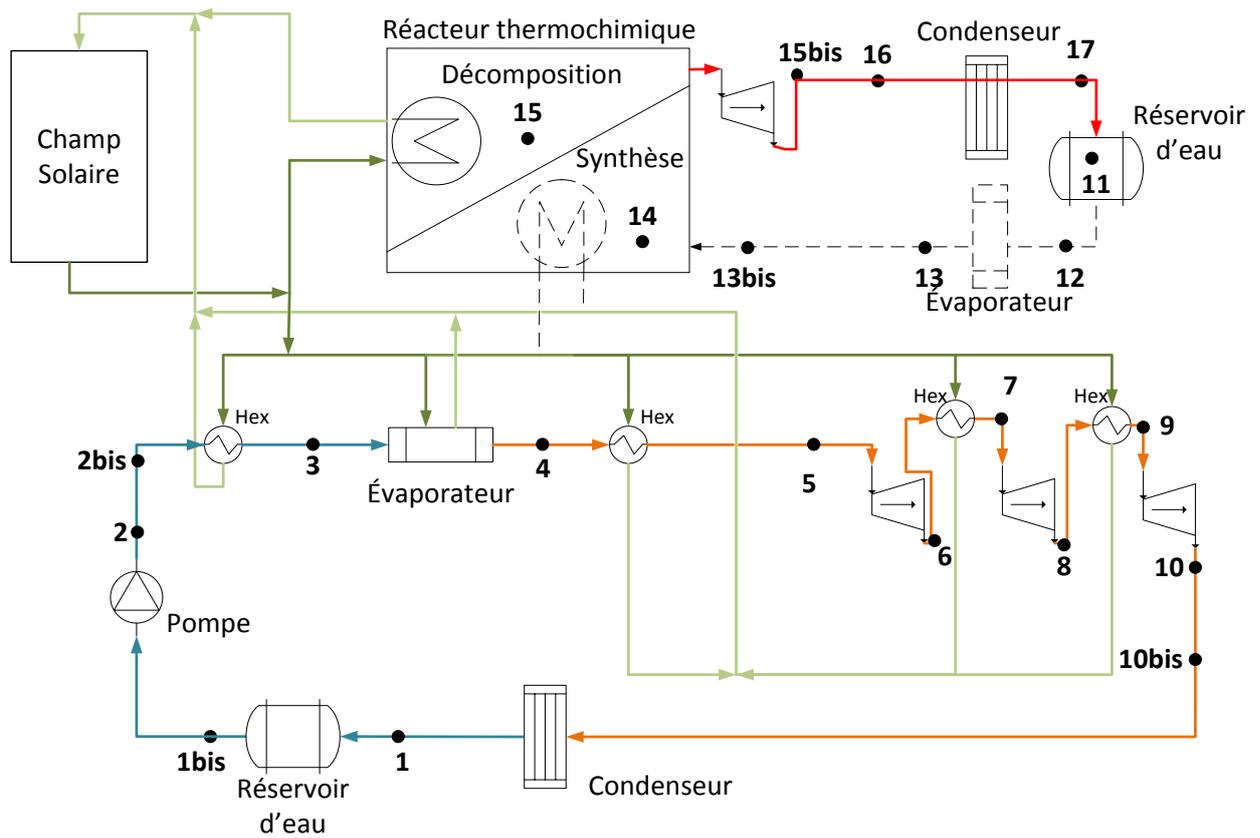


Annexe XVIII : Schémas des configurations d'intégration

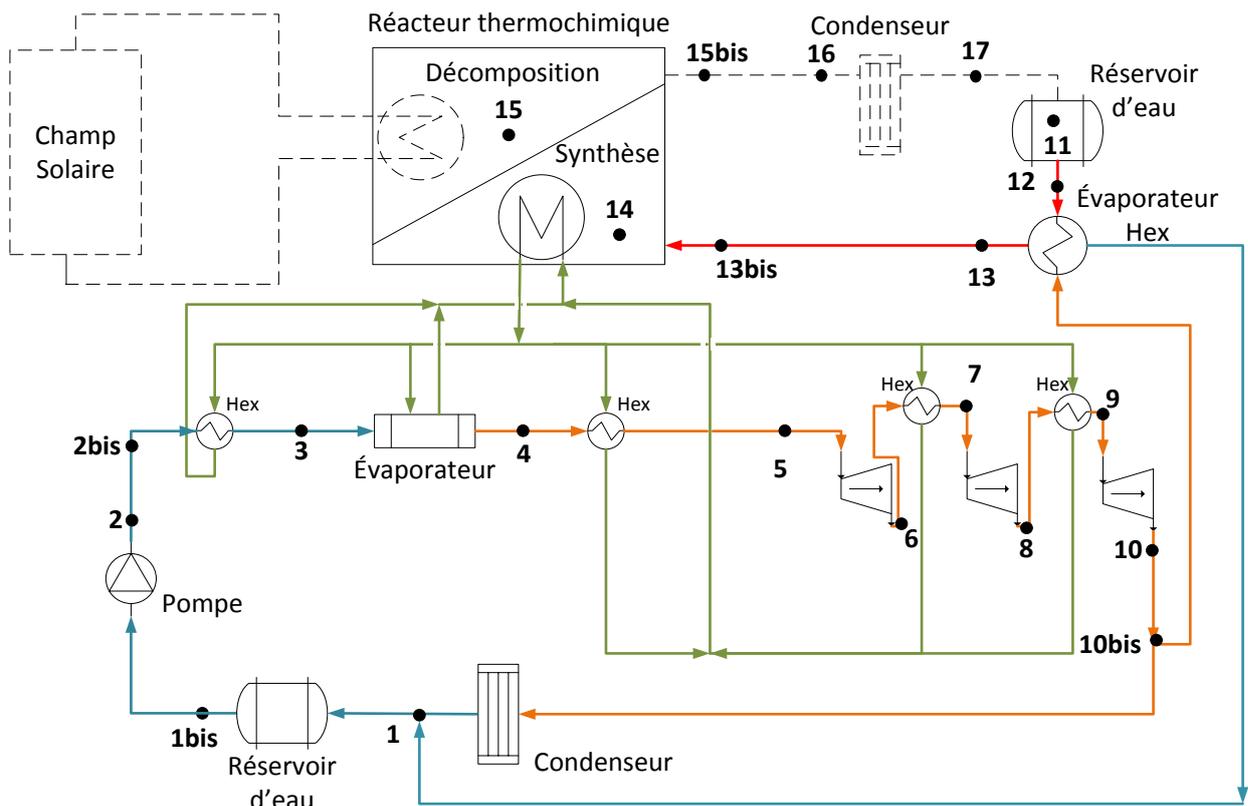


—Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail liquide du CDR,
—Fluide de travail vapeur du CDR

J-M2

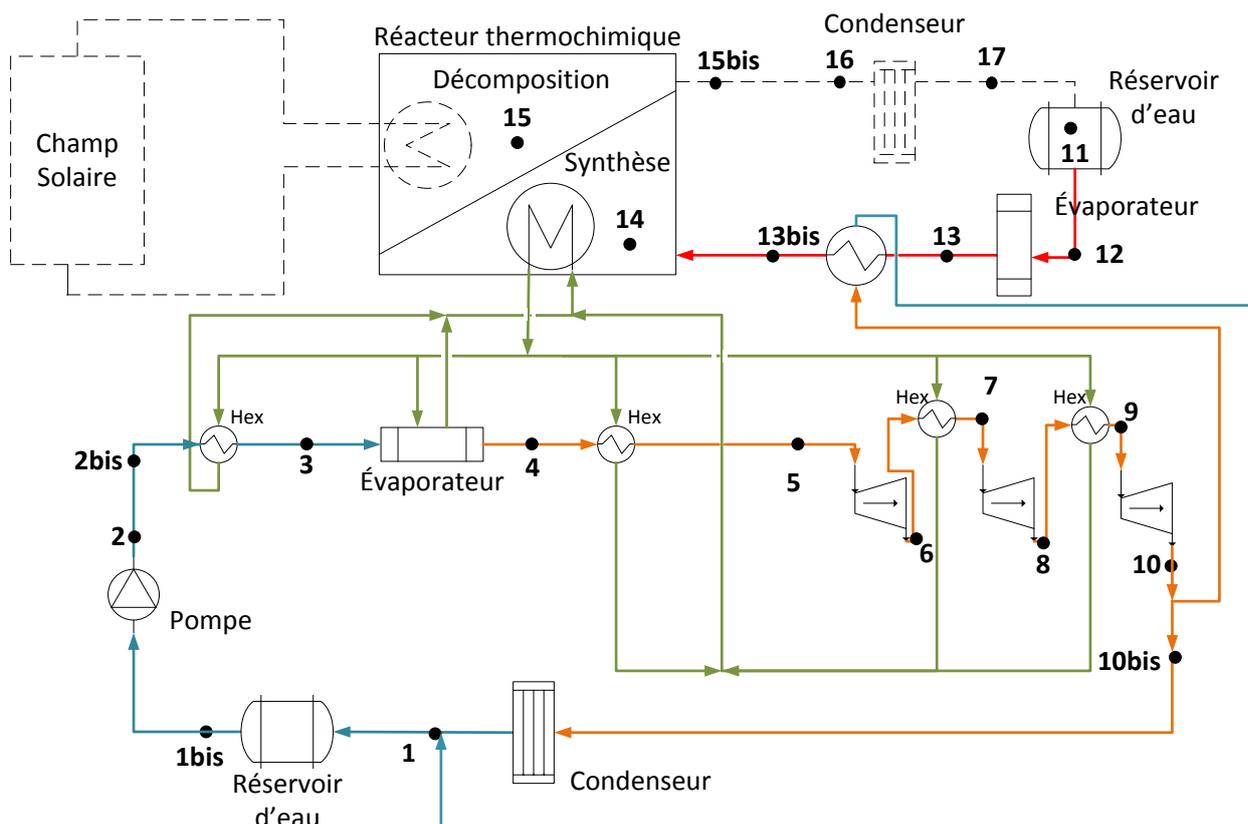


N-T1

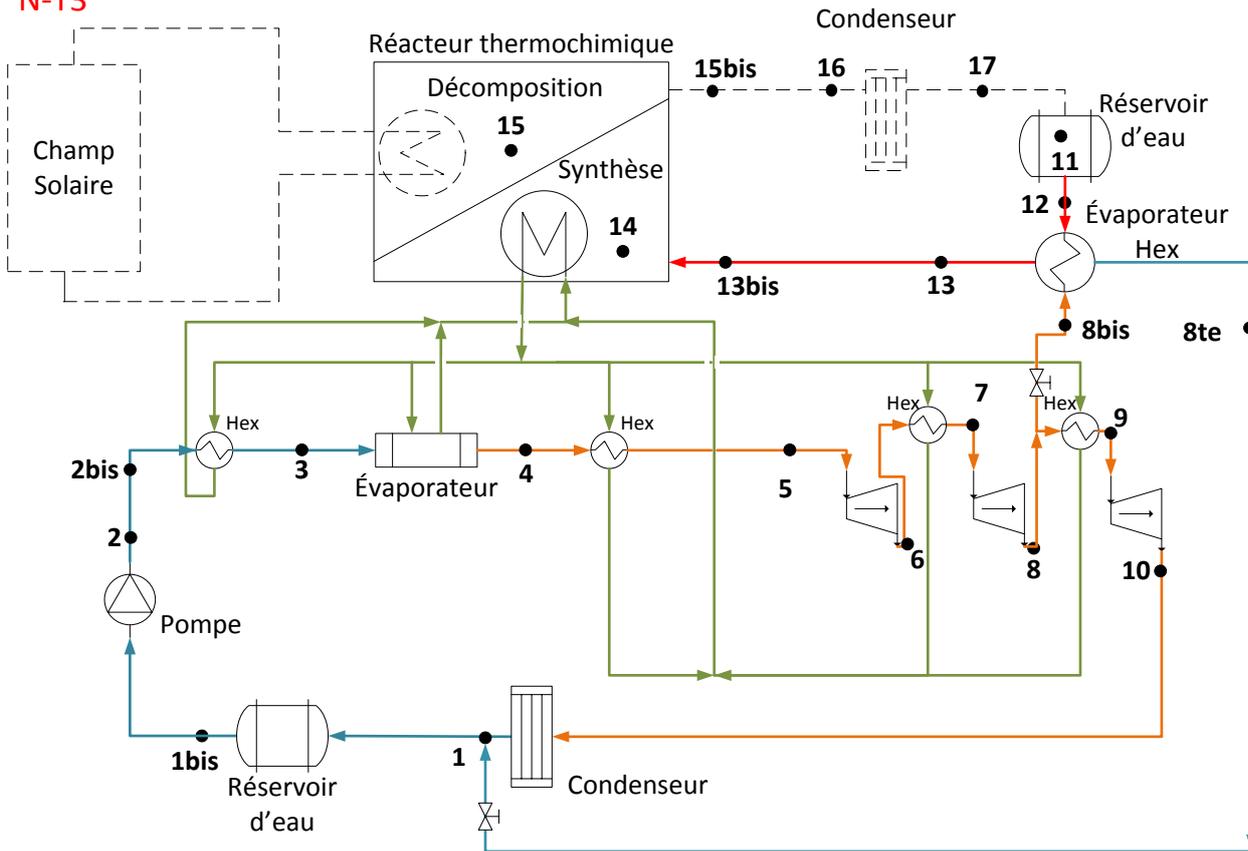


—Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail liquide du CDR, —Fluide de travail vapeur du CDR

N-T2

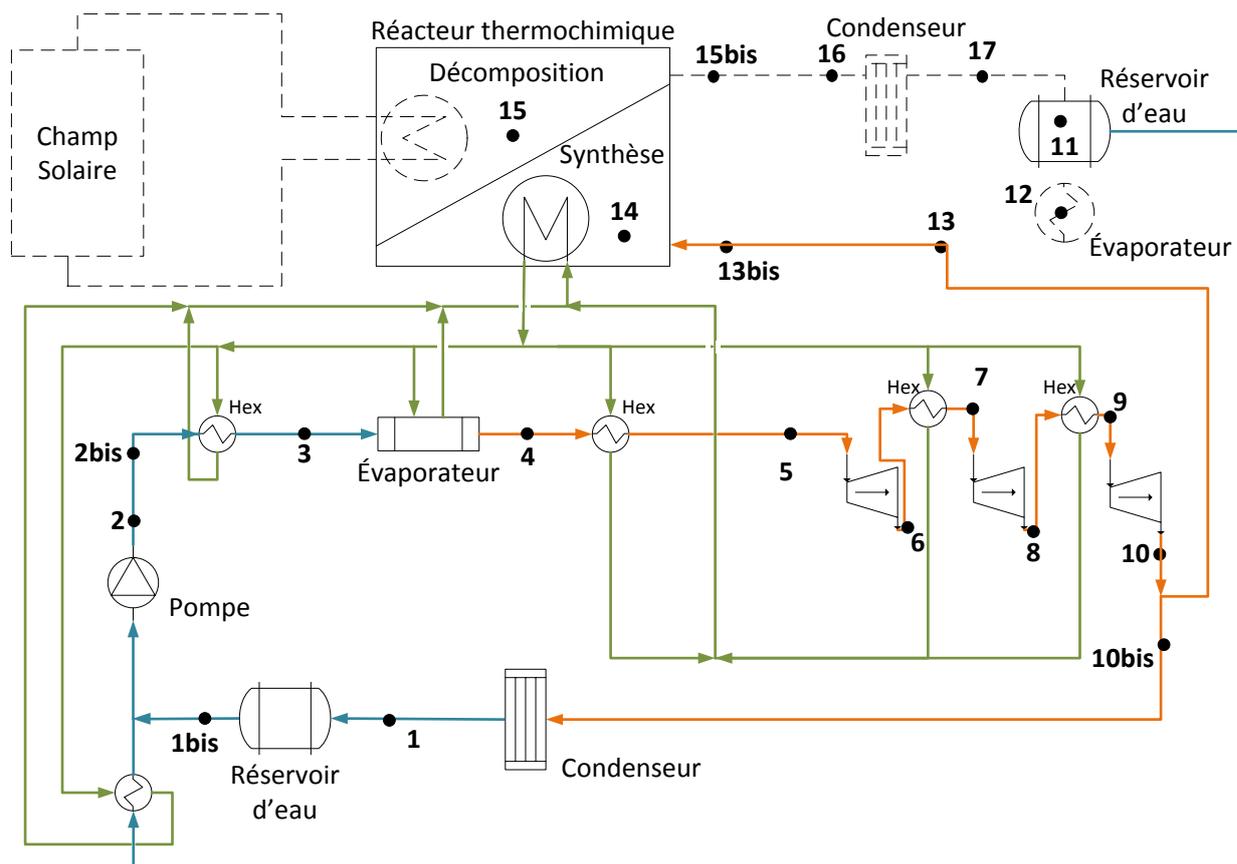


N-T3



—Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail liquide du CDR, —Fluide de travail vapeur du CDR

N-M1



—Fluide caloporteur du champ solaire, —Fluide de travail du TCS, —Fluide de travail liquide du CDR, —Fluide de travail vapeur du CDR

Annexe XIX : Points de fonctionnement des couples Jour&Nuit de configurations d'intégration

J-B2&N-B

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	45,87	50,92
TCS [kg/s]	21,53	21,53

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,4	310,8	310,8	355,9	252,3	355,9	154,6	355,9	50
P [bar]	0,12	99,69	99,69	99,69	99,69	41,30	41,30	5,38	5,38	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	219,40	1406,71	2726,06	2948,21	2800,16	3105,08	2751,35	3179,64	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,36	5,62	5,99	6,06	6,59	6,80	7,62	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée
NUIT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS								
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in
jour	11	12	13	14	15	16	17	11
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr
NUIT	11	12	13	14	15	16	17	18
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x

J-B3&N-B2

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	54,16	54,16
TCS [kg/s]	22,34	22,34

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,2	255,2	255,2	297,9	207,3	297,9	132,7	297,9	50
P [bar]	0,12	43,39	43,39	43,39	43,39	18,06	18,06	2,93	2,93	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	213,72	1111,36	2798,97	2943,74	2795,99	3024,90	2723,74	3065,51	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	2,84	6,04	6,30	6,38	6,81	7,00	7,71	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée
NUIT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,2	255,2	255,2	297,9	207,3	297,9	132,7	297,9	50
P [bar]	0,12	43,39	43,39	43,39	43,39	18,06	18,06	2,93	2,93	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	213,72	1111,36	2798,97	2943,74	2795,99	3024,90	2723,74	3065,51	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	2,84	6,04	6,30	6,38	6,81	7,00	7,71	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS								
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in
jour	11	12	13	14	15	16	17	11
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr
NUIT	11	12	13	14	15	16	17	18
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x

J-B&N-T1

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	48,15	49,38
TCS [kg/s]	21,45	21,45

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,3	293,5	293,5	342,7	233,1	335,1	142,9	325,5	50
P [bar]	0,12	78,29	78,29	78,29	78,29	29,59	29,59	3,93	3,93	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	217,24	1309,08	2761,20	2968,77	2803,13	3081,55	2737,21	3119,72	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,19	5,76	6,11	6,19	6,69	6,90	7,67	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	40	40,1	259,9	259,9	307,6	206,3	307,6	125,4	307,6	40
P [bar]	0,07	46,81	46,81	46,81	46,81	17,69	17,69	2,35	2,35	0,07
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	172,24	1134,22	2796,69	2960,45	2795,48	3048,01	2713,59	3086,70	2573,51
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,88	6,00	6,30	6,38	6,86	7,07	7,85	8,26
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS								
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in
jour	11	12	13	14	15	16	17	11
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18
T [°C]	25	30	30	338	x	x	x	x
P [bar]	0,042	0,042	0,042	0,042	x	x	x	x
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	125,73	2555,55	3152,57	x	x	x	x
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x

J-B&N-T2

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	49,61	50,92
TCS [kg/s]	21,51	21,51

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS									
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	Prech Vap Out
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18	13bis
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x	30
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x	0,032
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x	2556,03
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x	Vsurchauf

J-B&N-T3 40°C (cas de discussion §2.4.2)

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	45,60	59,84
TCS [kg/s]	26,04	26,04

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	50	50,4	314,2	314,2	364,6	249,5	356,4	150,5	345,3	50		
P [bar]	0,12	104,50	104,50	104,50	104,50	39,42	39,42	4,83	4,83	0,12		
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	219,88	1427,33	2717,09	2966,10	2801,09	3110,44	2746,52	3158,76	2591,29		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,39	5,59	6,00	6,08	6,62	6,83	7,64	8,07		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	8bis	8te
T [°C]	40	40,2	278,2	278,2	326,8	220,8	326,8	132,2	326,8	40	119	50
P [bar]	0,07	62,48	62,48	62,48	62,48	23,57	23,57	2,89	2,89	0,07	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	173,81	1227,69	2781,83	2967,20	2801,18	3076,94	2723,09	3124,67	2573,51	2723,09	209,34
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	3,05	5,87	6,19	6,28	6,79	7,00	7,82	8,26	8,44	0,70
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	L saturée						

FLUIDE REACTIF du TCS									
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18	
T [°C]	25	40	40	357	x	x	x	x	
P [bar]	0,074	0,074	0,074	0,074	x	x	x	x	
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	167,53	2573,51	3191,50	x	x	x	x	
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x	

J-B&N-T3 60°C (cas de discussion §2.4.2)

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	41,97	57,82
TCS [kg/s]	27,45	27,45

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	50	50,6	351,0	351,0	400,0	282,6	398,5	165,8	384,1	50		
P [bar]	0,12	167,26	167,26	167,26	167,26	66,73	66,73	7,15	7,15	0,12		
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	226,20	1678,84	2557,01	2926,30	2776,78	3161,41	2763,62	3235,40	2591,29		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,79	5,20	5,77	5,84	6,47	6,70	7,58	8,07		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	8bis	8te
T [°C]	40	40,3	311,0	311,0	358,2	250,2	364,3	146,0	364,3	40	129	70
P [bar]	0,07	100,00	100,00	100,00	100,00	39,89	39,89	4,27	4,27	0,07	0,31	0,31
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	177,58	1408,06	2725,49	2955,83	2800,87	3129,00	2741,04	3199,22	2573,51	2741,04	293,07
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	3,36	5,62	6,00	6,07	6,64	6,87	7,76	8,26	8,06	0,96
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	L saturée						

FLUIDE REACTIF du TCS									
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18	
T [°C]	25	60	60	394	x	x	x	x	
P [bar]	0,199	0,199	0,199	0,199	x	x	x	x	
h [kJ.kg ⁻¹]	104,84	251,18	2608,83	3268,13	x	x	x	x	
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x	

J-B&N-T3 80°C (cas de discussion §2.4.2)

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	41,37	61,89
TCS [kg/s]	31,39	31,39

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	50	50,6	351,0	351,0	373,5	315,7	439,7	181,3	421,6	50		
P [bar]	0,12	167,26	167,26	167,26	167,26	106,60	106,60	10,33	10,33	0,12		
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	226,20	1678,84	2557,01	2778,65	2713,05	3202,61	2778,33	3310,01	2591,29		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,79	5,20	5,55	5,58	6,34	6,57	7,52	8,07		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		
nuite	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	8bis	8te
T [°C]	40	40,3	311,0	311,0	333,4	279,6	400,6	160,0	400,6	40	139	90
P [bar]	0,07	100,00	100,00	100,00	100,00	63,73	63,73	6,18	6,18	0,07	0,70	0,70
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	177,58	1408,06	2725,49	2852,03	2780,38	3172,84	2757,39	3271,83	2573,51	2757,39	377,04
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	3,36	5,62	5,83	5,86	6,51	6,75	7,70	8,26	7,73	1,19
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	L saturée						

FLUIDE REACTIF du TCS									
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	
nuite	11	12	13	14	15	16	17	18	
T [°C]	25	80	80	431	x	x	x	x	
P [bar]	0,474	0,474	0,474	0,474	x	x	x	x	
h [kJ.kg ⁻¹]	104,87	335,01	2643,02	3342,97	x	x	x	x	
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x	

J-B&N-T3 100°C (cas de discussion §2.4.2)

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	40,37	67,08
TCS [kg/s]	36,43	36,43

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	50	50,6	351,0	351,0	352,3	348,3	479,9	197,0	457,9	50		
P [bar]	0,12	167,26	167,26	167,26	167,26	161,79	161,79	14,60	14,60	0,12		
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	226,20	1678,84	2557,01	2579,05	2575,11	3233,61	2790,15	3382,50	2591,29		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,79	5,20	5,23	5,23	6,22	6,45	7,46	8,07		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		
nuite	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	8bis	8te
T [°C]	40	40,3	311,0	311,0	312,5	308,6	435,7	174,1	435,7	40	149	110
P [bar]	0,07	100,00	100,00	100,00	100,00	96,73	96,73	8,73	8,73	0,07	1,43	1,43
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	177,58	1408,06	2725,49	2736,23	2731,39	3208,17	2771,83	3342,41	2573,51	2771,83	461,42
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	3,36	5,62	5,63	5,64	6,39	6,63	7,64	8,26	7,44	1,42
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	L saturée						

FLUIDE REACTIF du TCS									
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	
nuite	11	12	13	14	15	16	17	18	
T [°C]	25	100	100	466	x	x	x	x	
P [bar]	1,014	1,014	1,014	1,014	x	x	x	x	
h [kJ.kg ⁻¹]	104,92	419,17	2675,57	3415,91	x	x	x	x	
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x	

J-B&N-M1

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	45,60	46,68
TCS [kg/s]	21,55	21,55

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,4	314,2	314,2	364,6	249,5	356,4	150,5	345,3	50
P [bar]	0,12	104,50	104,50	104,50	104,50	39,42	39,42	4,83	4,83	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	219,88	1427,33	2717,09	2966,10	2801,09	3110,44	2746,52	3158,76	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,39	5,59	6,00	6,08	6,62	6,83	7,64	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	40	40,2	278,2	278,2	326,8	220,8	326,8	132,2	326,8	40
P [bar]	0,07	62,48	62,48	62,48	62,48	23,57	23,57	2,89	2,89	0,07
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	173,81	1227,69	2781,83	2967,20	2801,18	3076,94	2723,09	3124,67	2573,51
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	3,05	5,87	6,19	6,28	6,79	7,00	7,82	8,26
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS								
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in
jour	11	12	13	14	15	16	17	11
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18
T [°C]	25	40	40	357	x	x	x	x
P [bar]	0,074	0,074	0,074	0,074	x	x	x	x
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	167,53	2573,51	3191,50	x	x	x	x
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x

J-T1&N-B

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	49,61	50,92
TCS [kg/s]	21,53	21,53

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis	2te
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50	78	172
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12	67,19	67,19
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29	332,43	731,12
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07	1,05	2,05
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40		
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07		
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		

FLUIDE REACTIF du TCS										
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	15te
T [°C]	x	x	x	x	540	88	88	25	88	88
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2388,49	369,10	104,89	2656,45	2656,45
état	x	x	x	x	V surch	Dyphasique tmvap=0,88	L saturée	L sous refr	V saturée	V saturée
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x		
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-T1&N-T1 (écarts et pincements thermiques moyens §2.1.1)

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	48,15	49,38
TCS [kg/s]	21,45	21,45

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis	2te
T [°C]	50	50,3	293,5	293,5	342,7	233,1	335,1	142,9	325,5	50	78	174
P [bar]	0,12	78,29	78,29	78,29	78,29	29,59	29,59	3,93	3,93	0,12	78,29	78,29
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	217,24	1309,08	2761,20	2968,77	2803,13	3081,55	2737,21	3119,72	2591,29	333,32	742,41
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,19	5,76	6,11	6,19	6,69	6,90	7,67	8,07	1,05	2,08
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide	Liquide

FLUIDE REACTIF du TCS											
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in			
T [°C]	x	x	x	x	540	88	88	25	88	88	
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2395,82	369,10	104,89	2656,45	2656,45	
état	x	x	x	x	V surch	Dyphasique τ _m vap=0,89	L saturée	L sous refr	V saturée	V saturée	

nuît	11	12	13	14	15	16	17	18			
T [°C]	25	30	30	338	x	x	x	x			
P [bar]	0,042	0,042	0,042	0,042	x	x	x	x			
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	125,73	2555,55	3152,57	x	x	x	x			
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x			

J-T1&N-T1 (écarts et pincements thermiques faibles §2.4.1)

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	43,22	43,70
TCS [kg/s]	20,51	20,51

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis	2te
T [°C]	45	45,4	322,1	322,1	372,6	256,0	368,3	151,1	361,9	45	100	201
P [bar]	0,10	116,00	116,00	116,00	116,00	43,97	43,97	4,90	4,90	0,10	116,00	116,00
h [kJ.kg ⁻¹]	188,43	200,11	1475,17	2694,03	2962,07	2798,62	3130,00	2747,20	3192,99	2582,43	429,57	862,27
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,64	0,64	3,47	5,52	5,95	6,03	6,60	6,83	7,68	8,16	1,30	2,33
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide	Liquide

FLUIDE REACTIF du TCS											
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in			
T [°C]	x	x	x	x	550	105	105	25	105	105	
P [bar]	x	x	x	x	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3596,10	2200,37	442,03	104,94	2684,03	2684,03	
état	x	x	x	x	V surch	Dyphasique τ _m vap=0,78	L saturée	L sous refr	V saturée	V saturée	

nuît	11	12	13	14	15	16	17	18			
T [°C]	25	35	35	367	x	x	x	x			
P [bar]	0,056	0,056	0,056	0,056	x	x	x	x			
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	146,63	2564,55	3212,81	x	x	x	x			
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x			

J-T1&N-T1 (écarts et pincements thermiques importants §2.4.1)

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	55,41	57,74
TCS [kg/s]	23,09	23,09

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis	2te
T [°C]	55	55,2	260,7	260,7	306,9	208,4	298,0	134,1	287,8	55	56	148
P [bar]	0,16	47,44	47,44	47,44	47,44	18,48	18,48	3,05	3,05	0,16	47,44	47,44
h [kJ.kg ⁻¹]	230,26	235,05	1138,32	2796,22	2956,19	2796,54	3023,95	2725,71	3044,50	2600,09	239,71	625,39
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,77	0,77	2,89	6,00	6,28	6,37	6,80	6,99	7,65	7,99	0,78	1,81
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	40	40,1	217,8	217,8	262,9	173,7	262,9	109,9	262,9	40		
P [bar]	0,07	22,23	22,23	22,23	22,23	8,66	8,66	1,43	1,43	0,07		
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	169,76	933,32	2800,27	2927,06	2771,51	2975,96	2690,97	2998,92	2573,51		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,50	6,30	6,55	6,63	7,05	7,24	7,92	8,26		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		

FLUIDE REACTIF du TCS										
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	15te
T [°C]	x	x	x	x	530	71	71	25	71	71
P [bar]	x	x	x	x	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3553,71	2617,13	298,53	104,86	2628,32	2628,32
état	x	x	x	x	V surch	Dyphasique tmvap=0,995	L saturée	L sous refr	V saturée	V saturée
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	25	25	308	x	x	x	x		
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3092,74	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-T1&N-T2

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	49,61	50,92
TCS [kg/s]	21,51	21,51

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis	2te
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50	78	172
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12	67,19	67,19
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29	332,43	730,65
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07	1,05	2,05
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40		
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07		
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		

FLUIDE REACTIF du TCS										
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	15te
T [°C]	x	x	x	x	540	88	88	25	88	88
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2388,18	369,10	104,89	2656,45	2656,45
état	x	x	x	x	V surch	Dyphasique tmvap=0,88	L saturée	L sous refr	V saturée	V saturée
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18	13bis	
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x	30	
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x	0,032	
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x	2556,03	
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x	Vsurchauf	

J-T1&N-M1

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	45,60	46,68
TCS [kg/s]	21,55	21,55

FLUIDE DE TRAVAIL CDR												
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis	2te
T [°C]	50	50,4	314,2	314,2	364,6	249,5	356,4	150,5	345,3	50	78	180
P [bar]	0,12	104,50	104,50	104,50	104,50	39,42	39,42	4,83	4,83	0,12	104,50	104,50
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	219,88	1427,33	2717,09	2966,10	2801,09	3110,44	2746,52	3158,76	2591,29	335,41	769,38
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,39	5,59	6,00	6,08	6,62	6,83	7,64	8,07	1,05	2,13
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
T [°C]	40	40,2	278,2	278,2	326,8	220,8	326,8	132,2	326,8	40		
P [bar]	0,07	62,48	62,48	62,48	62,48	23,57	23,57	2,89	2,89	0,07		
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	173,81	1227,69	2781,83	2967,20	2801,18	3076,94	2723,09	3124,67	2573,51		
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	3,05	5,87	6,19	6,28	6,79	7,00	7,82	8,26		
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée		

FLUIDE REACTIF du TCS										
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	15te
T [°C]	x	x	x	x	540	88	88	25	88	88
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2411,92	369,10	104,89	2656,45	2656,45
état	x	x	x	x	V surch	Dyphasique tmvap=0,89	L saturée	L sous refr	V saturée	V saturée
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	40	40	357	x	x	x	x		
P [bar]	0,074	0,074	0,074	0,074	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	167,53	2573,51	3191,50	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-T2&N-B

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	49,61	50,92
TCS [kg/s]	21,53	21,53

FLUIDE DE TRAVAIL CDR											
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50	150
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12	67,19
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29	634,72
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07	1,83
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40	
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07	
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51	
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26	
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	

FLUIDE REACTIF du TCS										
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	60	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	2611,09	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	V surch	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x		
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-T2&N-T1

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	48,15	49,38
TCS [kg/s]	21,45	21,45

FLUIDE DE TRAVAIL CDR											
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis
T [°C]	50	50,3	293,5	293,5	342,7	233,1	335,1	142,9	325,5	50	152
P [bar]	0,12	78,29	78,29	78,29	78,29	29,59	29,59	3,93	3,93	0,12	78,29
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	217,24	1309,08	2761,20	2968,77	2803,13	3081,55	2737,21	3119,72	2591,29	646,72
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,19	5,76	6,11	6,19	6,69	6,90	7,67	8,07	1,86
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
T [°C]	40	40,1	259,9	259,9	307,6	206,3	307,6	125,4	307,6	40	
P [bar]	0,07	46,81	46,81	46,81	46,81	17,69	17,69	2,35	2,35	0,07	
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	172,24	1134,22	2796,69	2960,45	2795,48	3048,01	2713,59	3086,70	2573,51	
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,88	6,00	6,30	6,38	6,86	7,07	7,85	8,26	
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	

FLUIDE REACTIF du TCS										
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	60	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	2611,17	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	V surch	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	30	30	338	x	x	x	x		
P [bar]	0,042	0,042	0,042	0,042	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	125,73	2555,55	3152,57	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-T2&N-T2

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	49,61	50,92
TCS [kg/s]	21,51	21,51

FLUIDE DE TRAVAIL CDR											
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50	150
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12	67,19
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29	634,22
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07	1,83
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40	
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07	
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51	
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26	
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	

FLUIDE REACTIF du TCS										
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	60	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	2611,09	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	V surch	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x		
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-T2&N-M1

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	45,60	46,68
TCS [kg/s]	21,55	21,55

FLUIDE DE TRAVAIL CDR											
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2bis
T [°C]	50	50,4	314,2	314,2	364,6	249,5	356,4	150,5	345,3	50	159
P [bar]	0,12	104,50	104,50	104,50	104,50	39,42	39,42	4,83	4,83	0,12	104,50
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	219,88	1427,33	2717,09	2966,10	2801,09	3110,44	2746,52	3158,76	2591,29	675,39
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,39	5,59	6,00	6,08	6,62	6,83	7,64	8,07	1,92
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	Liquide
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
T [°C]	40	40,2	278,2	278,2	326,8	220,8	326,8	132,2	326,8	40	
P [bar]	0,07	62,48	62,48	62,48	62,48	23,57	23,57	2,89	2,89	0,07	
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	173,81	1227,69	2781,83	2967,20	2801,18	3076,94	2723,09	3124,67	2573,51	
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	3,05	5,87	6,19	6,28	6,79	7,00	7,82	8,26	
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	

FLUIDE REACTIF du TCS										
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in		
	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	60	
P [bar]	x	x	x	x	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3575,47	2591,29	209,34	104,84	2611,35	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr	V surch	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	40	40	357	x	x	x	x		
P [bar]	0,074	0,074	0,074	0,074	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	167,53	2573,51	3191,50	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-M2&N-B

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	40,67	50,92
TCS [kg/s]	21,54	21,54

FLUIDE DE TRAVAIL CDR											
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50	
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29	
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07	
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	
nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40	
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07	
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51	
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26	
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	
FLUIDE REACTIF du TCS											
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	turb out	turb out is	
	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	15bis is	
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	340		
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2591,29	209,34	104,84	3156,55	3051,94	
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr		s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	
										9,14	
nuît	11	12	13	14	15	16	17	18			
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x			
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x			
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x			
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x			

J-M2&N-T1

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	39,51	49,38
TCS [kg/s]	21,45	21,45

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,3	293,5	293,5	342,7	233,1	335,1	142,9	325,5	50
P [bar]	0,12	78,29	78,29	78,29	78,29	29,59	29,59	3,93	3,93	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	217,24	1309,08	2761,20	2968,77	2803,13	3081,55	2737,21	3119,72	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,19	5,76	6,11	6,19	6,69	6,90	7,67	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	40	40,1	259,9	259,9	307,6	206,3	307,6	125,4	307,6	40
P [bar]	0,07	46,81	46,81	46,81	46,81	17,69	17,69	2,35	2,35	0,07
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	172,24	1134,22	2796,69	2960,45	2795,48	3048,01	2713,59	3086,70	2573,51
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,88	6,00	6,30	6,38	6,86	7,07	7,85	8,26
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS										
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	turb out	turb out is
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	15bis is
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	340	
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2591,29	209,34	104,84	3156,55	3051,94
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr		s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹] 9,14

nuît	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	30	30	338	x	x	x	x		
P [bar]	0,042	0,042	0,042	0,042	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	125,73	2555,55	3152,57	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

J-M2&N-T2

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	40,68	50,92
TCS [kg/s]	21,51	21,51

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,2	283,1	283,1	331,6	225,0	324,3	139,2	315,5	50
P [bar]	0,12	67,19	67,19	67,19	67,19	25,48	25,48	3,53	3,53	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	216,12	1253,04	2776,20	2967,27	2802,14	3066,32	2732,38	3100,03	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,10	5,84	6,17	6,25	6,73	6,94	7,68	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

nuît	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	40	40,1	250,6	250,6	297,9	199,0	297,9	121,9	297,9	40
P [bar]	0,07	40,17	40,17	40,17	40,17	15,23	15,23	2,11	2,11	0,07
h [kJ.kg ⁻¹]	167,53	171,57	1088,74	2800,74	2955,17	2791,41	3032,87	2708,73	3067,55	2573,51
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,57	0,57	2,80	6,07	6,35	6,44	6,90	7,11	7,86	8,26
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS										
	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	turb out	turb out is
jour	11	12	13	14	15	16	17	11	15bis	15bis is
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	340	
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2591,29	209,34	104,84	3156,55	3051,94
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr		s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹] 9,14

nuît	11	12	13	14	15	16	17	18	13bis	
T [°C]	25	25	25	328	x	x	x	x	30	
P [bar]	0,032	0,032	0,032	0,032	x	x	x	x	0,032	
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	104,83	2546,51	3132,96	x	x	x	x	2556,03	
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x	Vsurchauf	

J-M2&N-M1

Débits massiques de fluides		
	Jour	Nuit
CDR [kg/s]	37,38	46,68
TCS [kg/s]	21,55	21,55

FLUIDE DE TRAVAIL CDR										
jour	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T [°C]	50	50,4	314,2	314,2	364,6	249,5	356,4	150,5	345,3	50
P [bar]	0,12	104,50	104,50	104,50	104,50	39,42	39,42	4,83	4,83	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	209,34	219,88	1427,33	2717,09	2966,10	2801,09	3110,44	2746,52	3158,76	2591,29
s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	0,70	0,70	3,39	5,59	6,00	6,08	6,62	6,83	7,64	8,07
état	L saturée	Liquide	L saturée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée	V surchauffée	V saturée

FLUIDE REACTIF du TCS										
jour	tank out	Evap in	Evap out	synthese	deco	cond in	cond out	tank in	turb out	turb out is
T [°C]	x	x	x	x	540	50	50	25	340	
P [bar]	x	x	x	x	0,65	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
h [kJ.kg ⁻¹]	x	x	x	x	3574,97	2591,29	209,34	104,84	3156,55	3051,94
état	x	x	x	x	V surch	V saturée	L saturée	L sous refr		s [kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹] 9,14

nuit	11	12	13	14	15	16	17	18		
T [°C]	25	40	40	357	x	x	x	x		
P [bar]	0,074	0,074	0,074	0,074	x	x	x	x		
h [kJ.kg ⁻¹]	104,83	167,53	2573,51	3191,50	x	x	x	x		
état	L sous refr	L saturée	V saturée	V surch	x	x	x	x		

Résumé

Les procédés de stockage de chaleur haute température par voie thermochimique solide/gaz (TCS) présentent un grand intérêt pour des applications à des centrales solaires thermodynamiques. Le couple réactif $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ est adapté à cette application pour des déstockages entre 350 et 550°C sous des pressions de vapeur entre 0,2 et 2bar. Les paramètres de transferts de chaleur et de masse de lits de $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{GNE}$ ont été évalués au travers de corrélations et d'expérimentations. Des expérimentations ont permis d'atteindre des puissances en réaction de déstockage supérieures à $200\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ pour des durées compatibles avec les centrales solaires (1 à 15h). Un modèle 2D a été développé, validé et exploité afin d'étudier les influences couplées des différents paramètres sur les performances du TCS. Enfin, l'intérêt de différentes configurations d'intégration du TCS dans la centrale solaire ont été mis en évidence en termes de performances et de puissances thermiques échangées avec les sources et puits.

Mots clés

stockage de chaleur, thermochimique, haute température, CSP, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, GNE

Abstract

High-temperature heat storage processes using thermochemical solid/gas reaction (TCS) exhibit a great interest for applications in solar thermodynamic power plants. The reactive pair $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ is suitable for this recovery step application ranging from 350 to 550°C with steam pressures from 0.2 to 2 bar. Heat and mass transfer within $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{GNE}$ beds parameters were evaluated through correlations and experimentations. Experiments achieved thermal power powers up to $200\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$, and durations suitable for solar power plants (1 to 15 hours). A 2D model was developed, validated and exploited to study the coupled influences of different parameters on the performance of TCS. Finally, the benefit of different configurations of TCS integration within the solar power plant have been highlighted in terms of efficiencies and sources and sinks thermal exchanges.

Keywords

heat storage, thermochemical, high temperature, CSP, $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, ENG