

Procédé innovant de stockage d'énergie thermique pour une application dans les centrales solaires à concentration

Pierre PARDO^{1*}, Zoé ANXIONNAZ-MINVIELLE¹, Sylvie ROUGE¹, Patrick COGNET^{2,3}, Michel CABASSUD^{2,3}

¹CEA, LITEN, LETh, F-38054 Grenoble, France

²Université de Toulouse ; INPT, UPS ; Laboratoire de Génie Chimique ; 4, Allée Emile Monso, F-31432 Toulouse, France

³CNRS ; Laboratoire de Génie Chimique ; F-31432 Toulouse, France

* (auteur correspondant : pierre.pardo@cea.fr)

Résumé - Le stockage d'énergie thermique est primordial pour améliorer l'efficacité des centrales solaires à concentration. Le stockage par voie thermochimique est la seule technique permettant de stocker de la chaleur à haute densité (500 kWh.m⁻³), haute température (jusqu'à 1200°C) et durant une période théoriquement illimitée. La réaction étudiée dans ce travail est : $\text{Ca(OH)}_2 + \Delta H_r \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. La détermination de la cinétique des réactions a été réalisée en ATG, un dispositif expérimental utilisant une technologie de réacteur en lit fluidisé a été mis en œuvre afin de démontrer la faisabilité des réactions et de réaliser une étude de cyclabilité.

Nomenclature

<i>A</i>	Réactif A, [-]	<i>t</i>	Temps, min
<i>B</i>	Réactif B, [-]	<i>X</i>	Taux de conversion, [-]
<i>C</i>	Réactif C, [-]		
<i>E_a</i>	Energie d'activation, J.mol ⁻¹		<i>Symboles grecs</i>
<i>k₀</i>	Facteur pré-exponentiel, min ⁻¹		<i>ΔH_r</i> enthalpie de réaction, J.mol ⁻¹
<i>P_{éq}</i>	Pression partielle en eau à l'équilibre, Pa		
<i>P_{H2O}</i>	Pression partielle en eau, Pa		<i>Indices et exposants</i>
<i>P_{tot}</i>	Pression totale dans le système, Pa	<i>d</i>	déshydratation
<i>R</i>	Constante des gaz parfaits, 8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	<i>h</i>	hydratation
<i>T</i>	Température, °C		

1. Introduction

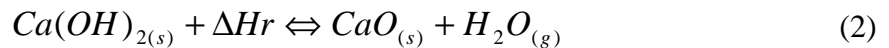
L'énergie thermique solaire est une ressource renouvelable et inépuisable. A des températures comprises entre 350 à 550 °C, cette énergie peut être convertie en électricité dans des centrales solaires à concentration (CSC). Son seul inconvénient est son intermittence. Pour fournir de l'électricité en continu grâce au solaire thermique, il est donc nécessaire de stocker l'énergie thermique [1].

Le développement de systèmes innovants de stockage de l'énergie thermique à haute température et forte densité est impératif pour améliorer la flexibilité des CSC et la disponibilité de l'énergie électrique produite. A l'heure actuelle, l'énergie thermique est principalement stockée sous forme de chaleur sensible ou de chaleur latente [1 - 2]. La température de stockage est celle de sortie du champ solaire, ce qui limite les durées de stockage en raison des pertes thermiques. Le stockage par voie thermochimique est, quant à

lui plus innovant. Les fortes densités énergétiques (500 kWh.m^{-3}), les températures de stockage comprises entre $25\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ et les durées de stockage théoriquement illimitées en font un procédé très attractif [1-2]. La voie thermochimique exploite la réversibilité des réactions pour stocker l'énergie [1]. Les réactions chimiques envisagées sont de la forme suivante :



Lors de la charge, l'énergie thermique permet de mettre en œuvre la réaction endothermique. Les produits de cette réaction (B+C) sont ensuite séparés et stockés. Lorsque l'énergie thermique doit être restituée, les produits stockés (B+C) sont mis en contact afin de réaliser la réaction exothermique réversible et ainsi restituer la chaleur et régénérer le produit initial (A). La réaction choisie pour ces travaux est la suivante :



Cette réaction a été étudiée expérimentalement et numériquement pour des applications de stockage de chaleur dans différents domaines : le stockage de chaleur en CSC [3-5], les pompes à chaleur [6-9], le préchauffage de moteur [10] ou encore pour des systèmes de génération de chaleur sur la lune [11]. Toutes ces études ont été réalisées dans des réacteurs en lit fixe. Elles ont montrées que les transferts de chaleur et de matière limitaient la réaction. Afin d'améliorer ces transferts, une technologie de réacteur en lit fluidisé (LF) est proposée dans ces travaux. Grâce à ce type de réacteur, le solide va être fortement mélangé, ce qui aura pour effet d'homogénéiser la température du lit de solide, d'augmenter le transfert convectif entre le solide et la paroi et enfin d'améliorer le contact solide-gaz et donc le transfert de matière [12].

Une première partie présentera les résultats de l'étude cinétique réalisée en analyse thermogravimétrique (ATG). La seconde partie décrira le dispositif expérimental utilisé pour mettre en œuvre les réactions et les résultats expérimentaux seront présentés.

2. Etude cinétique

La figure 1 représente l'équilibre de la réaction réversible (2). C'est par cet équilibre que le sens de la réaction, endothermique ou exothermique, va être connu et donc, que les conditions opératoires nécessaires à la mise en œuvre de l'étape de charge ou de l'étape de décharge de l'énergie pourront être déterminées.

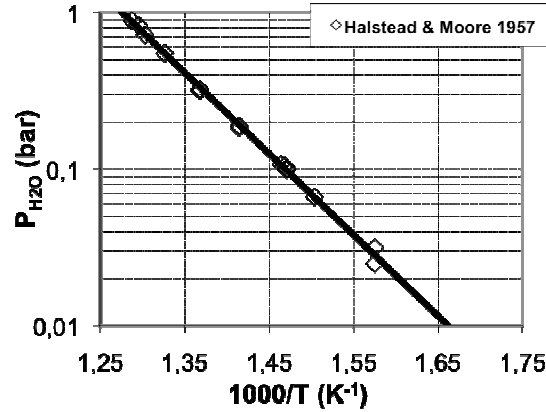


Figure 1 : *Equilibre de la réaction réversible $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \Delta H_r \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ [13]*

Les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la réaction (2) peuvent être décrits par l'équation (3) [14] :

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot f(P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{éq}}(T)) \cdot f(X) \quad (3)$$

Trois termes apparaissent. Deux de ces termes sont liés à l'équilibre : une loi d'Arrhenius qui traduit l'effet de la température et une fonction des pressions partielles en eau, dans le système et à l'équilibre, qui traduit l'effet de la concentration du réactif gazeux (H_2O). Le troisième terme est une fonction liée à la forme des particules solides étudiées.

Un appareil d'analyse thermogravimétrique fonctionnant en atmosphère humide a permis de réaliser une étude cinétique, en suivant l'évolution de la masse du solide en fonction du temps pour des températures et des pressions partielles en eau données. 8 points de fonctionnement (T et $P_{\text{H}_2\text{O}}$) ont été testés pour chacune des réactions. L'étude a été réalisée dans les gammes de températures et de pressions partielles suivantes :

- Déshydratation : $T = 390 - 430 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 - 8 \%$ (à 1 atm)
- Hydratation : $T = 340 - 375 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8 - 25 \%$ (à 1 atm)

Un algorithme d'optimisation développé sous Matlab® a permis de déterminer les paramètres cinétiques des deux réactions en tenant compte de toutes les données expérimentales disponibles. Les équations (4) et (5) présentent respectivement les évolutions des taux de conversion lors de la réaction de déshydratation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et lors de la réaction d'hydratation de CaO :

$$\frac{dX_d}{dt} = 2,0861 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-5,6427 \times 10^4}{R \cdot (T + 273,15)}\right) \left(\frac{P_{\text{éq}}}{P_{\text{tot}}} - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{tot}}}\right)^1 (1 - X_d)^{2/3} \quad (4)$$

$$\frac{dX_h}{dt} = 2,74 \times 10^{-17} \exp\left(\frac{2,2937 \times 10^5}{R \cdot (T + 273,15)}\right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{tot}}} - \frac{P_{\text{éq}}}{P_{\text{tot}}}\right)^{3,68} (1 - X_h)^{2/3} \quad (5)$$

3. Dispositif expérimental

3.1. Présentation de la boucle expérimentale

Le dispositif expérimental, représenté de façon schématique sur la figure 2, a été conçu comme une maquette analytique destinée à démontrer la faisabilité des réactions de déshydratation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et d'hydratation de CaO . Une étude de cyclabilité dans un réacteur en LF a également été réalisée. La boucle expérimentale fonctionne en mode discontinu et est constituée de trois circuits :

1. Le circuit 100 est l'alimentation du gaz servant d'agent de fluidisation (Air/Azote) ;
2. Le circuit 200 est l'alimentation en eau. L'eau est l'un des réactifs de la réaction réversible (2).
3. Le circuit 300 est le circuit principal comprenant la section d'essai dans laquelle les réactions sont mises en œuvre.

Le réacteur est une colonne de 1 m de haut et 114 mm de diamètre en acier inoxydable 316L. Une quantité de solide maximale de 3 kg peut être introduite dans la section d'essais. Une résistance chauffante d'une puissance de 5,5 kW ($\text{PR}_{\text{lit}}302$) permet d'atteindre des températures comprises entre 300 – 550°C. La résistance chauffante $\text{PR}_{\text{lit}}302$ fournit l'énergie nécessaire pour réaliser la réaction de déshydratation. Quant à la réaction d'hydratation, qui est exothermique, son énergie n'est pas récupérée mais elle est évacuée grâce aux pertes thermiques de l'installation. Des débitmètres, $Q100$ (0 – 15 Nm^3/h) et $Q200$ (0 – 1,5 kg/h), et des hygromètres, $H_{\text{mél}}301$, $H_{\text{mél}}302$ et $H_{\text{mél}}303$, sont installés en entrée et en sortie de la section d'essais afin de mesurer les débits d'eau associés. Les humidités absolues, dans le courant gazeux en entrée de section d'essais, peuvent être régulées pour des valeurs comprises entre 0 et 1,5 $\text{kg}_d\text{eau}/\text{kg}_d\text{air sec}$. 10 thermocouples sont installés sur les différents circuits de l'installation et 9 autres sont fixés sur la section d'essais. Ces appareils de mesure vont permettre de suivre les réactions dans des conditions parfaitement maîtrisées.

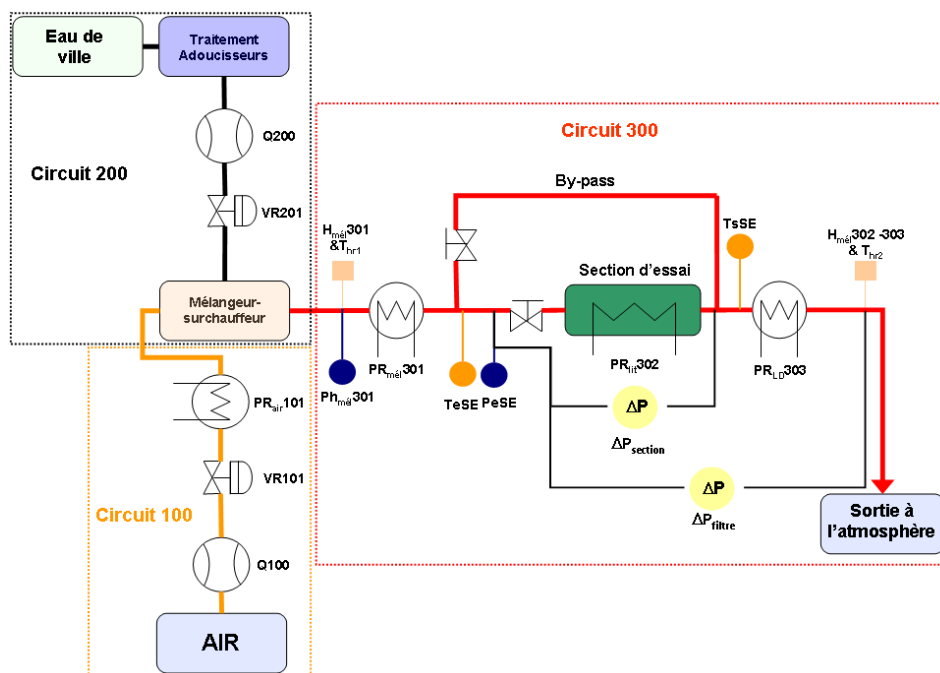


Figure 2 : Schéma de principe de la boucle expérimentale

3.2. Protocole expérimental

Le réacteur est chargé avec un mélange de poudre d'une composition massique de 70% wAl₂O₃/30% wCa(OH)₂ et d'une masse de 1,93 kg. L'alumine est un solide inerte, elle permet d'améliorer la fluidisation de Ca(OH)₂. Le protocole expérimental consiste dans un premier temps, à réaliser la réaction de déshydratation pour former CaO, puis l'hydratation pour régénérer Ca(OH)₂. Pour cela les conditions opératoires dans le réacteur doivent être situées du bon côté de l'équilibre (cf. figure 1), en imposant une température de paroi et des débits d'air et d'eau connus en entrée du réacteur. Les débits en sortie de section d'essais et les températures dans le réacteur permettent de suivre l'avancement des réactions.

4. Résultats et interprétation

Rappelons que les objectifs du dispositif expérimental sont de démontrer la faisabilité de la réaction réversible (2) en LF pour une application de stockage et de réaliser une étude de cyclabilité. Les réactions de déshydratation et d'hydratation ont été mises en œuvre dans les gammes de température et d'humidité absolue répertoriées dans le tableau 1.

	Déshydratation	Hydratation
Gamme de Température (°C)	400 - 480	350 - 435
Gamme d'humidité (kg _{d'eau} /kg _{d'air sec})	0 – 0,022	0,19 – 0,54

Tableau 1 : Conditions opératoires testées afin de démontrer la faisabilité des réactions de déshydratation et d'hydratation en LF

4.1. Etude paramétrique : Déshydratation

Une étude paramétrique sur la température et sur l'humidité absolue dans le réacteur a été réalisée pour chacune des réactions. Seuls les résultats pour la réaction de déshydratation sont présentés dans cet article.

4.1.1. Influence de la température

La figure 3 présente la variation du taux de conversion, X_d , en fonction du temps pour 3 températures : 400, 440 et 450°C. Le gaz entrant dans la section d'essai est sec. Plus la température du réacteur est élevée, plus la réaction de déshydratation est rapide. Pour la réaction d'hydratation, les tendances sont inversées, plus la température du réacteur est élevée, plus la réaction est lente.

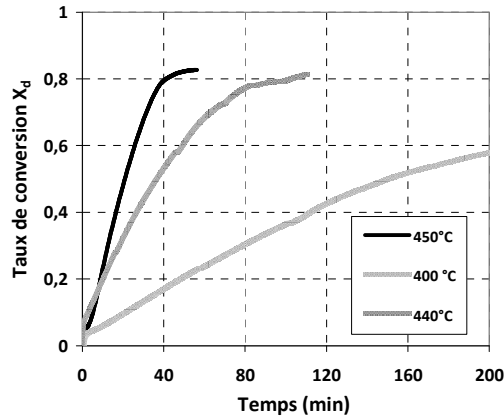


Figure 3 : Influence de la température sur la réaction de déshydratation, 1.93 kg de mélange à 70%wAl₂O₃/30%wCa(OH)₂, $Q_{air} = 2Nm^3/h$ et $Q_{eau} = 0 kg/h$

4.1.2. Influence de l'humidité absolue

La figure 4 présente la variation du taux de conversion, X_d , en fonction du temps pour 2 humidités absolues : 0 et 0,022 kg d'eau/kg d'air sec. La température dans la section d'essai est de 450°C. Plus l'humidité absolue du réacteur est élevée, plus la réaction de déshydratation est lente. Pour la réaction d'hydratation, les tendances sont là aussi inversées, plus l'humidité absolue du réacteur est élevée, plus la réaction est rapide.

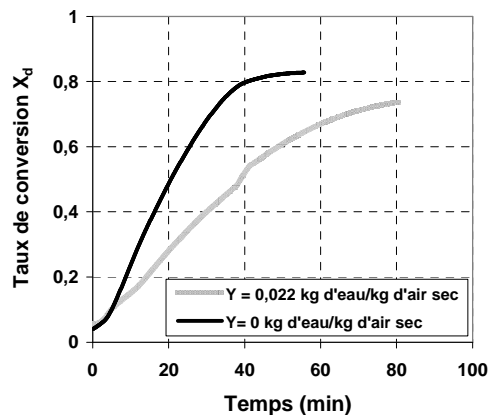


Figure 4 : Influence de l'humidité dans le gaz sur la réaction de déshydratation, 1.93 kg de mélange à 70%wAl₂O₃/30%wCa(OH)₂, $Q_{air} = 2Nm^3/h$

Les études de l'influence de la température et de l'humidité absolue ont permis de valider le bon fonctionnement de notre réacteur, puisque les résultats obtenus sont en accord avec les résultats de l'étude cinétique.

4.2. Etude de cyclabilité

Dans un procédé de stockage d'énergie thermique, la réversibilité est un critère important pour que le procédé reste efficace après une multitude de cycle [1]. Dans le cas du stockage par voie thermochimique, un cycle correspond à une réaction endothermique suivie d'une réaction exothermique (charge, stockage de l'énergie, puis décharge). Dans notre cas, le procédé est réversible si les taux de conversion sont constants. Plusieurs études en ATG [3], ont montré que la réaction (2) était réversible (100 cycles atteints). En revanche, les quantités de solide utilisées sont très faibles (~20 mg) et il est nécessaire de caractériser la réversibilité

dans la technologie en LF. L'étude de cyclabilité présentée sur la figure 5 a été réalisée avec de l'air comme agent de fluidisation, une température de 480°C pour la réaction endothermique et une température de 400°C pour la réaction exothermique.

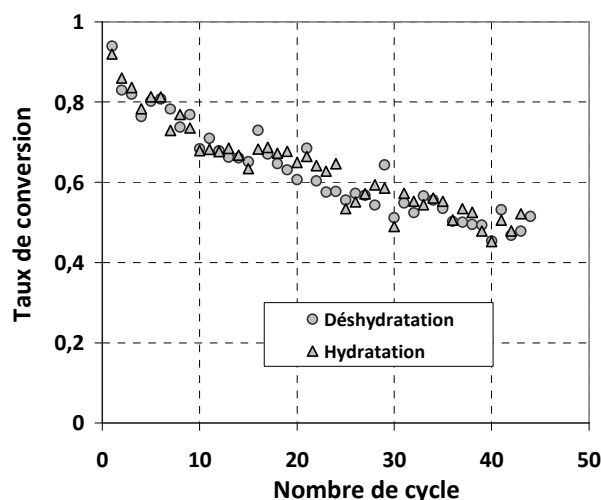
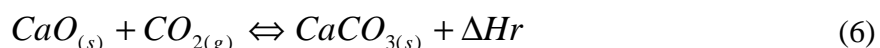


Figure 5 : Etude de cyclabilité d'un mélange de 1.93 kg à 70%wAl₂O₃/30%wCa(OH)₂ :
 Déshydratation : T = 480°C – Q_{air} = 2Nm³/h – Q_{eau} = 0 kg/h ; Hydratation : T = 400°C – Q_{air} =
 2Nm³/h – Q_{eau} = 1 kg/h

Dans cette étude 44 cycles ont été mis en œuvre. La figure 5 montre que les taux de conversion des réactions diminuent durant l'étude, donc la réversibilité chute. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette chute :

- Les particules réactives fines sont emportées en dehors du réacteur durant l'étude ;
- Une réaction secondaire est mise en œuvre.

Afin de déterminer la cause de cette chute, une pesée du produit et une étude en DRX (diffraction par rayon X) ont été réalisées avant et après l'étude de cyclabilité. Les masses de solides pesées sont identiques, donc il n'y a pas de perte de produit. L'analyse DRX a montré qu'un nouveau produit c'était formé, le CaCO₃, issue de la réaction (6).



En effet cette réaction peut être mise en œuvre dans le réacteur car après la déshydratation, le solide présent est le CaO. Etant donné qu'il y a du CO₂ dans l'air et que les conditions d'équilibre sont favorables à la réaction de carbonatation, celle-ci se réalise. Une nouvelle étude de cyclabilité utilisant un gaz inerte est en cours de réalisation. Le fonctionnement du procédé en air est plus simple à mettre en œuvre industriellement. Les résultats obtenus avec les essais en air permettront de comparer et d'évaluer les pertes dues à la formation de CaCO₃ par rapport à un procédé fonctionnement avec un gaz inerte.

5. Conclusion

L'étude expérimentale d'un procédé de stockage de chaleur par voie thermo-chimique utilisant la réaction : Ca(OH)₂ + ΔHr ⇌ CaO + H₂O a été réalisée. Une étude en thermogravimétrie a permis de déterminer la cinétique des réactions endo et exothermique

pour des températures et des pressions partielles respectivement comprises entre 275 et 430 °C et 4 à 25% à 1 atm. Par la suite, une boucle expérimentale utilisant une technologie de réacteur en lit fluidisé (LF), fonctionnant en mode discontinu, à des températures et des humidités absolues respectivement comprises entre 300 – 550°C et 0 – 1,5 kg_{d'eau}/kg_{d'air sec} a été mise en service. La faisabilité du procédé de stockage a été démontrée pour des températures comprises entre 350 °C et 480 °C. Une étude paramétrique sur la température et l'humidité dans le réacteur a validé le bon fonctionnement de la boucle expérimentale puisque les variations observées sont en accord avec les données cinétiques. 44 cycles ont été réalisés et une chute de réversibilité due à une réaction secondaire avec le CO₂ a été observée.

Références

- [1] A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lazaro, P. Dolapo, B. Zalba, L. F. Cabeza, State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1- Concepts, materials and modelisation, *Renew. Sust. Energy Rev.* 14 (1) (2010) 31-55.
- [2] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, L. F. Cabeza, State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2- Case studies, *Renew. Sust. Energy Rev.* 14 (1) (2010) 56-72.
- [3] F. Schaubé, A. Wörner, R. Tamme, High temperature Thermochemical heat storage for concentrated solar power plant using gas-solid reactions, *J. of Solar Energy Eng.* (133) (2011).
- [4] D. R. Brown, J. L. La Marche, G. E. Spanner, Chemical energy storage system for SEGS solar thermal power plant. Report. Pacific Northwest Laboratory, Richland, USA (1992).
- [5] C. Y. Werekobrobby, Calcium hydroxide storage for solar thermal power generation systems. Colloque : le génie chimique et le stockage de l'énergie, (8 & 9 December 1980) (4-1) - (4-5).
- [6] H. Ogura, S. Abliz, H. Kage, Studies on applicability of scallop material to calcium oxide/calcium hydroxide chemical heat pump, *Fuel Process. Technol.* 85 (2004) 1259-1269.
- [7] S. Fujimoto, E. Bilgen, H. Ogura, CaO/ Ca(OH)₂ chemical heat pump system, *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 947-960.
- [8] S. Fujimoto, E. Bilgen, H. Ogura, Dynamic simulation of CaO/Ca(OH)₂ chemical heat pump systems, *Exergy* 2 (2002) 6-14.
- [9] H. Ogura, T. Yamamoto, H. Kage, Efficiencies of CaO/H₂O/Ca(OH)₂ chemical heat pump for heat storing and heating cooling, *Energy* 23 (2003) 1479-1493.
- [10] K. Darkwa, Thermochemical energy storage in inorganic oxides: An experimental evaluation, *Appl. Therm. Eng.* 18 (6) (1998) 387-400.
- [11] M. E. Perez-Davis, B. I. McKissock, F. DiFilippo, Thermochemical energy storage for lunar base. NASA Technical Memorandum 105333 (1992).
- [12] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, second ed., Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
- [13] P. E. Halstead, A. E. Moore, The thermal dissociation of Calcium Hydroxide, *J. Chem. Soc.* (1957) 3873-3875.
- [14] F. Schaubé, L. Koch, A. Wörner, K. Müller-Steinhagen, A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)₂ at high H₂O partial pressures for thermo-chemical heat storage, *Thermochimica acta.* (538) (2012) 9-20.