HAL
open science

Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide

Benoît Michel

To cite this version:

Benoît Michel. Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide. Génie des procédés. Université de Perpignan, 2012. Français. NNT : 2012PERP1107 . tel-00818838

HAL Id: tel-00818838

https://theses.hal.science/tel-00818838v1

Submitted on 29 Apr 2013

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.

UNIVERSITE VIA DOMITIA PERPIGNAN
ECOLE DOCTORALE ENERGIE-ENVIRONNEMENT
LABORATOIRE PROMES (UPR 8521)

THESE DE DOCTORAT
Spécialité : Sciences de l'Ingénieur

Benoit MICHEL

Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide

---

Thèse Co-dirigée par Nathalie MAZET et Pierre NEVEU

Soutenue le 8 octobre 2012 devant la Commission d'examen :

Rapporteurs :

LUO Lingai	Directeur de recherche CNRS – LTN Nantes
CLAUSSE Marc	Professeur Associé (HDR) – ESIEE Paris

Examinateurs :

ROUX Jean-Jacques	Professeur des Universités – CETHIL Lyon
PAPILLON Philippe	Docteur-Ingénieur de recherche – INES Chambéry
ODRU Pierre	Responsable du programme ANR-SEED
MAZET Nathalie	Directeur de recherche CNRS – PROMES Perpignan
NEUVEU Pierre	Professeur des Universités – Université de Perpignan / PROMES

Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire

Avant propos

Cette thèse est issue du projet ESSI (Évaluation comparée des Systèmes de Stockage Inter saisonnier), financé par l'Agence Nationale de la Recherche : ANR-08-STOCK-E-00.
Elle a été réalisée au sein du laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie solaire (PROMES) UPR-8521 du CNRS dirigé par Gilles Flamand au sein de l'équipe 'Thermodynamique, Energétique et Systèmes réactifs' (TES) dirigée par Sylvain Mauran.

Je les remercie vivement pour m'avoir permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions sur le site de Perpignan.

Je tiens à adresser l'expression de ma plus sincère gratitude à Nathalie Mazet et Pierre Neveu pour m'avoir accueilli dans leur équipe et pour avoir co-dirigée cette thèse. Leur aide m'a été précieuse et ils ont su orienter judicieusement mes travaux tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du laboratoire sans qui ces trois années ne se seraient pas déroulées dans de si bonnes conditions. Je pense notamment à Jean-Marie Mancaux et Driss Stitou pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la conception et la réalisation des différents montages expérimentaux.

Je tiens aussi à remercier Gwennyn Tanguy, Philippe Papillon, ainsi que l'ensemble du personnel du LETh (INES) pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et pour avoir rendu possible mes expérimentations.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté de juger le travail accompli lors de cette thèse.

Enfin je remercie le bureau des Beatniks pour leur bonne humeur constante.

Résumé

Compte tenu du déphasage entre la ressource solaire et son utilisation, il peut être intéressant de valoriser l'excès d'énergie solaire durant l'été en réalisant un stockage longue durée afin de restituer ce surplus d'énergie pendant les périodes de chauffe.

Les systèmes thermochimiques solide/gaz sont potentiellement de bons candidats pour le stockage de chaleur intersaisonnier. Ils permettent en effet d'obtenir de fortes densités énergétiques (entre 300 et 500 $kWh.m^{-3}$ de solide réactif) et de s'affranchir des pertes thermiques au cours du temps (stockage sous forme de potentiel chimique). Ces systèmes sont basés sur un procédé cyclique faisant intervenir une réaction chimique renversable, entre un solide réactif poreux et un gaz réactif (le couple $SrBr_2/H_2O$ dans notre cas). Cette réaction est endothermique dans un sens et exothermique dans l'autre.

Un point clé des systèmes thermochimiques solide/gaz est la conception du lit réactif poreux et du réacteur, siège de la réaction thermochimique. Cette conception doit prendre en compte deux aspects, qui doivent être optimisés : les transferts de masse et de chaleur au sein du solide réactif et la densité énergétique du lit réactif, qui évoluent de manière antagoniste. Pour cela, différents outils ont été mis en place : d'une part différentes modélisations des milieux poreux réactifs sous flux d'air humide ont été élaborées. Ces modèles prennent en compte les transferts de masse et de chaleur à travers le lit poreux réactif. Et d'autre part des caractérisations des transferts de masse dans un lit poreux réactif ont été réalisées.

A partir de ces outils, un prototype de stockage thermochimique a été conçu, expérimenté et analysé.

Abstract

Given the fact that there is a delay between the solar resource and its use, it might be interesting to use excess solar energy during the summer by doing a long-term thermal storage in order to restore the energy surplus during the heating periods.

Solid/gas thermochemical systems are good candidates for inter-seasonal heat storage. They allow to get high energy densities (between 300 and 500 $kWh.m^{-3}$ of solid reactant) and to prevent the heat losses (storage such as chemical potential). These systems are based on a cyclic process involving a reversible chemical reaction between a porous solid reactant and a reactive gas (couple $SrBr_2/H_2O$ in our case). This reaction is endothermic in a way and exothermic in the other.

A key point of solid/gas thermochemical systems is the design of the reactive bed and of the reactor, seat of the thermochemical reaction. This design must take into account two aspects that need to be optimized: the heat and mass transfers in the porous reactive bed and their energy density, which evolve antagonistically. For that different tools have been developed. On one hand, different models of reactive porous media crossed by a moist air flow have been developed. These models take into account the mass and heat transfers through the reactive porous bed. And on the other hand, characterizations of mass transfer in a reactive porous bed were performed.

Using these tools, a prototype of thermochemical storage was designed and tested.

Sommaire

Nomenclature……....1

Introduction générale……5

Chapitre I : Etat de l'art des procédés à sorption : problématique liée aux transferts dans un milieu poreux……9

1. Stockage de chaleur pour l'habitat, systèmes à sorption……11
   1.1 Les systèmes à absorption 12
   1.2 Les systèmes à adsorption 15
   1.3 Les systèmes thermochimiques 17
   1.4 Bilan de l'état de l'art sur les systèmes de stockages à sorptions 28
2. Transferts de masse et de chaleur dans un lit poreux……..30
   2.1 Transfert de masse en milieu poreux : régime d'écoulement..... 30
   2.2 Corrélations entre perméabilité et texture 35
3. Bibliographie……40

Chapitre II : Modèles de transferts de masse et de chaleur au sein d'un lit poreux réactif……....45

1. Air humide……48
   1.1 Modèle 2D de lit poreux réactif, sous air humide 48
   1.2 Modèle à front raide de lit poreux réactif, sous air humide..... 52
2. Vapeur pure……59
   2.1 Modèle 2D de lit poreux réactif, sous vapeur pure 59
   2.2 Modèle 1D 'volume to point' (vapeur pure)..... 63
3. Conclusion……...67
4. Bibliographie……69

Chapitre III : Caractérisation des transferts de masse et des cinétiques de réaction d'un milieu réactif poreux……71

1. Banc de caractérisation des transferts de masse……..74
   1.1 Dimensionnement..... 74
   1.2 Description du banc de caractérisation 78
   1.3 Protocole expérimental 80
2. Caractérisation expérimentale de lits réactifs……82
   2.1 Première mise en œuvre : lit de sel en poudre..... 83
   2.2 Ajout d'un tiers corps non réactif 89
   2.3 Comparaison entre le modèle à front raide et les résultats expérimentaux 93
3. Conclusion……94
4. Bibliographie……96

Chapitre IV : Analyse des performances d'un système de stockage thermochimique……97

1. Introduction……99
2. Analyse du fonctionnement sous vapeur pure……100
   2.1 Forme optimale du réacteur……100
   2.2 Analyse des performances de la géométrie optimale……103
   2.3 Conclusion du fonctionnement en vapeur pure……109
3. Fonctionnement sous air humide……110
   3.1 Analyse des performances de la géométrie choisie……112
4. Comparaison des deux modes de fonctionnement (air humide/vapeur pure) et conclusion……115
5. Bibliographie……118

Chapitre V : Dimensionnement et expérimentation d'un prototype de stockage thermochimique……119

1. Dimensionnement du prototype de stockage thermochimique……121
   1.2 Dimensionnement de la couche de sel……123
   1.3 Dimensionnement de la lame d'air et des collecteurs d'air……123
   1.4 Débits, puissances……127
   1.5 Prototype réel……128
2. Protocole d'expérimentation du prototype……131
3. Résultats expérimentaux……133
   3.2 Expérimentations à fort écart à l'équilibre……134
   3.3 Changement des conditions opératoires……153
   3.4 Rendement du stockage……158
4. Conclusion……160
5. Bibliographie……162

Chapitre VI : Comparaison modèles et expérimentation……163

1. Modèle à front raide : détermination de la température représentative du lit……165
2. Modèle 2D air humide : validation et analyse……170
   2.1 Validation et analyse sur les données globales……170
   2.2 Validation et analyse sur les données locales……176
3. Conclusion……185

Conclusions et perspectives……187

Annexes :

Annexe 1. Propriétés de l'air humide : développement des équations de conservation de la matière et des relations entre l'air humide et ces constituants

Annexe 2. Propriétés thermodynamiques des réactions solide / gaz : développement de l'équation de conservation de l'énergie, de l'énergie interne du sel et de la puissance de réaction

Annexe 3. Propriétés des réactifs

Annexe 4. Modèle 2D vapeur pure : validation des hypothèses simplificatrices

Annexe 5. Modèle ’Volume to point’, calculs des productions d’entropie

Annexe 6. Le couple réactif, SrBr2 / H2O

Annexe 7. Mise en place du sel et de l’instrumentation dans le réacteur de stockage thermochimique.

Annexe 8. Caractéristiques de l’air humide calculées par Mather et incertitudes de différents capteurs

Annexe 9. Fluidisation des lits de sel contenus dans le prototype

Annexe 10. Expérimentation du prototype : évolution des températures locales des lits réactifs au cours de différents cycles

Annexe 11. Evaluation des pertes thermiques du réacteur

Nomenclature

A	aire du réacteur ‘volume to point’	m
A_p	aire collecteur+diffuseur du réacteur ‘volume to point’	m
b	coefficient de Klinkenberg	Pa
c	capacité calorifique molaire	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
c_m	capacité calorifique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$\bar{d}$	diamètre moyen	m
d	diamètre	m
d_{ph}	diamètre hydraulique des pores	m
$d°$	diamètre moléculaire	m
$D/2$	épaisseur du collecteur de chaleur du réacteur ‘volume to point’	m
$D'/2$	épaisseur du diffuseur de gaz du réacteur ‘volume to point’	m
Dec	densité énergétique du réactif	$J.m^{-3}$
Dec_m	densité énergétique massique du réactif	$kg.m^{-3}$
Der	densité énergétique du réacteur	$J.m^{-3}$
D	diffusivité	m^2s^{-1}
D_{Kn}	diffusivité de Knudsen	m^2s^{-1}
e	énergie molaire	$J.mol^{-1}$
e_w	pression de vapeur saturante en phase pure, par rapport à l’eau liquide	Pa
E_{stock}	énergie stockée	J
f	facteur de forme du réacteur ‘volume to point’	-
f_{CK}	facteur de forme des pores	-
f_{opt}	facteur de forme optimal du réacteur ‘volume to point’	-
f_w	facteur d’augmentation	-
G	énergie libre de Gibbs	$J.mol^{-1}$
H	hauteur du réacteur ‘volume to point’	m
HR	humidité relative	%
h	enthalpie molaire	$J.mol^{-1}$
h_{tiroir}	coefficient d’échange thermique au niveau des tiroirs	$W.m^{-1}$
h_{proto}	coefficient d’échange thermique au niveau du prototype	$W.m^{-1}$
l_0	coefficient de conductance inertielle	m
$\boldsymbol{j}$	flux molaire	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
$\boldsymbol{j_q}$	densité de flux conductif	$W.m^{-2}$
k	perméabilité	m^2
k_s	perméabilité locale (utilisée dans les modèles 2D)	m^2
k_X	perméabilité équivalente du lit de sel à l’avancement X	m^2
k_{lit}	perméabilité équivalente du lit de sel utilisée dans le modèle VTP	m^2
k_{eq}	perméabilité équivalente du lit de sel + diffuseurs	m^2
k_{cin}	constante de cinétique de la réaction ou chimique	s^{-1}
K	constante d’équilibre de la réaction	-
Kn	nombre de Knudsen	-
l	libre parcours moyen	m
L_i	coefficient phénoménologique associé à i	-
L	longueur du lit de sel	m
L_f	longueur parcourue par le fluide	m

m	masse	kg
M	masse molaire	$kg.mol^{-1}$
$\dot{m}$	source ou puits de masse	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
$\dot{M}$	débit massique d'air	$kg.s^{-1}$
n	densité molaire	$mol.m^{-3}$
$\dot{n}$	source ou puits de matière	$mol_v.m^{-3}.s^{-1}$
$\boldsymbol{n}$	vecteur normal	-
p	pression	Pa
Δp	gradient de pression aux bornes du sel	Pa
Δp_{eq}	écart à l'équilibre en pression	Pa
P_m	puissance spécifique	$W.kg^{-1}$
$\dot{q}$	source ou puits de chaleur	$W.m^{-3}$
Q	chaleur	J
$\dot{Q}$	puissance	W
R	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
Re	nombre de Reynolds	-
$Re_{k/I0}$	nombre de Reynolds (proposé par Geertsma)	-
S	production d'entropie	$J.K^{-1}$
S_{su}	température de Sutherland	K
S_{spe}	surface spécifique	$m^2.m^{-3}$
$\dot{S}$	puissance de production d'entropie	$W.K^{-1}$
T	température	K
T'	température	$°C$
$Tevap$	température de l'évaporateur	K
T_c	température de contrainte	K
$\Delta T_{eq,dec}$	écart à l'équilibre en température pour la décomposition	K
$\Delta T_{eq,syn}$	écart à l'équilibre en température pour la synthèse	K
t	temps	s
$\boldsymbol{u}$	vecteur vitesse	$m.s^{-1}$
u	vitesse	$m.s^{-1}$
$\bar{u}$	vitesse quadratique	$m.s^{-1}$
v	volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
$\dot{V}$	débit volumique d'air	$m^3.s^{-1}$
w	humidité spécifique	$kg_v.kg_a^{-1}$
W	profondeur du réacteur 'volume to point'	m
X	avancement du la réaction	-
x_v	titre massique en vapeur d'eau	$kg_v.kg_h^{-1}$
y_k	titre molaire de l'espèce k	$mol_k.mol_h^{-1}$
Z	épaisseur	m
Zf	niveau du front de réaction	m
Zs	épaisseur du lit poreux	m

Symboles grecs

$\boldsymbol{\varepsilon}$	porosité	-
Δs_r^0	entropie de réaction	$J.mol^{-1}{}_s.K^{-1}$
Δh_r^0	enthalpie de réaction	$J.mol^{-1}{}_s$

ζ	degré de consolidation	-
κ	constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
λ	conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_{eff}	conductivité thermique effective du lit de matériau poreux	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_s	conductivité thermique des grains de sel	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	viscosité dynamique	$Pa.s$
ν	coefficient stœchiométrique	$mol_G.mol_s^{-1}$
ξ	épaisseur du collecteur de chaleur/hauteur de l'élément de base	-
ξ'	épaisseur du diffuseur de gaz/hauteur de l'élément de base	-
ρ	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\dot{\sigma}$	production locale d'entropie	$W.K^{-1}.m^{-2}$
τ	tortuosité	-
τ^2	facteur de tortuosité	-
ϕ	fraction d'inerte, A / A_p	
Ω	section du lit poreux	m^2
Ω_c	surface de sortie de chaleur du collecteur de chaleur	m^2

Indices et exposants

0	sel déshydraté
1	sel hydraté
a	air sec
ap	apparent
b	bas
c	collecteur de chaleur
CK	Carman-Kozeny
dif	diffuseur de gaz
destock	déstocké
eq	équivalent
eqLG	équilibre liquide / gaz
eqSG	équilibre solide / gaz
ext	extérieur
fib	fibres
G	gaz
f	au front de réaction
fl	fluidisation
h	air humide
H	haut
ini	initial
i	en entrée du lit poreux
j	en sortie du lit poreux
m	moyen
max	maximal
M	Mather
opt	optimal
p	pores
pa	particules

s	sel
sat	saturante
stock	stocké
sup	support perforé
t	total
v	vapeur d'eau
vap	vaporisation
X	à l'avancement X
x	suivant l'axe x
y	suivant l'axe y
z	suivant l'axe z

Introduction générale

En France, la demande énergétique dans le secteur du bâtiment (résidentiel + tertiaire) représente 43% de l'énergie consommée et 25 % des émissions de gaz à effet de serre (ADEME). La majeure partie de cette énergie est consommée pour le chauffage des bâtiments (plus de 60%, (CEREN, 2012). D'autre part, depuis 2007, l'Union européenne s'est fixé des objectifs ambitieux en matière énergétique et climatique. Ils consistent, à l'horizon 2020, à augmenter de 20 % l'efficacité énergétique, diminuer de 20 % les émissions de CO_2 et couvrir 20 % des besoins énergétiques par des énergies renouvelables.

L'utilisation de l'énergie renouvelable et en particulier de l'énergie solaire, pour des applications dans le secteur résidentiel, et notamment pour le chauffage de l'habitat, est un des éléments clef permettant de réussir cet objectif. Cependant, compte tenu du déphasage entre la ressource solaire et son utilisation, il peut être intéressant de valoriser l'excès d'énergie solaire durant l'été en réalisant un stockage longue durée (3 à 6 mois), afin de restituer ce surplus d'énergie pendant les périodes de chauffe (en hiver).

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet ESSI (Evaluation comparée de Systèmes de Stockage Intersaisonnier), soutenu par le programme ANR STOCK-E. Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire font partie de ce projet. L'objectif général du projet ESSI est de réaliser l'évaluation et la comparaison des performances de différents systèmes possibles de stockage de chaleur intersaisonnier (chaleur latente, sensible, procédés à sorption : absorption, adsorption, et thermochimique), pour le chauffage de l'habitat.

Une des problématiques majeures du stockage de chaleur intersaisonnier pour le chauffage de l'habitat, est sa compacité. Son utilisation dans le secteur résidentiel nécessite en effet de minimiser la place occupée par ce type de système. Compte tenu des grandes quantités d'énergies à stocker, il est donc indispensable de développer un procédé de stockage de forte densité énergétique. De plus, le stockage de chaleur étant réalisé sur de longues périodes (3 à 6 mois), il est nécessaire de minimiser les pertes thermiques dans le temps afin de maximiser la compacité du système ainsi que son efficacité.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les procédés thermochimiques permettant de réaliser un stockage de chaleur intersaisonnier appliqué au chauffage de l'habitat. Les performances cibles de ce système ont été définies par le projet ANR ESSI :

- d'une part, il doit permettre de couvrir 80% des besoins en chauffage d'une habitation à l'aide d'une installation solaire incluant un stockage intersaisonnier. Les habitations visées sont caractérisées par une consommation, pour les climats européens, entre les normes RT2005 et bâtiment basse consommation, BBC (ces performances cibles sont détaillées en introduction du Chapitre III).
- d'autre part, il vise un stockage de haute densité énergétique : une densité énergétique de réacteur (*Der*) de l'ordre de 400 kWh/m^3.

Le système thermochimique envisagé est un procédé cyclique faisant intervenir une réaction chimique renversable, entre un solide réactif poreux et un gaz réactif. Cette réaction renversable est endothermique dans un sens, et exothermique dans l'autre. Ce type de procédé permet d'obtenir de hautes densités énergétiques de stockage (entre 300 et 500 $kWh.m^{-3}$ de solide réactif, ce qui représente entre 4 et 7 fois la densité énergétique d'un stockage sensible à partir d'eau liquide, avec un ΔT de 60°C) . Il permet de plus de s'affranchir des pertes thermiques dans le temps, entre phases de stockage et de déstockage, car la chaleur est stockée sous forme de potentiel chimique. Les systèmes thermochimiques sont donc des candidats pertinents pour le stockage de chaleur intersaisonnier.

Le développement d'un procédé de stockage thermochimique présente deux verrous majeurs :

- D'une part, le choix du couple réactif, qui doit se faire en adéquation avec l'application envisagée en termes de températures de fonctionnement, pressions opératoires, sécurité (toxicité, …). La plupart des couples étudiés pour des procédés de stockage thermochimique appliqués au chauffage de l'habitat, sont des hydrates. Le gaz réactif (la vapeur d'eau) présentant l'avantage d'être non toxique. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé le couple $SrBr_2/H_2O$ bien adapté à l'application envisagée, qui a déjà été utilisé avec succès au laboratoire PROMES pour des procédés thermochimiques (Mauran, et al., 2002), (Lahmidi, et al., 2006).

- D'autre part, le second verrou est la conception du lit réactif et du réacteur, siège de la réaction thermochimique. Cette conception doit prendre en compte deux aspects, d'une part les transferts de masse et de chaleur au sein du solide réactif, et d'autre part la densité énergétique du lit réactif, qui évoluent de manière antagoniste. Elle doit donc optimiser les transferts de masse et de chaleur au sein du solide réactif, afin d'atteindre les valeurs cibles en puissance (donc en vitesse de la réaction thermochimique), tout en maximisant la densité énergétique apparente du réacteur.

Il existe plusieurs types de réacteurs thermochimiques adaptés aux réactions solide/gaz, leur grande différence portant sur la manière dont est implanté le réactif à l'intérieur de ceux-ci (lit fixe, lit fluidisé, vis sans fin, …) (Zondag, et al., 2008). Cependant, compte tenu de l'expérience du laboratoire PROMES et des résultats très positifs obtenus avec des réacteurs à lit fixe pour des prototypes de taille importante (Stitou, et al., 2004), (Le Pierrès, et al., 2007), nous avons orienté notre étude autour de ce type de réacteur à lit fixe.

De plus, dans le cas de l'utilisation d'un hydrate comme couple réactif, deux modes de fonctionnement du réacteur thermochimique peuvent être envisagés : en vapeur pure ou sous flux d'air humide. Ces deux modes de fonctionnement présentent différents avantages et inconvénients, détaillés dans ce manuscrit. Toutefois, dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons approfondi le mode de fonctionnement sous flux d'air humide, qui présente l'avantage de fonctionner à pression atmosphérique. Le mode de fonctionnement en vapeur pure nécessite en effet de fonctionner à basse pression (< 100 mbar) ce qui entraîne de fortes contraintes technologiques pour le réacteur (tenue de basse pression sur le long terme).

Finalement, ce travail de thèse est donc essentiellement centré sur les procédés thermochimiques fonctionnant sous air humide, de haute densité énergétique (de l'ordre de 400 $kWh.m^{-3}$ de réactif), et adaptés au stockage intersaisonnier de chaleur solaire pour le chauffage de l'habitat. L'objectif de cette thèse est de démontrer la faisabilité d'un tel procédé et d'analyser son fonctionnement. Pour ce faire, un prototype de réacteur thermochimique, ainsi que les

données et les outils nécessaires à sa réalisation et à son analyse (caractérisation du milieu réactif, modèles, …) ont été développés.

Dans un premier chapitre, un large état de l'art des systèmes de stockage longue durée de chaleur par procédés à sorption (adsorption, absorption et thermochimique) est présenté. Celui-ci est complété par une synthèse des différentes lois phénoménologiques et corrélations de la littérature, permettant de relier les paramètres de transferts de masse et de chaleur à la texture d'un milieu poreux. Un accent particulier est mis sur les transferts de masse en milieu poreux, transfert qui limite généralement la réaction dans les procédés thermochimiques fonctionnant sous flux d'air humide, avec des lits poreux de haute densité.

Dans un second chapitre, sont présentées différentes modélisations du milieu poreux réactif qui se distinguent par leurs niveaux d'hypothèses. Ces modèles prennent en compte les transferts de masse et de chaleur à travers le lit poreux de sel réactif, et utilisent les lois phénoménologiques de transferts adaptées aux types d'écoulements rencontrés dans les milieux poreux réactifs utilisés pour le stockage thermochimique. De plus, ils ont été élaborés en fonction des différents modes de fonctionnement des réacteurs de stockage thermochimiques (sous air humide ou sous vapeur pure). Ils seront utilisés pour réaliser le dimensionnement et/ou l'analyse de réacteurs thermochimiques fonctionnant en air humide ou en vapeur pure. Ils permettront non seulement de simuler le comportement dynamique du réacteur, mais également d'effectuer une analyse de type second principe, mettant clairement en évidence le ou les phénomènes irréversibles limitants.

Le point clef que constituent les transferts de masse au sein d'un lit réactif fonctionnant en air humide fait l'objet du chapitre trois. Un banc de caractérisation a été conçu et développé afin de mesurer ses caractéristiques (perméabilité). Les résultats de caractérisation obtenus pour des lits de $SrBr_2$, avec différentes mises en œuvre, sont présentés et analysés. De plus, ces résultats expérimentaux permettront de valider le modèle simplifié du milieu poreux réactif, qui sera ensuite utilisé pour le dimensionnement de réacteur de stockage thermochimique.

Le quatrième chapitre présente une étude comparative des modes de fonctionnement (air humide ou vapeur pure) des systèmes thermochimiques. Elle est basée sur l'utilisation de différents modèles d'analyse du milieu poreux, adaptés aux deux modes de fonctionnement. Cette étude a permis de valider le choix du mode de fonctionnement en air humide, qui sera utilisé pour le prototype.

Les caractérisations des transferts de masse obtenues dans le troisième chapitre et le modèle simplifié du milieu poreux validé dans ce même chapitre, ont permis de concevoir un prototype de réacteur de stockage thermochimique fonctionnant en air humide et de taille significative (environ 1/10 de la taille réelle). Ce pilote a été dimensionné et construit à PROMES, sur la base de ces résultats obtenus au Chapitre III, puis expérimenté sur le banc aéraulique de l'INES pendant 5 mois. Le dimensionnement du prototype de réacteur de stockage thermochimique, et son étude expérimentale sont largement décrits au Chapitre V.

Finalement, le dernier chapitre confronte les résultats des modèles du milieu poreux (modèles de dimensionnement et d'analyse) développés pour le fonctionnement en air humide, et de l'expérimentation du prototype de réacteur de stockage thermochimique. Cette confrontation permettra de valider les différents modèles sur ce prototype de taille importante et d'approfondir l'analyse du fonctionnement d'un réacteur de stockage thermochimique fonctionnant en air humide.

Chapitre I

Etat de l'art des procédés à sorption : problématique liée aux transferts dans un milieu poreux

Introduction

Dans le cadre du projet ESSI, dans lequel intervient ce travail, nous avons choisi d'élaborer un système de stockage de chaleur longue durée, par procédé thermochimique. Les systèmes thermochimiques sont basés sur une réaction solide/gaz faisant intervenir un couplage entre les transferts de masse et de chaleur. Le choix de la mise en œuvre du solide réactif au sein du réacteur thermochimique, s'est porté sur un lit poreux fixe composé de sel réactif. Pour ce type de milieu poreux, il existe de nombreuses lois et corrélations permettant de décrire les paramètres de transferts de masse et de chaleur au sein du lit réactif.
Dans ce chapitre, est donc présenté dans une première partie, un état de l'art des systèmes de stockage de chaleur par procédés à sorption. Une seconde partie, porte sur les lois et corrélations de la littérature, qui permettent de décrire les paramètres de transferts (conductivité, perméabilité, …) au sein d'un milieu poreux, en fonction de ses paramètres de texture.

1. Stockage de chaleur pour l'habitat, systèmes à sorption

La sorption (désorption) est un processus de fixation (libération) d'un gaz, le sorbat, par un solide ou un liquide, le sorbant, (Office de la langue française, 2012). Il existe deux grandes familles de sorption, différenciées par les types de sorptions mises en jeu.
Les phénomènes d'absorption et d'adsorption mettent en jeu des forces de liaisons physiques, de type Van der Waals. L'adsorption correspondant à des transformations où les molécules du sorbat adhèrent à la surface du sorbant, alors que dans le cas de l'absorption celles-ci s'incorporent dans la totalité du volume du sorbant. La deuxième famille de sorption est constituée par les réactions chimiques, qui mettent en jeu des forces de liaisons chimiques, de type liaisons covalentes.

L'adsorption et l'absorption présentent en général des équilibres thermodynamiques bivariants : il faut donc deux variables d'état pour pouvoir décrire l'équilibre de la réaction (par exemple la température et la pression). Pour les réactions chimiques mises en œuvre, l'équilibre thermodynamique est généralement monovariant : une seule variable d'état est nécessaire afin de décrire l'état du système.

L'application des systèmes à sorption au stockage de chaleur pour l'habitat est basée sur la renversabilité des phénomènes de sorption/désorption. Le principe de fonctionnement de ces systèmes est de réaliser la désorption endothermique du sorbat pendant la période de charge du stock (par exemple, en été grâce à la chaleur fournie par des capteurs solaires dans le cas du stockage intersaisonnier). Ceci engendre la séparation du sorbant et du sorbat, qui sont ensuite stockés séparément. Pendant la période de restitution, le sorbat et le sorbant sont mis en contact, ce qui entraîne une sorption exothermique (dans l'exemple précédent, la chaleur est récupérée pour le chauffage de l'habitat en hiver). L'énergie étant stockée sous forme chimique, les pertes thermiques correspondent uniquement à la chaleur sensible accumulée dans le réactif pendant la période de charge. Cette chaleur sensible est généralement faible devant l'énergie stockée. Ce type de système présente donc l'avantage de pouvoir stocker de la chaleur sur de longues périodes, en minimisant l'impact des pertes thermiques.

Dans la suite de cette partie, nous allons décrire le fonctionnement et présenter une étude bibliographique des trois types de systèmes à sorption (absorption, adsorption et à réaction thermochimique) utilisés pour le stockage de chaleur. Une synthèse de cette étude bibliographique sera présentée à la fin de cette partie.

Il est important d'introduire la densité énergétique, qui est un des éléments comparatifs des différents systèmes de stockage par procédés à sorption. Plusieurs densités énergétiques sont utilisées dans la suite de ce chapitre et sont définies de la manière suivante :

- la densité énergétique théorique, qui est utilisée pour les systèmes à absorption, correspond à la densité énergétique maximale du matériau réactif, sur la gamme de fonctionnement envisagée (gamme de concentration massique du sorbat dans le sorbant).
- la densité énergétique maximale du réactif est utilisée pour les systèmes thermochimiques solide/gaz et correspond à la densité énergétique du réactif en considérant une porosité de celui-ci nulle.
- la densité énergétique du lit réactif est utilisée pour les systèmes mettant en jeu une transformation solide/gaz (thermochimique et à adsorption) et correspond au rapport entre l'énergie stockée dans le solide réactif et le volume total du lit réactif.
- Enfin, la densité énergétique du prototype correspond au rapport entre l'énergie stockée dans le prototype et le volume total de celui-ci.

1.1 Les systèmes à absorption

Les systèmes à absorption mettent en jeu un couple liquide/gaz. Ce type de procédé est utilisé depuis de nombreuses années pour la réalisation de pompes à chaleur ou de climatisations solaires. Plusieurs machines ont déjà été commercialisées, par ClimateWell® (ClimateWell, 2012), ROBUR® (ROBUR, 2012), etc.

Plus récemment, on recense plusieurs études des systèmes à absorption pour le stockage de chaleur :

- Dans le cadre de la Tâche 32 du programme IEA-SHC (Bales, 2008) deux projets ont été réalisés : le laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux et de Recherche (EMPA, Suisse) (Weber, et al., 2008) et (Weber, 2010) a réalisé un prototype basé sur le couple NaOH/eau, le Centre suédois de Recherche en Énergie Solaire (SERC) (Bales, et al., 2005) a utilisé couple LiCl/eau.
- Le LOCIE (Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, Chambéry), a de plus réalisé deux prototypes, l'un avec son partenaire SOLVAY, fonctionnant avec le couple $CaCl_2$/eau (Le Pierrès, et al., 2011) et (Liu, 2010) et l'autre avec le couple LiBr/eau (N'Tsoukpoe, 2012).
- Enfin, l'université de Liège (équipe BEMS) a réalisé une étude théorique sur le couple $CaCl_2/H_2O$ (Hennault, et al., 2011) qui a été identifié comme intéressant pour le stockage intersaisonnier de chaleur pour le chauffage de l'habitat. Un récapitulatif des études ci-dessus, ainsi que les principaux résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I.1.

Matériau / Couple	Température de fonctionnement	Performances	Références
$NaOH–H_2O$	Charge : **100-150°C** Décharge : **40-65°C**	Densité énergétique théorique : **250 kWh.m^{-3}** de NaOH anhydre. Densité énergétique prototype : **5 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **8,9 kWh** Puissance en décharge : **1 kW** Temps de décharge : **8,9 h**	EMPA (Weber, et al., 2008) et (Weber, 2010)
$LiCl–H_2O$	Charge : **46-87°C** Décharge : **30°C**	Densité énergétique théorique : **253 kWh.m^{-3}** de LiCl anhydre. Densité énergétique prototype : **85 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **35 kWh** Puissance en décharge : **8 kW** Temps de décharge : **4,4 h**	SERC (Bales, et al., 2005)
$CaCl_2–H_2O$	Charge : **70-80°C** Décharge : **21°C**	Densité énergétique prototype : **116 kWh.m^{-3}** (données issues de simulations) Capacité de stockage (théorique) : **15 kWh** Puissance en décharge : **30** à **560 W** Temps de décharge : **27 – 500 h**	LOCIE SOLVAY (Le Pierrès, et al., 2011) et (Liu, 2010)
$LiBr-H_2O$	Charge : **75-90°C** Décharge : **30-38°C**	Densité énergétique théorique : **251 kWh.m^{-3}** de LiBr en solution. Densité énergétique prototype : NA Capacité de stockage : **8 kWh** Puissance en décharge : **1 kW** Temps de décharge : **8 h**	LOCIE (N'Tsoukpoe, 2012) …
$CaCl_2/H_2O$	Charge : **95 °C** Décharge : **35 °C**	Simulation, densité énergétique prototype : **200 kWh.m^{-3}** de sel anhydre.	BEMS (Hennault, et al., 2011)

Tableau I.1 : Études réalisées sur le stockage de chaleur par absorption. D'après (N'Tsoukpoe, 2012).
NA : non accessible

Afin d'expliquer le fonctionnement d'un système de stockage de chaleur par absorption, un exemple issu de la thèse de N'Tsoukpoe (N'Tsoukpoe, 2012) est détaillé dans la suite. La conception de procédé choisie comprend quatre composants (Figure I.1) : un générateur, où sont réalisées les sorptions et désorptions, un évaporateur/condenseur, un réservoir de stockage de solution aqueuse de LiBr et un réservoir d'eau.
La Figure I.2 présente le cycle thermodynamique associé à ce procédé d'absorption, dans le diagramme de Düring.

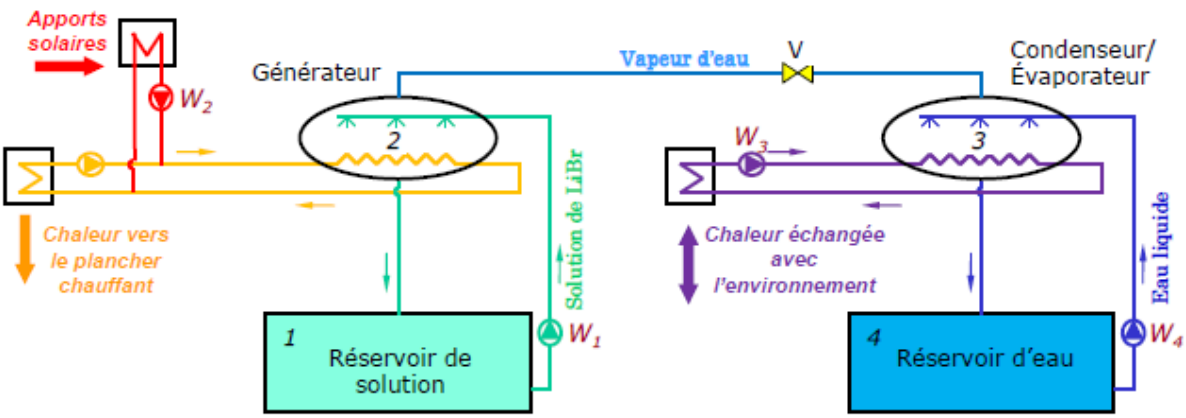

Figure I.1 : Schéma d'un système de stockage de chaleur à absorption. (N'Tsoukpoe, 2012)

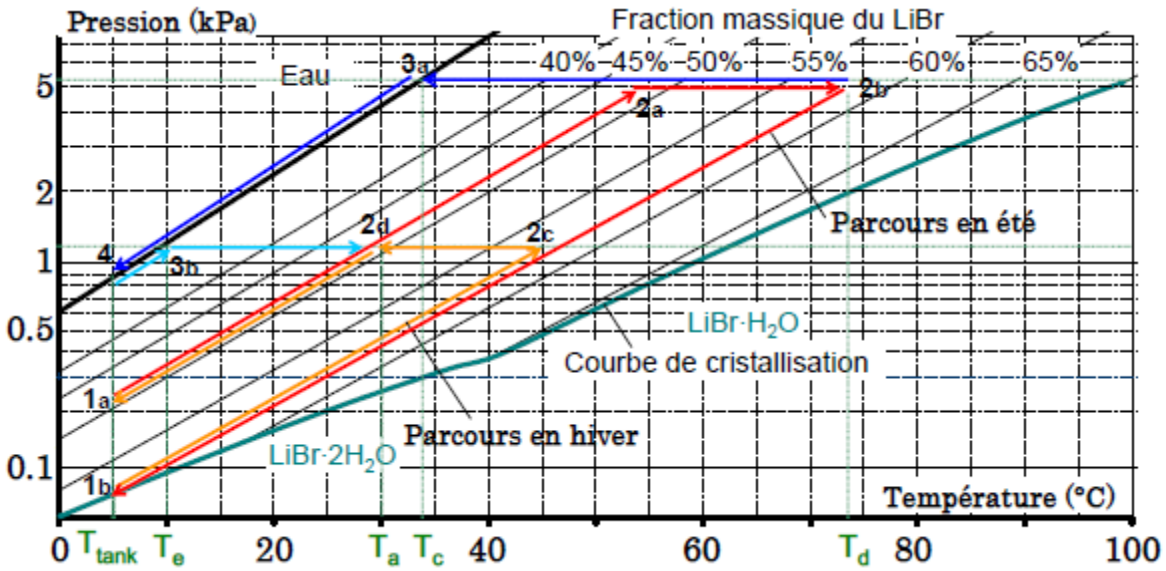

Figure I.2 : Cycle thermodynamique au cours du fonctionnement annuel d'un procédé de stockage de chaleur par absorption sur le diagramme de Düring du Libr – H_2O. (N'Tsoukpoe, 2012)

Au début de la période de charge (été), la solution aqueuse a une faible concentration de LiBr (48 m% dans notre exemple) et est à la température des réservoirs de stockage T_{tank} (point 1a). Lorsque l'apport solaire est suffisant, cette solution diluée est amenée dans le générateur, par la pompe W_1. Une fois dans le générateur, la solution est ensuite chauffée grâce à l'énergie solaire. Lorsque la température de la solution atteint la température d'équilibre (point 2a), la désorption commence. La solution se concentre en libérant de la vapeur d'eau, jusqu'au point 2b dépendant de la température de la source chaude. La vapeur d'eau se condense ensuite dans le condenseur (point 3a). Une fois condensée, l'eau liquide est envoyée vers le réservoir d'eau. Les masses d'eau et de solution de LiBr circulant étant faibles devant les masses d'eau et de solution stockées dans les réservoirs, on considère que l'eau et la solution de LiBr se refroidissent progressivement jusqu'à la température de stockage T_{tank} (point 4 et 1b).

Au cours de la période de charge, la masse de solution contenue dans le réservoir de stockage diminue progressivement et sa concentration en LiBr augmente (jusqu'à atteindre 58 %m dans notre exemple). De même, l'eau désorbée s'accumule dans le réservoir d'eau. Entre les périodes de charge et de décharge, la vanne V est fermée, empêchant ainsi tout transfert de matière entre le générateur et l'évaporateur/condenseur. L'énergie est alors stockée sous forme de chaleur de sorption, avec de faibles pertes thermiques.

Pendant la période de décharge du stock (en hiver), la vanne V est ouverte et les pompes W_1 et W_4 sont mises en route. L'eau est évaporée à T_e (point 3b), la chaleur d'évaporation étant fournie par une source 'gratuite' (extraite du sol par exemple) et la vapeur d'eau est ensuite absorbée par la solution de LiBr. Cette absorption exothermique permet en premier lieu l'échauffement de la solution du point 1b (T_{tank}) jusqu''à la température d'équilibre T_{2c}, correspondant à la pression maintenue constante par l'évaporateur.. L'absorption exothermique apparaît alors (2c → 2d). La chaleur ainsi produite est alors transmise à un plancher chauffant, afin de chauffer l'habitat. La solution diluée obtenue retourne ensuite vers le réservoir de stockage et est amenée à la température T_{tank} (point 1a).

On remarque que dans ce système, où l'eau est le gaz réactif, il est nécessaire de fonctionner à basse pression. Or, la tenue sur le long terme de cette basse pression, entraîne de fortes

contraintes technologiques et présente un inconvénient dans l'utilisation de ce type de système de stockage de chaleur.

1.2 Les systèmes à adsorption

La seconde famille des procédés de stockage de chaleur par sorption sont les systèmes à adsorption solide/gaz, mettant en œuvre un solide poreux et un gaz actif. Tout comme l'absorption liquide, ce sont des transformations renversables et bivariantes. Les couples réactifs les plus couramment utilisés sont : zéolithes/eau, charbons actifs/méthanol et gels de silices/eau (Rambaud, 2009). Il existe deux types de fonctionnement des procédés par adsorption : en circuit fermé ou en circuit ouvert.

Dans le cas d'un circuit fermé, le fonctionnement est similaire aux procédés à absorption. La différence principale tient au fait que ce procédé met en jeu un solide et un gaz, au lieu d'un couple liquide/gaz dans le cas de l'absorption. De plus, le générateur des systèmes à adsorption fait aussi souvent office de réservoir de stockage du solide réactif (les éléments 1 et 2 de la Figure I.1 sont donc réunis). Néanmoins, tout comme dans les systèmes à absorptions, ce type de fonctionnement présente l'inconvénient de fonctionner à basse pression pour certains gaz réactifs.

Le deuxième mode de fonctionnement, en circuit ouvert, peut être utilisé pour les couples dont le gaz réactif est la vapeur d'eau. Le principe de fonctionnement est de faire traverser le solide adsorbant par de l'air humide, la vapeur d'eau étant le gaz réactif et l'air sec jouant le rôle de fluide vecteur. Dans ce cas, les pressions d'équilibre, points 2a-2b et 2c-2d de la Figure I.2 correspondent aux pressions partielles d'eau de l'air humide traversant le solide réactif respectivement en désorption et en sorption.

Le fonctionnement se fait donc à pression atmosphérique et il n'est plus nécessaire d'utiliser de condenseur et de réservoir d'eau.

Il existe de nombreux travaux sur le stockage de chaleur pour le chauffage de l'habitat par des procédés à adsorption :

Dans le cadre de la Tâche 32 du programme IEA-SHC (Bales, 2008), trois projets ont été réalisés : le projet MODESTORE (Jaening, et al., 2006), suite du projet HYDES (Gartler, et al., 2004), utilisant le couple gel de silice/eau dans un système à adsorption en circuit fermé et réalisé par l'Institut autrichien pour les Technologies Durables (AEE-INTEC). Un prototype en circuit fermé a aussi été réalisé au Solartechnik Prüfung Forschung institute (SPF), en Suisse, où le couple zéolithe 13X/eau a été utilisé (Bales, 2008). Enfin, le projet MONOSORP, utilisant le couple zéolithe 4A/eau dans un prototype fonctionnant en circuit ouvert, a été conduit à l'institut allemand de Thermodynamique et de Génie Thermique (ITW)(Kerskes, 2006) et (Bales, 2006).

D'autres projets ont été conduits en dehors de cette tâche 32. Notamment le Bayerisches Zentrum für Angewandte Engerieforschung (ZAE), en Allemagne a développé un système ouvert de stockage journalier de chaleur appliqué au chauffage d'une école à Munich et utilisant le couple zéolithe 13X/eau (Hauer, 2002). Actuellement, le ZAE a développe un autre système ouvert de stockage de chaleur, toujours basé sur le couple zéolithe/eau et permettant de stocker une partie de la chaleur produite par une centrale d'incinération (Krönauer, et al., 2012). La particularité du projet est qu'une fois déshydraté, le système de stockage est transporté par camion vers son site d'utilisation.

Le laboratoire TNO en Hollande (Cuypers, et al., 2012), a développé des unités de stockage par adsoprtion de forte puissance (134 W/kg d'adsorbant) et fonctionnant sous vapeur pure avec de la zéolithe, dans le cadre de son projet MERITS, More Effective use of Renewables Including compact seasonal Thermal energy Storage.

Enfin, l'université de Liège (équipe BEMS) a réalisé une étude théorique d'un système à adsorption de stockage intersaisonnier de chaleur, appliqué à une maison passive et utilisant le couple charbon actif/méthanol (Hennault, et al., 2011).

L'ensemble de ces projets sont récapitulés dans le Tableau I.2 ci-dessous.

Concept	Matériau / Couple	Températures de fonctionnement	Performances	Références
Adsorption fermée	Gel de silice-H_2O	Charge : **88°C** Décharge : **42°C**	Densité énergétique du lit : **119 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype : **52,3 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **27,4 kWh** (808 kg de gel de silice anhydre). Puissance en décharge : **2.87 kW** Temps de décharge : **9,5 h**	AEE-INTEC, projet HYDES (Gartler, et al., 2004)
Adsorption fermée	Gel de silice-H_2O	Charge : **88°C** Décharge : **42°C**	Densité énergétique du lit : **50 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype : **33,3 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **13 kWh** Puissance en décharge : **0,5 - 1 kW** Temps de décharge : **13 – 26 h**	AEE-INTEC, projet MODESTORE (Jaening, et al., 2006)
Adsorption fermée	Gel de silice-H_2O	Charge : **180°C** Décharge : **30°C**	Densité énergétique du lit : **180 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype : **57,8 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **1 kWh** Puissance en décharge : **0,8 - 1,8 kW** Temps de décharge : **0,56 – 1,25 h**	SPF (Bales, 2008)
Adsorption ouverte	Zéolithe 4A-H_2O	Charge : **180°C** Décharge : **35°C**	Densité énergétique du lit : **160 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype : **120 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **12 kWh** (70 kg de zéolithe 4A anhydre) Puissance en décharge : **1 - 1,5 kW** Temps de décharge : **8 – 12 h**	ITW, projet MONOSORP (Kerskes, 2006) et (Bales, 2006)
Adsorption ouverte	Zéolithe 13X-H_2O	Charge : **130°C** Décharge : **65°C**	Densité énergétique du lit : **124 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype : NA Capacité de stockage : **1300 kWh** Puissance en décharge (max) : **135 kW** Temps de décharge : **9,6 h**	ZAE (Hauer, 2002)
Adsorption ouverte : *données issues de simulations*	Zéolithe - H_2O	Charge : **135°C** Décharge : **140°C**	Densité énergétique du lit NA Densité énergétique prototype :NA Capacité de stockage : **2400 kWh**, 14 t de zéolithe déshydratée Puissance en décharge : NA Temps de décharge **10 h**	ZAE (Krönauer, et al., 2012)
Adsorption fermée	Zéolithe-H_2O	Charge : **180°C** Décharge : **60-50°C**	Densité énergétique du lit : **140 - 220 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype :NA Capacité de stockage : NA. Puissance en décharge : **134 W/kg** de réactif Temps de décharge : NA	TNO (Cuypers, et al., 2012)
Adsorption fermée	Charbon actif-Méthanol	Charge : **95 °C** Décharge : **35 °C**	Simulation, densité énergétique du lit : **60 kWh.m^{-3}**	BEMS (Hennault, et al., 2011)

Tableau I.2 : Données sur les études réalisées sur le stockage de chaleur par adsorption. D'après (N'Tsoukpoe, 2012) et (N'Tsoukpoe, et al., 2009).

1.3 Les systèmes thermochimiques solide/gaz

La troisième famille de systèmes à sorption est constituée des systèmes thermochimiques. Dans cette thèse, nous aborderons uniquement les systèmes thermochimiques basés sur des réactions solide/gaz.

1.3.1 Fonctionnement d'un procédé thermochimique de stockage de chaleur

Depuis les années 80, ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses études au sein du laboratoire IMP, puis PROMES. Ces études ont porté sur l'identification des couples solide/gaz (Marty, 1991), (Touzain, 1999), sur la caractérisation du milieu solide réactif (Mauran, 1990), (Prades, 1992), (Coudevylle, 1995), (L'Haridon, 1996), (Lu, et al., 1997), sur la modélisation des transferts dans le milieu réactif (Mazet, 1988), (Mazet, et al., 1991), (Lu, et al., 1996), ou encore sur la réalisation de systèmes pour le stockage de chaleur et/ou la climatisation (Lahmidi, 2005), (Le Pierrès, et al., 2007), (Rambaud, 2009).
Les systèmes thermochimiques sont basés sur une réaction chimique renversable entre un gaz et un solide généralement poreux. La réaction solide/gaz s'écrit de la manière suivante :

$$\langle S_0 \rangle + \nu(G) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \langle S_1 \rangle + \Delta \mathrm{h}_\mathrm{r}^0 \qquad \text{(I.1)}$$

Avec $\langle S_0 \rangle$ et $\langle S_1 \rangle$ le solide réactif, (G) le gaz réactif, ν le coefficient stœchiométrique et $\Delta \mathrm{h}_\mathrm{r}^0$ l'enthalpie de la réaction (en J.mol^{-1} de solide réactif). Le sens 1 est appelé synthèse (ou sorption) et le sens 2 est appelé décomposition (ou désorption).

Contrairement aux équilibres d'absorption et d'adsorption, l'équilibre thermodynamique associé à ces réactions thermochimiques est monovariant et suit la relation de Clausius-Clapeyron. Cette relation est obtenue en utilisant le fait, que pour cette transformation, l'énergie libre de Gibbs est égale à zéro à l'équilibre thermodynamique :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT_{eqSG} lnK = \Delta h_r^0 - T_{eqSG} \Delta s_r^0 + RT_{eqSG} lnK = 0 \qquad \text{(I.2)}$$

K est la constante d'équilibre pour la réaction solide/gaz. En supposant que le gaz réactif est un gaz parfait, K devient :

$$K = \left(\frac{p_{eqSG}}{p^0}\right)^\nu \qquad \text{(I.3)}$$

Avec Δs_r^0 l'entropie standard de la réaction solide/gaz, p^0 la pression de référence et p_{eqSG} et T_{eqSG} les conditions d'équilibre de la réaction solide / gaz.

Finalement, ces conditions de l'équilibre thermodynamique sont déterminées par une seule variable intensive : la pression d'équilibre du gaz, p_{eqSG} ou la température d'équilibre du lit, T_{eqSG} :

$$ln(\frac{p_{eqSG}}{p^0}) = -\frac{\Delta h_r^0}{\upsilon R T_{eqSG}} + \frac{\Delta s_r^0}{\upsilon R} \quad (I.4)$$

Dans le diagramme de Clausius-Clapeyron, appelé aussi diagramme de Oldham, l'équilibre thermodynamique de cette réaction est représentée par une droite (voir la Figure I.3).
En dessous de la droite d'équilibre de la réaction solide/gaz, le solide réactif se trouve dans sa forme désorbée ($\langle S_0 \rangle$). Inversement, au dessus de la droite d'équilibre, le solide réactif se trouve sous sa forme $\langle S_1 \rangle$.

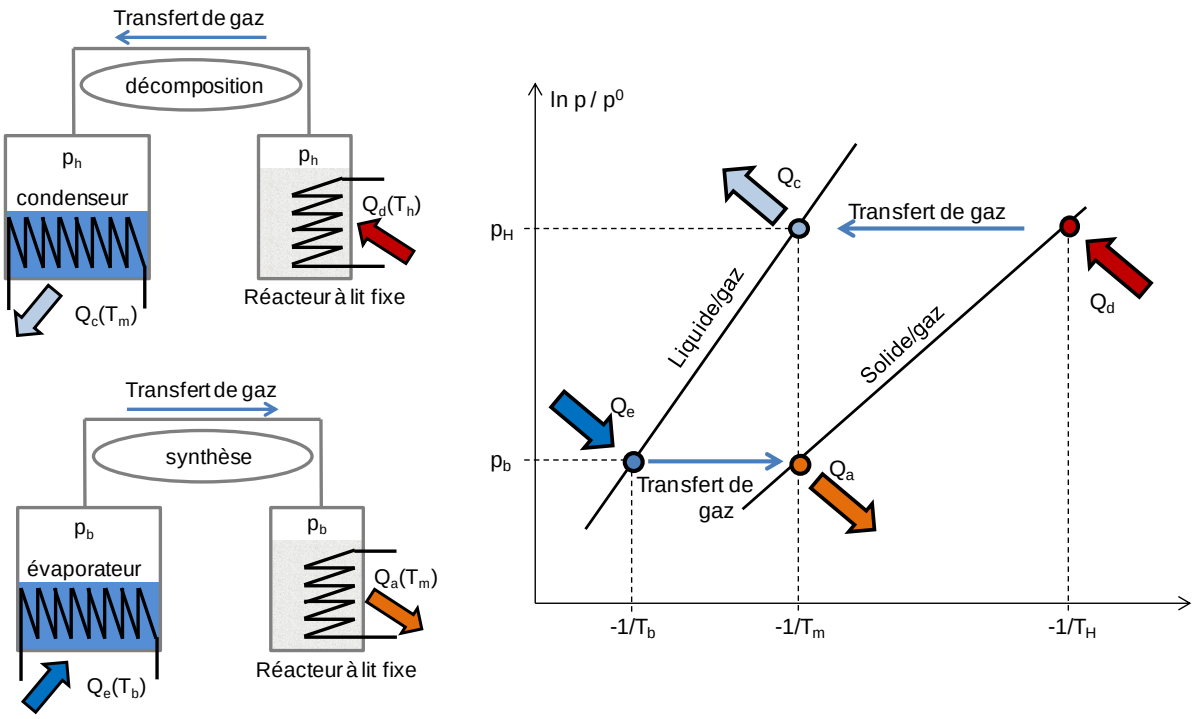

Figure I.3 : Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron des points de fonctionnement théoriques (a l'équilibre) d'un transformateur thermochimique. (Rambaud, 2009)

Tout comme les systèmes à adsorption, les systèmes thermochimiques solide/gaz de stockage de chaleur peuvent fonctionner de manière fermée ou ouverte.
Le fonctionnement d'un système thermochimique en circuit fermé est schématisé dans la Figure I.3 et se déroule de la manière suivante :
Initialement, le solide réactif est dans sa forme $\langle S_1 \rangle$, de plus le réacteur est à la température T_m et la pression p_b. La première phase est la décomposition du solide réactif. Cette réaction endothermique nécessite l'apport de chaleur Q_d à la température T_H. Le réacteur est initialement fermé et soumis à la source à T_H. L'augmentation de la température du réacteur de T_m à T_H entraîne l'augmentation de sa pression de p_b à p_H. Une fois à la pression p_H, le réacteur est connecté au condenseur, ce qui permet la réaction de décomposition du solide réactif et la condensation du gaz généré au condenseur. La chaleur de condensation Q_c est évacuée à la température T_m vers l'extérieur. Une fois la réaction de décomposition terminée, le réacteur est isolé du condenseur et refroidi jusqu'à la température T_m, ce qui induit une diminution de la pression du réacteur de p_H à p_b. Le réacteur est ensuite connecté à l'évaporateur, ce qui entraîne la réaction exothermique de synthèse du solide réactif $\langle S_1 \rangle$. La chaleur de cette réaction Q_a à la

température T_m, est alors utilisée, par exemple pour le chauffage d'une habitation. La chaleur d'évaporation Q_e est fournie à l'évaporateur à partir d'une source externe si possible 'gratuite' (source géothermique par exemple).
Ce fonctionnement décrit figure 3b est un fonctionnement idéal. En réalité, afin que les réactions de synthèse et de décomposition aient lieu, il est nécessaire d'imposer au solide réactif un écart par rapport à l'équilibre thermodynamique (ΔT_{eq} et Δp_{eq}) (Figure I.4). L'écart à l'équilibre en température est défini en décomposition (respectivement en synthèse) par la différence entre la température T_H (respectivement T_m) imposée au réacteur et la température d'équilibre solide/gaz $T_{eqSG}(p_h)$ (respectivement $T_{eqSG}(p_b)$) à la pression imposée au réacteur. Dans un procédé thermochimique tel que décrit figure 3a, c'est le condenseur (respectivement l'évaporateur) qui impose sa pression à l'ensemble du système. Les écarts à l'équilibre en température et en pression lors de la décomposition et la synthèse sont respectivement définis selon les équations (I.5) et (I.6) :

$$\Delta T_{eq,dec} = T_H - T_{eqSG}(p_H) \; et \; \Delta p_{eq,dec} = p_{eqSG}(T_H) - p_H \tag{I.5}$$

$$\Delta T_{eq,syn} = T_m - T_{eqSG}(p_b) \; et \; \Delta p_{eq,syn} = p_{eqSG}(T_m) - p_b \tag{I.6}$$

Des études menées au laboratoire PROMES ont montrées que l'écart à l'équilibre avait une grande influence sur la vitesse de réaction (Mazet, et al., 1991), (Castets, et al., 2000).

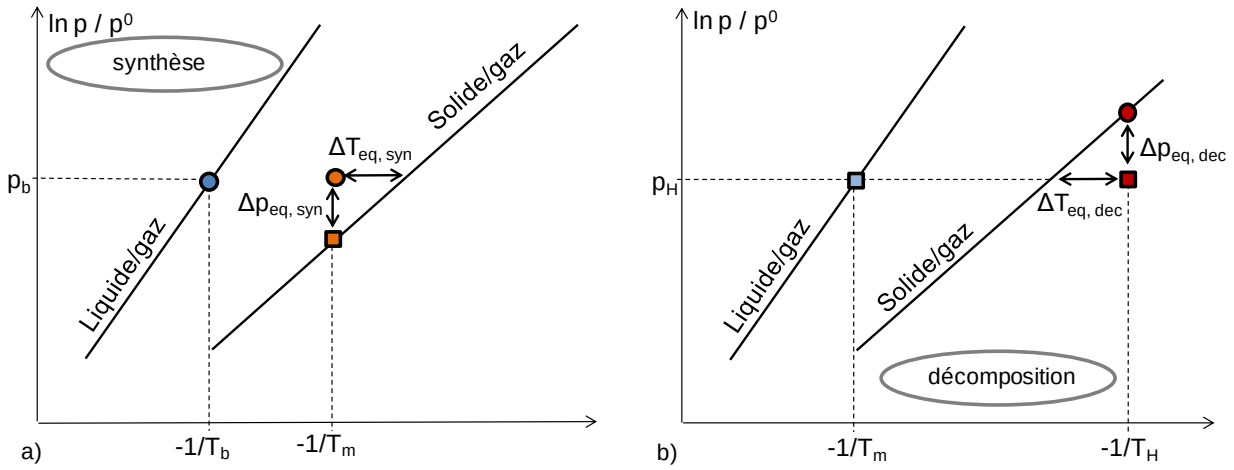

Figure I.4: Description de l'écart à l'équilibre a) réactions de synthèse, b) décomposition. (Rambaud, 2009)

Pour certains gaz réactifs, comme la vapeur d'eau, le fonctionnement en circuit fermé des systèmes de stockage thermochimique dédiés au chauffage de l'habitat entraîne la nécessité de fonctionner à une pression p_b très basse (quelques mbar pour l'eau par exemple). Afin d'éviter les contraintes liées à la réalisation et l'utilisation d'un réacteur thermochimique fonctionnant à basse pression (tenue de la basse pression sur le long terme, gestion des incondensables, …) il est possible, comme pour l'adsorption, de réaliser des systèmes thermochimiques fonctionnant à pression atmosphérique. Dans ce cas, le solide réactif est traversé par un mélange d'un gaz réactif et d'un gaz inerte (par exemple de l'air humide dans le cas où le gaz réactif est l'eau). L'équilibre thermodynamique de la réaction solide/gaz est alors défini par rapport à la pression partielle du

gaz réactif contenu dans le gaz inerte. Ce type de fonctionnement permet de plus de s'affranchir d'échangeur au sein du réacteur, le gaz inerte faisant office de fluide caloporteur et le solide réactif faisant office d'échangeur.
Il faut noter toutefois, qu'un système de stockage thermochimique fonctionnant en circuit ouvert, nécessite de faire traverser le solide réactif à la fois par le gaz réactif et le gaz inerte (dont la quantité est souvent largement supérieure à celle du gaz réactif). Ceci entraîne des problèmes de transferts de masse au sein du réactif. De plus, il est important de les optimiser afin de ne pas détériorer fortement les performances du système par une surconsommation électrique induite par les ventilateurs.

Le fonctionnement d'un système thermochimique en circuit ouvert (Figure I.5) est le suivant :
Initialement, le solide réactif est dans sa forme $\langle S_1 \rangle$. Il est ensuite traversé par un mélange de gaz (inerte + réactif) de pression partielle de gaz réactif p_H, dont la température a été amenée à T_H par la source à T_H. Ceci permet d'amorcer la phase endothermique de décomposition du réactif. Le gaz réactif produit lors de cette réaction peut être condensé dans un condenseur ou évacué vers l'extérieur. Une fois la réaction de décomposition terminée, le réacteur est fermé (déconnecté du flux de gaz) et se refroidit naturellement jusqu'à la température T_m. Il permet alors de stocker la chaleur Q_d déduction faite des pertes thermiques dues au refroidissement du réactif et du réacteur de T_H à T_m.
En phase de synthèse, le réacteur est traversé par un mélange de gaz (inerte + réactif) de pression partielle p_b et de température T_m, ce qui entraîne la réaction exothermique de synthèse du solide réactif. La chaleur de cette réaction Q_a à la température T_m est transmise au mélange de gaz, qui joue le rôle de fluide caloporteur. Cette chaleur est ensuite utilisée, par exemple pour le chauffage d'une habitation. Un schéma du fonctionnement de ce système thermochimique en circuit ouvert, est présenté Figure I.5.
De plus, comme pour le fonctionnement en circuit fermé, un écart à l'équilibre est nécessaire afin de réaliser les réactions de synthèse et décomposition (voir les équations (I.5) et (I.6)).

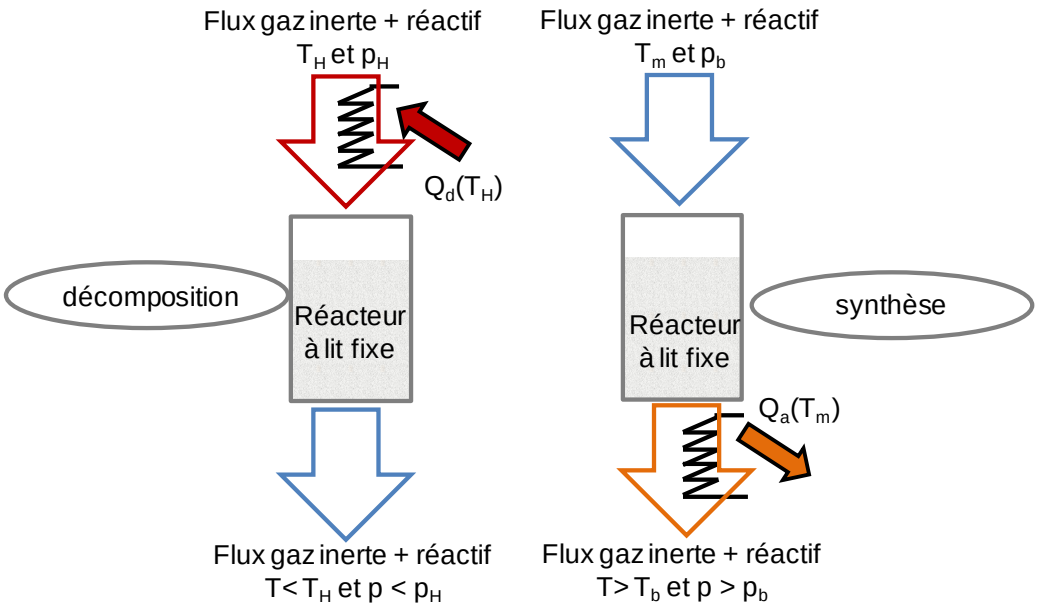

Figure I.5 : Schéma de principe du fonctionnement d'un système de stockage thermochimique en circuit ouvert.

1.3.2 Etat de l'art des couples réactifs solide/gaz

Une des principales contraintes de ce stockage thermochimique est de sélectionner le couple solide/gaz le mieux adapté à l'application envisagée, en particulier à ses températures opératoires spécifiques. Il existe de nombreux couples solide/gaz, adaptés à diverses applications : stockage de chaleur basse ou haute température, production de froid, … . Dans le cadre d'une application de stockage de chaleur pour le chauffage de l'habitat alimenté par une source (Q_d) d'origine solaire, le couple réactif doit répondre à de nombreuses exigences, dont les principales sont les suivantes :

- conditions d'équilibres thermodynamique compatibles avec le procédé :
  - une température de restitution T_m d'au moins 35°C pour une température à l'évaporateur T_b de l'ordre de 10°C, soit p_b≈1200 Pa.
  - pouvoir être désorbé sous des températures T_H comprises entre 50 et 150 °C, températures atteignables avec des capteurs solaires (plans ou sous vide).
- forte densité énergétique.
- non toxicité et faible coût.

Réaction de dissociation			Dec_{max} [a]	T_{eqSG} à 2500 Pa [b]	T_{eqSG} à 1200 Pa [c]	$\frac{\Delta h_r^0}{\nu}$	$\frac{\Delta s_r^0}{\nu}$
S_1 ↔	S_0 +	νG	(kWh.m^{-3})	(°C)	(°C)	$(\mathrm{J.mol_G^{-1}})$	$(\mathrm{J.mol_G^{-1}.K^{-1}})$
$SrBr_2$, $6H_2O$	$SrBr_2$, $1H_2O$	$5H_2O$	630	54,4	45	67 400	175
$KAl(SO_4)_2$, $12H_2O$	$KAl(SO_4)_2$, $3H_2O$	$9H_2O$	410	41,3	28,2	44 235	110
Na_2SiO_3, $5H_2O$	Na_2SiO_3	$5H_2O$	445	49,8	36,3	45 020	109
$NH_4Al(SO_4)_2$, $12\ H_2O$	$NH_4Al(SO_4)_2$	$12H_2O$	560	44,4	31,6	46 268	115
$NiSO_4$, $3H_2O$	$NiSO_4$	$3H_2O$	385	57,9	43,5	44 408	103
$MgSO_4$, $6H_2O$	$MgSO_4$, $1H_2O$	$5H_2O$	435	51,1	38,2	48 043	117

[a] Densité énergétique maximale du solide réactif lorsqu'il est dans sa forme $\langle S_1 \rangle$.
[b] Correspond à une température de condensation de 21°C.
[c] Correspond à une température d'évaporation de 10°C.

Tableau I.3 : Récapitulatif des performances de différents sels testés au laboratoire PROMES (Stitou, et al., 2010)**.**

Couramment, le gaz réactif utilisé dans les systèmes thermochimiques solide/gaz de production de froid est l'ammoniac. Cependant en raison de sa toxicité et des quantités nécessaires (plusieurs tonnes pour un stockage intersaisonnier), l'eau lui est préférée pour une utilisation de stockage de chaleur dans l'habitat. Plusieurs couples réactifs ont été sélectionnés à partir de données thermodynamiques de la littérature, puis caractérisés expérimentalement à PROMES par Stitou, et al., (Stitou, et al., 2010). Il s'agit de réactions entre différents sels et de l'eau (hydrates). Dans sa forme $\langle S_0 \rangle$ le sel est dit déshydraté et dans sa forme $\langle S_1 \rangle$ il est dit hydraté. Une synthèse de ces caractérisations est présentée dans le Tableau I.3. A partir de ces données, il est possible d'exclure les couples **$NH_4Al(SO_4)_2$/eau**, **Na_2SiO_3/H_2O** et **$KAl(SO_4)_2$/eau**, leur température de restitution (T_{eqSG} à 1200 Pa) étant trop faible, ainsi que le couple **$NiSO_4/H_2O$** dont la densité énergétique est trop faible pour une utilisation dans un système de stockage thermochimique intersaisonnier. Le couple qui semble le mieux adapté au stockage thermochimique pour le chauffage de l'habitat est le couple **$SrBr_2$/eau**, dont le laboratoire PROMES a une bonne

expérience. En effet, celui-ci a été utilisé dans divers prototypes de production de froid et de chaleur par (Lahmidi, 2005) et (Rambaud, 2009). Le $SrBr_2$ présente toutefois les inconvénients d'être irritant (voir la fiche sécurité de ce sel dans l'annexe 6) et relativement cher (de l'ordre de 5 - 10 €/kg). Les différentes données sur ce sel (diagramme de phase, courbes d'équilibre, de saturation, …) sont résumées dans l'annexe 6.

D'autres couples réactifs ont été identifiés et sont présentés dans la littérature, la plupart étant des hydrates :

Le couple **$MgSO_4/H_2O$** a été caractérisé par plusieurs laboratoires : ECN (Visscher, et al., 2005), (Van Essen, et al., 2008), (Ferchaud, et al., 2012) , ITW (Bertsch, et al., 2009), université de Eindhoven (Van de Voort, 2007). Plusieurs équilibres ont été identifiés par (Bertsch, et al., 2009) avec une densité énergétique maximale de l'ordre de 780 $kWh.m^{-3}$ (Tableau I.4). Ce matériau présente l'avantage d'être peu toxique, mais il est cependant corrosif et relativement cher. De plus, ces caractérisations ont conclu que son utilisation pour le stockage thermochimique et le chauffage de l'habitation était problématique, compte tenu des faibles puissances restituées, pour une température de 10°C à l'évaporateur.
L'ITW a aussi testé le couple **$CuSO_4/H_2O$** (Bertsch, et al., 2009), dont la densité énergétique maximale est de 574 $kWh.m^{-3}$, cependant l'expérimentation de ce couple a montré que les températures de restitutions étaient trop faibles pour des conditions pratiques d'utilisation (Tableau I.4). Ce couple a aussi été testé par l'ECN (Ferchaud, et al., 2012).

Le couple **$MgCl_2/H_2O$** a été testé à l'ECN (Van Essen, et al., 2009), (Ferchaud, et al., 2012), (Zondag, et al., 2012) et à la Leuphana University of Lueneburg (Opel, et al., 2011). Une densité énergétique maximale de 574 $kWh.m^{-3}$ a été identifiée pour la réaction : $MgCl_2$, $6H_2O$ + $\Delta h_r^0 \leftrightarrow$ $MgCl_2$, $1H_2O$ + $5H_2O$. Cependant, trois réactions ont été déterminées pour le passage du $MgCl_2$, $6H_2O$ au $MgCl_2$, $1H_2O$, qui sont :

$$MgCl_2,\ 6H_2O + \Delta h_{r\ 1}^0 \leftrightarrow MgCl_2,\ 4H_2O + 2H_2O$$
$$MgCl_2,\ 4H_2O + \Delta h_{r\ 2}^0 \leftrightarrow MgCl_2,\ 2H_2O + 2H_2O$$
$$MgCl_2,\ 2H_2O + \Delta h_{r\ 3}^0 \leftrightarrow MgCl_2,\ 1H_2O + 1H_2O$$

Les différentes études ont montrées qu'il fallait des températures supérieures à 125°C afin de pouvoir déshydrater le réactif et, de plus, que la réaction d'hydratation était possible dans des conditions pratiques d'utilisations (température du sel de 50 °C et 10°C à l'évaporateur) (Zondag, et al., 2011). Ce sel semble donc bien adapté au stockage thermochimique pour le chauffage de l'habitat, mais il comporte quelques inconvénients : la structure du matériau se dégrade avec les cycles hydratation / déshydratation (Opel, et al., 2011) et de l'acide chlorhydrique peut être libéré lors de la déshydratation (Opel, et al., 2011) et (Van Essen, et al., 2010).

Le couple **$CaCl_2/H_2O$** a été étudié par L'ECN et l'Université d'Eindhoven (Visscher, et al., 2005), (Van Essen, et al., 2009) et (Van de Voort, 2007) (Tableau I.4).
Ces études ont permis de mettre en évidence, que la réaction de déshydratation de ce sel peut se faire en dessous de 100 °C et que son hydratation est réalisable dans des conditions pratiques

d'utilisations (température du sel de 50 °C et 10°C à l'évaporateur). De plus, une densité énergétique maximale du sel hydraté, de l'ordre de 400 kWh.m^{-3}, a été identifiée.

Le couple **$Al_2(SO_4)_2/H_2O$** a aussi été étudié par l'ECN (Van Essen, et al., 2010), mais a finalement été écarté à cause des faibles températures obtenues en hydratation dans des conditions standards d'utilisation.

Le couple **Na_2S/H_2O** a été caractérisé par ECN (Boer, et al., 2002). Plusieurs réactions sont possibles, jusqu'à une stœchiométrie de 9. Les déshydratations du sel peuvent être réalisées à des températures inférieures à 100°C. De plus, il présente de fortes densités énergétique (jusqu'à 920 kWh.m^{-3}, voir Tableau I.4.
Cependant, il faut noter que le Na_2S est très corrosif et que la réaction d'hydratation : Na_2S, $5H_2O$ + $4H_2O$ → Na_2S, $9H_2O$ ne permet pas d'obtenir une température suffisante pour le chauffage de l'habitation. Enfin, le Na_2S, $9H_2O$ fond à 49 °C, ce qui peut être problématique lors de la déshydratation du sel.

Une caractérisation du couple **$LiSO_4/H_2O$** a été réalisée par l'ECN (Ferchaud, et al., 2012). Cette étude a montrée que la densité énergétique maximale de ce couple est trop faible (197 kWh.m^{-3}) pour imaginer un stockage de chaleur intersaisonnier de haute densité énergétique.

Enfin, les couples **$FeCO_3/H_2O$**, **$Fe(OH)_2/H_2O$** et **$CaSO_4/H_2O$** ont été identifiés par l'ECN et l'université de Eindhoven (Visscher, et al., 2005) et (Van de Voort, 2007).
Les résultats théoriques de ces études, ainsi que de l'ensemble des couples présentés ci-dessus, sont récapitulés dans le Tableau I.4.

Les couples réactifs présentés ci-dessus remplissent, pour la plupart, les conditions requises : désorption à des températures comprises entre 50 et 150°C, et fortes densités énergétiques. Toutefois, en pratique, les densités énergétiques sont plus faibles. Il est en effet nécessaire de prendre en compte un volume poreux autour du solide réactif, ainsi que le volume des diffuseurs de gaz et échangeurs de chaleur nécessaires à la réaction.
Par contre, la contrainte d'une température opératoire d'au moins 35°C en phase de décharge (avec une température de 10°C à l'évaporateur) est plus rarement atteinte.
Parmi les nombreux couples réactifs, le couple **$SrBr_2$/eau** semble être l'un des mieux adapté au stockage thermochimique pour le chauffage de l'habitat. Il permet en effet d'allier une forte densité énergétique et une température de restitution maximale de 45°C pour une température de 10°C à l'évaporateur.
Ce couple a donc été sélectionné dans le cadre de cette thèse.

Réaction de dissociation			Dec_{max} (kWh.m^{-3}) [a]	T_{eqSG} à 2500 Pa (°C) [b]	T_{eqSG} à 1200 Pa (°C) [c]	$\frac{\Delta h_r^0}{\nu}$ $(\mathrm{J.mol_G^{-1}})$	$\frac{\Delta s_r^0}{\nu}$ $(\mathrm{J.mol_G^{-1}.K^{-1}})$	Références
S_1 ↔	S_0 +	vG						
$FeCO_3$	FeO	CO_2	720	114,8	103,8	81 000	178	ECN : (Visscher, et al., 2005) Eindhoven University : (Van de Voort, 2007)
$Fe(OH)_2$	FeO	H_2O	610	72,5	60,4	58 000	137	
$CaSO_4$, $2H_2O$	$CaSO_4$	$2H_2O$	390	54,2	48,1	105 000	290	
$MgSO_4$, $7H_2O$	$MgSO_4$	$7H_2O$	780	110,3	108,2	411 000	1041	
$MgSO_4$, $1H_2O$	$MgSO_4$	$1H_2O$	284	15,1	6,2	55 000	160	Eindhoven University : (Van de Voort, 2007)
$MgSO_4$, $7H_2O$	$MgSO_4$, $1H_2O$	$6H_2O$	640	93	90,5	336 000	887	
$MgSO_4$, $7H_2O$	$MgSO_4$, $6H_2O$	$1H_2O$	108	33,6	24,3	58 070	-	ITW : (Bertsch, et al., 2009) ECN : (Ferchaud, et al., 2012), (Van Essen, et al., 2008)
$MgSO_4$, $6H_2O$	$MgSO_4$, $1H_2O$	$5H_2O$	508	42,9	32,5	249 880	-	
$CuSO_4$, $5H_2O$	$CuSO_4$, $3H_2O$	$2H_2O$	225	34,1	26,9	89 070	-	
$CuSO_4$, $3H_2O$	$CuSO_4$, $1H_2O$	$2H_2O$	311	38,5	31,1	89 440	-	
$CuSO_4$, $5H_2O$	$CuSO_4$, $1H_2O$	$4H_2O$	574	-	-	-	-	
$CaCl_2$, $2H_2O$	$CaCl_2$, $1H_2O$	$1H_2O$	167	75,6	60,5	47 000	104	ECN : (Van Essen, et al., 2009), (Van Essen, et al., 2010) Eindhoven University : (Van de Voort, 2007)
$CaCl_2$, $2H_2O$	$CaCl_2$	$2H_2O$	400					
$Al_2(SO_4)_2$, $18H_2O$	$Al_2(SO_4)_2$, $5H_2O$	$13H_2O$	600	-	-	-	-	ECN :(Van Essen, et al., 2010)
$MgCl_2$, $6H_2O$	$MgCl_2$, $1H_2O$	$5H_2O$	590	-	-	-	-	ECN : (Van Essen, et al., 2009) Leuphana University of Lueneburg :(Opel, et al., 2011)
$MgCl_2$, $6H_2O$	$MgCl_2$, $4H_2O$	$2H_2O$	219	70	61	102 610		ECN : (Ferchaud, et al., 2012), (Zondag, et al., 2012), (Kipouros, et al., 1987)
$MgCl_2$, $4H_2O$	$MgCl_2$, $2H_2O$	$2H_2O$	306	109	96	117 410		
$MgCl_2$, $2H_2O$	$MgCl_2$, $1H_2O$	$4H_2O$		131	117			
Na_2S, $9H_2O$	Na_2S, $5H_2O$	$4H_2O$	366	36,7	26,5	55 400	148	ECN : (Boer, et al., 2002)
Na_2S, $5H_2O$	Na_2S, $2H_2O$	$3H_2O$	493	77,3	65,8	63 000	149	
Na_2S, $2H_2O$	Na_2S	$2H_2O$	98[d]	83	72,8	74 000	177	
Na_2S, $9H_2O$	Na_2S	$9H_2O$	921					
$LiSO_4$, H_2O	$LiSO_4$	H_2O	197			41 010		ECN : (Ferchaud, et al., 2012)

[a] Densité énergétique maximale du solide réactif lorsqu'il est dans sa forme $\langle S_1 \rangle$.
[b] Correspond à une température de condensation de 21°C.
[c] Correspond à une température d'évaporation de 10°C.
[d] Densité énergétique maximale du solide réactif lorsqu'il est dans sa forme $\langle S_0 \rangle$.

Tableau I.4 : Synthèse des performances de différents sels testés et présentés dans la littérature.

1.3.3 État de l'art des composites réactifs

Une fois le couple réactif choisi, les performances du procédé (puissance thermique restituée) dépendent fortement des transferts de masse et de chaleur au sein du lit réactif qu'il y a lieu d'optimiser. L'augmentation des paramètres de transfert (conductivité thermique, perméabilité) est possible par la réalisation de composites incluant le solide réactif et un tiers corps.

Depuis plusieurs années, ces composites font l'objet de nombreuses études, notamment pour l'amélioration des transferts (essentiellement de chaleur) au sein des réactifs.
Le laboratoire PROMES (ex-IMP) a été pionnier dans ces recherches en réalisant des matrices conductrices et poreuses, dans le but d'accélérer les réactions de synthèse/décomposition en augmentant les transferts de chaleur à travers le lit poreux de solide réactif (Prades, 1992), (Coudevylle, 1995), (L'Haridon, 1996) et jusqu'à plus récemment (Rambaud, 2009). Les matrices à base de graphite naturel expansé (GNE) ont montré les propriétés les plus intéressantes.
Un mélange de graphite et de Na_2S a aussi été utilisé à l'université de Chiang Mai (Thaïlande) (Wongsuwan, et al., 2004) pour la réalisation d'un prototype, le MCES (Modular Chemical Energy Storage).

A la Leuphana University of Lueneburg, divers composites à base de $MgCl_2$ ont été testés (Opel, et al., 2011), notamment en ajoutant du cuivre, du graphite ou du sable afin d'augmenter les transferts de masse et/ou de chaleur au sein du réactif.

D'autres études, plus récente, ont portées sur l'élaboration de composites dont la matrice est active et non pas inerte comme dans les cas précédents. Ceci permet d'augmenter les transferts sans trop dégrader la densité énergétique du composite.
Des composites à base de $MgSO_4$ ont été réalisés par EDF R&D et le laboratoire CETHIL (Hongois, et al., 2011). Dans le but d'augmenter la porosité du solide réactif, une matrice de zéolithe 13X a été utilisée, ce qui permet aussi de profiter de ses capacités de stockage. Un composite contenant 15% en masse de $MgSO_4$ (nommé ZM15) a été identifié comme optimal et a permis d'atteindre des densités énergétiques du lit réactif jusqu'à 166 $kWh.m^{-3}$, pour une température de restitution de 30°C.
D'autres composites à base d'un mélange de $MgSO_4$ et de $MgCl_2$ ou de LiCl, ont été imprégnés sur un matériel poreux (l'attapulgite ou granulé de verre poreux) et testés à la Bauhaus-University Weimar, dans le but d'augmenter la densité énergétique du réactif (Posern, et al., 2009) et (Posern, et al., 2010). Ces composites utilisent aussi le passage en solution d'une partie du réactif afin d'augmenter les effets thermiques et donc la densité énergétique.
A l'ITW, des composites de $MgSO_4$ et de zéolithe 4A ont été réalisés, permettant d'augmenter la densité énergétique de la zéolithe 4A (130 $kWh.m^{-3}$) de 20% (5% en masse de $MgSO_4$) à 40% (10% en masse de $MgSO_4$) (Kerskes, et al., 2010).

A la Leuphana University of Lueneburg, des composites à base de $MgCl_2$ et de zéolithe A, ont été testés (Opel, et al., 2011). La zéolithe A jouie le rôle de liant et sert à stabiliser l'hydrate du $MgCl_2$.

Enfin, des composites à base de $CaCl_2$ et de silicates ont été réalisés au laboratoire de chimie inorganique et de technologie de Ljubljana (Slovénie), afin d'augmenter la capacité de sorption des silicates (Ristic, et al., 2011). Des composites à base de $CaCl_2$ et de bentonite (60% en masse) ont

été testés à l'ITW (Kerskes, et al., 2010) et ont permis d'obtenir des densités énergétiques de lit réactif de 185 kWh.m^{-3}.

1.3.4 Etat de l'art des systèmes de stockage thermochimiques

A partir des études réalisées sur les différents couples réactifs adaptés au stockage thermochimique pour le chauffage de l'habitat, plusieurs prototypes ont été réalisés. Ils sont présentés dans la suite et leurs résultats sont récapitulés dans le Tableau I.5.

Concept	**Matériau / Couple**	**Conditions de fonctionnement**	**Performances**	**Références**
Fermée	SrBr2/H2O	Charge : **70-80°C** Décharge : **35°C**	Densité énergétique du lit : **154 kWh.m^{-3}** de $SrBr_2$, $6H_2O$ Densité énergétique prototype : **60 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **60 kWh** (170 kg de $SrBr_2$, $6H_2O$) Puissance en décharge : **2,5 à 4 kW** Temps de décharge : **15 à 24 h**	PROMES, projet SOLUX (Mauran, et al., 2008)
Fermée	Na_2S/H_2O	Charge : **80°C** Décharge : **52°C**	Densité énergétique du lit : **NA** Densité énergétique prototype : NA Capacité de stockage : **0,07 kWh** (175 g de Na_2S, $9H_2O$) Puissance en décharge : **3,79 kW** Temps de décharge : **0,02 h**	Université de Chiang Mai, projet MCES (Wongsuwan, et al., 2004), (Iammak, et al., 2004)
Fermée	Na_2S/H_2O	Charge : **83°C** Décharge : -	Densité énergétique du lit : **NA** Densité énergétique prototype : NA Capacité de stockage : **3,2 kWh** (2x3kg de Na_2S) Puissance en décharge : **≈ 0,7 kW** Temps de décharge : **4,6 h**	ECN, projet SWEAT (Boer, et al., 2004)
Ouvert	ZM15/ H_2O	Charge : **140°C** Décharge : **25°C**	Densité énergétique du lit : **166 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype : **90 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : **3,2 kWh** (5kg de ZM15) Puissance max en décharge : **64 W** Temps de décharge : **50 h**	EDF R&D et CETHIL (Hongois, 2011)
Ouvert	$MgCl_2/H_2O$	Charge : **110°C** Décharge : **35°C**	Densité énergétique du lit : **1 kWh.kg^{-1}** de composite Densité énergétique prototype : NA Capacité de stockage : **3,6 kWh** (3,6kg de composite) Puissance en décharge : NA Temps de décharge : NA	ECN (Zondag, et al., 2011)
Ouvert	$MgCl_2/H_2O$	Charge : **130°C** Décharge : **50-60°C**	Densité énergétique du lit : **277,8 kWh. m^{-3}** de composite Densité énergétique prototype : **138,9 kWh.m^{-3}** Capacité de stockage : NA Puissance (max) en décharge : **0,15 kW** Temps de décharge : **40 h**	ECN (Zondag, et al., 2012)
Ouvert	$KAl(SO_4)_2/H_2O$	Charge : **65°C** Décharge : **20°C**	Densité énergétique du lit : **240 kWh.m^{-3}** Densité énergétique prototype :NA Capacité de stockage : **6,1 kWh** (25kg de $KAl(SO_4)_2$ $12H_2O$) Puissance en décharge : **100 W** Temps de décharge : **61 h**	INES (Marias, et al., 2011)

Tableau I.5 : Données sur les études réalisées sur le stockage de chaleur thermochimique solide/gaz. D'après (N'Tsoukpoe, 2012).

Prototype SOLUX :

Le laboratoire PROMES a construit et testé le prototype SOLUX permettant le stockage thermochimique de chaleur (60 kWh) et de froid (40 kWh), avec une densité énergétique du prototype de 60 kWh.m^{-3} (Lahmidi, 2005), (Mauran, et al., 2008). Ce prototype, fonctionne sous

vapeur pure (avec une température de 12°C à l'évaporateur, soit une pression de vapeur, d'environ 1400 Pa) et contient 170 kg de $SrBr_2,6H_2O$, d'une densité énergétique de lit réactif de 154 $kWh.m^{-3}$. Les performances du prototype sont résumées dans le Tableau I.5.

Prototype MCES :

Le prototype MCES a été construit et expérimenté à l'université de Chiang Mai (Thaïlande), à partir d'un composite de Na_2S, $9H_2O$ (175 g) et de graphite (75 g) (Wongsuwan, et al., 2004) et (Iammak, et al., 2004). Ce prototype fonctionne en circuit fermé et est basé sur la réaction Na_2S, $5H_2O \leftrightarrow Na_2S + 5H_2O$ et permet de stocker à la fois de la chaleur et du froid, avec une densité énergétique du Na_2S, $5H_2O$ de 1,1 $kWh.kg^{-1}$.

Prototype SWEAT :

Le prototype SWEAT (Salt Water Energy Accumulation and Transformation), utilisant lui aussi le couple Na_2S/H_2O en circuit fermé, a été construit à l'ECN (Boer, et al., 2004). Il est composé de deux modules contenant chacun 3 kg de Na_2S et permet de stocker 3,7 kWh de chaleur avec un rendement de 0,86 et 2,1 kWh de froid. Lors de l'hydratation du réactif, la température au niveau de l'évaporateur est comprise entre 10 et 15 °C. Les résultats du prototype sont résumés dans le Tableau I.5.

Prototype de EDF R&D et du CETHIL (Centre de Thermique de Lyon) :

Un prototype de stockage thermochimique en circuit ouvert a été réalisé et testé par EDF R&D et le CETHIL (Hongois, 2011). Il est basé sur la réaction de 5kg du composite ZM15 (15% MgSO4 + zéolithe 13X). En hydratation, le réacteur est traversé par 20 $m^3.h^{-1}$ d'air humide à 20°C et 1170 Pa de pression partielle d'eau. Ceci a permit de restituer les 636 Wh de chaleur à une température d'environ 25°C, ce qui est trop faible pour le chauffage d'une habitation. De plus, la densité énergétique du prototype obtenue est de 90 $kWh.m^{-3}$ de ZM15.

Prototype de ECN :

ECN à construit et testé un prototype fonctionnant en circuit ouvert et contenant 3,6 kg d'un composite de $MgCl_2$. Celui-ci a permit de stocker 3,6 kWh de chaleur et de la restituer à des températures de l'ordre de 35°C. Pour cela, en période de synthèse, le réactif a été traversé par de l'air humide à 20°C (pression partielle d'eau de 1200 Pa) (Zondag, et al., 2011). Un nouveau prototype d'une plus grande capacité a été réalisé à l'ECN (Zondag, et al., 2012). Le lit réactif, d'une densité énergétique de 139 $kWh.m^{-3}$, a permis de fournir une puissance maximale en phase de déshydratation de l'ordre de 150 W. Pour cela un débit d'air humide de 36 $m^3.h^{-1}$ à une température d'environ 18 °C et une pression partielle de 1200 Pa a été utilisé.

Prototype de l'INES :

Un prototype fonctionnant en circuit ouvert et contenant 25 kg de $KAl(SO_4)_2$, a été construit et testé à l'INES (Marias, et al., 2011). La densité énergétique du lit réactif est de 240 $kWh.m^{-3}$. L'hydratation s'est faite avec de l'air humide à 15°C, de pression partielle d'eau comprise entre 1130 Pa et 1290 Pa et avec un débit de 150 m^3/h. Le prototype a fourni une puissance moyenne de l'ordre de 100 W, avec des pics pouvant atteindre 400 W en début de réaction. Par contre, les températures de l'air humide obtenues en sortie du réacteur sont relativement faibles, de l'ordre de

20°C avec un pic à 25°C en début de réaction. Le sel utilisé ne semble donc pas adapté au stockage de chaleur pour le chauffage de l'habitat.

1.4 Bilan de l'état de l'art sur les systèmes de stockages à sorptions

Bien que la comparaison des différents systèmes à sorption pour le stockage de chaleur reste difficile, les données sur les densités énergétiques n'étant pas toujours exprimées selon les mêmes critères (volume de solide réactif, du réacteur, du prototype, …), il ressort de l'étude bibliographique que :

- Les couples réactifs étudiés présentent de fortes densités énergétiques maximales, entre 150 kWh.m^{-3} et 800 kWh.m^{-3} de sel hydraté, ce qui est deux à dix fois supérieur au stockage par chaleur sensible avec de l'eau (70 kWh.m^{-3} pour un ΔT de 60°C). De plus, parmi les trois systèmes à sorption étudiés (absorption, adsorption et thermochimie), les couples réactifs solide/gaz utilisés en thermochimie présentent des densités énergétiques maximales bien supérieures aux densités énergétiques théoriques des couples utilisés en absorption et en adsorption (entre 150 et 250 kWh.m^{-3}). Il faut cependant ne pas oublier qu'un volume poreux autour du solide réactif est nécessaire, afin de laisser pénétrer le gaz réactif en son sein. En pratique, la densité énergétique du lit réactif est donc inférieure à la densité énergétique maximale du réactif.
- Les densités énergétiques des prototypes sont nettement inférieures à celle des réactifs. Cependant, dans de nombreux cas les prototypes sont de petites tailles, il est donc possible d'augmenter la densité énergétique du système en le réalisant à plus grande échelle et en optimisant sa conception. De plus, même pour ces densités énergétiques plus faibles, les procédés à sorption présentent l'avantage du stockage sur de longues périodes car il permet de minimiser des pertes thermiques dans le temps.
- Il existe de nombreuses études sur des systèmes à sorption fonctionnant en circuit fermé, plus favorable au transfert de gaz au sein du lit réactif. Ils ont l'inconvénient de fonctionner généralement à basse pression (dans le cas où le gaz réactif est de l'eau) et de nécessiter un échangeur de chaleur au sein du réactif.
- Quelques études ont démontré la faisabilité des systèmes d'adsorption et thermochimique solide/gaz fonctionnant en circuit ouvert, sous air humide. Ce type de fonctionnement pénalise les transferts de vapeur d'eau jusqu'au site réactif, mais permet un fonctionnement à pression atmosphérique, et aussi une augmentation de la densité énergétique du système en s'affranchissant du réservoir de stockage du gaz réactif et de l'échangeur de chaleur au sein du solide réactif.
- Un des aspects important qui ressort de l'étude bibliographique précédente est la température de restitution en phase de décharge. En effet, dans la plupart des cas celle-ci semble trop faible pour un usage dans le chauffage de l'habitat. Il est donc important de sélectionner un couple réactif fonctionnant à une température d'au moins 35°C, en phase de décharge, pour des conditions pratiques d'utilisation (température d'évaporateur de 10°C).
- Il faut noter que ces procédés nécessitent de disposer d'une source froide gratuite, en général autour de 10°C, afin d'évaporer la quantité de gaz réactif nécessaire à la réaction de sorption exothermique (décharge) à une température adéquate. Cette énergie incidente

peut, pour certains couples réactifs, être proche de la quantité de chaleur libérée par la réaction de sorption.

- Dans l'ensemble, les systèmes thermochimiques semblent être les mieux adaptés pour le stockage de chaleur intersaisonnier destiné au chauffage de l'habitat, car ils présentent de fortes densités énergétiques théoriques. Cependant, la mise en œuvre du solide réactif, qui doit être à la fois dense et permettre de bons transferts de masse et de chaleur, est un des verrous à la réalisation de ce type de systèmes. La littérature présente de nombreuses études sur la réalisation de composites, développés afin d'optimiser ces transferts.
- Enfin, l'étude bibliographique précédente montre qu'il n'existe pas encore de systèmes aboutis de stockage intersaisonnier par procédé à sorption présentant de très fortes densités énergétiques (> 300 $kWh.m^{-3}$). Les principaux verrous à leur réalisation étant le choix du couple réactif, sa mise en œuvre et la conception du système (mode de fonctionnement, pertes de charges, maintien de l'étanchéité, dimensionnement, conception du réacteur, …).

L'objectif du projet ESSI est de développer un réacteur thermochimique de haute densité énergétique, appliqué au chauffage de l'habitat. Le couple utilisé est le couple $SrBr_2/H_2O$, adapté à ces conditions opératoires, déjà identifié et testé au laboratoire PROMES.
Afin d'obtenir de bonne performances du réacteur thermochimique en terme de puissance et de densité énergétique, il est nécessaire de bien maitriser les transferts de masse et de chaleur au sein du solide réactif et donc de les caractériser.

2. Transferts de masse et de chaleur dans un lit poreux

Le solide réactif utilisé dans les réacteurs thermochimiques solide/gaz est un milieu poreux. Une des problématiques de ces procédés est l'optimisation des transferts de masse et de chaleur dans le milieu poreux réactif. Le laboratoire PROMES a une grande expérience dans ce domaine, il est notamment possible de citer : (Rambaud, 2009), (Lahmidi, 2005), (Olivès, 1999) ou encore (Rigaud, 1997), qui ont entre autres travaillé sur la caractérisation et la modélisation de ces transferts.

La mise en œuvre d'un procédé thermochimique pour le stockage de chaleur implique l'utilisation d'un solide réactif de forte densité. Dans ce type de milieu de porosité restreinte, le transfert de masse est généralement la limitation principale à la réaction thermochimique. Ceci est d'autant plus vrai pour un procédé thermochimique fonctionnement sous air humide, qui nécessite un flux important de gaz réactif et de gaz inerte (dont la quantité est bien supérieure à celle du gaz réactif) traversant le milieu poreux.

Il existe différentes lois phénoménologiques ou corrélations adaptées aux transferts de masse et de chaleur dans ce type de milieu, qui sont notamment fonction de ses paramètres de texture (porosité, type d'un liant, densité, …). Ces lois phénoménologiques ou corrélations sont détaillées dans la suite, l'accent étant mis sur les transferts de masse.

2.1 Transfert de masse en milieu poreux : régime d'écoulement

Il existe deux mécanismes de transferts de masse dans un milieu poreux qui peuvent se combiner : les transferts diffusifs et convectifs. De plus, ces écoulements présentent diverses origines : le gradient de pression totale, le gradient de pression partielle, le gradient de concentration ou encore une combinaison de ces différents gradients.

La combinaison de ces deux mécanismes entraine des écoulements variés, fonctions de la structure du milieu et des conditions de pression et de température. On peut citer notamment, la diffusion de surface, la diffusion de Knudsen, la diffusion moléculaire ou encore les écoulements convectifs de type Darcy.

La modélisation d'un écoulement isotherme à travers un milieu poreux, c'est-à-dire la détermination des profils de vitesse et de pression a travers ce milieu, nécessite l'utilisation des quatre équations. Deux équations d'état et deux équations bilan :

- *L'équation d'état du fluide :*

Cette équation permet de déterminer la masse volumique du fluide en fonction entre autre, de sa température et de sa pression. Dans le cas d'un gaz parfait nous avons :

$$\rho_G = \frac{M_G p}{RT} \tag{I.7}$$

- *L'expression de la viscosité du fluide :*

Cette équation exprime la viscosité du fluide en fonction de sa pression et de sa température. Elle est généralement connue dans la littérature. Par exemple, pour déterminer la viscosité d'un gaz, la loi de Sutherland est souvent utilisée (Shapiro, 1983) :

$$\frac{\mu_G(T)}{\mu_{G0}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{T_0+S_{su}}{T+S_{su}} \quad \text{(I.8)}$$

Avec : μ_G la viscosité dynamique du gaz en Pa.s, μ_{G0} sa viscosité à T_0, T la température en K et S_{su} la température de Sutherland.

- *L'équation de continuité (ou conservation de la masse) :*

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_G)}{\partial t} = -div(\rho_G \boldsymbol{u}) \quad \text{(I.9)}$$

Avec : ρ_G la masse volumique du gaz et $\boldsymbol{u}$ la vitesse du gaz dans les pores.

- *L'équation de conservation de la quantité de mouvement :*

La résolution de cette équation est très difficile dans un milieu poreux. En effet, compte tenu de la complexité de la géométrie du milieu poreux, la distribution des vitesses locales d'écoulement du fluide dans les pores est la plupart du temps inaccessible. Il est donc habituel de substituer l'équation de conservation de la quantité de mouvement par une loi phénoménologique reliant la vitesse **u** à la force à l'origine du flux de matière, le gradient de pression dans le cas d'un gaz pur. Cette loi phénoménologique tient compte de nombreux paramètres, tels que la porosité, la taille des pores du milieu poreux, la pression moyenne, la vitesse du gaz ou encore la taille des molécules de fluide.

Les trois principaux régimes d'écoulement à travers le milieu poreux susceptibles d'être rencontrés dans les lits de sel réactifs étudiés dans cette thèse sont les suivants :

- L'écoulement laminaire visqueux (Darcy),
- L'écoulement diffusif (Knudsen),
- L'écoulement inertiel, pour des vitesses importantes de gaz.

Ces régimes d'écoulements, représentés dans la Figure I.6, dépendent de la pression, de la vitesse superficielle du gaz traversant le milieu poreux et du nombre de Knudsen *Kn*.

Les lois liées à ces régimes d'écoulement et présentées dans la suite, considèrent l'écoulement d'un gaz pur dans un milieu poreux constitué de pores rectilignes de section constante, assimilés à des capillaires. Bien que ne correspondant pas exactement au type de milieu poreux rencontré dans le cadre de cette thèse, ces lois présentent l'avantage de leur simplicité et permettent tout de même d'obtenir une bonne approximation des phénomènes rencontrés.

Le nombre de Knudsen est un nombre adimensionnel défini par le rapport entre le libre parcours moyen du gaz et le diamètre moyen des pores qu'il traverse.

$$Kn = \frac{l_G}{\overline{d_p}} \quad \text{(I.10)}$$

Avec : $\overline{d_p}$ le diamètre moyen des pores et l_G le libre parcours moyen du fluide, un gaz dans notre cas, donné par la relation suivante :

$$l_G = \frac{\kappa T}{\pi\sqrt{2}d^{\circ 2}p} \quad \text{(I.11)}$$

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

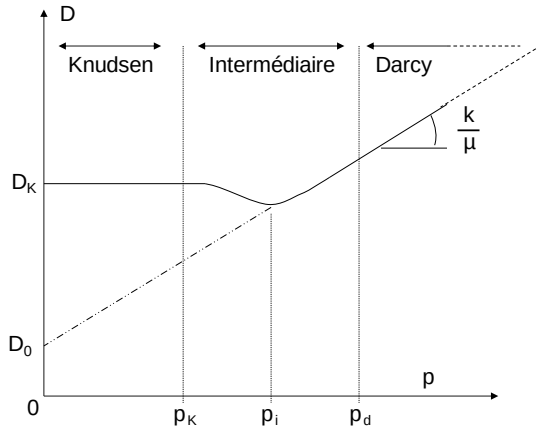

Figure I.6 : Régime d'écoulement pour de faibles vitesses superficielles, d'après (Rambaud, 2009).

2.1.1 Ecoulement laminaire visqueux (Darcy) : $\overline{d_p} \gg l_G$ (typiquement $Kn < 0{,}1$)

Lorsque la pression est assez élevée (supérieure à p_d), le libre parcours moyen est alors faible devant la taille des pores ; les chocs entre molécules de fluide sont donc prépondérants. Le régime d'écoulement est alors purement visqueux et la vitesse du fluide à travers le milieu poreux s'exprime selon la loi de Darcy (Darcy, 1856), (Bird, et al., 2002), qui donne, en négligeant la gravité :

$$\boldsymbol{u} = -\frac{k}{\mu}\nabla p \quad \text{(I.12)}$$

Avec k la perméabilité du milieu poreux en m^2.
Dans ce cas, on peut introduire la diffusivité massique D, qui est une fonction linéaire de la pression (voir la Figure I.6), dont le coefficient directeur est proportionnel à la perméabilité du milieu considéré :

$$D = \frac{k}{\mu}p_m = \frac{\dot{n}RT}{\Omega}\frac{Z}{\Delta p} \quad \text{(I.13)}$$

Avec p_m, la pression moyenne aux bornes du lit poreux, Δp la différence de pression à ces bornes, Z son épaisseur, $\dot{n}$ le débit molaire du fluide et Ω la section normale au flux.
En pratique, il existe de plus une diffusivité résiduelle D_0, qui provient de la vitesse non nulle à la paroi des pores pour les fluides compressibles. Pour des écoulements laminaires visqueux, cette diffusivité est cependant négligeable, elle devient significative pour des écoulements intermédiaires (§2.1.3).

La loi de Darcy n'est valable que pour des vitesses superficielles faibles. Lorsque celles-ci sont assez élevées, les effets d'inertie tendent à s'opposer à l'écoulement. L'écoulement est alors dit

inertiel (voir §2.1.4). Le domaine de validité de la loi de Darcy est déterminé grâce au nombre de Reynolds et est détaillé dans le paragraphe d.

2.1.2 Ecoulement diffusif (Knudsen) : $\overline{d_p} \ll l_G$ (typiquement $Kn > 10$)

Pour de faibles pressions (inférieure à p_K sur la Figure I.6), le libre parcours moyen est grand devant le diamètre des pores. Les chocs paroi-molécules deviennent prépondérants devant les chocs molécule-molécule. Le régime de l'écoulement du fluide à travers le milieu poreux est de type Knudsen (Knudsen, 1909).
Dans ces conditions, la diffusivité de Knudsen D_{Kn} permet de rendre compte de l'écoulement. Son expression est obtenue à partir de la théorie cinétique des gaz et ne dépend que du diamètre moyen des pores et de la vitesse quadratique des molécules de gaz $\bar{u}_G$:

$$D_{Kn} = \frac{1}{3}\overline{d_p}\bar{u}_G \tag{I.14}$$

Avec :

$$\bar{u}_G = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_G}} \tag{I.15}$$

2.1.3 Ecoulement intermédiaire « glissant » : $\overline{d_p} \approx l_G$ (typiquement $0,1 < Kn < 10$)

Pour des pressions intermédiaires (entre p_K et p_d, voir Figure I.6), le libre parcours moyen des molécules de gaz est de l'ordre du diamètre des pores du milieu poreux. Il est alors nécessaire de prendre en compte les deux régimes décrits précédemment, diffusif et convectif. Dans ce cas, le débit de gaz est plus élevé que celui prévu par la loi de Darcy. Ce phénomène est appelé glissement à la paroi, ou « slip flow ». Il découle d'une vitesse non nulle du gaz au niveau de la paroi des pores. Bien que ce phénomène existe aussi pour de grand nombre de Knudsen, il devient significatif seulement pour des nombres de Knudsen compris entre 0,1 et 10. On définit généralement une perméabilité apparente k_{ap}, permettant de prendre en compte l'effet diffusif, par la relation suivante :

$$k_{ap} = k\left(1 + \frac{\mu\, D_{Kn}}{k\, p_m}\right) \tag{I.16}$$

La contribution diffusionnelle de Knudsen est plus connue sous le nom d'effet Klinkenberg. En effet, celui-ci a mis en évidence une différence de perméabilité suivant que le milieu poreux est traversé par un gaz ou un liquide, le phénomène de glissement à la paroi n'apparaissant pas avec un liquide du fait de son plus faible libre parcours moyen (Klinkenberg, 1941). Afin de corriger cet effet sur la perméabilité, il proposa l'introduction d'un coefficient, le coefficient de Klinkenberg b, qui s'exprime en fonction de la diffusivité de Knudsen :

$$b = \frac{\mu\, D_{Kn}}{k} \tag{I.17}$$

La perméabilité apparente du milieu poreux (eq. (I.16)) devient alors :

$$k_{ap} = k(1 + \frac{b}{p_m}) \tag{I.18}$$

La vitesse du gaz traversant le milieu poreux peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$\boldsymbol{u} = -\frac{k}{\mu}(1 + \frac{b}{p_m})\nabla p \tag{I.19}$$

De nombreux auteurs ont tenté de relier le coefficient de Klinkenberg à la perméabilité. Notamment, Jones (Jones, 1972) sur la base de plus de 100 échantillons de roches avec des perméabilités comprises entre 10^{-17} et 10^{-12} m^2, a proposé la relation suivante :

$$b = 19k^{-0,36} \tag{I.20}$$

Ou encore Baehr et al. (Baehr, et al., 1991) ont obtenu la relation ci-dessous, dans le cas d'un écoulement d'air traversant des milieux granulaires (sable) :

$$b = 11k^{-0,39} \tag{I.21}$$

2.1.4 Ecoulement inertiel

Pour des vitesses superficielles (ou nombre de Reynolds) assez élevées, l'inertie du gaz n'est plus négligeable et tend à s'opposer aux changements de direction de celui-ci. Pour ce type d'écoulements, la loi de Darcy est mise en défaut. Dans ce cas, Forchheimer (Forchheimer, 1901) a établi de manière empirique l'équation suivante :

$$-\nabla p = \frac{\mu}{k}\boldsymbol{u} + \frac{\rho_G}{I_0}u\boldsymbol{u} \tag{I.22}$$

Avec I_0 un coefficient de conductance inertielle (en m).
A partie du nombre de Reynolds de l'écoulement proposé par Geertsma (Geertsma, 1974) :

$$Re_{k/I0} = \frac{\frac{\rho_G}{I_0}u^2}{\frac{\mu}{k}u} = \frac{k\rho_G}{\mu\, I_0}u_G \tag{I.23}$$

on considère que les effets d'inertie du gaz ne sont plus négligeables lorsque le nombre de Reynolds de l'écoulement est supérieur à 0,1, ce qui correspond à une perte de charge due aux effets d'inertie représentant 10% de la perte de charge totale.

Dans la littérature, il est aussi possible de rencontrer l'équation de Forcheimer (I.22) sous d'autres formes, en particulier celle d'Ergun (Ergun, 1952), adaptée aux milieux granulaires non consolidés et qui relie k et I_0 à des paramètres de texture du milieu poreux :

$$-\nabla p = \alpha\mu\boldsymbol{u_G} + \beta\rho_G u_G \boldsymbol{u_G} \quad \text{(I.24)}$$

$$\text{Avec} \begin{cases} \alpha = \frac{1}{k} = 150\left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3\overline{d_{pa}}^2}\right] \\ \beta = \frac{1}{I_0} = 1{,}75\left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3\overline{d_{pa}}}\right] \end{cases} \quad \text{(I.25)}$$

où ε est la porosité du milieu poreux et $\overline{d_{pa}}$ le diamètre moyen des particules composant le milieu poreux.

Nous le verrons dans le Chapitre III §1.1.4, les expériences que nous avons réalisées font intervenir un nombre de Knudsen et un nombre de Reynolds ($Re_{k/I0}$) inférieurs ou de l'ordre de 0,1. Les écoulements étudiés sont donc de type laminaire visqueux et nous retiendrons pour la suite la relation de Darcy (équation (I.12)).

2.2 Corrélations entre perméabilité et texture

Afin de s'affranchir de la mesure directe de la perméabilité, de nombreux auteurs ont cherché à corréler ce paramètre avec la texture du milieu poreux. La plupart du temps, les corrélations sont de la forme $k = f(\varepsilon, \tau, \overline{d_p})$, avec ε la porosité du milieu poreux, τ sa tortuosité et $\overline{d_p}$ le diamètre moyen de ses pores

Le facteur de tortuosité τ^2, représente le rapport entre la distance réellement parcourue par le fluide L_f et la longueur de l'échantillon *Zs* :

$$\tau^2 = \left(\frac{L_f}{Zs}\right)^2 \quad \text{(I.26)}$$

Compte tenu de la complexité des milieux poreux, il est impossible d'établir une relation exacte entre la perméabilité et les paramètres de texture du milieu. Des modèles simplifiés équivalents ont donc été développés.

2.2.1 Les milieux capillaires

Le modèle des milieux capillaires suppose que le milieu poreux est constitué d'un enchevêtrement de tubes non connectés entre eux. A partir de la relation d'Hagen-Poiseuille (solution exacte de l'équation de Navier-Stokes pour un capillaire), on obtient la relation de Carman-Kozeny (Carman, 1956) sous sa forme générale :

$$k_{CK} = \frac{\varepsilon d_{ph}^2}{16\tau^2 f_{CK}} \quad \text{(I.27)}$$

Avec d_{ph} le diamètre hydraulique des pores et f_{CK} un facteur de forme des pores (égale à 2 pour des pores cylindriques).

Le produit $\tau^2 f_{CK}$ est généralement compris entre 4,5 et 5,1 (Carman, 1956) pour les milieux poreux non consolidés. Le diamètre hydraulique des pores dépend de la forme des particules solides (sphère, fibre …) : il peut s'exprimer en fonction de la porosité du milieu poreux et de la surface spécifique S_{spe} (en $m^2.m^{-3}$), rapport entre l'aire interfaciale solide/gaz et le volume réel de la phase solide.

$$d_{ph} = \frac{4\varepsilon}{(1-\varepsilon)S_{spe}} \tag{I.28}$$

2.2.2 Les milieux granulaires

La relation de Carman-Kozeny constitue une bonne approximation de la perméabilité des milieux granulaires. Dans le cas d'un milieu poreux constitué de particules de même diamètre, d_{pa}, la surface spécifique est égale à :

$$S_{spe} = \frac{6}{d_{pa}} \tag{I.29}$$

La relation de Carman-Kozeny (I.27) peut s'écrire de la manière suivante :

$$k_{CK} = \frac{\varepsilon^3 d_{pa}^2}{(1-\varepsilon)^2\ 36\ \tau^2 f_{CK}} \tag{I.30}$$

Cependant, pour de fortes porosités, la relation de Carman-Kozeny est mise en défaut. Jeong et al. ont déterminé empiriquement une corrélation adaptée aux porosités proches de 0,9 (Jeong, et al., 2006) :

$$k = d_{ph}^2 exp\left(Aln\left(\frac{\varepsilon^{\frac{11}{3}}}{(1-\varepsilon)^2}\right) - B\right) \tag{I.31}$$

avec A et B des constantes à identifier.
Pour des grains de forme plus ou moins sphérique et de tailles variables, Panda et Lake (Panda, et al., 1994) ont modifié la relation de Carman-Kozeny (I.27) selon :

$$k_{CK} = \frac{\varepsilon^3 \overline{d_{pa}^2}}{(1-\varepsilon)^2\ 36\ \tau^2 f_{CK}} \left[\frac{m_{3D}\left(\frac{m_{2D}}{d_{pa}}\right)^3 + 3\left(\frac{m_{2D}}{d_{pa}}\right)^2 + 1}{1+\left(\frac{m_{2D}}{d_{pa}}\right)^2}\right]^2 \tag{I.32}$$

Avec $\overline{d_{pa}}$ le diamètre moyen des particules sur l'ensemble de la distribution, m_{2D} et m_{3D} représentent respectivement le moment d'ordre 2 (variance) et 3 de la distribution de tailles de pores.

2.2.3 Les milieux fibreux

Davies (Davies, 1952) présente deux corrélations entre la perméabilité et la texture du milieu, adaptées aux milieux fibreux. La première a été validée pour des nombres de Reynolds faibles et la seconde pour de fortes porosités (supérieur à 0,98) :

$$k = \frac{d_{fib}^2}{[64(1-\varepsilon)^{1,5}(1+56(1-\varepsilon)^3]} \tag{I.33}$$

$$k = \frac{d_{fib}^2}{[70(1-\varepsilon)^{1,5}(1+52(1-\varepsilon)^{1,5}]} \tag{I.34}$$

Avec d_{fib} le diamètre des fibres.
Plus récemment, Jeong et al. ont étendue leur relation déterminée pour les milieux granulaires aux milieux fibreux :

$$k = d_{fib}^2 exp\left(0{,}7128\ ln\left(\frac{\varepsilon^{\frac{11}{3}}}{(1-\varepsilon)^2}\right) - 1{,}974\right) \tag{I.35}$$

Les milieux poreux que nous avons étudiés et qui sont présentés dans la suite de ce mémoire, sont pour la plupart de type granulaire mais présentent une distribution de tailles de grains. Cependant, la relation de Carman-Kozeny adaptée aux milieux granulaires composés de grains de même taille (équation (I.27)) permet d'obtenir une bonne approximation de la perméabilité dans notre milieu poreux, à condition toutefois, d'utiliser une taille moyenne des grains (voir le Chapitre III §2.1.2).

2.3 Transferts de chaleur dans les milieux poreux

Les transferts thermiques à travers le milieu poreux en présence d'un écoulement de gaz réactif peuvent être de différents types :

- conduction thermique, qui dépend de la conductivité thermique de chacun des constituants du milieu poreux, ainsi que de la qualité de leur contact
- échange convectif, entre la phase gazeuse et la phase solide
- rayonnement thermique.

Cependant, comme l'a souligné Olivès (Olivès, 1999), compte tenu de la gamme de température de fonctionnement d'un système de stockage thermochimique, comprise entre 10°C et 90°C, les transferts thermiques par rayonnement peuvent être négligés. Olivès a également montré que, pour un fonctionnement sous vapeur pure, le transfert thermique dominant est le transfert conductif. Dans la suite de cette thèse, nous considérerons que les transferts thermiques au sein d'un milieu poreux, traversé par de la vapeur pure, se font uniquement par conduction.
La densité de flux de chaleur $\vec{\varphi}$ traversant un matériau hétérogène est caractérisée par la loi de Fourier :

$$\vec{\varphi} = -\lambda_{eff}\nabla T \tag{I.36}$$

où λ_{eff} est la conductivité effective du lit de matériau poreux (lit de $SrBr_2$ dans notre cas), qui regroupe aussi les contributions mineures de chacun des transferts de chaleur décrits précédemment.
Pour cette conductivité, une relation couramment utilisée dans le cas de milieux poreux composé d'un seul constituant est la relation d'Archie (Archie, 1942). Cette corrélation a déjà été validée pour des lits poreux réactifs, par Olivès et al. (Olivès, et al., 2001) :

$$\lambda_{eff} = \lambda_s(1-\varepsilon)^{\zeta} \tag{I.37}$$

où λ_s est la conductivité thermique des grains de sel, ε la porosité du milieu poreux et ζ est le degré de consolidation (' cementation factor ' en anglais), qui reflète la tenue mécanique du matériau. Ce coefficient est généralement compris entre 1 et 4. Pour des milieux poreux granulaires, il couramment admit que le degré de consolidation est d'environ 1,5. Les valeurs de λ_s et de ζ dans le cas d'un lit poreux de $SrBr_2$, sont définie en annexe 3.
Le laboratoire PROMES possède une grande expérience dans la caractérisation de la conductivité effective d'un milieu poreux composé de plusieurs constituants, essentiellement pour des mélanges de sel et de graphite naturel expansé (GNE) (Olivès, 1999). Cependant, l'étude de ce type de milieux composites à liant conducteur thermique ne fait pas partie de l'objectif de cette thèse, car la problématique visée implique une limitation principalement massique (voir Chapitre IV). En conséquence, les corrélations liées à de tels milieux poreux composites ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.

2.4 Conclusion sur les transferts en milieu poreux

Dans cette deuxième partie du Chapitre I, les lois phénoménologiques régissant les transferts de masse et de chaleur à travers un milieu poreux ont été présentées. Compte tenu du caractère limitant des transferts de masse au sein des réactifs poreux dédiés au stockage thermochimique sous air humide, une plus grande attention à été portée à ceux-ci.
Toutefois, la relation d'Archie (équation (I.37)) permettant de déterminer la conductivité thermique effective d'un milieu poreux composé d'un seul constituant a été présentée. Cette loi sera utilisée dans la suite, afin de modéliser les transferts de chaleur dans les milieux poreux réactifs.
De plus, nous avons montré que le domaine d'application des lois régissant l'écoulement d'un fluide à travers le milieu poreux dépend des conditions opératoires (pression, débit, …) et de la nature du milieu (porosité, taille de pores, …). A partir des nombres de Knudsen et de Reynolds de l'écoulement, il est possible de déterminer une loi phénoménologique adéquate régissant l'écoulement. Le nombre de Knudsen servant à différencier les régimes d'écoulement diffusif, convectif (régit par la loi de Darcy) ou intermédiaire et le nombre de Reynolds permettant de déterminer si l'écoulement est de type inertiel ou non.
Une grandeur importante permettant de quantifier l'écoulement au sens de Darcy a été introduite : la perméabilité. Celle-ci dépend fortement de la texture du milieu poreux. De nombreuses études ont été menées pour déterminer des corrélations entre perméabilité et texture du milieu poreux, et ainsi s'affranchir de la détermination expérimentale. Ces corrélations nécessitent une schématisation du milieu poreux (capillaire, granulaire, réseau de fibres), ce qui peut rendre

difficile le choix de la corrélation adaptée à un milieu poreux réel. Cependant, la corrélation de Carman-Kozeny reste la plus utilisée (équation (I.27)), sa reformulation pour différents types de milieux poreux permettant son utilisation dans de nombreux cas. Les milieux poreux étudiés dans le cadre de cette thèse étant essentiellement de type granulaire, nous porterons notre préférence sur cette loi.

Le chapitre suivant présente les différentes modélisations du milieu poreux réactif réalisées dans le cadre de cette thèse, qui se distinguent par leurs niveaux d'hypothèses. Ces modèles prennent en compte les transferts de masse et de chaleur à travers le lit poreux de sel réactif, et utilisent les lois phénoménologiques de transferts adaptées aux types d'écoulements rencontrés dans les milieux poreux réactifs utilisés dans le stockage thermochimique solide/gaz. De plus, ils ont été élaborés en fonction des différents modes de fonctionnement des réacteurs de stockage thermochimiques (sous air humide ou sous vapeur pure).

3. Bibliographie

ADEME. *L'efficacité énergétique des bâtiments, contexte et enjeux*. n.d. April 2012. <http://www2.ademe.fr>.

Archie, G.E. «The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics.» *Petrol. Tech.* 1 (1942): 55-62.

Baehr, A.L et M.F Hult. "Evaluation of unsaturated zone air permeability through pneumatic tests." *Water Rescources Research* 27.10 (1991): 2565-2617.

Bales, C et S Nordlander. "TCA Evaluation - Lab Measurments, Modelling and System Simulations." *Högskolan Dalarna*. Borlänge, 2005.

Bales, C. "Chemical and sorption heat storage." *DANVAK seminar (solar heating systems – Combisystems – heat storage)*. DTU Lyngby, 2006.

—. «Laboratory Test of Chemical Reactions and Prototype Sorption Storage Units.» 2008.

Bertsch, F, et al. "Low temperature chemical heat storage – an investigation of hydration reactions." *Proceeding of the Effstock 2009; Jun 14-17*. Stockholm, Sweden, 2009.

Bird, R.B, W.E Stewart and E.N Lightfoot. *Transport Phenomena*. New York: Wiley International Edition, 2nd edition, 2002.

Boer, de R, et al. "Solid sorption cooling with integrated storage: the SWEAT prototype." *Proceeding of the 3rd international heat powered cycles conference—HPC*. 2004.

Boer, de R, W.G Haije et J.B.J Veldhuis. "Determination of structural, thermodynamic and phase properties in the Na2S-H2O system for application in chemical heat pump." *Terhochemica Acta* 7048 (2002): 1-17.

Carman, P.C. *Flow of gases through porous media*. Londres: Butterworths, 1956.

Castets, K et N Mazet. "Analysis and optimization of the cyclic working mode of thermochemical transformers." *Applied Thermal Engineering* 20 (2000): 1649-1666.

CEREN. 07 2012. 2012. <http://www.ceren.fr>.

ClimateWell. 25 04 2012. <http://www.climatewell.com>.

Coudevylle, O. *Elaboration, caractérisation texturale et optimisation d'un milieu poreux composite pour transformateur thermochimique*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 1995.

Cuypers, R, et al. "More Effective use of Renewables Including compact seasonal Thermal energy Storage." *Proceeding of the 12th International Conference on Energy Storage (Innostock 2012)*. Lleida (Spain), 2012.

Darcy, HPC. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Paris: V Dalmont, 1856.

Davies, C.N. «The separation of airbone dust and particules.» *Porc. Inst. Mech. Eng.* London, B1, 1952. 185-213.

Ergun, S. «Fluid fow through packed columns.» *Chem. Eng. Prog.* 48 (1952): 89-94.

Ferchaud, C, et al. "Characterization of the sorption process in thermochemical materials for seasonal solar heat storage application." *Proceeding of the 12th International Conference on Energy Storage (Innostock 2012)*. Lleida (Spain), 2012.

Forchheimer, P.H. «Wasserbewegung durch Boden.» *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure* 45 (1901): 1781-1788.

Gartler, G, et al. "Developement of a high Energy Density Sorption Storage System." *Proceeding of EUROSUN*. Freiburg, Germany, 2004.

Geertsma, J. «Estimating the coefficient of inertiel resistance in fluid flow through porous media.» *Society of petroleum engineers journal* (1974): 445-450.

Hauer, Andreas. "Thermal energy storage with zeolithe for heating and cooling applications." *3rd Workshop of Annex 17 ECES IA / IEA*. Tokyo, Japan, 2002.

Hennault, Samuel, et al. «Pré-dimensionnement par simulations dynamiques d'un réacteur de stockage thermochimique assurant l'autonomie d'un système solaire combiné.» *Congrès Français de Thermique*. Perpignan, 2011.

Hongois, S. *Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle*. INSA de Lyon, France: Thèse de doctorat, 2011.

Hongois, S, et al. "Developpement and characterization of a new MgSO4-zeolite composite for long-term thermal energy storage." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95(7):1831-7 (2011).

Iammak, K, W Wongsuwan and T Kiatsiriroj. "Investigation of modular chemical energy storage performance." *Proceeding of the joint international conference on "sustainable energy and environment (SEE)"*. 2004.

Jaening, D, et al. "Thermo-chemical storage for solar space heating in single-family house." *Proceeding of the ECOSTOCK; 2006 May 31-Jun 2*. Richard Stockton College, New Jersey, 2006.

Jeong, N, D.H Choi et C.L Lin. "Prediction of Darcy-Forchheimer drag for micro-porous structures of complex geometry using the lattice Boltzmann method." *Journal of micromechanics and microengineering* 16 (2006): 2240-2250.

Jones, S.C. "A rapid accurate unsteady-state Klinkenberg permeameter." *Society of Petroleum Engineers* 12.5 (1972): 383-397.

Kerskes, H. "Seasonal sorption heat storage." *DANVAK seminar (solar heating systems – Combisystems – heat storage)*. DTU Lyngby, 2006.

Kerskes, H, et al. «Experimental and numerical investigation on thermo-chemical heat storage.» *Proceeding of the EUROSUN 2010, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2010 Sep 28-Oct 1*. Gratz, Austria, 2010.

Kipouros, G.J et D.R Sadoway. «The Chemistry and Electrochemistry of Magnesium Production, Advances in Molten Salt Chemistry.» *Advances in molten salt chemistry* 6 (1987): 127-209.

Klinkenberg, L.J. «The permeability of porous media to liquids and gases.» *Drilling and Production Practice* 2:200-213 (1941).

Knudsen, M. *Die gesetze der molekularstromung und der inneren reibungsstromung*. Vol. 75-130. Annalen der Physik, 1909.

Krönauer, A, E Lävemann et A Hauer. «Mobile Sorption Heat Storage in Industrial Waste Heat Recovery.» *Proceeding of the 12th International Conference on Energy Storage (Innostock 2012)*. Lleida (Spain), 2012.

L'Haridon. *Texture, réhologie et perméabilité de milieux poreux composites consolidés*. université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 1996.

Lahmidi, Hicham. *Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide/gaz: application au chauffage et à la climatisation*. université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2005.

Lahmidi, Hicham, Sylvain Mauran and Vincent Goetz. "Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems." *Solar Energy* 80 (2006): 883-893.

Le Pierrès, N, N Mazet and D Stitou. "Experimental results of a solar powered cooling system at low temperature." *International Journal Of Refrigeration* 30.6 (2007): 1050-1058.

Le Pierrès, Nolwenn, H Liu and Lingai Luo. "CaCl2/H2O absorption seasonal storage of solar heat." *International Conference for Sustainable Energy Storage*. Belfast, Ulster, 2011.

Liu, H. *Stockage inter-saionnier d'énergie solaire pour l'habitat par absorption*. Chambéry: LOCIE, Université de Grenoble: Thèse de doctorat, 2010.

Lu, H.B, et al. «Comparison of a general model with a simplified approach for the transformation of solid-gas media used in chemical heat transformers.» *Chemical Engineering Science* 52.2 (1997): 311-327.

Lu, Hui-Bo, N Mazet et B Spinner. «Modelling of gas-solid reaction : coupling of heat and mass transfer with chemical reaction.» *Chemical Engineering Science* 51.15 (1996): 3829-3845.

Marias, F, et al. "Thermochemical storage: first results of pilot storage with moist air." *Proceeding of ISES 2011*. Kassel, Germany, 2011.

Marty, A. "Etude par microcaloriemetrie de la reactivité des deux ammoniekates de chlorure de manganese." *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991): 479-498.

Mauran, S. *Flux de gaz en milieu poreux réactif déformable : relation entre texture, propriétés mécaniques et transferts. Incidences sur la mise en oeuvre des réactifs et les performances de pompes à chaleur chimiques solide-gaz*. Thèse de doctorat. Université de Perpignan, France, 1990.

Mauran, Sylvain, Hicham Lahmidi and Vincent Goetz. "3rd Intermediate Report, European project no NNE5-2000-00385." 2002.

—. "Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kWh by a solid-gas reaction. Solar Energy, 82, pp. 623-636, (2008)." *Solar Energy* 82 (2008): 623-636.

Mazet, N et M Amouroux. «Analysis of heat transfer in a non isothermal solid-gas reacting medium.» *Chemical Engineering Communications* 99 (1991): 175-200.

Mazet, N. *Etude de la transformation et des transferts de chaleur en milieu réactionnel solide-gaz : modélisations et identifications*. Thèse de doctorat. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, encadrant : Pr Amoroux M., 1988.

Mazet, N, M Amouroux et B Spinner. «Analysis and experimental study of the transformation of a non isothermal solid/gas reacting medium.» *Chemical Engineering Communications* 99 (1991): 155-174.

N'Tsoukpoe, K. E., et al. "A review on long-term sorption solar energy storage." *Renwable and Sustainable Energy Review* 13 (2009): 2385-2396.

N'Tsoukpoe, Kokouvi Edem. *Étude du stockage à long terme de l'énergie solaire thermique par procédé d'absorption LiBr-H2O pour le chauffage de l'habitat*. Chambéry: LOCIE, Université de Grenoble: Thèse de doctorat, 2012.

Office de la langue française. 2012. 2012. <http://www.granddictionnaire.com>.

Olivès, R et S Mauran. "A Highly Conductive Porous Medium for Solid–Gas Reactions: Effect of the Dispersed Phase on the Thermal Tortuosity." *Transport in Porous Media* 43 (2001): 377-394.

Olivès, R. *Transfert thermique dans une matrice de graphite poreuse consolidée et anisotrope, support d'un solide actif pour procédés énergétiques*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 1999.

Opel, O, et al. "Thermochemical storage materials research - TGA/DSC - Hydration studies." *Proceeding of the International Conference for Sustainable Energy Storage; 2011 Feb 21-25*. Belfast, Ulster, 2011.

Panda, MN et LW Lake. "Estimation of single-phase permeability from parameters of particle-size distribution." *AAPG Bulletin* 78(7) (1994): 1028-1039.

Posern, K et Ch Kaps. «Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO4 and MgCl2.» *Thermochimica Acta* 502 (2010): 73-76.

—. «Influences of salt hydrate mixtures and pores sizes on the sorption heat of composite TES materials.» *Proceeding of the Effstock 2009; Jun 14-17*. Stockholm, Sweden, 2009.

Prades, P. *Transferts thermique en milieu poreux composites : caractérisation et développement de réactifs consolidés pour transformateur thermochimique solide-gaz*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 1992.

Rambaud, Guillaume. *Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformables pour procécés de rafraîchissement solaire*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2009.

Rigaud, L. *Ecoulements de gaz en régime permanent et transitoire a travers un milieux poreux composites graphite-sel pour transformateurs thermochimiques. Corrélations entre perméabilité et texture*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 1997.

Ristic, A, SK Henninger et V Kaucic. «Investigation on new water sorbent for heat storage.» *Proceeding of the International Conference for Suistainable Energy Storage; 2011 Feb 21-25*. Belfast, Ulster, 2011.

ROBUR. 25 04 2012. <http://www.robur.com/technology/heat-pumps-comparison/page-1.html>.

Shapiro, A.H. *Dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow,*. Vol. 2. New York: Krieger, 1983.

Stitou, D, N Mazet et M Bonnissel. "Performance of a high temperature hydrate solid/gas sorption heat pump used as topping cycle for cascaded sorption chillers." *Energy* 29.2 (2004): 267-285.

Stitou, Driss et Sylvain Mauran. *Rapport d'évaluation des couples adaptés pour le stockage thermochimique*. Perpignan: Livrable intermédiaire du projet OSEO, PROMES, 2010.

Touzain, P. "Thermodynamic values of ammonia-salts reactions for chemical sorption heat pumps." *Proceedings ISHPC*. München, Germany, 1999. 225-236.

Van de Voort, I.M. *Characterization of a thermochemical storage material*. Eindhoven: Master Thesis, Eindhoven University of Technology, Department of Mechanical Engineering, Division Thermo Fluids Engineering, Energy Technology group, 2007.

Van Essen, V.M, et al. "Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage." *Proceedings of the ASME 3rd International Conference on Energy Suistainable; 2009 Jul 19-23*. San Fransisco, California, USA, 2009.

—. "Development of compact heat storage system based on salt hydrates." *Proceedings of the Eurosun 2010, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling an Building; 2010 sep 28-Oct 1*. Gratz, Austria, 2010.

—. "Materials for thermochemical storage: characterization of magnesium sulfate." *Eurosun, 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings, Oct 7-10 2008*. Lisbon, Portugal, 2008.

Visscher, K et J.B.J Veldhuis. "Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building and renewable energy system." *Building Simulation*. Montréal, Canada, 2005.

Weber, R et V Dorer. "Long-term heat storage with NaOH." *Vacuum* 7.82 (2008): 708-16.

Weber, R. "Long-term heat storage with NaOH." *Proceeding of EUROSUN, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings*. Gratz, Austria, 2010.

Wongsuwan, W, et al. «A performance study on a chemical energy storage system using sodiumsulphide-water as the working pair.» *Proceedings of the 6th IIR Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference; 2004 Aug 29-Sep 1*. Glasgow, UK, 2004.

Zondag, H, et al. "Prototype thermochemical heat storage with open reactor system." *Proceeding of the 12th International Conference on Energy Storage (Innostock 2012)*. Lleida (Spain), 2012.

Zondag, H.A, et al. "Comparison of reactor concepts for thermochemicla storage of solar heat." *Proceding of IRES 2008*. 2008.

—. "Thermochemical seasonal solar heat storage with MgCl2.6H2O: first upscaling of the reactor." *Proceeding of the International Conference for Sustainable Energy Storage; 2011 Feb 21-25*. Belfast, Ulster, 2011.

Chapitre II

Modèles de transferts de masse et de chaleur au sein d’un lit poreux réactif

Introduction

Dans le but de pouvoir dimensionner mais aussi analyser et comprendre le fonctionnement d'un réacteur de stockage thermochimique à lit fixe, il est important de pouvoir modéliser, avec différents niveaux de précisions, la réaction solide/gaz et les transferts de masse et de chaleur au sein du lit poreux réactif.
L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents outils de modélisation des réacteurs thermochimiques solide/gaz à lit fixe, qui ont été mis en place et qui seront utilisés, à différentes échelles, dans la suite de ce manuscrit. Ces modèles présentent plusieurs niveaux d'hypothèses, 1D/2D, statique/dynamique, réaction sur un front/distribuée dans l'espace, prise en compte uniquement des transferts de masse/de l'ensemble des transferts (masse et chaleur), fonctionnant sous vapeur pure/sous air humide, … et donc différents niveaux de précisions. Suivant la complexité du modèle, celui-ci peut être utilisé pour le dimensionnement et/ou l'analyse d'un réacteur de stockage thermochimique à lit fixe.

Plusieurs modèles de transformation dans un lit poreux réactif ont déjà été développés au laboratoire PROMES, essentiellement pour des réacteurs fonctionnant sous vapeur pure.
Notamment, Lahmidi (Lahmidi, 2005) a développé un modèle dynamique 1D, dit modèle à deux fronts raides. L'hypothèse principale de ce modèle est que la réaction thermochimique se fait au niveau de deux fronts, où l'équilibre thermodynamique est réalisé. De plus, ce modèle tient compte à la fois des transferts massiques et thermiques dans le milieu réactif. Ce modèle, simple, permet d'obtenir analytiquement, le temps de réaction d'un lit poreux réactif. Il a été confronté à des résultats expérimentaux, par Lahmidi et par Rambaud (Lahmidi, 2005), (Rambaud, 2009) et a permis d'obtenir une bonne approximation de l'avancement de la réaction en fonction du temps.
Rambaud a de plus réalisé un modèle dynamique 2D des transformations dans un lit poreux réactif, pour des réacteurs fonctionnant sous vapeur pure et adapté aux écoulements intermédiaires (ou glissant, voir le Chapitre I §2.1.3). Ce modèle, plus précis que le modèle à deux fronts raides, est basé sur les mêmes phénomènes principaux (prise en compte des transferts massiques et thermiques dans le milieu poreux), ainsi que sue une la réaction solide/gaz qui peut se réaliser dans l'ensemble du lit réactif, lorsque les conditions thermodynamiques l'autorisent.
Il existe enfin un modèle 1D stationnaire, d'optimisation de la configuration d'un réacteur thermochimique fonctionnant sous vapeur pure. Celui-ci, développé par Azoumah (Azoumah, et al., 2006) pour l'optimisation de réacteur par approche constructale, permet de répondre au problème des transferts couplés de type 'volume to point' défini par Bejan, (Bejan, 2000) L'objectif est de déterminer la forme optimale du réacteur en minimisant la production d'entropie dans celui-ci. Dans ce modèle, la réaction thermochimique est supposée homogène dans l'ensemble du volume et des lois phénoménologiques issues de la thermodynamique des processus irréversible sont utilisées.

Tout d'abord, nous allons présenter dans ce chapitre, un modèle 2D de la réaction solide/gaz et des transferts de masse et de chaleur au sein d'un lit poreux traversé par un flux d'air humide. Il va nous permettre, dans les Chapitres IV et VI, d'analyser le fonctionnement d'un réacteur thermochimique traversé par de l'air humide. Ensuite, en introduisant de nouvelles hypothèses,

nous dégraderons ce modèle général en différents modèles permettant de répondre à de problématiques particulières (simplicité, fonctionnement en vapeur pure, …).
Dans une seconde partie, nous présenterons un modèle simplifié des transformations dans un réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide : le modèle à un front raide. Ce modèle 1D, s'inspire du modèle à deux fronts raides, développé par Lahmidi, pour des réacteurs fonctionnant en vapeur pure. Cependant, le modèle à un front raide ne tient pas compte des transferts de chaleur, qui sont supposés non limitants dans les lits réactif traversés par de l'air humide. Simple et efficace, ce modèle sera utilisés pour le dimensionnement d'un banc de caractérisation des transferts de masse dans un milieu réactif poreux (Chapitre III) et pour le dimensionnement d'un prototype de stockage thermochimique (Chapitre V).
Dans une troisième partie, nous présenterons une variante du modèle dynamique 2D développé par Rambaud, pour des transformations dans un réacteur thermochimique fonctionnant sous vapeur pure. Ce modèle, qui a été adapté au type d'écoulement que nous allons rencontrer (laminaire visqueux, Chapitre I §2.1.1), sera utilisé dans le Chapitre IV, afin d'analyser le fonctionnement d'un réacteur thermochimique, alimenté par de la vapeur pure.
Enfin, dans une dernière partie, un modèle simplifié d'un réacteur thermochimique fonctionnant sous vapeur pure, stationnaire et 1D (problème 'volume to point') développé par Azoumah (Azoumah, et al., 2006), (Azoumah, 2005) sera présenté. Ce modèle sera utilisé dans le Chapitre IV, dans le but de déterminer la forme optimale du réacteur thermochimique, qui servira de base à l'étude 2D,

1. Air humide

Dans cette partie, nous allons présenter les deux modèles développés pour rendre compte des transformations qui surviennent dans un lit poreux réactif traversé par un flux d'air humide : le modèle 2D air humide et le modèle à un front raide.

1.1 Modèle 2D de lit poreux réactif, sous air humide

Un modèle 2D de la réaction solide/gaz et des transferts de masse et de chaleur au sein d'un lit poreux traversé par de l'air humide, est présenté dans ce paragraphe. Ce modèle dynamique, réalisé à partir du logiciel COMSOL®, est basé sur la résolution, par la méthode des éléments finis, des équations de conservation de la masse et de la chaleur, ainsi que d'une équation de vitesse de réaction, dans l'ensemble du volume du lit réactif.

1.1.1 Hypothèses

Les hypothèses principales de ce modèle sont les suivantes :

- Le solide réactif et l'air humide ont une température identique (le milieu est considéré comme pseudo-homogène).
- Le transfert de masse suit la loi de Darcy,
- Les transferts de chaleur dans le milieu poreux se font par conduction,

Les considérations supplémentaires de ce modèle sont :

- Le volume poreux du milieu réactif est pris en compte,
- Les variations de chaleurs sensibles du sel réactif et de l'air humide sont prises en compte,
- L'air humide est considéré comme un mélange de gaz parfait (air sec + vapeur d'eau).

Le développement du modèle est présenté dans la suite.

1.1.2 Géométrie

La géométrie modélisée est composée d'un domaine rectangulaire de longueur L et d'épaisseur Zs : le lit de sel réactif. L'air humide pénètre dans le sel par le bas du domaine, ce qui entraine une réaction d'hydratation (ou de déshydratation) du sel. La chaleur ainsi générée (absorbée) est transmise (captée) à l'ensemble sel + air humide, l'air humide est ensuite évacué vers l'extérieur, par la partie haute du domaine (voir Figure II.1).

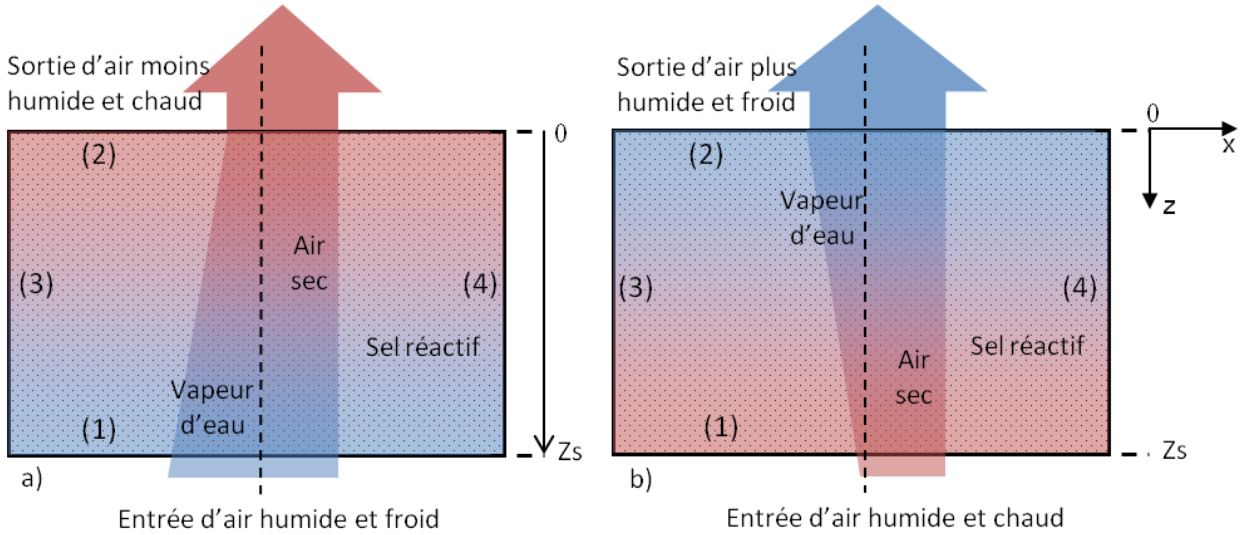

Figure II.1 : Schématisation du réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide, utilisé dans le modèle 2D. a) fonctionnement en hydratation, b) fonctionnement en déshydratation.
Entre parenthèses : limites du système et leur numérotation.

1.1.3 Expression du modèle

Les équations constitutives du modèle, à savoir les équations de conservation de la masse et de la chaleur, ainsi que l'équation de la vitesse de réaction sont décrites ci-dessous.

i. Conservation de la matière

Sur l'air humide, l'équation de conservation de la matière en base molaire s'écrit :

$$\frac{\partial(\varepsilon n_h)}{\partial t} = \dot{n} - \nabla \cdot [n_h \boldsymbol{u}] \qquad \text{(II.1)}$$

Avec $\boldsymbol{u}$ donné par la loi de Darcy : $\boldsymbol{u} = -\frac{k_s}{\mu}\nabla p$ (I.12)

et $\dot{n} = -\upsilon n_s \frac{dX}{dt}$ (en $mol_v.m^{-3}.s^{-1}$) le puits ou la source de matière, où υ est le nombre de moles d'eau qui réagissent par moles de sel et $n_s = \frac{Dec}{\Delta h_r^0}$ la densité molaire de sel en $mol_s.m^{-3}$.

Or, d'après les propriétés de l'air humide (voir l'annexe 1), il est possible de décomposer l'équation de conservation de la matière sur l'air humide (II.1) en deux équations de conservation de la matière, l'une sur la vapeur d'eau et l'autre sur l'air humide. Nous obtenons finalement le système d'équations ci-dessous :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon n_h)}{\partial t} + \nabla[n_h \boldsymbol{u}] = \dot{n} & \text{(II.2)} \\ \varepsilon n_h \frac{\partial y_v}{\partial t} + n_h \boldsymbol{u} \nabla y_v = (1 - y_v)\dot{n} & \text{(II.3)} \end{cases}$$

Avec y_v le titre molaire en eau dans l'air humide : $y_v = \frac{n_v}{n_h}$ (en mol_v/mol_h).
Ce système d'équation peut aussi s'écrire en base massique :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon \rho_h)}{\partial t} + \nabla[\rho_h \boldsymbol{u}] = \dot{m} & \text{(II.4)} \\ \varepsilon \rho_h \frac{\partial x_v}{\partial t} + \rho_h \boldsymbol{u} \nabla x_v = (1 - x_v)\dot{m} & \text{(II.5)} \end{cases}$$

Avec, $\dot{m} = -\upsilon \rho_s \frac{M_v}{M_s} \frac{dX}{dt}$ (en $kg.m^{-3}.s^{-1}$) le puits ou la source de masse et x_v le titre massique en eau.
y_v et x_v sont reliés à la pression partielle d'eau grâce aux équations (A3.12) et (A3.13), voir l'annexe 3.

ii. Conservation de l'énergie

Dans le milieu réactif, l'équation de conservation de l'énergie peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla\left(-\lambda_{eff} \nabla \mathrm{T} + \boldsymbol{j_v} h_v + \boldsymbol{j_a} h_a\right) \quad \text{(II.6)}$$

Avec $-\lambda_{eff} \nabla \mathrm{T}$ le flux conductif et $\boldsymbol{j_v} h_v$ et $\boldsymbol{j_a} h_a$ respectivement les flux d'énergie dus à la convection de la vapeur d'eau et de l'air humide.
D'après les propriétés thermodynamiques des réactions solide / gaz décrites dans l'annexe 2, nous pouvons réécrire l'équation (II.6) de la manière suivante :

$$\left(n_s c_X + \varepsilon n_h c_h \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T\right) + n_h c_h \boldsymbol{u} \nabla T + \Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} n_s \quad \text{(II.7)}$$

Ce qui donne avec des grandeurs massiques :

$$\left(\rho_s c_{mX} + \varepsilon \rho_h c_{mh} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T\right) + \rho_h c_{mh} \boldsymbol{u} \nabla T + \dot{q} \quad \text{(II.8)}$$

Avec $\dot{q} = -\Delta h_r^0 \frac{dX}{dt}\frac{\rho_s}{M_s} = \dot{m}\frac{\Delta h_r^0}{\nu M_v}$ (en W.m^{-3}), la source ou le puits de chaleur du à la réaction.

iii. Expression de la vitesse de réaction

Pour le type de réaction étudié, renversable et à solide consommable, la vitesse de réaction dépend de l'écart entre les conditions opératoires et l'équilibre thermodynamique, ainsi que de l'avancement de la réaction. Les études menées au laboratoire (Lu, et al., 1996), (Mazet, et al., 1991) ont montré que cette vitesse pouvait s'exprimer en hydratation selon :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin}(1-X)(1-\frac{p_{eqSG}(T)}{p_v}) \qquad \text{(II.9)}$$

Avec k_{cin} la constante de cinétique de la réaction, X l'avancement de la réaction (X=0 lorsque le sel est déshydraté et X=1 lorsqu'il est hydraté) et $p_{eqSG}(T)$ la pression d'équilibre du sel réactif à la température T, donnée par la relation de Clausius – Clapeyron (équation (I.2)).
De même, en déshydratation la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin}X(1-\frac{p_{eqSG}(T)}{p_v}) \qquad \text{(II.10)}$$

1.1.4 Conditions aux limites et initiales

i. Conditions aux limites

La géométrie du modèle fait apparaître 4 limites (voir Figure II.1) sur lesquelles les conditions sont les suivantes :

- <u>Limite 1 : Entrée de l'air humide</u> : deux protocoles de fonctionnement d'un réacteur thermochimique traversé par de l'air humide, ont été modélisés : l'un en imposant les pressions aux bornes du lit réactif et l'autre en imposant le débit d'air humide en entrée de ce lit et la pression à sa sortie.
  - Le premier protocole (pressions aux bornes du lit réactif imposées), qui sera utilisé dans le Chapitre IV, nécessite les conditions limites suivantes : le titre molaire en eau (y_{vi}) et la pression totale en entrée (p_{ti}) humide sont imposés.
  - Le deuxième protocole (débit d'air humide en entrée du lit et pression à sa sortie imposé), qui sera utilisé dans le Chapitre VI, nécessite les conditions limites suivantes : le titre molaire en eau (y_{vi}) et le débit d'air humide en entrée (p_{ti}) sont imposés.

De plus, le modèle pseudo homogène étant incompatible avec les conditions aux limites du système réel (température du sel différentes de la température de l'air entrant dans celui-ci), un flux équivalent égale à la puissance nécessaire afin d'amener la température de l'air de sa température en entrée (T_i) à la température du sel (T) est imposé à la limite, soit :

$$j_{qi} = c_h u_i \varepsilon \rho_h (T - T_i) \qquad \text{(II.11)}$$

- Limite 2 : Sortie de l'air humide: La pression totale (p_{tj} = p_{ti} + Δp) est fixée à la pression atmosphérique p_{atm}.

De plus, on considère à la paroi un flux convectif de vapeur d'eau ($\frac{\partial y_{vj}}{\partial t} = -u_z \frac{\partial y_{vj}}{\partial z}$).

Enfin, la paroi est thermiquement isolée : $\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial z} = 0$.

- Limites 3 et 4 : Frontières externes du réacteur : le flux de masse est nul ($\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0$) et un flux thermique peut être imposé afin de représenter les pertes thermiques, soit :

$$\boldsymbol{n} \cdot (-\lambda_{eff} \nabla T) = h_{ech}(T - T_{ext}) \quad \text{(II.12)}$$

Avec h_{ech} un coefficient d'échange (en W.m^{-1}) et $\boldsymbol{n}$ le vecteur unitaire normal à la paroi.

ii. Conditions initiales et propriétés des réactifs

Initialement, la température (T_{ini}) et l'avancement global du lit réactif (X_{ini}) sont fixés. De plus, celui-ci est à l'équilibre thermodynamique, la pression partielle d'eau de l'air humide contenue dans le lit réactif est donc égale à $p_{eqSG}(T_{ini})$.

Les propriétés des réactifs utilisés (air humide et $SrBr_2$, 1 et 6 H_2O, dans notre cas) sont récapitulées dans l'annexe 3.

1.1.5 Maillage

Le domaine qui délimite le lit réactif est composé de mailles rectangulaires de tailles irrégulières. 20 mailles régulièrement espacées sont disposées sur la longueur L (parois 1 et 2) et, suivant les cas, entre 2 et 60 mailles irrégulièrement espacées sont disposées sur l'épaisseur du domaine (parois 3 et 4). Le maillage des parois 3 et 4 est plus fin proche des parois 1 et 2, avec un rapport d'aspect de 0,1 (rapport entre la taille de la plus petite maille et celle de la plus grande) et une méthode de distribution linéaire (le rapport de la taille de deux mailles qui se suivent est constant).

1.2 Modèle à front raide de lit poreux réactif, sous air humide

Dans le paragraphe précédent, un modèle général, en 2D, de la réaction solide/gaz et des transferts de masse et de chaleur au sein d'un lit réactif, a été présenté. Ce modèle, relativement précis, va nous permettre, dans les Chapitres IV et VI, d'analyser le fonctionnement d'un réacteur thermochimique traversé par de l'air humide.

Afin de réaliser un modèle plus simple, qui pourra être utilisé pour réaliser le dimensionnement de systèmes thermochimiques à lit fixe et fonctionnant sous air humide, le modèle à un front raide a été développé.

Le modèle à un front raide est basé sur la même géométrie et les mêmes phénomènes que le modèle 2D air humide. Cependant, l'introduction d'hypothèses supplémentaires, qui sont décrites

dans le paragraphe suivant, ont permis d'obtenir un modèle simple, qui détermine de manière analytique, le temps de réaction d'un lit réactif poreux.

1.2.1 Hypothèses du modèle

L'hypothèse principale de ce modèle est l'existence d'un front raide de réaction, qui se déplace à travers le lit réactif. Les contraintes thermodynamiques appliquées aux bornes du lit et les propriétés de transferts dans les couches de solide délimitées par le front conditionnent le déplacement de ce front (voir Figure II.2).

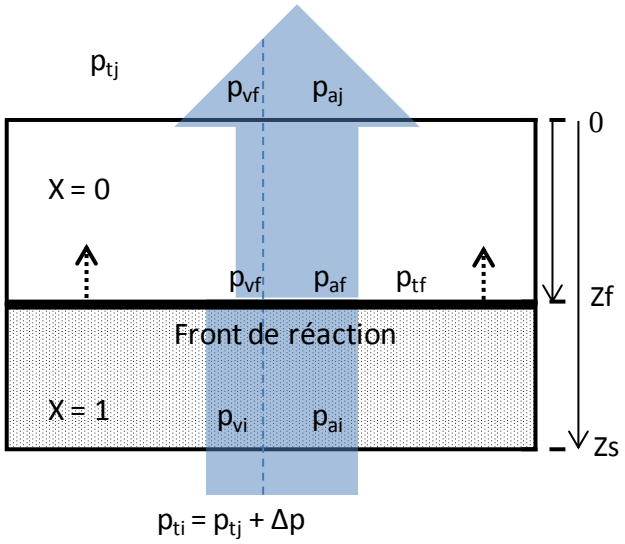

Figure II.2 : Schématisation du modèle à front raide de transformation du lit poreux de sel réactif traversé par un flux d'air humide, avec la réaction localisée au niveau du front de réaction. Cas de l'hydratation.

De plus, les hypothèses suivantes ont été utilisées :

a) Le transfert de masse est monodirectionnel (modèle 1D).
b) Il n'y a pas de terme d'accumulation dans l'équation de bilan de masse (régime permanent).
c) La transformation du réactif est quasi-statique (entre les taux de réaction X et X+dX toutes les grandeurs physiques sont constantes).
d) Le transfert de masse constitue la limitation exclusive de la réaction, les transferts de chaleur sont considérés non limitants et la température du lit de sel est considérée constante et égale à la température de contrainte ($T = T_c$), qui est définie par l'utilisateur.
e) La cinétique de réaction est considérée comme non limitante, ainsi au niveau du front de réaction, les conditions d'équilibre thermodynamique sont réalisées ($p_{vf} = p_{eqSG}(T_c)$, avec $p_{eqSG}(T_c)$ calculé grâce à l'équation (I.4)).
f) La pression partielle d'eau en sortie du lit est égale à la pression partielle d'eau au front ($p_{vj} = p_{vf}$).
g) La pression partielle d'eau en entrée du lit de sel est connue. Elle est fixée par rapport à une température d'évaporation de la vapeur d'eau, T_{evap}, définie par l'utilisateur ($p_{vi} = p_{eqLG}(T_{evap})$).

Les principes définissant le modèle à front raide étant similaires en hydratation et en déshydratation, seul les équations en hydratation sont détaillées dans la suite de cette partie.
On considère un lit de sel réactif d'épaisseur *Zs*, soumis à une différence de pression *Δp* à ses bornes et traversé par un flux d'air humide. Le sel réagit avec la vapeur d'eau au niveau du front de réaction, à *Zf*. Le lit de sel est alors séparé en deux couches : entre 0 et *Zf* le sel est déshydraté et entre *Zf* et *Zs* le sel est hydraté (voir Figure II.2). Ainsi, au cours de la réaction d'hydratation, le front se déplace et *Zf* varie de *Zs* à 0. L'avancement de la réaction est donc défini de la manière suivante :

$$X = 1 - \frac{Zf}{Zs} \tag{II.13}$$

1.2.2 Expression du modèle (en hydratation)

i. Conservation de la masse et vitesse de réaction

L'équation constitutive du modèle, à savoir la vitesse de réaction en fonction des transferts de masse dans le lit réactif, est décrite dans le paragraphe suivant. Cette équation découle du modèle 2D sous air humide et des hypothèses supplémentaires, décrites précédemment.

Sous l'hypothèse (b), l'équation de conservation de la matière sur l'air humide (II.1), utilisée dans le modèle 2D sous air humide, peut se simplifier et donc s'écrire:

$$\nabla \cdot [n_h \boldsymbol{u}] = \dot{n} \tag{II.14}$$

Avec $\boldsymbol{u}$ donné par la loi de Darcy (équation (I.12)) et $\dot{n}$ le puits ou la source de matière, soit :

$$\begin{cases} \boldsymbol{u} = -\frac{k_s}{\mu}\nabla p \\ \dot{n} = -\upsilon n_s \frac{dX}{dt} \end{cases} \tag{II.15}$$

Or, d'après l'hypothèse (a), le transfert de masse est monodirectionnel, (II.14) et (II.15) deviennent :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dz}} \cdot [n_h \mathrm{u_z}] = -\upsilon n_s \frac{dX}{dt}, \tag{II.16}$$

et $u_{\boldsymbol{z}} = -\frac{k_s}{\mu}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{dz}}$ (II.17)

avec u_z la vitesse selon la direction z.
On définit le flux molaire d'air humide $\boldsymbol{j_h}$ (en mol.m^{-2}.s^{-1}) de la manière suivante :

$$\boldsymbol{j_h} = n_h \boldsymbol{u} \tag{II.18}$$

En intégrant l'équation (II.16) entre l'entrée et la sortie du lit de sel et en utilisant les équations (II.17) et (II.18), on obtient l'équation de la vitesse de réaction :

$$\int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{j}} \frac{-\mathrm{d}j_{hz}}{\upsilon n_s} = \frac{j_{hi}-j_{hj}}{\upsilon n_s} = \int_{\mathrm{i}}^{\mathrm{j}} \frac{dX}{dt}\mathrm{dz} = \frac{dX}{dt}\mathrm{Zs} \tag{II.19}$$

L'air humide est composé d'air sec et de vapeur d'eau. Le débit molaire de l'air humide est : $j_h = j_a + j_v$. De plus, en considérant que le flux d'air sec est constant entre l'entrée et la sortie du lit de sel ($j_{ai} = j_{aj} = j_a$), la vitesse de réaction (équation (II.19)) peut s'écrire :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{j_{vi}-j_{vj}}{Zs\ \upsilon\ n_s} \tag{II.20}$$

Afin de déterminer le temps de réaction il est donc nécessaire de connaître les flux de vapeur d'eau en entrée et en sortie du réacteur. Ces flux de vapeur et les calculs du temps de réaction sont présentées, dans les paragraphes ii) et iii), respectivement selon deux protocoles de fonctionnement : les pressions imposées aux bornes du lit réactif ou débit d'air humide en entrée et pression de sortie imposés.

ii. Protocole 1 : pressions aux bornes du lit réactif imposées

Dans ce paragraphe, nous allons présenter, la vitesse de réaction du lit réactif, ainsi que les flux d'air humide le traversant, lorsque les pressions aux bornes sont imposées.

Flux d'air humide aux bornes du lit de sel

Compte tenu des hypothèses du modèle à front raide, le lit de sel est séparé en deux couches distinctes, l'une hydratée et l'autre déshydratée (voir Figure II.2), possédant chacune une vitesse d'air humide différente (du fait d'une perméabilité différente lorsque le sel est hydraté ou déshydraté).
Le gradient de pression étant faible devant la pression totale, nous pouvons faire l'hypothèse que l'air humide traversant la couche de sel est un fluide incompressible. Il est donc possible de réécrire l'équation de Darcy (I.12) pour l'air humide traversant la couche de sel hydraté (entre *Zs* et *Zf*) :

$$u_z = \frac{\dot{V}}{\Omega} = \frac{k_1}{\mu}\frac{p_{ti}-p_{tf}}{Zs-Zf} \tag{II.21}$$

En considérant que l'air humide est un mélange de gaz parfait, le débit devient :

$$\frac{\dot{V}}{\Omega} = \frac{j_a+j_{vi}}{p_{ti}}RT \tag{II.22}$$

En utilisant la définition de l'avancement de la réaction (équation (II.13)), il est possible d'écrire le flux d'air humide traversant la couche de sel hydraté (II.21) de la manière suivante :

$$j_a + j_{vi} = \frac{k_1\, p_{ti}}{R\, T_c\, \mu\, X\, Zs}(p_{ti} - p_{tf}) \quad \text{(II.23)}$$

De même, pour l'air humide traversant la couche de sel déshydraté (entre 0 et *Zf*), nous avons :

$$j_a + j_{vj} = \frac{k_0\, p_{tj}}{R\, T_c\, \mu\, (1-X)Zs}(p_{tf} - p_{tj}) \quad \text{(II.24)}$$

Les équations (II.23) et (II.24) définissant j_{vi} et j_{vj} introduisent de nouvelles inconnues (p_{tf} et j_a) et nécessitent des équations supplémentaires. On utilise donc les relations entre débits et pressions partielles :

En entrée, $\frac{\boldsymbol{j_a}}{\boldsymbol{j_a + j_{vi}}} = \frac{p_{ai}}{p_{ti}}$ (II.25)

En sortie, $\frac{\boldsymbol{j_a}}{\boldsymbol{j_a + j_{vj}}} = \frac{p_{aj}}{p_{tj}}$ (II.26)

La pression partielle d'air sec à la sortie du lit poreux est donnée par la relation suivante :

$$p_{aj} = p_{tj} - p_{vj} \quad \text{(II.27)}$$

Les équations (II.23) à (II.26), nous permettent d'obtenir un système de 4 équations à 4 inconnues (p_{tf}, p_{af}, j_a, j_{vi}, j_{vj}), dont la résolution donne les expressions suivantes :

Pression totale au front : $p_{tf} = \frac{p_{ai}\, p_{ti} k_1 (1-X) + p_{aj} p_{tj} X k_0}{p_{ai} k_1 (1-X) + p_{aj} X k_0}$ (II.28)

Flux d'air sec : $j_a = \frac{p_{ai}\, p_{aj} k_1 k_0 (\, p_{ti} - p_{tj})}{R\, T_c\, Zs\, \mu\, (p_{ai} k_1 - p_{ai} k_1 X + p_{aj} X k_0)}$ (II.29)

Flux de vapeur d'eau en entrée : $j_{vi} = \frac{p_{vi}\, p_{aj} k_1 k_0 (\, p_{ti} - p_{tj})}{R\, T_c\, Zs\, \mu\, (p_{ai} k_1 - p_{ai} k_1 X + p_{aj} X k_0)}$ (II.30)

Flux de vapeur d'eau en sortie : $j_{vj} = \frac{p_{vf}\, p_{ai} k_1 k_0 (\, p_{ti} - p_{tj})}{R\, T_c\, Zs\, \mu\, (p_{ai} k_1 - p_{ai} k_1 X + p_{aj} X k_0)}$ (II.31)

Temps de réaction

En intégrant l'équation de la vitesse de réaction (équation (II.20)) entre les avancements X = 0 et X = X_t, en utilisant les équations (II.28) à (II.31) et en considérant le gradient de pression constant aux bornes du réacteur, on obtient le temps nécessaire afin que le lit réactif passe d'un état déshydraté à un avancement X_t :

$$t_{X_t} = A X_t (p_{ai} k_1 - (p_{ai} k_1 - p_{aj} k_0) \frac{X_t}{2}) \quad \text{(II.32)}$$

Avec :

$$A = \frac{Zs^2 R\, T_c\, \mu\, n_s}{k_1\, k_0[(p_{ti}-p_{tj})(p_{aj}\, p_{ti}-p_{ai}\, p_{tj})]} \quad \text{(II.33)}$$

Soit, en introduisant la densité énergétique du lit de sel réactif, $Dec = n_s \Delta h_r^0$:

$$A = \frac{Zs^2 R\, T_c\, \mu\, Dec}{\Delta h_r^0\, k_1\, k_0[(p_{ti}-p_{tj})(p_{aj}\, p_{ti}-p_{ai}\, p_{tj})]} \quad \text{(II.34)}$$

Expression du modèle en déshydratation

En déshydratation, l'avancement de la réaction varie entre 1 et 0. Avec le même raisonnement qu'en hydratation, on obtient le temps de réaction suivant :

$$t_{X_t} = A(X_t - 1)(p_{aj}k_1 + (p_{ai}k_0 - p_{aj}k_1)\frac{X_t+1}{2}) \quad \text{(II.35)}$$

iii. Protocole 2 : flux d'air humide en entrée du réacteur et pression de sortie imposés

Débit d'air humide aux bornes du lit de sel

Dans le cas où le flux d'air humide en entrée du réacteur et la pression de sortie sont fixés ($j_{hi}=j_{vi}+j_a$ et p_{tj} connus), il est possible de déterminer les flux de vapeur d'eau en entrée et en sortie du lit de sel, à partir des équations ci-dessous.
Les flux d'air sec et d'eau dans le réacteur sont donnés par la relation suivante :

$$\begin{cases} j_v = j_h y_v \\ j_a = j_h(1 - y_v) \end{cases} \quad \text{(II.36)}$$

Le titre molaire en eau y_v est relié à la pression partielle d'eau ($p_v = y_v p_t$). L'équation (II.36) peut donc s'écrire :

$$\begin{cases} j_v = j_h \frac{p_v}{p_t} \\ j_a = j_h(1 - \frac{p_v}{p_t}) \end{cases} \quad \text{(II.37)}$$

Connaissant le flux d'air humide en entrée du lit réactif, les flux de vapeur d'eau et d'air sec en entrée du lit de sel sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} j_{vi} = j_{hi} \frac{p_{vi}}{p_{ti}} \\ j_a = j_{hi}(1 - \frac{p_{vi}}{p_{ti}}) \end{cases} \quad \text{(II.38)}$$

De plus, à partir de l'équations (II.37), en notant que $j_h = j_a + j_v$, que $p_{vj} = p_{vf}$ (hypothèse (f)) et en en faisant l'hypothèse que le flux d'air sec est constant à travers le lit réactif (fluide incompressible), il est possible d'écrire le flux molaire d'air humide en sortie du lit de sel, de la manière suivante :

$$j_{vj} = \frac{j_a}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - j_a \tag{II.39}$$

Temps de réaction

De manière identique au protocole 1, l'intégration de l'équation de la vitesse de réaction (équation (II.20)) entre les avancements X = 0 et X_t, en utilisant les équations (II.38) et (II.39) permet d'obtenir le temps nécessaire afin que le lit réactif passe d'un état déshydraté à un avancement X_t :

$$t_{X_t} = \frac{X_t Zs\, n_s}{j_{vi} - \frac{j_a}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - j_a} \tag{II.40}$$

Soit :

$$t_{X_t} = \frac{X_t Zs\, Dec}{\Delta h_r^0 \left(j_{hi}\frac{p_{vi}}{p_{ti}} - \frac{j_{hi}(1-\frac{p_{vi}}{p_{ti}})}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - j_{hi}(1-\frac{p_{vi}}{p_{ti}}) \right)} = \frac{X_t Zs\, Dec}{j_{hi}\Delta h_r^0 \left(2\frac{p_{vi}}{p_{ti}} - \frac{(1-\frac{p_{vi}}{p_{ti}})}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - 1 \right)} \tag{II.41}$$

Expression du modèle en déshydratation

En déshydratation, l'avancement de la réaction varie entre 1 et 0. Avec le même raisonnement qu'en hydratation, on obtient le temps de réaction suivant :

$$t_{X_t} = \frac{(X_t-1) Zs\, Dec}{\Delta h_r^0 \left(j_{vi} - \frac{j_a}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - j_a \right)} = \frac{(X_t-1) Zs\, Dec}{\Delta h_r^0 j_{hi} \left(2\frac{p_{vi}}{p_{ti}} - \frac{(1-\frac{p_{vi}}{p_{ti}})}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - 1 \right)} \tag{II.42}$$

1.2.3 Conclusion

Le modèle à front raide permet donc de prédire le temps de réaction d'un réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide en fonction des caractéristiques définissant l'équilibre thermodynamique de la réaction solide/gaz (soit l'enthalpie et l'entropie de réaction), des contraintes thermodynamiques hors équilibre imposées au réacteur (pression partielle d'eau, température de contrainte), des contraintes du procédés (débits d'air humide ou différence de pression aux bornes du réacteur) et de la mise en œuvre du réactif (épaisseur, densité énergétique et perméabilités) qui conditionne les transferts de chaleur et de masse. Il est alors

possible d'en déduire, à partir de la densité énergétique de la couche de sel et de ces dimensions, la puissance thermique dégagée (respectivement consommée), pendant l'hydratation (respectivement la déshydratation) d'une couche de sel réactif :
Ce modèle sera utilisé dans la suite, pour le dimensionnement d'un banc de caractérisation des transferts de masse dans un milieu réactif poreux (Chapitre III) et pour le dimensionnement d'un prototype de stockage thermochimique (Chapitre V). De plus, il sera validé à partir du banc de caractérisation des transferts de masse (Chapitre III) et à partir du prototype (Chapitre VI).

2. Vapeur pure

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter deux modèles (un modèle 2D dynamique et un modèle 1D stationnaire) de transferts de masse et de chaleur au sein de lit de sel réactif, conçus pour les réacteurs thermochimiques à lit fixe fonctionnant sous vapeur pure.
Bien qu'ayant réalisé l'ensemble de nos expérimentation sur des systèmes de stockage thermochimiques fonctionnant sous air humide, des modèles de transformation de lit réactif fonctionnant en vapeur pure, ont été nécessaires afin de déterminer le choix du mode de fonctionnement du prototype de stockage thermochimique (présenté dans le Chapitre V). Les deux modèles présentés dans la suite de ce chapitre ont donc été utilisés dans le Chapitre IV, d'une part, pour le modèle 2D, afin d'analyser le fonctionnement d'un système de stockage thermochimique alimenté par de la vapeur pure et de le comparer à un réacteur thermochimique alimenté par de l'air humide (grâce au modèle 2D air humide). D'autre part, le modèle 1D stationnaire 'volume to point', nous a permis de déterminer la forme optimale du réacteur, qui a servi de base à l'analyse comparative des modes de fonctionnement (air humide/vapeur pure) du Chapitre IV.

2.1 Modèle 2D de lit poreux réactif, sous vapeur pure

Ce modèle dynamique en deux dimensions, des transformations d'un lit réactif solide/gaz fonctionnant sous vapeur pure, a été réalisé grâce au logiciel COMSOL®. Il est basé sur le modèle développé par Rambaud (Rambaud, 2009) pour des écoulements glissants, pour lesquels il est nécessaire d'introduire le coefficient de Klinkenberg dans la loi de Darcy, équation (I.19). Nous verrons au Chapitre III §1.1.4, que dans notre cas, l'écoulement est dit laminaire visqueux, le transfert de masse suit uniquement la loi de Darcy (équation (I.12)).
Il est possible d'obtenir les équations constitutives de ce modèle, en simplifiant le modèle 2D air humide (§ 2.1) à l'aide d'une série d'hypothèses supplémentaires, qui sont décrites dans le paragraphe suivant. De plus, notons que contrairement aux réacteurs fonctionnant en air humide, les réacteurs fonctionnant en vapeur pure contiennent un diffuseur de gaz et un collecteur de chaleur (voir la Figure II.3). En plus du lit réactif, ces deux composants, dans lesquels il est nécessaire de tenir compte respectivement des transferts de masse et de chaleur, seront donc modélisés.

2.1.1 Hypothèses du modèle

L'hypothèse principale de ce modèle est que, contrairement au modèle 2D sous air humide, la présence d'un gaz inerte mélangé au gaz réactif est négligée. De plus, les hypothèses complémentaires suivantes, sont introduites :

(a) Les transferts de chaleur sont conductif, selon la loi de Fourier (les transferts de chaleur par convection sont négligés, voir l'annexe 4),

(b) Seule la chaleur sensible du sel réactif est prise en compte dans l'équation de conservation de l'énergie (la chaleur sensible de la vapeur d'eau est négligée).

Le modèle de transformation sous air humide est ainsi adapté, à un fonctionnement en vapeur pure. A partir de ces hypothèses, le développement du modèle est décrit ci-dessous.

2.1.2 Géométrie

La géométrie modélisée est composée de trois domaines superposés de longueur L, de hauteur totale H : le collecteur de chaleur, le sel réactif et le diffuseur de gaz, d'épaisseurs respectives D/2, Zs = (H-D-D')/2 et D'/2. En phase de synthèse, la vapeur d'eau entre dans le réacteur par le diffuseur de gaz, puis pénètre dans le sel, ce qui entraine la réaction d'hydratation. La chaleur ainsi générée est transmise par conduction au collecteur de chaleur, avant d'être évacuée vers l'extérieur (voir Figure II.3 (a)).

Inversement en phase de décomposition, le collecteur de chaleur amène de la chaleur au sel, ce qui entraine une réaction de déshydratation de celui-ci. La chaleur fournie est absorbée par le sel et la vapeur d'eau libérée par la réaction est évacuée par le diffuseur de gaz (voir Figure II.3 (b)).

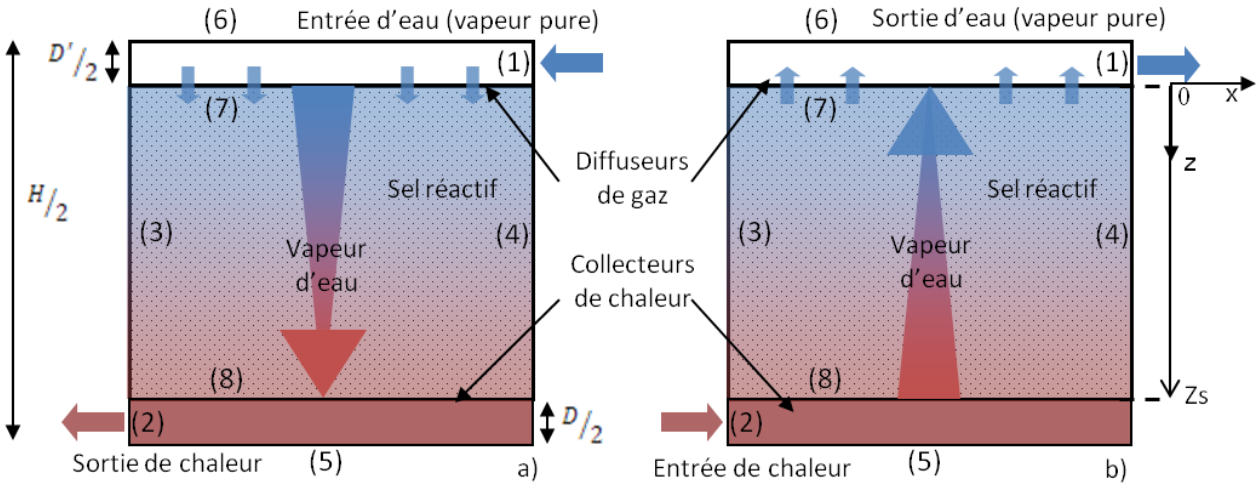

Figure II.3 : Schématisation du réacteur thermochimique fonctionnant sous vapeur d'eau pure, utilisée dans le modèle 2D, avec la numérotation de limites.
a) fonctionnement en hydratation et b) fonctionnement en déshydratation.

2.1.3 Expressions du modèle (en hydratation)

i Conservation de la matière

A partir de l'équation de conservation de la matière du modèle 2D sous air humide (II.1) et de l'hypothèse (a), les équations de conservation de la matière dans le diffuseur de gaz et dans le sel réactif s'écrivent respectivement :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon_{dif} n_v)}{\partial t} = \nabla \cdot [n_v \boldsymbol{u}] & \text{(II.43)} \\ \frac{\partial(\varepsilon_s n_v)}{\partial t} = \dot{n} - \nabla \cdot [n_v \boldsymbol{u}] & \text{(II.44)} \end{cases}$$

Avec $\boldsymbol{u}$ donné par la loi de Darcy (équation (I.12)).
Elles peuvent aussi s'écrire en base massique :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon_{dif} \rho_v)}{\partial t} = \nabla \cdot [\rho_v \boldsymbol{u}] & \text{(II.45)} \\ \frac{\partial(\varepsilon_s \rho_v)}{\partial t} = \dot{m} - \nabla \cdot [\rho_v \boldsymbol{u}] & \text{(II.46)} \end{cases}$$

ii Conservation de l'énergie :

A partir de l'équation de conservation de l'énergie d'un système réactif fonctionnant en air humide (II.8) et des hypothèses (a) et (b), l'équation de conservation de l'énergie d'un système réactif fonctionnant en vapeur pure s'écrit respectivement pour le sel réactif et le collecteur de chaleur :

$$n_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T\right) + \Delta h_r^0 \dot{X} n_s \quad \text{(II.47)}$$

$$n_c c_c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_c \nabla T) \quad \text{(II.48)}$$

Ces équations peuvent s'écrire en base massique :

$$\rho_s c_{ms} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T\right) + \Delta h_r^0 \dot{X} \frac{\rho_s}{M_v} \quad \text{(II.49)}$$

$$\rho_c c_{mc} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_c \nabla T) \quad \text{(II.50)}$$

iii Vitesse de réaction :

L'équation de la vitesse de la réaction reste inchangée par rapport au modèle 2D en air humide :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin}(1 - X)(1 - \frac{p_{eqSG}(T)}{p_v}) \quad \text{(II.9)}$$

Avec $p_{eqSG}(T)$ issu de la relation de Clausius – Clapeyron (I.4).Notons de plus, que p_v est la pression de vapeur d'eau, alors que dans le cas en air humide, p_v est la pression partielle de vapeur d'eau.
De même, en déshydratation, où l'avancement de la réaction passe de 1 à 0, la vitesse peut s'écrire :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_{cin} X (1 - \frac{p_{eqSG}(T)}{p_v}) \quad \text{(II.10)}$$

iv Conditions limites et initiales

Conditions aux limites

La géométrie modélisée fait apparaître 8 limites (voir Figure II.3) sur lesquelles les conditions sont les suivantes :

- Limite 1 : Entrée/Sortie du gaz réactif, la pression de vapeur d'eau p_{vi} est imposée.
- Limite 2 : Entrée/Sortie de chaleur, la température T_i est imposée.
- Limites 3 et 4 : Frontières externes du réacteur, le flux de matière est nul ($\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0$). De plus, un flux thermique peut être imposé afin de simuler des pertes thermiques, soit :

$$\boldsymbol{n} \cdot (-\lambda \nabla T) = h_{ech}(T - T_{ext}) \quad \text{(II.12)}$$

- Limite 5 : Frontières de symétrie du réacteur, les flux de matière et de chaleur sont nuls ($\frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$ et $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$).
- Limite 6 : Frontières externes du réacteur, le flux de matière est nul ($\frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$).
- Limite 7 : Frontière interne entre le sel réactif et le diffuseur de gaz, on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de flux de chaleur perpendiculairement à cette frontière ($\frac{\partial T}{\partial z} = 0$).
- Limite 8 : Frontière interne entre le sel réactif et le collecteur de chaleur, on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de flux de matière perpendiculairement à cette frontière ($\frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$).

Conditions initiales sur les sous domaines

Tout comme dans le modèle 2D air humide, initialement la température (T_{ini}) et l'avancement global du lit réactif (X_{ini}) sont fixés et celui-ci est considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique. La pression d'eau initiale contenue dans le lit réactif est donc égale à $p_{eqSG}(T_{ini})$.

2.1.4 Maillage

L'ensemble du domaine, correspondant au réacteur thermochimique (lit de sel + diffuseur + collecteur) contient un maillage composé de rectangles de tailles irrégulières, comportant 25 mailles sur la longueur L (parois 5, 6, 7 et 8), 7 mailles sur l'épaisseur D/2 du collecteur de chaleur et 10 mailles sur l'épaisseur D'/2 du diffuseur de gaz, qui sont régulièrement espacées. Il y a de plus, 100 mailles irrégulièrement espacées sur l'épaisseur Zs du sel réactif. Le maillage étant plus fin proche des frontières internes (7) et (8), avec un rapport d'aspect de 1/3 (rapport entre la taille de la plus petite maille et celle de la plus grande) et une méthode de distribution linéaire (le rapport de la taille de deux mailles qui se suivent est constant).

A présent, nous allons présenter le modèle 'Volume to point'. Ce modèle 1D stationnaire, permet de déterminer la forme optimale d'un réacteur thermochimique fonctionnant sous vapeur pure. Il sera utilisé dans le Chapitre IV, afin de déterminer la forme du réacteur thermochimique fonctionnant en vapeur pure, qui sera utilisée pour réaliser une étude comparative des modes de fonctionnement des stockages thermochimiques basée sur la comparaison entre les résultats des modèles 2D vapeur pure et air humide.

2.2 Modèle 1D 'volume to point' (vapeur pure)

Le modèle présenté dans cette partie à été initialement développé par Azoumah pour l'optimisation géométrique d'un réacteur solide/gaz par l'approche constructale (Azoumah 2005). En effet, le dimensionnement des réacteurs solide/gaz est proche du problème de 'l'écoulement du volume au point' proposé par A. Bejan (Bejan, 2000), problème pour lequel la démarche constructale était proposée pour la première fois. Cependant les critères d'optimisation utilisés (minimisation de l'écart thermique ou de la perte de charge dans les problèmes de A. Bejan) ne porte que sur un mode de transfert unique, et n'est donc pas directement applicable au cas des transferts couplés. Azoumah (Azoumah 2005) a proposé comme critère d'optimisation la minimisation de la production totale d'entropie. L'utilisation de lois phénoménologiques issues de la thermodynamique des processus irréversibles (Progogine, 1968) permet d'expliciter simplement cette production d'entropie. C'est là la différence majeure entre le modèle décrit ici et ceux présentés précédemment. Ces travaux ont été étendus récemment (Neveu, et al., 2012) à une géométrie plus réaliste que celle étudiée par Azoumah, qui considérait des diffuseurs de gaz et des collecteurs de chaleur intégrés : la vapeur et la puissance thermique transitaient par un même et unique volume. Nous rappelons ci-dessous la méthode utilisée qui sera appliquée au Chapitre IV pour déterminer la forme optimale d'un réacteur fonctionnant en vapeur pure. Soulignons que ce modèle n'a pas pour objectif de décrire finement les phénomènes, mais doit permettre d'approcher une géométrie optimale qui peut ensuite être affinée par le modèle 2D décrit précédemment.

2.2.1 Hypothèses du modèle et géométrie

Les hypothèses principales du modèle sont les suivantes :

- Les flux de masse et/ou de chaleur sont unidirectionnels dans chaque sous domaine. Cependant, on considère que la propagation de la masse se fait selon l'axe (O, x) dans le diffuseur de gaz et selon l'axe (O, z) dans le sel réactif. De même, la propagation de la chaleur se fait selon l'axe (O, z) dans le sel réactif et selon l'axe (O, x) dans le collecteur de chaleur (voir figure 4).
- Le régime est stationnaire.
- Le transfert de masse suit la loi de Darcy.
- Le transfert de chaleur suit la loi de Fourier.
- Les sources et puits de chaleur et de masse, liées à la réaction, sont considérés uniformes et constants dans le volume du sel réactif. L'équilibre thermodynamique de la réaction solide/gaz n'est donc pas pris en compte.
- La profondeur de l'élément de base (*W*) est très grande devant ses deux autres dimensions. Le modèle peut donc être décrit uniquement dans le plan (O, x, z) de la Figure II.4.
- La surface totale $A = H.L$ de l'élément de base est fixée, ainsi que la fraction d'inerte (rapport entre la surface de l'ensemble collecteur + diffuseur ($A_p = D.L + D'.L$) et la surface totale), tel que :

$$\phi = \frac{A_p}{A} = \frac{DL+D'L}{HL} = \frac{D+D'}{H} \ll 1 \qquad \text{(II.51)}$$

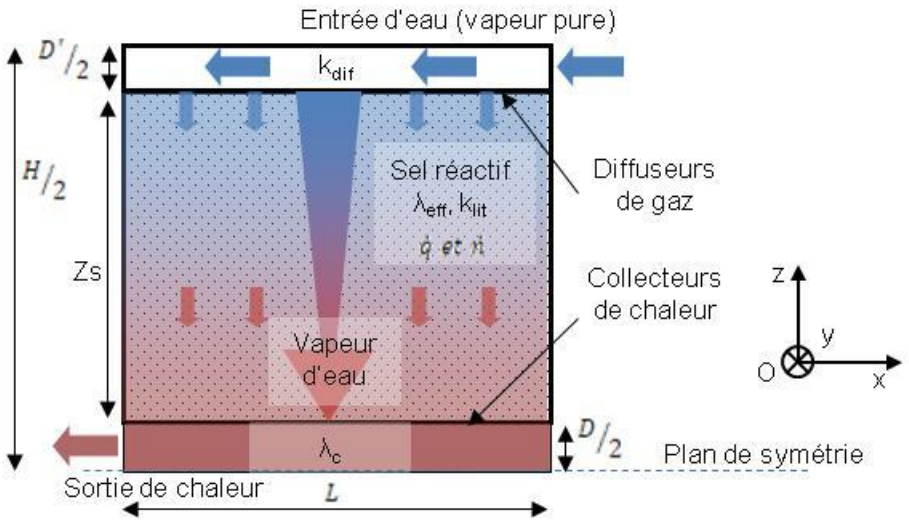

Figure II.4 : Schéma d'un demi-élément de base en cours d'hydratation. Le plan formé par la paroi basse du collecteur de chaleur (O, x, y) est un plan de symétrie.

La géométrie du réacteur modélisé (Figure II.4) est similaire à celle utilisée pour le modèle 2D sous vapeur pure (Figure II.3). Elle est composée de trois domaines superposés, de longueur L : le collecteur de chaleur, le sel réactif et le diffuseur de gaz, d'épaisseurs respectives *D/2*, *Zs = (H-D-D')/2* et *D'/2.* Cette géométrie correspond à un demi-réacteur. En effet le plan (O, x, y) correspond à un plan de symétrie (voir Figure II.4). La hauteur, la longueur, la profondeur et le volume du réacteur thermochimique, sont donc respectivement : *H, L, W* et $V_t = W\,H\,L$.

2.2.2 Expression du modèle

i. Conservation de la masse et de l'énergie

Compte tenu des hypothèses précédentes, les équations de conservation de la masse et de l'énergie (équations (II.8) et (II.2) dans leur forme la plus générale) se simplifient en :

$$-\nabla \boldsymbol{j_v} + \dot{n} = 0 \qquad \text{(II.52)}$$

$$-\nabla \boldsymbol{j_q} + \dot{q} = 0 \qquad \text{(II.53)}$$

Le couplage entre la source de chaleur $\dot{q}$ et le puits de masse $\dot{n}$ est donné par la relation suivante :

$$\dot{q} = -\frac{\Delta h_r^0 \dot{n}}{\nu} \qquad \text{(II.54)}$$

La production d'entropie locale (en $W.K^{-1}.m^{-2}$) de l'élément de base déduite du second principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\dot{\sigma} = \boldsymbol{j_q} \nabla(\frac{1}{\mathrm{T}}) - \boldsymbol{j_v} \mathrm{v_v} (\frac{\nabla \mathrm{p}}{\mathrm{T}}) \qquad \text{(II.55)}$$

Avec v_v le volume molaire de la vapeur d'eau, en $m^3.mol^{-1}$.
L'utilisation des lois phénoménologiques issues de la thermodynamique de processus irréversibles permet d'expliciter simplement la production d'entropie, en supposant des flux dépendant linéairement des forces thermodynamiques définies par (II.55) :

$$\boldsymbol{j_q} = L_q \nabla(\frac{1}{\mathrm{T}}) \qquad \text{(II.56)}$$

$$\boldsymbol{j_v} = L_v \nabla(\frac{-\nabla \mathrm{p}}{\mathrm{T}}) \qquad \text{(II.57)}$$

Avec L_v et L_q les coefficients phénoménologiques. Ceux-ci peuvent être exprimés en fonction de la perméabilité et de la conductivité thermique en comparant les lois phénoménologiques aux lois de Darcy et de Fourier. On obtient :

$$L_q \cong \lambda T^2 \quad \text{et} \quad L_v \cong \frac{k}{\mathrm{v_v} \mu} T \qquad \text{(II.58)}$$

ii. Calcul de la forme optimale du réacteur

Dans la suite, nous allons déterminer la forme optimale (définie par un facteur de forme f) de l'élément de base qui minimise sa production d'entropie. Ce facteur de forme est défini de la manière suivante :

$$f = \frac{H}{L} \tag{II.59}$$

Calcul de la production d'entropie

L'entropie totale créée dans l'élément de base est égale à la somme des entropies crées dans chacun de ses composants (sel réactif, diffuseur de gaz et collecteur de chaleur). Ce qui donne (les calculs de la production d'entropie dans chaque composant sont détaillés dans l'Annexe 5) :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_t) = \frac{1}{3}\frac{\dot{Q}^2}{WT^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]^2\left(\frac{1}{\xi f}+\frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f\left[1-\xi-\xi'\right]+\frac{\beta}{f\xi'}\right) \tag{II.60}$$

Avec les rapports entre l'épaisseur du collecteur de chaleur (respectivement le diffuseur de gaz) et la hauteur de l'élément de base définis par :

$$\xi = \frac{D}{H} \text{ et } \xi' = \frac{D'}{H} \tag{II.61}$$

Nous avons de plus :

$$\beta = \frac{\lambda_c T\mu}{k_{dif}}\left(\frac{\nu\, \mathrm{v_v}}{\Delta h_r^0}\right)^2,\ \dot{Q} = \dot{q}V_t \text{ et les nombres adimensionnels } \tilde{\lambda} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{eff}} \text{ et } \tilde{k} = \frac{k_{dif}}{k_{lit}} \tag{II.62}$$

avec λ_{eff} la conductivité thermique effective du lit réactif et k_{lit} la perméabilité équivalente du lit de sel.

Minimisation de la production d'entropie

Afin de déterminer la forme optimale du réacteur, il est nécessaire de trouver f, ξ et ξ' qui permettent de minimiser la production d'entropie dans l'élément de base. Notons que la fraction d'inerte de l'élément de base est fixée et donc constante quelque soit le facteur de forme de celui-ci. Elle peut s'écrire de la manière suivante :

$$\phi = \xi' + \xi \tag{II.63}$$

Déterminer la forme optimale du réacteur revient donc à minimiser la production d'entropie dans l'élément de base, sous la contrainte suivante :

$$h(\xi, \xi') = \xi + \xi' - \phi = 0 \tag{II.64}$$

Pour cela, la méthode du multiplicateur de Lagrange est utilisée. On pose alors le Lagrangien $L(f,\xi,\xi',\gamma)$, tel que :

$$L(f,\xi,\xi',\gamma) = \dot{S}(\dot{\sigma}_t) + \gamma\, h(\xi,\xi') \tag{II.65}$$

Afin d'obtenir la condition d'optimalité, on cherche à annuler le gradient du Lagrangien, on obtient donc (les calculs sont détaillés dans l'Annexe 5) :

$$\xi_{opt} = \frac{\phi}{1+\sqrt{\beta}} \text{ et } \xi'_{opt} = \frac{\sqrt{\beta}\phi}{1+\sqrt{\beta}} \tag{II.66}$$

Finalement, le facteur de forme optimal f_{opt} s'écrit :

$$f_{opt} = \frac{1+\sqrt{\beta}}{\sqrt{\frac{1}{4}[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}](1-\phi)\phi}} \tag{II.67}$$

L'équation précédente montre que le facteur de forme optimal de l'élément de base constituant le réacteur thermochimique dépend fortement des caractéristiques (k_i, λ_i) du lit réactif, du collecteur de chaleur et du diffuseur de gaz, ainsi que de la fraction d'inerte (ϕ).

3. Conclusion

Dans ce chapitre, quatre modèles de réaction solide/gaz et des transferts de masse et de chaleur au sein d'un lit poreux ont été présentés. Ces modèles présentent plusieurs niveaux d'hypothèses, (1D/2D, statique/dynamique, réaction sur un front/distribuée dans l'espace, fonctionnant sous vapeur pure/sous air humide, …) et ont été réalisés pour différentes utilisations, qui ont été nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Deux modèles, adaptés aux réacteurs thermochimiques fonctionnant sous air humide, ont été présentés : le modèle 2D air humide et le modèle à un front raide.
Le modèle 2D air humide, est un modèle général des réactions solide/gaz et des transferts de masse et de chaleur au sein d'un lit poreux réactif. Notons qu'à partir de ce modèle, il a été possible, en utilisant différents niveaux d'hypothèses, d'obtenir les trois autres modèles qui ont été présentés dans ce chapitre : le modèle à un front raide, le modèle 2D vapeur pure et le modèle 1D 'Volume to point'. Le modèle 2D air humide a été réalisé afin de pouvoir analyser et comprendre le fonctionnement d'un réacteur thermochimique traversé par de l'air humide. Il sera notamment utilisé dans le Chapitre IV, afin de réaliser une étude comparative des modes de fonctionnement des réacteurs thermochimiques, en air humide et en vapeur pure et dans le Chapitre VI, afin de le comparer aux résultats expérimentaux et de mieux comprendre certains phénomènes observés.
Le second modèle adapté aux réacteurs thermochimiques fonctionnant sous air humide, que nous avons présenté, est le modèle à un front raide. Ce modèle analytique a été réalisé afin d'avoir un outil simple, destiné au dimensionnement de systèmes thermochimiques fonctionnant en air

humide. Il sera utilisé dans le chapitre suivant, pour le dimensionnement d'un banc de caractérisation et dans le chapitre V, pour le dimensionnement d'un prototype de stockage thermochimique.

Deux autres modèles, un modèle d'analyse (2D) et un modèle simplifié (1D stationnaire), adaptés cette fois aux réacteurs thermochimiques fonctionnant sous vapeur pure, ont été présentés dans ce chapitre : le modèle 2D vapeur pure et le modèle VTP. Bien que le travail de cette thèse porte essentiellement sur les systèmes thermochimiques fonctionnant en air humide, il a été nécessaire de réaliser ces deux modèles, afin de pouvoir comparer les modes de fonctionnement, en vapeur pure ou en air humide, d'un réacteur de stockage thermochimique. Ces deux modèles seront donc utilisés à cet effet, dans le Chapitre IV. Le modèle VTP permettant de déterminer la forme optimale du réacteur qui sera ensuite analysé à l'aide du modèle 2D vapeur pure.

Dans les systèmes de stockages thermochimiques fonctionnant en air humide, les transferts de masse au sein du lit poreux réactif jouent un rôle important. Afin de caractériser ces transferts en cours de réaction, au sein d'un milieu poreux réactif ayant une forte densité énergétique, un montage expérimental a été créé. Le dimensionnement de ce banc de caractérisation (à l'aide du modèle à un front raide), ainsi que les résultats expérimentaux obtenus, sont présentés dans le chapitre suivant.

4. Bibliographie

Azoumah, Y, P Neveu et N Mazet. "Constructal design combined with entropy generation minimization for solid–gas reactors." *International Journal of Thermal Sciences* 45.7 (2006): 716-728.

Azoumah, Yao. *Conception optimale, par approche constructale, de réseaux arborescents de transferts couplés pour réacteurs thermochimiques*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2005.

Bejan, A. *Shape and structure, from engineering to nature*. Cambridge : Cambridge university press, 2000.

Lahmidi, Hicham. *Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide/gaz: application au chauffage et à la climatisation*. université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2005.

Lu, Hui-Bo, N Mazet et B Spinner. «Modelling of gas-solid reaction : coupling of heat and mass transfer with chemical reaction.» *Chemical Engineering Science* 51.15 (1996): 3829-3845.

Mazet, N et M Amouroux. «Analysis of heat transfer in a non isothermal solid-gas reacting medium.» *Chemical Engineering Communications* 99 (1991): 175-200.

Neveu, Pierre, et al. "Exergy Optimization of Thermochemical Reactors for High Temperature Heat Storage." *Energy conversion and management* (soumise) (2012).

Progogine, Ilya. *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*. Dunod, 1968.

Rambaud, Guillaume. *Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformables pour procécés de rafraîchissement solaire*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2009.

Chapitre III

Caractérisation des transferts de masse et des cinétiques de réaction d'un milieu réactif poreux

Introduction

La problématique majeure des milieux réactifs solide/gaz utilisés dans les procédés thermochimiques est leurs capacités à transférer la chaleur et le gaz réactif. Par exemple, l'augmentation de la densité du milieu réactif (et donc de sa densité énergétique) a pour effet d'améliorer les transferts de chaleur dans celui-ci, mais parallèlement de diminuer les transferts de masse. De nombreuses études et brevets, notamment au laboratoire PROMES (Rigaud, 1997), (Mauran, et al., 1995), (Coudevylle, 1995), (Lu, et al., 1997), (Coste, et al., 1983) ont été réalisés afin de développer des matrices poreuses et conductrices, dans le but essentiellement d'augmenter la conductivité thermique des milieux réactifs. Les matrices à base de graphite naturel expansé (GNE) ont montré les propriétés les plus intéressantes et ont été utilisées dans plusieurs systèmes thermochimique (Stitou, et al., 2012), (Le Pierrès, et al., 2007), (Stitou, et al., 2004), (Mauran, et al., 1993). Cependant, les milieux réactifs étudiés jusqu'à présent visaient plutôt les fortes puissances que les densités énergétiques élevées. Dans l'objectif du stockage thermochimique intersaisonnier, il est par contre indispensable d'obtenir des densités énergétiques du milieu réactif élevées (supérieures à 350 kWh/m^3). Pour ce type de milieux réactifs, les limitations dues au transfert de masse deviennent prépondérantes.

Dans le but de caractériser les transferts massiques en cours de réaction, transferts au sein d'un milieu poreux réactif ayant une forte densité énergétique, un montage expérimental a été créé. Ce dispositif permettra de déterminer les paramètres de transfert selon les mises en œuvre du milieu réactif et ainsi d'identifier les mises en œuvre permettant d'atteindre les performances cibles d'un système de stockage thermochimique intersaisonnier pour l'habitat.
Ces performances cibles ont été définies en début du projet ANR ESSI (Tanguy, et al., 2009), par simulations (sous TRNSYS®) de la production et de la demande en ECS de deux habitats types (définis dans les travaux de l'IEA- tâche 32 : 140 m^2, consommation de 100 ou 15 kWh.m^{-2}.an^{-1} (ce qui les situent entre les normes RT2005 ou bâtiment basse consommation BBC), et localisés sous différents climats européens.
Le projet ANR-ESSI vise 80% de couverture des besoins en chauffage par l'énergie solaire incluant le stockage intersaisonnier, ce qui correspond à environ 60% des besoins thermiques totaux pour les habitats et climats envisagés. Une analyse paramétrique a montré que, pour une surface de captation solaire fixée, la couverture des apports énergétiques croît avec la masse de réactif de stockage, mais en tendant asymptotiquement vers sa valeur maximale (Tanguy, et al., 2009). Il est donc préférable de dimensionner le stockage dans une gamme où il a un fort impact sur la couverture des besoins, plutôt que de le surdimensionner pour un faible gain additionnel. Il a donc été choisi, par les partenaires du projet ESSI, de cibler un stockage thermochimique entre 5 et 10 tonnes de sel réactif (dans le cas du couple $SrBr_2$ / eau). De plus, pour les bâtiments et climats envisagés, la puissance thermique à fournir se situe dans la gamme de 2 à 4 kW. Donc, globalement, la cible définie dans le cadre du projet ESSI est un procédé de stockage thermochimique délivrant au cours de la phase d'hydratation (phase hivernale) une puissance massique comprise entre 0,2 et 0,8 W/kg de sel.

Ce chapitre présente donc dans une première partie, le montage expérimental réalisé afin d'identifier les paramètres de transfert (perméabilité, cinétique de réaction, …) au sein d'un milieu réactif poreux à haute densité, en fonction des ses paramètres de texture (porosité, densité énergétique, épaisseur). Dans une seconde partie, sont présentés les résultats obtenus sur ce banc de caractérisation.

En premier lieu, il est nécessaire de définir la terminologie liée à la cinétique de réaction. Pour cela, il est important de différencier la cinétique globale du lit, de la cinétique de la réaction.

Le premier terme correspond à la vitesse globale de la réaction thermochimique, que nous appellerons aussi vitesse de réaction ou de transformation. Le second terme désigne la cinétique intrinsèque de la réaction. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire PROMES, ont montrés que la cinétique de réaction n'était pas limitante pour le type de réaction envisagé (Mazet, et al., 1991), (Marty, 1991).

1. Banc de caractérisation des transferts de masse

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, il existe deux types de fonctionnement d'un réacteur thermochimique : sous vapeur pure ou sous air humide. Cependant, les paramètres de transfert de masse et de texture du milieu poreux réactif ne dépendent pas du mode de fonctionnement du réacteur. De plus, il n'existe pas d'étude sur les cinétiques de réaction d'un milieu réactif à haute densité, en fonction de ces paramètres de texture. Nous avons donc décidé de réaliser un montage expérimental fonctionnant sous air humide, montage qui par ailleurs est technologiquement plus simple à réaliser qu'un montage fonctionnant sous vapeur pure (et donc à basse pression dans le cas où le gaz réactif est de l'eau). Ce banc sera composé d'échantillons de lits fixes parcourus par un flux d'air humide de température et humidité d'entrée contrôlées.

L'objectif du banc de caractérisation est donc de mesurer les perméabilités en fonction de l'avancement de la réaction, ainsi que la porosité, la température et la cinétique de réaction, de lits fixes réactifs composés de $SrBr_2$ sous différentes mises en œuvre. Le dimensionnement et la description de ce banc de caractérisation sont présentés dans la suite.

1.1 Dimensionnement

1.1.1 Besoins et contraintes

Les échantillons testés sur le banc de caractérisation, doivent atteindre les performances ciblées par le projet ESSI : puissance spécifique en hydratation comprise entre 0,2 et 0,8 W/kg de sel. Le banc de caractérisation doit donc être dimensionné en conséquence.

A partir de ces valeurs cibles de puissance et énergie stockée spécifiques, il est possible de déterminer la durée d'hydratation des échantillons de sel visés, selon la relation ci-dessous :

$$t = \frac{E_{stock}}{\dot{Q}} = \frac{Dec_{m1} m_1}{\frac{P_m}{m_1}} = \frac{Dec_{m1}}{P_m} \quad \text{(III.1)}$$

où Dec_{m1} est la densité énergétique par unité de masse du sel hydraté (voir l'annexe 3), P_m sa puissance spécifique (ou massique), E_{stock} l'énergie stockée dans le réacteur et $\dot{Q}$ la puissance fournie par le réacteur.
Cette durée d'hydratation est comprise entre 14 et 55 jours pour les cibles du projet ESSI en termes de densité énergétique et puissance spécifique (respectivement 0,8 $W.kg^{-1}$ et 0,2 $W.kg^{-1}$).

A partir du temps d'hydratation de la couche réactive et des contraintes imposées au système, (pression partielle d'eau en entrée, différence de pression aux bornes de la couche réactive, température de contrainte), il est possible d'évaluer les caractéristiques (épaisseur, densité énergétique) du lit réactif, ainsi que celles du système (débit d'air humide et d'eau, masse de sel, …). Pour cela, le modèle à front raide (présenté en détails au Chapitre II §1.2) et en particulier l'expression du temps de réaction (eq. (II.32)) a été utilisé.

1.1.2 Dimensionnement de la couche réactive

En utilisant le modèle à front raide, nous avons déterminé l'épaisseur de la couche de sel en fonction de sa densité énergétique, permettant d'atteindre la gamme de puissances spécifiques cible définie par le projet ESSI, sous les contraintes ci-dessous :

- Pression partielle d'eau en entrée du lit réactif : p_{vi} = 1200 Pa (air humide saturée à 10°C).
- Température du lit : T_c = 35 °C.
- Différence de pression aux bornes du lit de sel : Δp = 500 Pa.

En effet, à partir des équations (II.32) et (II.34) du modèle à front raide et en supposant une hydratation complète (X_t=1) du lit réactif, il est possible d'exprimer la densité énergétique du lit en fonction, notamment, de l'épaisseur du lit poreux :

$$Dec = \frac{t_1 \Delta h_r^0 \, k_1 \, k_0 \left[\Delta p (p_{aj} \, p_{ti} - p_{ai} \, p_{tj})\right]}{Z s^2 R \, T_c \, \mu \left[p_{ai} k_1 - (p_{ai} k_1 - p_{aj} k_0)^{\frac{1}{2}}\right]} \qquad \text{(III.2)}$$

avec t_1, le temps nécessaire pour réaliser une hydratation complète du lit poreux. Les variables, p_{ai}, p_{aj} et p_{tj} sont définies dans le Chapitre II §1.2. Rappelons de plus, que la densité énergétique du lit poreux est définie par : $Dec = n_s \Delta h_r^0$.
Il faut noter que les perméabilités du lit de sel réactif utilisées dans le modèle à front raide ont été calculées grâce à la corrélation de Carman – Kozeny pour des milieux granulaires (équation (I.30)). Les porosités du lit de sel hydraté, ε_1 et déshydraté, ε_0, ainsi que le diamètre des particules de sel déshydratées, d_{pa0}, ont respectivement été déterminées en utilisant les équations (III.3) et (III.5), détaillées ci-dessous. Le diamètre des particules de sel hydraté est supposé de 200 µm avec une porosité interne de 0,05.
Les porosités du lit de sel sont données par la relation suivante :

$$\begin{cases} \varepsilon_0 = 1 - \frac{v_{s0}}{1-\varepsilon_{pa0}} \frac{Dec}{\Delta h_r^0} \\ \varepsilon_1 = 1 - \frac{v_{s0}}{1-\varepsilon_{pa0}} \frac{Dec}{\Delta h_r^0} \end{cases} \quad \text{(III.3)}$$

avec, la porosité interne des particules de sel déshydraté calculée de la manière suivante :

$$\varepsilon_{pa0} = \frac{1}{1+\frac{v_{s0}}{v_{s1}}\left(\frac{1}{\varepsilon_{pa1}}-1\right)} \quad \text{(III.4)}$$

où ε_{pa0} et ε_{pa1} sont les porosités internes des particules de sel, respectivement déshydratées et hydratées et v_{s0} et v_{s1} leurs volumes molaires.
De plus, à partir des porosités internes et du diamètre des particules de sel hydraté, le diamètre des particules de sel déshydraté peut être calculé de la manière suivante :

$$d_{pa0} = d_{pa1}\left(\frac{\varepsilon_{pa1}}{\varepsilon_{pa0}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{(III.5)}$$

Finalement, les perméabilités du lit réactif sont respectivement de $1{,}36.10^{-10}$ m^2 et de $1{,}35.10^{-12}$ m^2 pour le lit de sel déshydraté et hydraté.

La Figure III.1 présente la relation entre densité énergétique de la couche de sel et son épaisseur, permettant d'atteindre les puissances spécifiques cibles (temps d'hydratation t_1, de 14 jours, correspondant à une puissance massique de 0,8 W.kg^{-1} et temps d'hydratation de 55 jours, correspondant à une puissance massique de 0,2 W.kg^{-1}). Pour une gamme de densités énergétiques comprise entre 350 et 500 kWh.m^{-3} (gamme que l'on souhaite tester à l'aide du banc de caractérisation), les épaisseurs de sel réactif sont comprises entre 3 cm et environ 25 cm. Cependant, pour de fortes densités énergétiques (>450 kWh.m^{-3}), l'épaisseur de la couche de sel ne doit pas dépasser 10 cm afin d'obtenir les puissances spécifiques cibles.

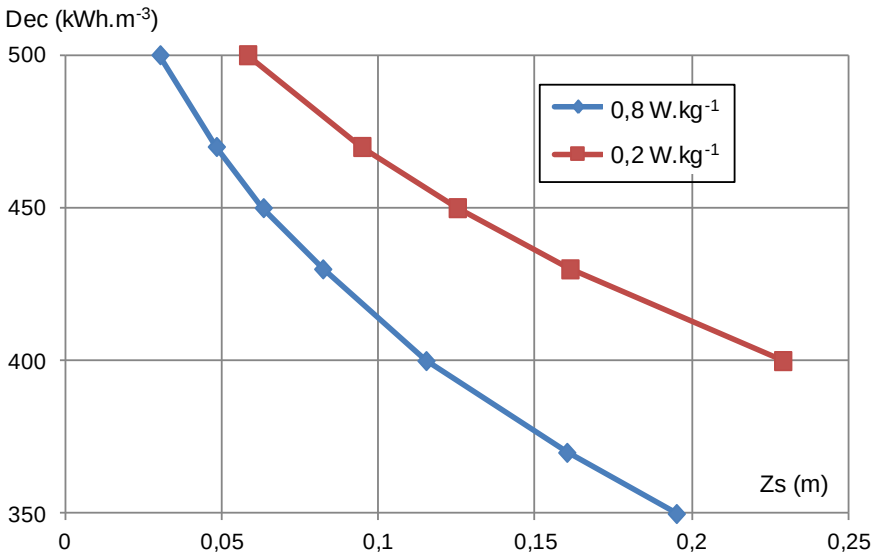

Figure III.1 : Densité énergétique du sel en fonction de l'épaisseur du lit *Zs*, permettant d'atteindre les performances cibles, entre 0,8 W.kg^{-1} et 0,2 W.kg^{-1}.

Le porte échantillon du banc de caractérisation a donc été conçu de manière à pouvoir tester des lits réactifs d'une épaisseur comprise entre 4 cm et 10 cm. Afin de s'affranchir des effets de bords, les échantillons, cylindriques, auront un diamètre comparable à l'épaisseur du sel, soit 10 cm. Ces dimensions correspondent, pour une densité énergétique comprise entre 350 et 500 $kWh.m^{-3}$, à une masse de sel réactif hydraté entre 0,4 et 1,5 kg.

1.1.3 Débits d'air humide et de vapeur d'eau

A partir du modèle à front raide et en utilisant les perméabilités (k_0=1,36.10^{-10} m^2 et k_1=1,35.10^{-12} m^2) et les hypothèses définies précédemment, il est possible de déterminer les débits d'air humide et d'eau traversant les échantillons à tester (équations (II.29), (II.30) et (II.31)).
La Figure III.2 (a) présente les débits volumiques d'air humide requis, en fonction de l'avancement de la réaction d'hydratation, pour la gamme d'échantillons prévus : les débits maximums et minimums correspondent respectivement au cas où l'épaisseur de la couche de sel est de 4 cm et la densité énergétique de 350 $kWh.m^{-3}$ et au cas où l'épaisseur de la couche de sel est de 10 cm et la densité énergétique de 500 $kWh.m^{-3}$.
Les débits massiques de vapeur d'eau correspondant, en entrée, m_{vi}, et en sortie m_{vj}, du lit poreux, sont présentés dans la Figure III.2 (b).

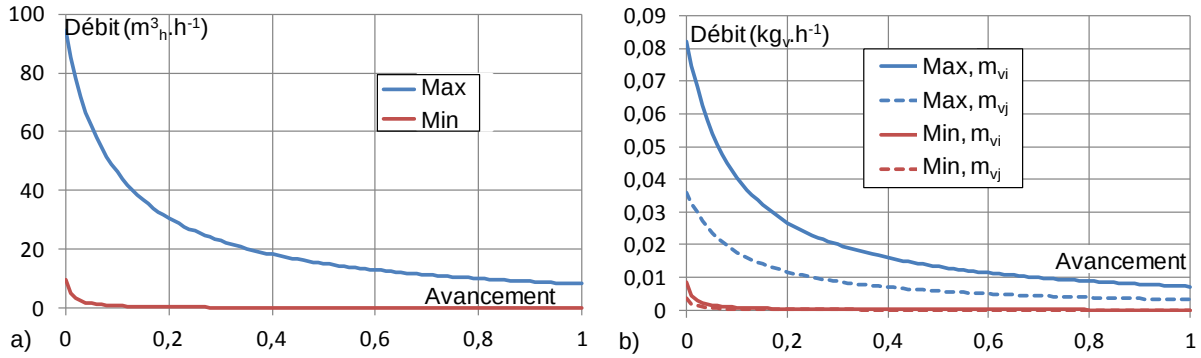

Figure III.2 : a) Débits volumiques maximums et minimums de l'air humide en entrée de la couche de sel, en fonction de l'avancement. b) Débit massique de vapeur d'eau en amont et en aval du lit poreux (correspondant aux cas Max et Min), en fonction de l'avancement de la réaction.

On observe que les débits sont nettement plus importants en début de réaction (X < 0,1), qu'en fin de réaction (environ dix fois supérieurs). De plus, on remarque un fort écart entre les débits prévus pour les deux cas extrêmes tracés. Les débits volumiques moyens d'air humide étant de 22,4 $m^3.h^{-1}$ pour le cas Max et de 0,5 $m^3.h^{-1}$ pour le cas Min. De même, les débits massiques de vapeur d'eau suivent l'allure des débits d'air humide.

1.1.4 Détermination du régime d'écoulement dans les milieux poreux cibles

Ce paragraphe se réfère à l'analyse des transferts de gaz en milieu poreux décrits en détails au paragraphe I.2.

Le libre parcours moyen du gaz (majoritairement de l'air dans notre cas) dans le milieu réactif est déterminé par l'équation (I.11). En supposant que notre milieu réactif poreux est composé de particules de sel d'un diamètre moyen de 200 µm, il est alors possible de calculer le nombre de

Knudsen de l'écoulement (équation (I.10)) : *Kn* = 0,004. *Kn* étant très inférieur à 1, on peut en déduire que l'écoulement du gaz à travers le milieu poreux est de type laminaire visqueux ou de type inertiel.

Le nombre de Reynolds de l'écoulement est calculé à partir des équations (I.23) et (I.25). On détermine ainsi le type d'écoulement de l'air humide à travers les échantillons de sel réactif.

Le nombre de Reynolds dépend entre autre du débit traversant le lit de sel et de sa perméabilité. Il varie donc en fonction de l'avancement de la réaction. Pour les deux cas, Max et Min, décrit précédemment, on obtient les nombres de Reynolds suivant, en début ($Re_{k_0 I_0}$) et en fin de la réaction d'hydratation ($Re_{k_1 I_0}$) :

Cas du débit maximum : $Re_{k_0 I_0} = 0{,}33$ et $Re_{k_1 I_0} = 0{,}04$.

Cas du débit minimum : $Re_{k_0 I_0} = 3{,}5.10^{-2}$ et $Re_{k_1 I_0} = 4{,}3.10^{-4}$.

L'écoulement est considéré de type laminaire visqueux (Darcy) pour des nombre de Reynolds inférieurs à 0,1 et inertiel dans le cas contraire. On remarque que dans le cas du débit maximum, l'écoulement est inertiel en début d'hydratation, mais laminaire visqueux en fin d'hydratation. Cependant, le nombre de Reynolds est proportionnel au débit traversant l'échantillon, or celui-ci diminue rapidement au cours de l'hydratation. Le nombre de Reynolds du cas Max devient rapidement inférieur à 0,1 (à partir d'un avancement de 0,2). Nous considérerons donc dans la suite de ce manuscrit, que les écoulements rencontrés lors de la caractérisation des transferts de masse au sein d'un lit de sel réactif sont de type laminaire visqueux. Ceci permettra de déterminer les lois à utiliser afin de relier débit traversant le milieu poreux à sa perméabilité équivalente.

Les différentes simulations, à l'aide du modèle à front raide, nous ont permis de déterminer les épaisseurs des échantillons à tester : entre 4 et 10 cm, les débits d'air humide traversant les échantillons en fonction de leur épaisseur : entre 23 et 0,5 $m^3.h^{-1}$ et le type d'écoulement rencontré : laminaire visqueux. Tout ceci nous a permis de dimensionner les composants du banc de caractérisation des transferts de masse au sein d'un lit poreux réactif: porte-échantillon, périphériques de conditionnement de l'air humide, ventilateurs.

1.2 Description du banc de caractérisation

Le banc de caractérisation des transferts de masse au sein d'un réactif poreux est composé de deux lignes d'expérimentations, contenant chacune cinq porte-échantillons pouvant être testés simultanément. Chaque ligne est composée d'un bloc de ventilation (contenant trois ventilateurs en série, dont la vitesse de rotation est commandée manuellement) permettant de vaincre les pertes de charges des conduites et d'imposer une différence de pression de l'ordre de 500 Pa, aux bornes de chaque échantillon (la sortie des échantillons se trouve à pression atmosphérique). De plus, un humidificateur/déshumidificateur et une batterie chaude sont placés entre les échantillons et le bloc de ventilation afin de pouvoir contrôler l'humidité et la température de l'air humide en entrée des échantillons. La Figure III.3 présente le schéma général de l'installation.

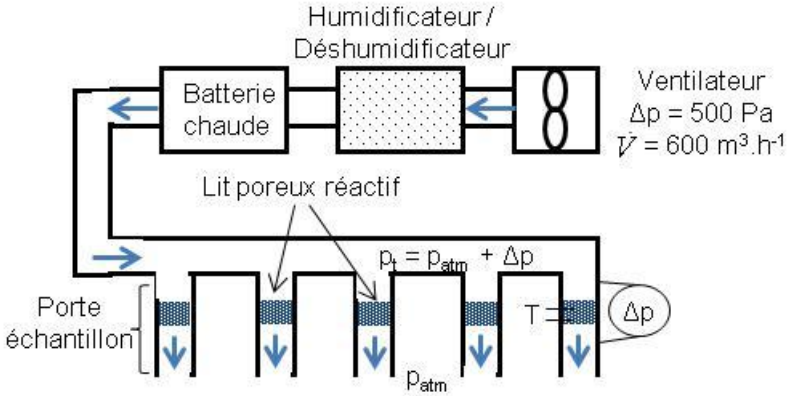

Figure III.3 : Schéma de principe du banc de caractérisation des transferts de masse.

1.2.1 Humidification, déshumidification et chauffage

Le flux d'air envoyé par les ventilateurs peut être ensuite déshumidifié ou humidifié, suivant les cas, à l'aide d'un système dans lequel est pulvérisée de l'eau à température contrôlée par un bain thermostaté. A l'entrée de l'échantillon, l'air humide est donc proche de la saturation à la température du bain. Ceci permet de contrôler l'humidité de l'air entrant dans les échantillons, grâce à la température fixée dans le bain thermostaté.
A la sortie du système humidificateur – déshumidificateur, une batterie chaude permet d'augmenter la température de l'air. L'air humide traverse finalement les échantillons, avec une humidité et une température d'entrée contrôlées.

1.2.2 Porte échantillon

Le porte échantillon est un tube en acier inoxydable, d'un diamètre intérieur de 100 mm. Il est possible de le désolidariser du banc de test afin de pouvoir mesurer sa masse au cours du temps et d'en déduire l'avancement de la réaction. La réaction d'hydratation étant lente (plusieurs jours) les perturbations sur la cinétique de réaction entrainées par la pesée du porte échantillon sont négligeables.

Le lit réactif se trouve au milieu du porte échantillon, maintenu entre deux plaques perforées faisant office de diffuseur. La hauteur de la plaque perforée supérieure est ajustable, afin de pouvoir modifier l'épaisseur du lit de réactif contenu dans le porte échantillon (entre 4 et 10 cm). On peut noter de plus, que cette plaque peut être fixe ou non au cours des réactions, afin de contraindre ou non l'épaisseur du lit de sel réactif.

Deux piquages, en amont et en aval du lit réactif, permettent de mesurer la différence de pression aux bornes du lit de sel. De plus, quatre autres piquages disposés à différentes hauteurs du porte échantillon permettent de mesurer la température de la couche de sel (voir Figure III.4).

Enfin, il est possible de mesurer le débit d'air sortant de chaque échantillon, à l'aide d'un débitmètre à bulles.

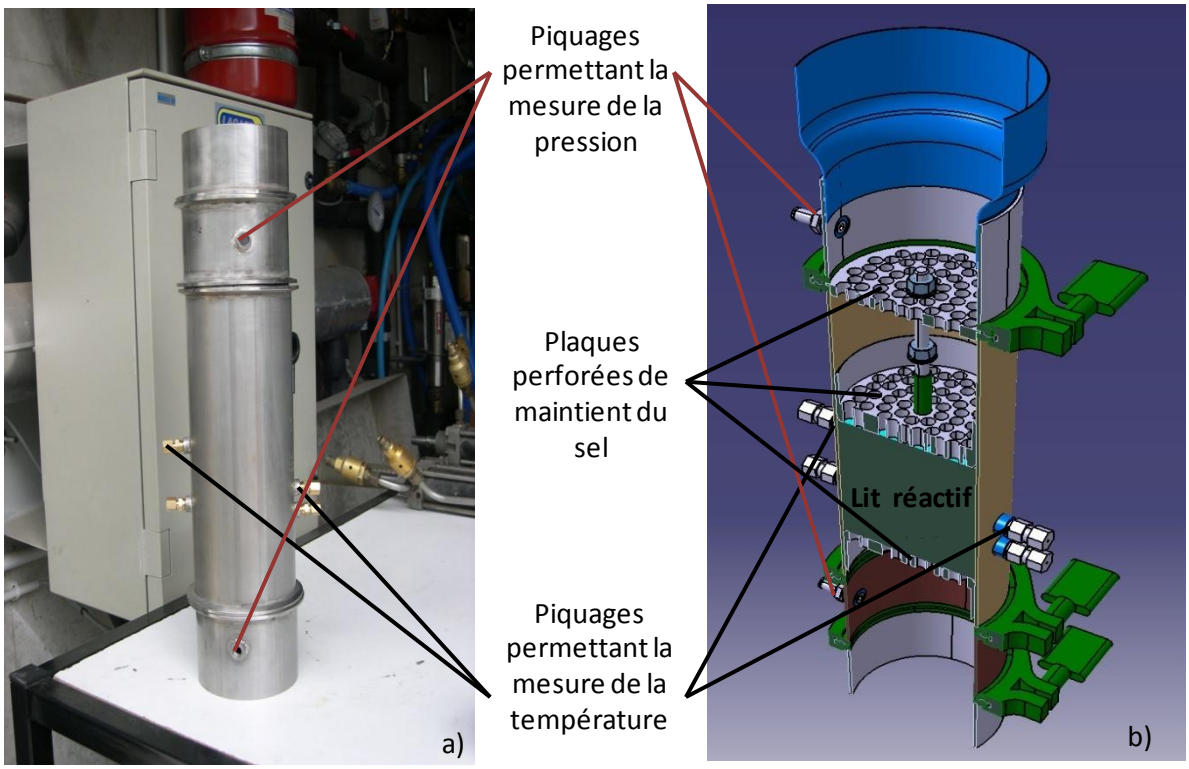

Figure III.4 : a) ***Photo du porte échantillon. b) Schéma en coupe du porte échantillon.***

Le banc de caractérisation des transferts de masse au sein d'un milieu poreux réactif permet donc de contrôler les caractéristiques de l'air humide (humidité, température, différence de pression) traversant les échantillons, et de mesurer la masse et la température de l'échantillon, ainsi que le débit d'air humide le traversant, au cours du temps. L'analyse de l'ensemble de ces grandeurs mesurées permet d'obtenir la perméabilité et la cinétique de réaction de l'échantillon au cours de la réaction.

1.3 Protocole expérimental

Le protocole expérimental consiste à faire traverser un lit poreux réactif par de l'air humide dont l'humidité et la température sont contrôlées. Grâce au variateur de vitesse des ventilateurs, il est possible d'imposer une différence de pression aux bornes des échantillons (Δp) constante au cours du temps.

L'écoulement étant de type laminaire visqueux (voir §1.1.4), la perméabilité équivalente de l'échantillon (comprenant le lit de sel et son support) peut alors être déduite de la mesure du débit d'air le traversant, $\dot{V}$, et de la différence de pression à ces bornes, Δp, à partir de la loi de Darcy (équation (I.12)). En supposant que Δp << p, nous avons :

$$k_{eq} = \frac{\mu\, Z_{eq}\, \dot{V}}{\Delta \mathrm{p}\, \Omega} \qquad \text{(III.6)}$$

Avec Ω la surface d'entrée du lit de sel, $Z_{eq} = Z_{sup} + Zs$ l'épaisseur totale de l'échantillon, comprenant le lit de sel et son support et Z_{sup} = 24 mm, l'épaisseur des trois supports perforés.

Une expérimentation “à blanc”, sans lit poreux de sel dans le porte échantillon, a permis de déterminer la perméabilité équivalente des supports perforés : $k_{sup} = 1{,}55.10^{-8} \pm 3{,}7.10^{-8}$ m^2.
Par analogie avec les résistances électriques en série, la perméabilité du lit réactif (à l’avancement X) est donnée par la relation suivante :

$$k_X = \frac{Zs}{\frac{Z_{eq}}{k_{eq}} - \frac{Z_{sup}}{k_{sup}}} \qquad \text{(III.7)}$$

Cette perméabilité varie au cours de la réaction. En premier lieu, la perméabilité du lit de sel déshydraté (k_0) est mesurée avant de commencer la réaction d’hydratation. D'autre part, les réactions d’hydratation envisagées étant longues (entre 14 et 55 jours), peu de réactions complètes ont été réalisées. Lorsqu’elle n’est pas mesurée, la perméabilité du lit de sel hydraté, k_1, est donc déduite des perméabilités mesurées durant la réaction, en faisant l’hypothèse qu’un front raide de réaction au sein du lit réactif, le séparant en deux couches, l’une hydratée et l’autre déshydratée, avec différentes perméabilités. Ce front se déplace axialement à travers le lit de sel (selon le principe utilisé pour le modèle à front raide, Chapitre II §1.2). En appliquant le même raisonnement de résistances en série que pour l’équation précédente (III.7) et en utilisant la relation entre X et Zf, (éq. (II.13)), on obtient la perméabilité équivalente du lit de sel à l’avancement X, combinaison linéaire de k_0 et k_1 :

$$k_X = \frac{1}{\frac{X}{k_1} + \frac{1-X}{k_0}} \qquad \text{(III.8)}$$

Il est donc possible d’en déduire k_1 :

$$k_1 = \frac{X}{\frac{1}{k_X} - \frac{1-X}{k_0}} \qquad \text{(III.9)}$$

L’avancement de la réaction résulte de la mesure de la masse (m_{sX}) de l’échantillon selon :

$$X = \frac{m_{sX} - m_{s0}}{m_{s1} - m_{s0}} \qquad \text{(III.10)}$$

m_{so} et m_{s1} sont respectivement la masse de sel déshydraté et hydraté. m_{s0} est mesuré au début de la réaction et m_{s1} est calculé grâce à la relation suivante :

$$m_{s1} = \frac{m_{s0}}{M_{s0}}(\nu M_v + M_{s0}) \qquad \text{(III.11)}$$

Avec M_v et M_{s0} les masses molaires de l’eau et du sel déshydraté.

2. Caractérisation expérimentale de lits réactifs

Plusieurs échantillons de lits réactifs, sous trois différentes mises en œuvre ont été testés sur ce banc de caractérisation des transferts de masse. La première mise en œuvre est composée d'un lit de sel en poudre. Ensuite, dans le but d'augmenter la perméabilité du lit réactif, des liants poreux (mousse ou vermiculite) ont été ajoutés au lit de sel en poudre. Enfin, une troisième mise en œuvre intègre un diffuseur (une mousse) localisé dans la partie supérieure du lit de sel en poudre.

Les paragraphes suivants analysent en détails les phases d'hydratations des différents échantillons. Mise à part la phase de déshydratation de l'échantillon 9, qui sera présentée dans le paragraphe 1.d, les phases de déshydratation des différents échantillons ne seront pas présentées. Celles-ci ayant été réalisées avec une température de contrainte de 80°C et une différence de pression aux bornes du lit de sel de 600 Pa, leur déshydratation a été extrêmement rapide, ne permettant pas d'obtenir suffisamment de résultats expérimentaux afin de pouvoir les analyser.

Pour les phases d'hydratation, ainsi que la phase de déshydratation de l'échantillon 9, la différence de pression aux bornes du lit de sel est fixée (Δp = 500 Pa) et les autres conditions opératoires sont rassemblées dans le Tableau III.1. La pression partielle d'eau et la température de l'air humide en entrée, p_{vi} et T_{vi}, ainsi que la température de l'échantillon, T_c, correspondent à la valeur moyenne de la mesure de ces variables durant chaque hydratation. Les perméabilités résultantes, calculées pour le lit de sel hydraté et déshydraté (k_1 et k_0) de chaque échantillon sont également présentées, k_0 étant mesuré en début de réaction et k_1 étant calculé grâce à l'équation (III.9) (excepté pour l'échantillon 3, où k_1 a été mesuré). Les deux dernières colonnes présentent l'épaisseur, Zs, et la densité énergétique, Dec, des lits de sel. Notons enfin, que l'humidité en entrée de l'échantillon 9 n'a pas été contrôlée (humidité ambiante), sa valeur moyenne est présentée dans le Tableau III.1. Au cours de la réaction, la pression partielle d'eau a ainsi varié fortement, entre 1960 Pa et 1219 Pa.

L'incertitude sur k_0 présentée dans le Tableau III.1 est calculée à partir des incertitudes opératoires sur les mesures de la différence de pression aux bornes du lit, de l'épaisseur de sel et du débit d'air humide. Les incertitudes de ces grandeurs sont respectivement de ± 2 Pa et ± 0,001 m. Le débit d'air humide étant calculé, avec un débit mètre à bulle, l'incertitude sur sa mesure vient des incertitudes sur le volume d'air (± 10 mL) et le temps (± 0,5 s) mesurés. L'incertitude k_1 est calculée à partir des incertitudes sur k_0 et k_X.

Notons que ces incertitudes sur la perméabilité équivalente du lit réactif sont relativement importantes, de l'ordre de 40%. Néanmoins, elles sont faibles devant les fortes variations de la perméabilité au cours de l'avancement de la réaction (d'un facteur 10 à 100) et restent donc acceptables.

Hydratation des différents Echantillons		p_{vi} (Pa)	T_{vi} (°C)	T_c (°C)	k_0*10^{12} (m^2)	k_1 *10^{12} (m^2)	Zs (cm)	Dec ($kWh.m^{-3}$)
Echantillon 1:	1ère hydratation	1395	23,9	32,7	29,4 ±12,7	8,6 ±3,2	4,84	433.5
Echantillon 1:	2ème hydratation	1464	19,9	24,8	98 ±39	7 ±2,4		
Echantillon 1:	3ème hydratation	1322	20,3	28	160 ±79	7,3 ±1,5		
Echantillon 1:	4ème hydratation	1181	18,9	23,3	220 ±75	6,7 ±2		
Echantillon 1:	5ème hydratation	1353	17,2	23,1	278 ±115	6,4 ±2		
Echantillon 1:	6ème hydratation	982	14,9	19,1	136 ±56	4,8 ±0,9		
Echantillon 1:	7ème hydratation	998	17,5	23,9	264 ±144	4,5 ±3,6		
Echantillon 2: Petite taille de grains		1777	30,5	26,8	24 ±5	0,79 ±0,38	5,81	455,5
Echantillon 3: Grande taille de grains		1777	30,5	28,8	89 ±34	12,3 ±3,1	5,91	457,7
Echantillon 4: Avec mousse		1738	18,8	24,1	937 ±659	26,5 ±12,5	5,2	154,6
Echantillon 5: Avec vermiculite		1502	12,9	23,5	0,31±0,17	$1,66.10^{-2}$ $\pm 1,40.10^{-2}$	4,7	507,2
Echantillon 6: Similaire à l'échantillon 5, sans vermiculite		1397	11,9	22,3	6,8±1,5	0,2 ±0,05	4,7	577,4
Echantillon 7: Avec un diffuseur de gaz		1214	21,4	22,5	5,6 ±0,9	1,7 ±0,4	5,79	457
Echantillon 8: Similaire à l'échantillon 7, sans diffuseur		1214	21,4	22,8	4,9 ±0,8	0,79 ±0,11	5,99	452,4
Echantillon 9	Déshydratation	1646	58,6	54,7	114 ± 21	17 ± 3	7,5	403,3
	Hydratation	1260	34,8	37,1	105 ± 20			

Tableau III.1 : Conditions opératoires et caractéristiques des lits de sel réactif, durant les phases d'hydratation. Les masses de ces échantillons sont de 450 à 600g.

2.1 Première mise en œuvre : lit de sel en poudre

2.1.1 Paramètres importants : perméabilité et conditions opératoires

Pour cet échantillon 1, sept cycles hydratation / déshydratation de l'échantillon 1 ont été réalisés. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau III.1.

Les perméabilités en fonction de l'avancement de la réaction sont présentées dans la Figure III.5 pour les sept hydrations de l'échantillon 1. Ces perméabilités sont dans la gamme 10^{-10}-10^{-12} m^2. On note qu'elles n'évoluent pas de manière linéaire au cours de la réaction d'hydratation, mais en 1/X. Cette variation peut être expliquée par l'hypothèse d'un front de réaction au sein du lit réactif, le séparant en deux couches. Comme on l'a vu au §1.3, la perméabilité équivalente (éq. (III.8)) peut alors effectivement s'exprimer en 1/X selon la relation suivante :

$$k_X = \frac{k_1 k_0}{X(k_0 - k_1) + k_1} \quad \text{(III.12)}$$

Les résultats du Tableau III.1 montrent que la perméabilité du lit déshydraté, k_0, des deux premières hydratations sont plus faibles que les perméabilités k_0 des autres hydratations. A partir de la 3ème hydratation, k_0 devient relativement stable.

Parallèlement, la perméabilité k_1 diminue légèrement entre chaque cycle hydratation /déshydratation (Figure III.5 (b)). Cette diminution peut être causée par la fracturation des grains de sel au cours des différents cycles. Enfin, on observe Figure III.5 (b) des perméabilités k_1 légèrement plus élevées en fin des hydratations 1 et 4, ces augmentations restant dans la marge d'erreur de mesure.

Cependant, ces évolutions entre les cycles successifs restent faibles en comparaison de la forte diminution de la perméabilité au cours de la réaction (Figure III.5 (a)).

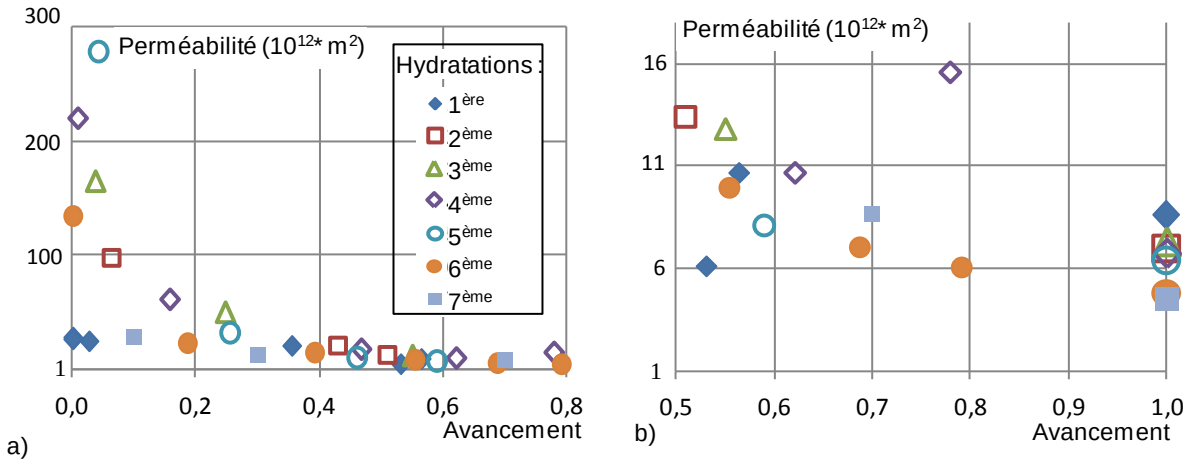

Figure III.5 : Mesures réalisées sur l'échantillon 1 pour sept hydratations :
a) perméabilité en fonction de l'avancement de la réaction (entre X = 0 et 0,8)
b) perméabilité en fonction de X pour X > 0,5, et perméabilités calculées du lit de sel hydraté (k_1).

La Figure III.6 (a) présente l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps. On observe pour toutes les hydratations, une diminution de la vitesse de réaction avec l'avancement. Néanmoins, ceci est surtout visible pour un avancement supérieur à 0,4.

Excepté l'hydratation 1 qui diffère des autres en raison de sa température T_{vi} plus élevée, les hydratations peuvent être globalement séparées en deux groupes : le premier groupe comprenant les hydratations 2, 3 et 5, et le second groupe, composé des hydratations 4, 6 et 7 (voir Figure III.6 (b)). La Figure III.6 (a) montre que les vitesses de réaction sont similaires au sein de chaque groupe, mais que celles du second groupe sont plus lentes que celles du premier groupe. Par exemple, le temps pour atteindre un avancement de 0,5, est 40% plus long pour le second groupe que pour le premier groupe.

D'après le Tableau III.1 et la Figure III.6 (b), les deux groupes présentent des différences sur 2 types de paramètres qui peuvent conditionner la vitesse de réaction : les conditions opératoires (essentiellement la pression partielle d'eau) et les perméabilités. La pression partielle p_{vi} est respectivement d'environ 1300 Pa et 990 Pa pour les groupes 1 et 2, et k_1 est environ deux fois plus élevé dans le groupe 1 que dans le groupe 2.

Cette pression partielle d'eau plus faible pour le groupe 2, conduit à un plus faible écart à l'équilibre (pour une même température T_c, voir équation (I.4)), ce qui a une forte incidence sur le

temps de réaction. De plus, on note que, dans la gamme de paramètres étudiée, ces conditions opératoires ont un impact plus important que la perméabilité sur la vitesse de réaction. En effet, au sein de chaque groupe, pour des pressions partielles d'eau de fonctionnement similaires, les différences de perméabilité ne modifient pas visiblement la vitesse de réaction; d'autre part, les hydratations 5 et 7 présentent des perméabilités proches mais des pressions partielles différentes (1353 et 982 Pa), ce qui se traduit par une vitesse de réaction nettement plus faible pour l'hydratation 7.

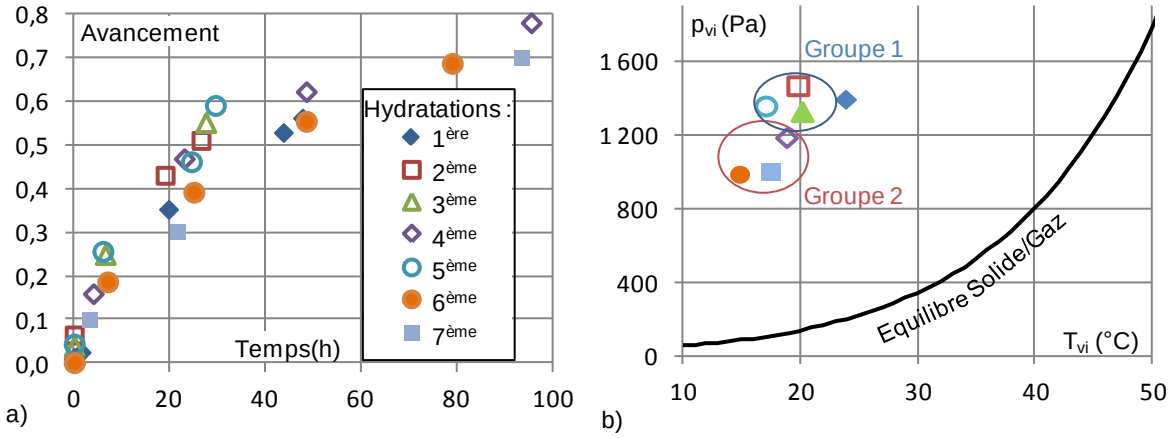

Figure III.6 : a) Avancement en fonction du temps pour les 7 hydratations de l'échantillon 1. b) Conditions opératoires des 7 hydratations de l'échantillon 1 placées dans un diagramme de Clausius-Clapeyron.

Le suivi de la variation de l'avancement en fonction du temps permet de déterminer la puissance spécifique de l'échantillon à l'avancement X défini par la relation suivante :

$$P_{m_X} = \frac{X\,\Delta h_r^0\,\nu}{t_X m_{s0}} \qquad \text{(III.13)}$$

avec, t_X le temps de réaction pour arriver à l'avancement X.

A partir des résultats de la Figure III.6 (a), la puissance spécifique de l'échantillon 1 pour un avancement de réaction de 0,5, est compris entre 6,8 W.kg^{-1} et 7,2 W.kg^{-1} pour le premier groupe et entre 4 W.kg^{-1} et 5 W.kg^{-1} pour le second groupe d'hydratations. En outre, comme la vitesse de réaction diminue avec l'avancement, la puissance spécifique doit aussi être évaluée en fin de réaction. A X = 0,78, les hydratations 4 et 6 de l'échantillon 1 permettent d'obtenir respectivement une puissance spécifique de 2,88 W.kg^{-1} et 1,93 W.kg^{-1}. On note donc que, dans tous les cas, ces puissances spécifiques sont plus élevées que les valeurs cibles définies dans le projet ESSI (cf. Chap III.1).

Ainsi, l'échantillon 1 présente de bonnes performances, en termes de densité énergétique et de puissance spécifique, significativement plus élevées que les valeurs cibles. De plus, les perméabilités de l'échantillon 1 sont relativement reproductibles au cours des cycles de réaction. La disparité des temps de réaction des différentes hydratations est principalement due aux différences de conditions opératoires et des écarts à l'équilibre qui en résultent.

2.1.2 Taille des grains de sel

La texture de la couche de sel, en particulier la taille des grains, peut avoir, théoriquement, une influence sur la vitesse de réaction du lit. En effet, selon la corrélation de Carman-Kozeny (I.30) (valable pour des lits de grains globalement sphériques), la perméabilité dépend du diamètre des grains. Or, la cinétique de réaction étant supposée non limitante, cette perméabilité régit directement le débit traversant l'échantillon et donc la vitesse de réaction.

Deux échantillons de sel en poudre (échantillons 2 et 3), dont l'épaisseur et la densité énergétique sont similaires, mais avec différentes tailles de grains de sel ont été hydratés sous les mêmes conditions opératoires (voir Tableau III.1). La Figure III.7 montre l'échantillon 2, essentiellement composé de grains de sel de petites tailles, alors que l'échantillon 3 contient un mélange de petits grains de sel et d'agglomérations de grains, de plus grande taille.

La porosité apparente des échantillons 2 et 3 à l'état déshydraté est dans les deux cas de 64%. En supposant une taille moyenne de grains de 50 µm pour l'échantillon 2 et de 80 µm pour l'échantillon 3 (voir Figure III.7 (c) et (d)), les perméabilités des lits de sel déshydratés, calculées par la corrélation de Carman-Kozeny (I.30) sont respectivement : $k_{0CK,échantillon2} = 28.10^{-12}$ m^2 et $k_{0CK,échantillon3}=72.10^{-12}$ m^2. Ces valeurs sont similaires aux perméabilités k_0 déterminées expérimentalement (voir Tableau III.1).

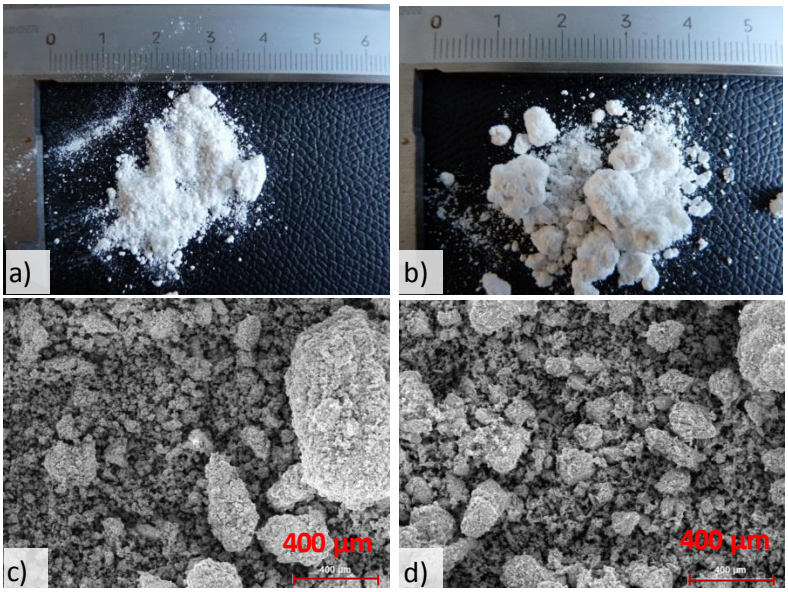

Figure III.7 : Photos : a) échantillon 2, b) échantillon 3. Photos MEB: c) échantillon 2 et d) échantillon 3.

La Figure III.8 présente l'avancement de réaction en fonction du temps au cours de l'hydratation des échantillons 2 et 3. Elle montre que l'échantillon 3 réagit beaucoup plus rapidement que l'échantillon 2 : en 191 heures, l'échantillon 3 réalise 86% de la réaction totale, alors que l'échantillon 2 n'atteint qu'un avancement de 26%. Le temps de réaction de l'échantillon 3 est du même ordre de grandeur que l'échantillon 1 (jusqu'à X=0.8) alors que celui de l'échantillon 2 est significativement plus long. Il semble donc que la très faible perméabilité k_1 (Tableau III.1) résultant de la plus petite taille de grain, pénalise très fortement la transformation du lit réactif.

Dans la gamme étudiée, la texture du lit de sel poreux a donc une grande influence sur le temps de réaction en hydratation. L'augmentation de la taille des grains de sel (les autres paramètres

restant constants) permet d'augmenter la perméabilité et par conséquent, de diminuer le temps de réaction.

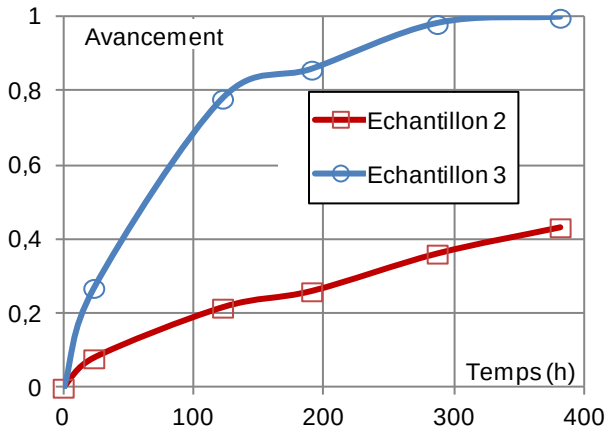

Figure III.8 : Avancement en fonction du temps. Echantillons 2 (petits grains) et 3 (gros grains).

Enfin, on note que la puissance spécifique de l'échantillon 3 (avec Dec = 457,7 kWh.m^{-3}) est de 2,26 W.kg^{-1} pour un avancement de 0,78, ce qui est encore supérieur aux valeurs cibles (entre 0,2 et 0,8 W.kg$_s^{-1}$).

2.1.3 Densité énergétique du lit réactif

A travers l'étude des échantillons 1 à 3, nous avons montré entre autres, l'importance de la perméabilité du lit réactif sur les transferts de masse dans celui-ci et donc sur la vitesse globale de réaction. Ces perméabilités dépendent notamment de la taille des grains (équation de Carman-Kozeny (I.30)). Néanmoins, cette grandeur n'étant pas toujours accessible, il peut être intéressant de relier la perméabilité à la densité énergétique du milieu réactif. Pour cela, les perméabilités k_0 et k_1 de plusieurs échantillons, de densités énergétiques différentes, ont été déterminées à l'aide du banc de caractérisation des transferts de masse. L'ensemble de ces résultats est présenté dans la Figure III.9. Notons que les résultats présentant une même densité énergétique correspondent à plusieurs cycles du même échantillon. On remarque une forte dispersion des perméabilités du lit poreux. Pour des densités énergétiques comprises entre 300 et 600 kWh.m^{-3}, celles-ci varient de 2000.10^{-12} m^2 à 2.10^{-2} m^2, et de 100.10^{-12} m^2 à 0,1.10^{-12} m^2 respectivement pour des lits de sel déshydratés (voir la Figure III.9 (a)) et hydratés (voir la Figure III.9 (b)). Cependant, une tendance se dégage de ces résultats, on observe, que les perméabilités du lit de sel, k_0 et k_1, diminuent de manière logarithmique en fonction de sa densité énergétique. Cette étude a donc permis de déterminer une gamme de valeur des perméabilités k_1 et k_0 du lit de sel, en fonction de sa densité énergétique.

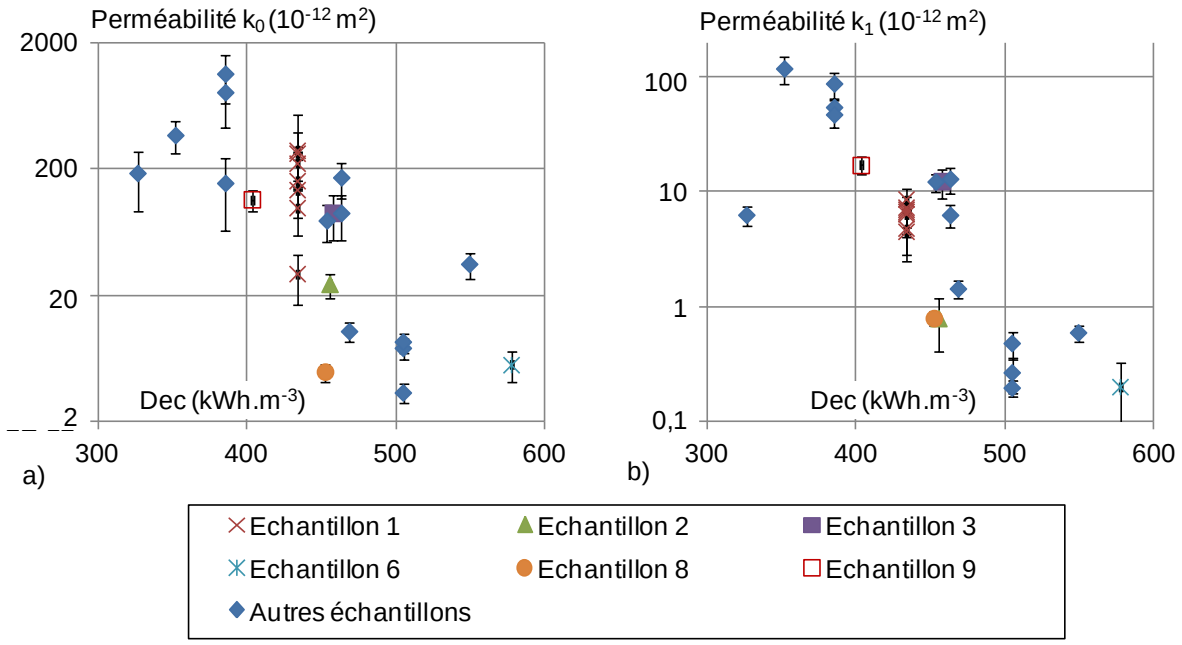

Figure III.9 : Perméabilités du lit de sel (avec barres d'erreurs) a) déshydraté et b) hydraté, en fonction de la densité énergétique de celui-ci. Résultats déterminés expérimentalement à partir du banc de caractérisation de transfert de masse.

2.1.4 Déshydratation d'un lit de sel en poudre

Afin d'observer la différence de comportement d'un échantillon de sel en vrac, entre une réaction d'hydratation et une réaction de déshydratation, un cycle déshydratation/hydratation a été réalisé à l'aide de l'échantillon 9. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau III.1. L'humidité de l'air en entrée de l'échantillon n'ayant pas été contrôlée au cours de son expérimentation, seules les grandeurs indépendantes de cette humidité sont présentées, à savoir la perméabilité équivalente du lit poreux en fonction de l'avancement de la réaction (Figure III.10).
La Figure III.10 montre une dissymétrie de l'évolution de la perméabilité équivalente du lit en fonction de l'avancement, selon que la réaction soit une hydratation ou une déshydratation. En effet, on observe que cette évolution est plutôt en 1/X lors de la phase d'hydratation. Phénomène qui a déjà été observé dans le §2.1.1 et qui peut s'expliquer par la présence d'un front de réaction séparant la couche de sel en deux parties de perméabilités différentes. Cependant, on observe, lors de la phase de déshydratation, que la perméabilité équivalente du lit réactif évolue de manière linéaire avec l'avancement de la réaction. Cette dissymétrie de l'évolution de la perméabilité équivalente du lit de sel sera analysée et expliquée dans le Chapitre VI de manière plus approfondie.

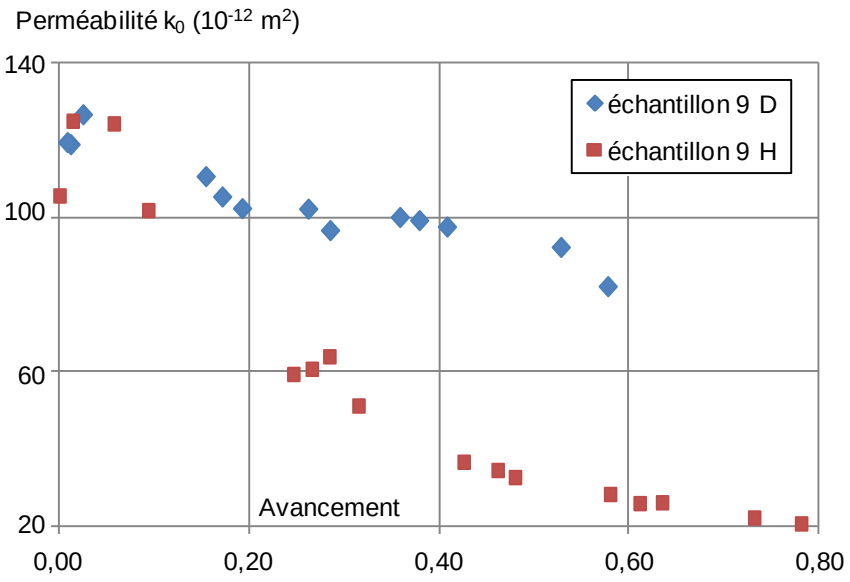

Figure III.10 : Perméabilité en fonction de l'avancement de la réaction, pour un cycle la déshydratation/hydratation de l'échantillon 9.

En conclusion, ces expérimentations sur les lits uniquement de poudre montrent que leur hydratation conduit à des résultats satisfaisants : une densité énergétique du lit poreux d'environ 430-460 kWh.m^{-3} et une puissance spécifique à un avancement de 0,78 compris entre 1,93 et 2,88 W.kg^{-1}. De plus, la réalisation de plusieurs cycles successifs hydratation/déshydratation de l'échantillon 1, a démontré d'une part, une reproductibilité acceptable des performances et d'autre part, l'importance prépondérante des conditions opératoires dans la gamme de paramètres analysée. La comparaison des échantillons 2 et 3, respectivement composés d'une petite et d'une grande taille de grains, a mis en évidence l'importance de la texture de la couche de sel, lorsqu'elle induit de très faibles perméabilités. Enfin une dissymétrie de l'évolution de la perméabilité équivalente du lit de sel, entre les réactions d'hydratation et de déshydratation a été mise en évidence.

L'addition d'un matériau poreux inerte au sein du lit de sel réactif est un autre moyen d'action sur les transferts de masse. Sur ce principe, trois mises en œuvre différentes ont été testées et sont présentées dans la partie suivante.

2.2 Ajout d'un tiers corps non réactif

2.2.1 Composite : sel + mousse

Le premier composite testé (échantillon 4) est constitué de sel réactif ($SrBr_2$) et d'une matrice poreuse, composée d'une mousse plastique, de densité (mesurée au pycnomètre à hélium) de 1,3342 g.cm^{-3} et de porosité de 0,981. La mousse sert à la fois de dispersant, afin d'augmenter la perméabilité du milieu poreux, et de liant.

Pour réaliser ce composite, la matrice poreuse (mousse) a été imprégnée par du $SrBr_2$,$6H_2O$ (hydraté) fondu (la température de fusion est de 88 °C). Au contact des fibres de la mousse, le sel se cristallise et se fixe sur celles-ci. La Figure III.11 (a) et (b), montre un échantillon de mousse avant et après imprégnation par le sel fondu, la Figure III.11 (c) présente une photo de

l'échantillon 4 une fois son hydratation terminée. Les caractérisations de cet échantillon 4 (voir Tableau III.1) mettent en évidence de bonnes perméabilités, mais sa densité énergétique n'est pas suffisante pour envisager son utilisation pour le stockage de chaleur intersaisonnier (154,6 kWh.m^{-3}). Cette faible densité énergétique est due à la difficulté à faire cristalliser une grande quantité de sel fondu au sein de la matrice poreuse, une croute ayant tendance à se former à la surface de la mousse, empêchant par la suite le sel de s'insérer en profondeur dans la matrice poreuse.

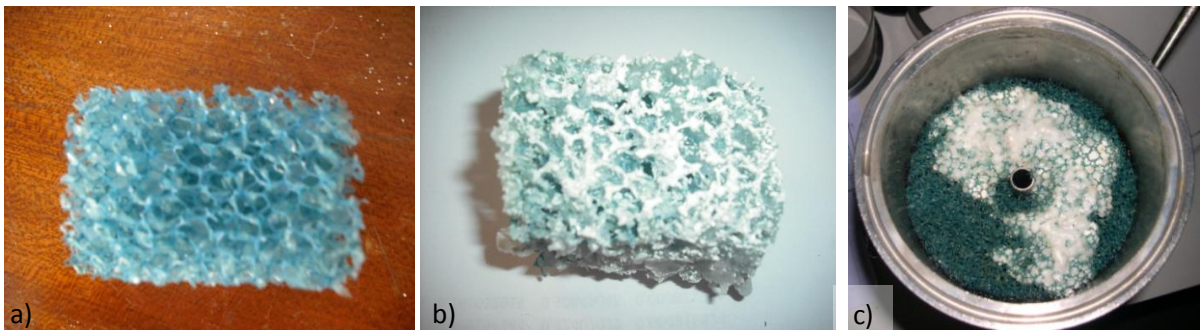

Figure III.11 : Echantillon 4: a) matrice poreuse avant imprégnation, b) échantillon après imprégnation par $SrBr_2,6H_2O$, c) échantillon en fin d'hydratation (après la perte d'une partie du sel, passée en solution).

Une fois la mousse imprégnée de sel, l'échantillon 4 a été placé dans un four à 75°C afin d'être déshydraté. Ce composite a ensuite été réhydraté sous air humide, sur le banc de caractérisation. Les conditions opératoires sont résumées en Tableau III.1. La Figure III.12 présente l'avancement de cette hydratation en fonction du temps. On remarque, que la vitesse de réaction diminue fortement à partir d'un avancement X=0,4. Ce phénomène peut s'expliquer par l'hypothèse suivante: la réaction se fait rapidement en surface du sel réactif, mais la vapeur d'eau pénètre difficilement dans l'épaisseur de celui-ci. En effet, lors de sa cristallisation sur la mousse, le $SrBr_2,6H_2O$ a tendance à créer une couche faiblement poreuse et donc peu perméable, qui pénalise la réaction.

Il faut noter enfin, que les conditions opératoires en entrée (p_{vi} et T_{vi}) étant proche de la courbe de solution saturée en fin d'hydratation $SrBr_2$, $6H_2O$ (voir annexe 6), une partie du sel hydraté de l'échantillon 4 est passé en solution, ce qui explique le manque d'homogénéité de la répartition du sel sur la mousse, observé dans la Figure III.11 (c).

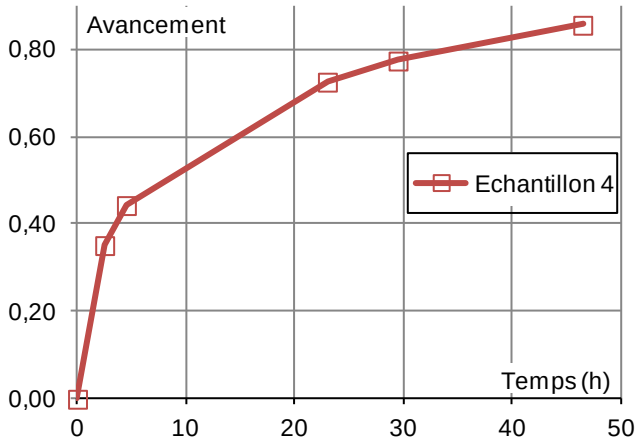

Figure III.12 : Avancement en fonction du temps, au cours de l'hydratation de l'échantillon 4.

En conclusion, compte tenu de ces résultats, la mise en œuvre de composites par cristallisation de $SrBr_2$ hydraté sur une matrice poreuse (mousse) ne semble pas adaptée à la réalisation d'un stockage thermochimique de haute densité énergétique. D'une part, il est difficile de faire cristalliser suffisamment de sel dans la matrice afin d'obtenir une bonne densité énergétique et d'autre part, ce mode de cristallisation du sel semble pénaliser les transferts de masse à travers la couche de sel. Un autre type de composite a donc été testé, il est composé d'un mélange de sel en poudre et d'un liant inerte très poreux : la vermiculite.

2.2.2 Hydratation d'un composite : sel + vermiculite

Un échantillon de sel en poudre a été mélangé au liant poreux que constitue la vermiculite exfoliée (échantillon 5, voir la Figure III.13 (a)). Le ratio en masse de liant est de 5%. Cet échantillon a été testé et comparé à un échantillon de sel en poudre de même épaisseur et d'une densité énergétique légèrement supérieure (échantillon 6). Les caractéristiques et conditions opératoires sont présentées dans le Tableau III.1.

La Figure III.13 (b) présente l'avancement en fonction du temps pour l'échantillon 5 (avec de la vermiculite) et l'échantillon 6 (sans vermiculite). Comparé à l'échantillon 6, l'échantillon 5 a d'une part une densité énergétique plus faible et d'autre part son hydratation a été réalisée sous une pression partielle d'eau en entrée légèrement plus élevée. Ces deux raisons sont a priori favorables aux transferts de masse dans l'échantillon 5. Or, la cinétique de réaction de l'échantillon 5 est beaucoup plus lente que celle de l'échantillon 6 : le temps de réaction pour parvenir à un avancement de 0,15 est de 94h pour l'échantillon 6 et de 238h pour l'échantillon 5, soit 60% plus long.

De plus, les perméabilités de l'échantillon 5 sont environ un ordre de grandeur inférieure à celles de l'échantillon 6 (voir Tableau III.1). Ainsi contrairement à l'objectif initial de cette mise en œuvre, l'ajout et le mélange de vermiculite exfoliée avec le sel en poudre diminue le transfert de masse à travers le sel et par conséquent, la cinétique réaction. La vermiculite initialement très poreuse est probablement compressée au cours du processus de mélange et de compactage avec le sel, ce qui conduit à ajouter des obstacles plutôt qu'à créer un réseau pour la diffusion de gaz.

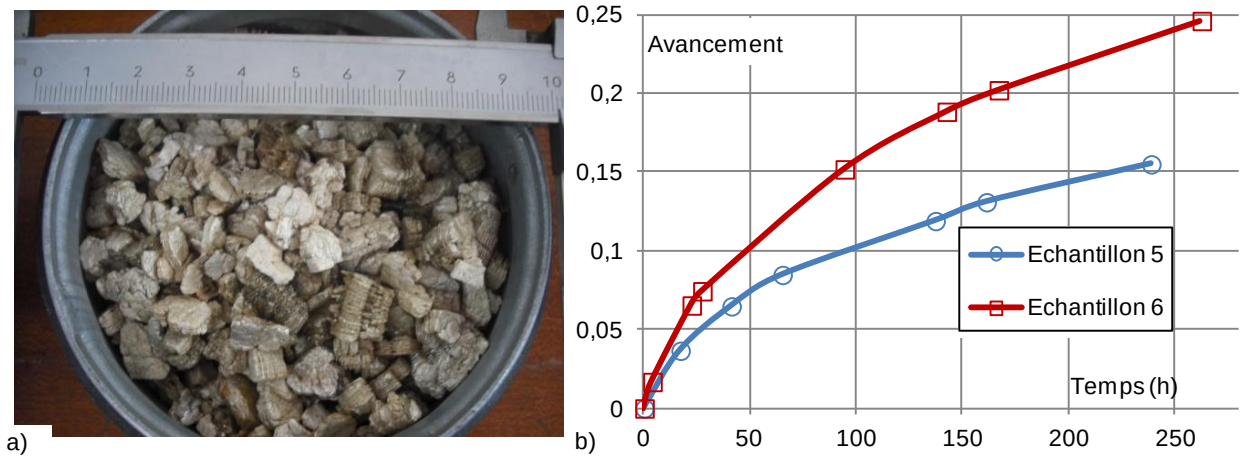

Figure III.13 : a) Photo d'un échantillon de vermiculite, avant son mélange avec le sel réactif.
b) Avancement en fonction du temps pour l'hydratation de l'échantillon 5 (507 kWh.m^{-3}, avec de la vermiculite) et l'échantillon 6 (577 kWh.m^{-3}, sans vermiculite).

2.2.3 Hydratation d'un lit de sel avec un diffuseur

Une autre façon de faciliter le transfert de masse à travers le lit de sel en poudre, consiste à intégrer un diffuseur de gaz (mousse) dans la partie supérieure du lit poreux (voir Figure III.14). Le diffuseur ne doit pas traverser le lit de sel, car cela conduirait à la création d'un chemin préférentiel pour le gaz et le transfert de masse ne serait pas amélioré dans l'ensemble du lit de sel.
Les hydratations des deux lits de sels, avec un diffuseur de gaz (échantillon 7) et sans diffuseur (échantillon 8) sont présentées dans la suite. Les caractéristiques des échantillons sont proches et les conditions opératoires sont identiques (Tableau III.1).

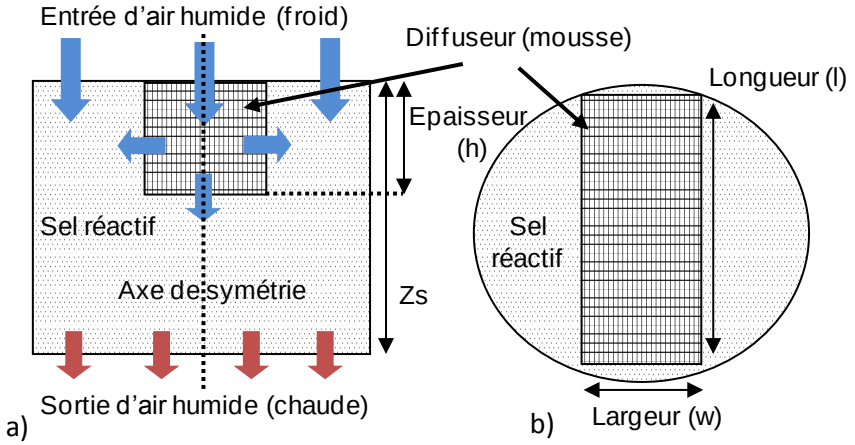

Figure III.14 : Schéma du lit de sel avec diffuseur (98,8 mm x 22,3 mm x 31,4 mm).
a) Vue en coupe verticale (selon l'axe de symétrie de l'échantillon), b) vue du dessus de l'échantillon.

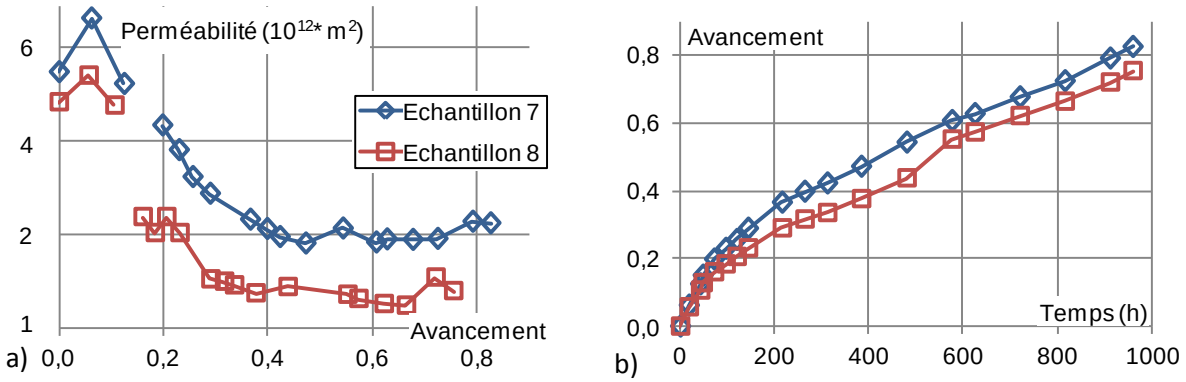

Figure III.15 : Echantillons 7 (avec un diffuseur de gaz) et 8 (sans diffuseur).
a) Perméabilité en fonction de l'avancement et b) avancement en fonction du temps durant l'hydratation.

La Figure III.15 (a) présente la perméabilité en fonction du temps pour les échantillons 7 et 8, au cours de leur hydratation. On remarque que, malgré des densités identiques (Tableau III.1), les perméabilités mesurées pour l'échantillon incluant un diffuseur de gaz (échantillon 7) sont plus élevées que celles de l'échantillon sans diffuseur de gaz (échantillon 8). La valeur moyenne de la perméabilité de l'échantillon 7 est environ 1,7 fois supérieure à celle de l'échantillon 8. En conséquence, l'échantillon 7 réagit plus rapidement que l'échantillon 8 (Figure III.15 (b)), environ 10% plus vite à X=0,7.
Ainsi, cette mise en œuvre avec diffuseur de gaz permet d'augmenter globalement le transfert de masse dans le lit de sel et conduit à une puissance spécifique du lit réactif légèrement supérieure, pour une même densité énergétique. La valeur moyenne de ces puissances spécifiques, calculées

entre X=0 et X=0,55, est respectivement de 0,3 $W.kg^{-1}$ et de 0,34 $W.kg^{-1}$, pour l'échantillon 8 et 7, soit une augmentation de 12,5%.

Pour conclure, ces études expérimentales de différentes mise en œuvre avec un tiers corps montrent d'un part, que la cristallisation de sel sur une matrice poreuse (mousse), ou encore le mélange du sel avec un liant poreux inerte, comme la vermiculite, n'augmentent pas les performances de l'échantillon. D'autre part, la mise en œuvre d'un diffuseur de gaz au sein du réactif, permet une légère augmentation du transfert de masse et de la cinétique de réaction, lors de l'hydratation de la couche réactive. Globalement, l'ensemble de ces mises en œuvre n'améliorent pas significativement les performances par rapport au lit de sel en poudre.

2.3 Comparaison entre le modèle à front raide et les résultats expérimentaux

Dans cette partie, l'objectif est d'analyser la validité du modèle à front raide, décrit au Chapitre II §1.2. Les résultats expérimentaux sont comparés aux simulations issues du modèle à front raide. Les simulations sont effectuées en utilisant les caractéristiques mesurées pour chaque échantillon (Dec, Zs, k_1 et k_0), et les conditions opératoires pour chaque hydratation (p_{vi} et T_c, voir Tableau III.1). Des résultats représentatifs sont présentés dans les figures suivantes.
Pour l'échantillon 1, la comparaison de l'avancement de réaction en fonction du temps pour les hydratations 2, 3 et 7 est présentée dans la Figure III.16. Les valeurs moyennes de l'écart relatif entre expérimentations et simulations sont respectivement de 6%, 5% et 10%, pour les hydratations 2, 3 et 7. Rappelons que cet ensemble d'hydratations représente toute la gamme de conditions opératoires testées, figurant dans le Tableau III.1.
Ainsi, le modèle à front raide prédit correctement l'évolution d'avancement de réaction pour l'hydratation d'un lit poreux de sel.

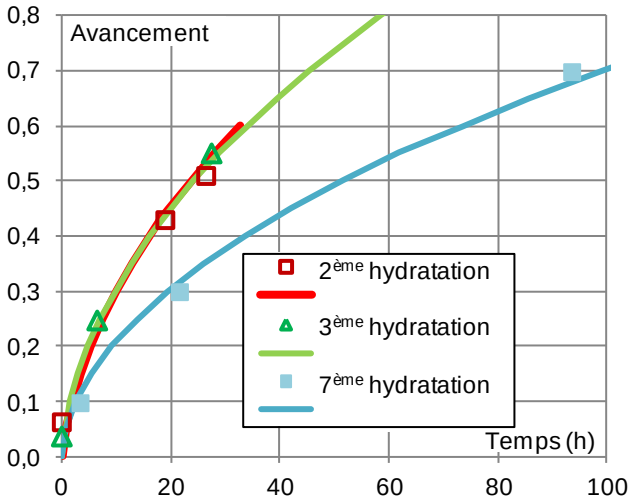

Figure III.16 : Avancement en fonction du temps pour les hydratations 2, 3 et 7 de l'échantillon 1 : résultats expérimentaux (marqueurs) et de simulations, en utilisant le modèle à front raide (traits pleins).

D'autre part, les résultats expérimentaux et simulés pour l'échantillon 7 (avec diffuseur de gaz) et 8 (sans diffuseur) sont comparés dans la Figure III.17. Nous observons que le modèle à front raide prédit assez bien le temps d'hydratation pour l'échantillon 8 (sans diffuseur), entre X = 0,16 et X = 0,75. L'écart moyen étant de 13% entre ces deux d'avancements. Cependant, le modèle ne

prédit pas correctement le temps d'hydratation de l'échantillon 7 (avec diffuseur de gaz). En effet, compte tenu de la géométrie de l'échantillon 7 (Figure III.14), le transfert de masse dans la partie supérieure du lit réactif ne peut pas être considéré comme unidirectionnel. Cette géométrie ne permet donc pas de respecter cette hypothèse de base du modèle à front raide (voir Chapitre II §1.2.1).

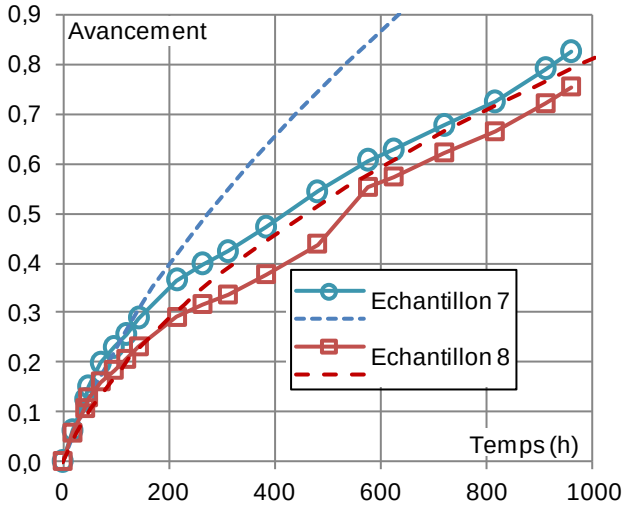

Figure III.17 : Avancement en fonction du temps pour les hydratations des échantillons 7 (avec diffuseur de gaz) et 8 (sans diffuseur) : résultats expérimentaux (marques) et simulations par le modèle à front raide (pointillés).

Le modèle à front raide est donc un outil simple et efficace afin de prédire de façon satisfaisante le temps d'hydratation de lit de sel en poudre ayant une haute densité énergétique, à condition que ceux-ci respectent les hypothèses décrites dans le Chapitre II.1.2.1 (notamment avoir des transferts de masse unidirectionnels).

3. Conclusion

Dans ce chapitre, ont été présentées les caractérisations des transferts de masse au sein de lits de sel réactif, sous diverses mises en œuvre, l'analyse des vitesses de réaction expérimentales, et leur simulation. Le but est de déterminer la mise en œuvre du lit réactif maximisant les performances d'un système de stockage thermochimique intersaisonnier à lit fixe, basé sur une réaction solide / gaz.

Nous nous sommes tout d'abord concentrés sur la caractérisation de transferts de masse dans un lit de sel réactif et sur les différents paramètres de mise en œuvre du lit réactif (densité, liant, diffuseur, texture du lit poreux) qui pourraient en améliorer les performances (densité énergétique, puissance spécifique). Dans un second temps, les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux d'un modèle simple, le modèle à front raide.

Plusieurs hydratations de lits de sel réactif en poudre ont été testées, avec différentes densités et conditions thermodynamiques de fonctionnement. De bons résultats ont été obtenus, avec des densités énergétiques d'environ 430-460 $kWh.m^{-3}$, des puissances spécifique comprises entre 1,93 et 2,88 $kW.kg^{-1}$ à un avancement X=0,78, et plus de deux fois supérieures à la mi-réaction (X=0,5). Ces résultats sont plus élevés que les valeurs cibles (0,2 à 0,8 W.kg-1) définies dans le cadre du projet ESSI. Par ailleurs, une reproductibilité satisfaisante des résultats a été montrée.

Les effets des conditions de fonctionnement et de la taille des grains de sel ont également été soulignés.
Afin d'améliorer le transfert de masse à travers le lit de sel, diverses mises en œuvres ont été étudiées. Plusieurs liants poreux et un diffuseur ont été ajoutés au lit de sel. Les expériences ont montrées que les liants choisis (vermiculite exfolié, ou mousse support de cristallisation) ne permettent pas de réduire le temps de réaction et par conséquent, n'améliorent pas la puissance spécifique du lit réactif. D'autre part, l'ajout d'un diffuseur de gaz dans la partie supérieure du lit de sel, conduit à une légère augmentation des performances du lit lors de l'hydratation.

Enfin, ces expérimentations ont été utilisées pour valider un modèle de transformation d'un lit poreux réactif, siège d'une réaction solide / gaz, et traversé par un flux d'air humide. Le modèle, détaillé dans le Chapitre II §1.2, est basé sur l'hypothèse d'un front raide de réaction se déplaçant à travers le lit pendant la réaction et séparant les parties du lit qui ont réagi et n'ayant pas encore réagi. La comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux a permis de valider le modèle pour des lits de sel en poudre de haute densité. Cependant, pour des milieux réactifs où l'hypothèse d'un transfert de masse unidirectionnel n'est pas respectée, le modèle à front raide ne prédit pas correctement le temps d'hydratation. Pour des géométries plus complexes, où l'hypothèse d'un transfert de masse unidirectionnel n'est pas respectée, le modèle 2D (détaillé dans le Chapitre II §1.1) doit être utilisé.

En conclusion, cette étude a montré que les lits de sel en poudre permettent d'atteindre les performances cibles pour le procédé de stockage intersaisonnier visé par le projet ESSI. Elle a de plus permis d'acquérir toutes les informations (résultats expérimentaux, caractérisations des lits, validation du modèle à front raide) nécessaire à la conception et au dimensionnement d'un prototype de stockage thermochimique à une échelle significative (environ 400 kg de sel en poudre). Le développement et l'expérimentation de ce prototype sont présentés dans la suite de ce manuscrit.

4. Bibliographie

Coste, Crozat et Mauran. Procédé de mise en oeuvre de réaction gaz-solide. France, Europe, U.S.A, Japon, Canada: Brevet . 15 juin 1983.

Coudevylle, O. *Elaboration, caractérisation texturale et optimisation d'un milieu poreux composite pour transformateur thermochimique*. université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 1995.

Le Pierrès, N, N Mazet and D Stitou. "Experimental results of a solar powered cooling system at low temperature." *International Journal Of Refrigeration* 30.6 (2007): 1050-1058.

Lu, H.B., et al. "Comparison of a general model with a simplified approach for the transformation of solid–gas media used in chemical heat transformers." 52 (2) (1997): 311–327.

Marty, A. "Etude par microcaloriemetrie de la reactivité des deux ammoniekates de chlorure de manganese." *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991): 479-498.

Mauran, S et F L'Haridon. «Compression uniaxiale d'un mélange binaire poreux très déformable dans un moule cylindrique.» *Powder Technology* 83.2 (1995).

Mauran, S, P Prades and F L'Haridon. "Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems Original." *Heat Recovery Systems and CHP* 13.4 (1993): 315-319.

Mazet, N et M Amouroux. «Analysis of heat transfer in a non isothermal solid-gas reacting medium.» *Chemical Engineering Communications* 99 (1991): 175-200.

Rigaud, L. *Ecoulements de gaz en régime permanent et transitoire a travers un milieux poreux composites graphite-sel pour transformateurs thermochimiques. Corrélations entre perméabilité et texture*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, encadrant : Pr Mauran S., 1997.

Stitou, D, N Mazet and M Bonnissel. "Performance of a high temperature hydrate solid/gas sorption heat pump used as topping cycle for cascaded sorption chillers." *Energy* 29.2 (2004): 267-285.

Stitou, Driss, Nathalie Mazet and Sylvain Mauran. "Experimental investigation of a solid/gas thermochemical storage process for solar air-conditioning." *Energy* 41 (2012): 261-270.

Tanguy, G, C Paulus et H Demasles. *Stockage thermique longue durée, caractéristiques cibles du système*. Rapport interne : Livrable 1.1 du projet ESSI, 2009.

Chapitre IV

Analyse des performances d'un système de stockage thermochimique

1. Introduction

Ce chapitre présente une étude théorique des performances obtenues par un prototype de stockage thermochimique, en fonction de son mode de fonctionnement. En effet, nous avons vu dans le Chapitre I qu'il existait deux modes de fonctionnement d'un système thermochimique en termes d'alimentation en gaz réactif : en circuit fermé ou en circuit ouvert. Dans notre cas, où le couple réactif est un hydrate, le réacteur peut fonctionner soit avec de la vapeur pure, qui impose de maintenir le système thermochimique à basse pression et requiert la présence d'un évapo/condenseur; soit, en circuit ouvert, avec de l'air humide, ce qui permet d'utiliser le système thermochimique à pression atmosphérique.

Ces deux types de fonctionnement présentent des avantages et des inconvénients.

Le fonctionnement à basse pression entraîne de fortes contraintes technologiques dans la réalisation du réacteur et de l'évapo/condenseur (étanchéité, résistance à de faibles pressions, de l'ordre de 1000 Pa). Il nécessite, de plus, l'intégration d'un collecteur de chaleur et d'un diffuseur au sein du milieu réactif, ce qui limite la densité énergétique du système. Dans ce type de système, ce sont les transferts de chaleur qui limitent généralement la réaction thermochimique (Stitou, et al., 2012), (Le Pierrès, et al., 2007), (Castaing-Lasvignottes, et al., 1997).

A l'inverse, le fonctionnement sous air humide, permet une fabrication simplifiée du réacteur thermochimique et ne nécessite pas de collecteur de chaleur au sein du réactif (l'air sec faisant office de fluide caloporteur). Néanmoins, avec cette configuration, le solide réactif doit être traversé à la fois par de la vapeur d'eau et de l'air sec (dont la quantité est largement supérieure à celle de la vapeur d'eau). Les transferts de masse deviennent donc limitants dans ce mode de fonctionnement.

L'objectif de chapitre est donc de déterminer le mode de fonctionnement, vapeur pure ou air humide, le mieux adapté au stockage thermochimique intersaisonnier, pour un réacteur contenant un lit fixe de $SrBr_2$ de haute densité. Cette analyse est basée sur les modèles 2D de transferts de masse et de chaleur dans un lit poreux réactif, en vapeur pure et en air humide. Ce chapitre permettra également d'illustrer la méthodologie de dimensionnement : la géométrie initiale du réacteur, dont la connaissance est nécessaire pour l'étude 2D est tout d'abord optimisée à l'aide de modèles analytiques simplifiés (modèle 'Volume to point' pour la vapeur pure, modèle 'front raide pour l'air humide). On montrera de plus que les modèles simplifiés développés au Chapitre II permettent d'approcher efficacement la solution optimale et réduisent grandement le travail préparatoire à toute étude 2D (création de la géométrie et maillage), ainsi que le nombre de simulations à réaliser.

Cette étude numérique nécessite la connaissance de paramètres qu'il y a lieu de préciser. Les paramètres de dimensionnement choisis dans ce chapitre correspondent aux valeurs cibles du projet ESSI : une densité énergétique de réacteur (*Der*) de l'ordre de 400 kWh/m^3, une puissance spécifique comprise entre 0,2 et 0,8 $W.kg^{-1}$ de sel. Cette contrainte de puissance impose une mise en œuvre du réactif conduisant à des perméabilités et des conductivités compatibles. Les études préliminaires concernant les deux types de procédés, issues de la littérature pour la vapeur pure (Neveu, et al., 2012), (Rambaud, 2009), issus des expérimentations présentées au Chapitre III pour l'air humide, montrent qu'une mise en œuvre du sel conduisant à une densité énergétique du

lit (*Dec*) de l'ordre de 450 kWh/m^3 permet de répondre aux objectifs fixés. La connaissance du *Dec* permet alors d'estimer la valeur des autres paramètres de transfert (perméabilité et conductivité) nécessaire à la simulation du système. Toutes les puissances et productions d'entropie seront en outre ramenées à un réacteur de 1 m de profondeur (dimension non modélisée en 2D).

2. Analyse du fonctionnement sous vapeur pure

Cette étude des performances d'un système de stockage thermochimique à lit fixe, fonctionnant en vapeur pure a utilisé deux modèles présentés dans le Chapitre II §2.2 : le modèle 'Volume to point' (VTP) et le modèle 2D vapeur pure. La méthodologie utilisée est en deux étapes : en premier lieu, par le modèle simplifié, une configuration optimale du réacteur thermochimique à lit fixe est déterminée. En second lieu, le modèle 2D, plus réaliste, a permis de vérifier les performances de cette configuration, puis d'analyser en détails son fonctionnement local et ses limitations.

2.1 Forme optimale du réacteur

2.1.1 Détermination du facteur de forme optimal

La géométrie d'un demi-réacteur étudié est rappelée dans la Figure IV.1. A partir du modèle VTP, il est possible de déterminer la forme optimale d'un réacteur thermochimique (voir Chapitre II §2.2). Cette configuration optimale est définie par les facteurs de forme suivants: $f=H/L$, $\xi=D/H$ et $\xi'=D'/H$, relatifs respectivement à la couche de sel réactif, au diffuseur de chaleur et de vapeur.

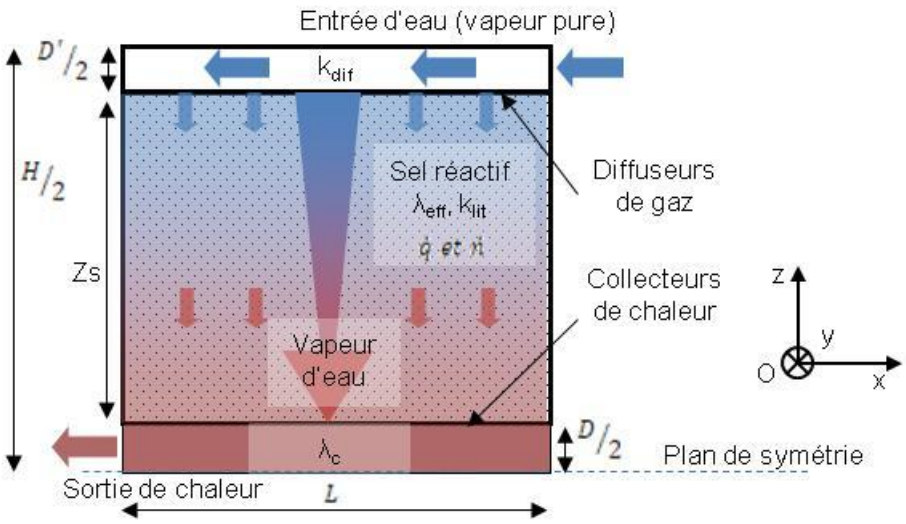

Figure IV.1 : Schéma d'un demi-élément de base en cours d'hydratation. Le plan formé par la paroi basse du collecteur de chaleur (O, x, y) est un plan de symétrie.

Les conditions opératoires utilisées dans les simulations sont résumées dans le Tableau IV.1. Ces données sont représentatives des conditions de fonctionnement d'un système de stockage

thermochimique intersaisonnier. Notons, que le modèle VTP étant en régime stationnaire, ces conditions opératoires ne varient pas au cours du temps.

La perméabilité du sel a été déterminée à partir de la relation de Carman-Kozeny (eq. (I.30)) (avec d_{pa0}=100 µm (voir Chapitre III §2.1.2), ε_{pa0}=0,05 et en utilisant les équations (III.3), (III.4) et (III.5)), qui, comme nous l'avons vu dans le Chapitre III §2.1.2, permettent de prédire convenablement la perméabilité d'un lit de sel en poudre. La conductivité thermique effective du lit de sel a été déterminée à partir de la loi d'Archie (eq. (I. 37) et de la conductivité λ_s définie dans l'annexe 3, en réalisant la moyenne des conductivités thermiques effectives calculées pour des porosités du lit de sel comprises entre 0,3 et 0,7 (variation représentative de la porosité entre le début et la fin de l'hydratation).

Enfin, en phase d'hydratation, la vapeur est générée par un évaporateur, qui requiert une source basse température. Pour un fonctionnement pertinent, cette source froide doit être gratuite (source géothermique par exemple) donc à une température comprise entre 5°C et 15°C, soit des pressions de vapeur comprise entre 870 Pa et 1700 Pa. Une pression de vapeur d'eau à l'entrée du réacteur, p_{vi}, de 1650 Pa a donc été choisie pour nos simulations. De plus, la température à la sortie du réacteur, T_j, est de 308K (ce qui correspondant à la température que doit fournir un système de stockage pour le chauffage de l'habitat).

A partir de ces conditions opératoires et de la fraction d'inerte dans le réacteur, ϕ, calculée selon l'équation suivante :

$$\phi = 1 - \frac{Der}{Dec} \qquad \text{(IV.1)}$$

les équations (II.62), (II.66) et (II.67) permettent de déterminer les facteurs de forme optimaux f_{opt}, ξ_{opt} et ξ'_{opt}. Nous avons donc :

- ϕ = 0,111
- f_{opt} = 0,71
- ξ_{opt} = 0,33
- ξ'_{opt} = 0,78.

En fixant Zs à 5 cm (épaisseur de sel acceptable d'un système thermochimique et permettant d'obtenir des épaisseurs de collecteur et de diffuseur techniquement réalisable), on obtient les dimensions du lit et des diffuseurs :

H_{opt}=11,25 cm, L_{opt}=15,91 cm, D_{opt}=0,38 cm et D'_{opt}=0,87 cm.

Conductivité thermique effective du lit de sel, λ_{eff}	0,38 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Densité énergétique du lit de sel, Dec	450 $kWh.m^{-3}$
Perméabilité équivalente du lit de sel, k_{lit}	$2,19.10^{-11}$ m^2
Porosité du lit de sel, ε_s	0,66
Conductivité thermique du collecteur de chaleur, λ_c	330 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Densité énergétique du réacteur, Der	400 $kWh.m^{-3}$
Perméabilité du diffuseur, k_{dif}	1.10^{-10} m^2
Porosité du diffuseur, ε_{dif}	0,5
Constante de cinétique de réaction, k_{cin}	0,001 s^{-1}

Tableau IV.1 : Caractéristiques du sel, du diffuseur de gaz et du collecteur de chaleur.

2.1.2 Validation de la forme optimale du réacteur par le modèle 2D

Afin de confirmer les résultats du modèle VTP, ceux-ci ont été comparés aux résultats fournis par le modèle 2D vapeur pure.

Pour cela, nous allons étudier l'influence du facteur de forme du réacteur sur la réaction d'hydratation du sel réactif. Plusieurs simulations d'hydratations, avec différentes dimensions du réacteur thermochimique, ont donc été réalisées à partir du modèle 2D en vapeur pure. La dimension du réacteur de référence (H_{opt}, L_{opt}, D_{opt} et D'_{opt}) est celle calculée dans le paragraphe 1.a, à partir du modèle VTP. Les autres dimensions de réacteur (H, L, D et D') ont été déterminées en modifiant le facteur de forme du réacteur, *f*, tout en gardant les volumes de sel, de collecteur de chaleur et de diffuseur de gaz constants (ξ et ξ' restent donc constants et la quantité d'énergie stockée dans le réacteur est la même pour toutes les géométries étudiées). Le Tableau IV.2 récapitule les différentes dimensions de réacteurs simulées.

De plus, les conditions opératoires utilisées dans les simulations basées sur le modèle 2D vapeur pure, sont identiques à celles utilisées dans les simulations basées sur le modèle 'VTP'. Elles sont résumées dans le Tableau IV.1. Notons aussi que le modèle 2D fait intervenir la porosité du milieu. Celle-ci n'ayant pas une influence significative sur les résultats (voir annexe 4), une porosité constante de 0,66 (comprise dans la gamme d'évolution de la porosité d'un lit de sel, au cours de son hydratation : entre 0,7 et 0,3) a été choisie. Enfin, les caractéristiques du sel et de l'air humide utilisées dans ces simulations sont présentées dans l'annexe 3.

Nom	Facteur de forme (H_0/L_0)	L_0 en cm	Zs en cm	$D_0/2$ en mm	$D'_0/2$ en mm
f (réf, f_{opt})	***0,707***	***15,91***	***5***	***1,9***	***4,4***
2f	1,414	11,25	7,07	2,7	6,2
f=1	1	13,38	5,95	2,2	5,2
f/2	0,353	22,51	3,54	1,3	3,1
f/4	0,177	31,83	2,5	0,9	2,2
f/8	0,088	45,01	1,77	0,7	1,5

Tableau IV.2 : Dimensions des réacteurs pour différents facteurs de forme.

La Figure IV.2 (a) présente l'avancement de la réaction au cours du temps, pour les hydratations simulées grâce au modèle 2D vapeur pure, avec les différents facteurs de forme. On remarque d'une part, de fortes variations de la vitesse de réaction suivant le facteur de forme

(entre 160 h et 510 h pour passer d'un avancement X=0 à X=0,99). D'autre part, on observe que le facteur de forme optimal, *f*, déterminé grâce au modèle VTP est celui qui permet l'hydratation du réacteur la plus rapide. Inversement, le facteur de forme, *f/8*, est celui qui entraîne la réaction d'hydratation la plus lente.

Le logiciel utilisé permettant de réaliser des intégrations numériques, on peut illustrer ce même résultat en calculant la puissance moyenne extraite du réacteur, d'après le flux de chaleur j_q sortant de la surface Ω_c du collecteur maintenue à la température de contrainte :

$$\bar{\dot{q}}_j = \frac{1}{t_{X=0,99}} \int_0^{t_{X=0,99}} \left(\iint_{\Omega_c} \boldsymbol{j_q}(t) d\Sigma \right) dt \qquad \text{(IV.2)}$$

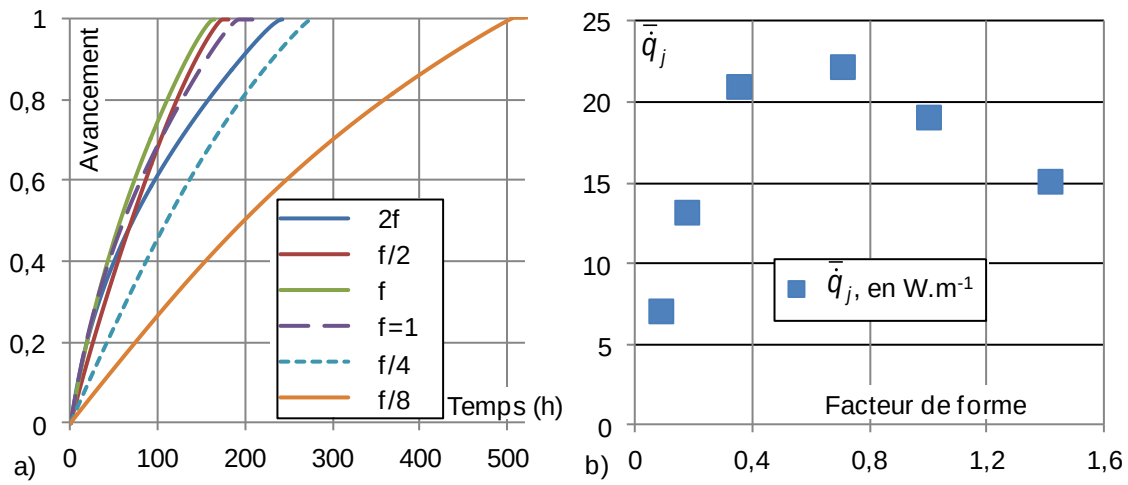

Figure IV.2 : a) Avancement en fonction du temps pour différentes formes du réacteur (différents facteurs de forme). b) Puissance moyenne sortante, en fonction du facteur de forme du réacteur.

La Figure IV.2 (b), présente cette puissance moyenne sortant du réacteur sur la même plage d'avancement ((X=0 à X=0,99) en fonction du facteur de forme. On observe dans la Figure IV.2 (b), que la puissance moyenne sortant du réacteur atteint un maximum pour le facteur de forme f_{opt}=0,707, soit le facteur de forme de référence.

La procédure d'optimisation menée sur le modèle VTP développée au chapitre 2 est ainsi validée. Ce dernier constitue donc un outil simple et fiable permettant de déterminer la géométrie à étudier (et à affiner si nécessaire) par une étude 2D

2.2 Analyse des performances de la géométrie optimale

Dans la suite de cette partie, nous allons présenter une analyse du fonctionnement en vapeur pure, du réacteur de géométrie optimale. Cette analyse est basée sur le modèle 2D vapeur pure. Rappelons qu'une variante de ce modèle a déjà été présentée et comparée à des résultats expérimentaux par Rambaud (Rambaud, 2009). Elle a permis alors, d'obtenir une bonne approximation des temps d'hydratation d'un lit de sel réactif, pour des réacteurs thermochimiques fonctionnant sous vapeur pure.

L'objectif est donc à la fois d'identifier les performances d'un système de stockage fonctionnant sous vapeur pure et de déterminer les limitations à la réaction thermochimique, autour du cas de référence qui a été présenté dans le paragraphe précédent et dont les caractéristiques sont

résumées dans le Tableau IV.1. Seuls les résultats de la simulation de la réaction d'hydratation seront présentés.

2.2.1 Détermination du transfert limitant la réaction d'hydratation

La Figure IV.3 (a) et la Figure IV.3 (b) montrent respectivement le champ d'avancement local de la réaction pour un avancement global de 0,14 et de 0,5, ce qui correspond à un temps de réaction de 12,5 et 57 heures. Pour les deux avancements, on remarque que le sel a réagi (X=1) principalement dans la partie basse du réacteur (proche du collecteur de chaleur), ainsi que dans le coin supérieur droit (proche de l'entrée de gaz). De plus, on note la présence d'un front de réaction particulièrement raide séparant les parties du lit de sel ayant réagi et celles n'ayant pas réagi.

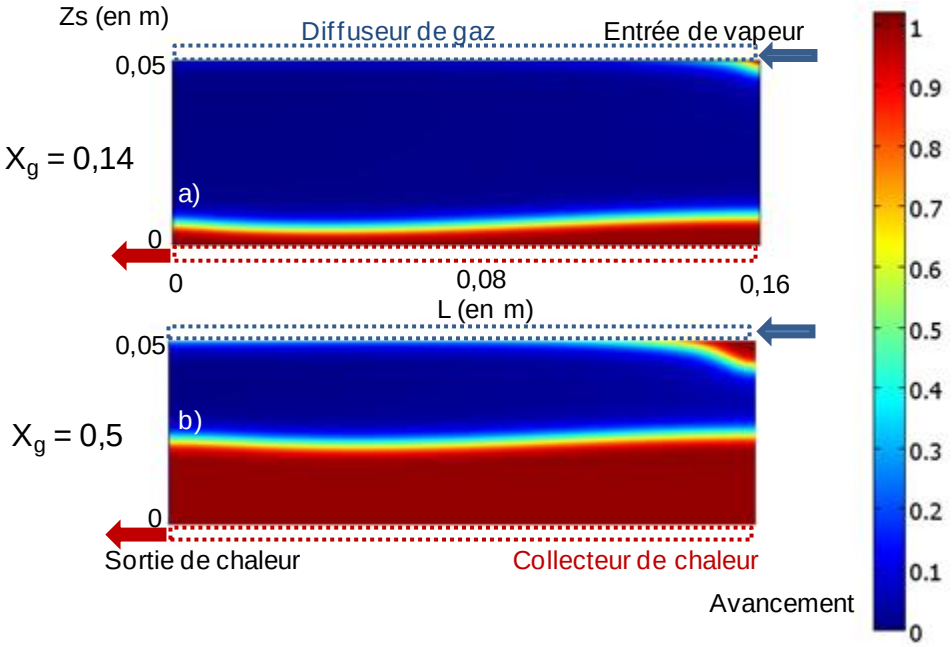

Figure IV.3 : Champ d'avancement local de la réaction pour deux avancements globaux : a) X=0,14 (t = 12,5 h) et b) X=0,5 (t=57 h). Le collecteur de chaleur est localisé en Z=0, le diffuseur de gaz en Z=0.05m.

En comparant ces champs d'avancement entre X=0,14 et X=0,5, on remarque que le front de réaction principal (en partie basse du réacteur), se déplace depuis l'échangeur de chaleur vers l'autre extrémité du lit (en direction du diffuseur de gaz). Un autre front de réaction s'est aussi déplacé à partir du diffuseur de gaz, mais de manière beaucoup mois marquée, vers le collecteur de chaleur.

Le front principal de la réaction est donc issu du collecteur de chaleur. Ceci indique que le transfert de chaleur est le transfert limitant la réaction d'hydratation, réalisée sous vapeur pure

La Figure IV.4 (a) représente le champ d'affinité de la réaction. L'affinité est définie par la relation suivante :

$$A = RTln(\frac{p}{PeqSG}) \quad \text{(IV.3)}$$

Elle définit l'écart à l'équilibre du système solide/gaz. Elle est négative lorsque la réaction de déshydratation est possible, positive lorsque la réaction d'hydratation est possible et nulle à l'équilibre.

On remarque, que l'affinité est nulle dans la partie haute du réacteur et positive dans sa partie basse. La réaction d'hydratation est donc possible uniquement dans la partie basse du réacteur, proche du collecteur de chaleur. En observant la Figure IV.4 (b), qui représente le champ de température dans le sel, on remarque que la température dans la partie haute du réacteur (où l'affinité est nulle) est de l'ordre de 320 K, ce qui correspond à la température d'équilibre de la réaction solide/gaz à la pression de 1650 Pa (pression de vapeur d'eau en entrée du réacteur). Le sel de la partie haute du réacteur ne peut donc pas réagir, à cette température. Ceci confirme que le transfert de chaleur est le transfert limitant la réaction d'hydratation du sel.

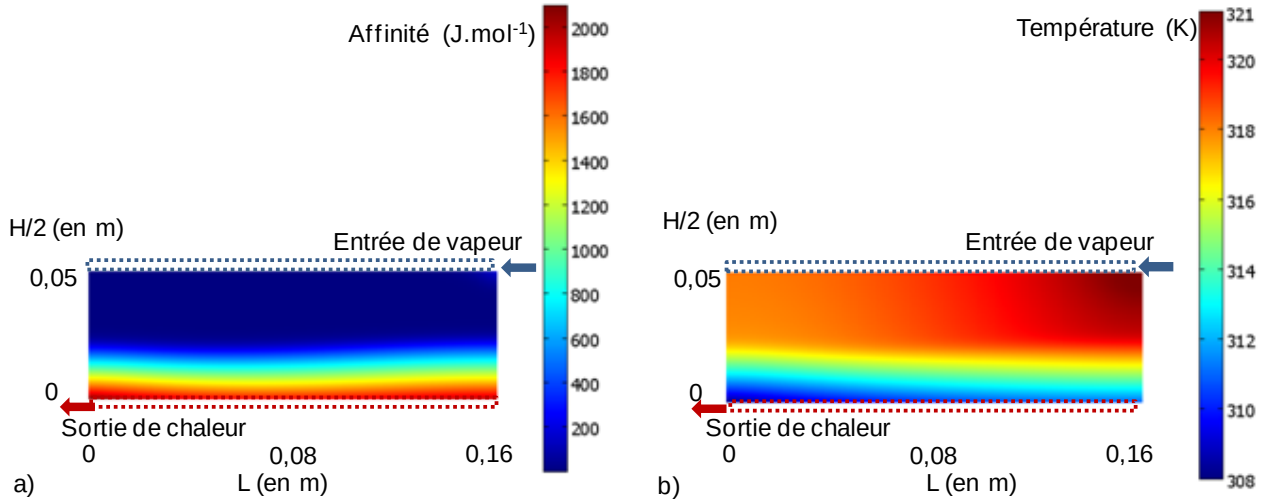

Figure IV.4 : a) Champ d'affinité de la réaction pour un avancement de 0,5 (t = 57 h). b) Champ de température dans le lit de sel, pour un avancement de 0,5. (Collecteur de chaleur en Z=0, diffuseur de gaz en Z=0.05m).

2.2.2 Influence de la conductivité thermique effective du sel réactif

Comme nous venons de le voir, le transfert de chaleur conductif dans le lit réactif est la limitation principale à la réaction d'hydratation du sel réactif. Une meilleure évacuation de la chaleur générée au cours de la réaction permettrait donc d'augmenter la vitesse de réaction.

Des simulations ont été réalisées pour plusieurs valeurs de la conductivité thermique effective du lit de sel réactif (λ_{eff} = 0,38 ; 1 ; 2 ; 10 ; 50 et 100 W.m^{-1}.K^{-1}) afin d'observer son influence sur la cinétique de réaction. Ces simulations sont présentées dans la Figure IV.5. On remarque que la vitesse de la réaction d'hydratation augmente avec cette conductivité effective du sel, jusqu'à λ_{eff} = 50 W.m^{-1}.K^{-1}. Pour des conductivités thermiques supérieures à 50 W.m^{-1}.K^{-1}, la vitesse d'hydratation atteint un palier. On peut donc considérer que les transferts de chaleur ne sont plus limitants pour des conductivités thermiques supérieures à 50 W.m^{-1}.K^{-1} (pour p_{vi}=*1650* Pa et T_j=*308* K, et les autres paramètres étant fixés à leur valeur de référence). On remarque enfin, que lorsque la conductivité thermique effective du sel est faible (inférieur à 10 W.m^{-1}.K^{-1}), une faible augmentation de celle-ci entraine une forte diminution du temps de réaction. En effet, une augmentation de λ_{eff}, de la valeur de référence, 0,38 W.m^{-1}.K^{-1}, à 1 W.m^{-1}.K^{-1}, entraîne une forte réduction du temps de réaction (d'environ 33% à X=0,9) et donc une importante augmentation de la puissance délivrée par le réacteur. Cependant, une augmentation de la conductivité thermique

de 1 à 50 $W.m^{-1}.K^{-1}$, n'entraîne qu'une diminution de 20% du temps de réaction, entre X=0 et X=0,9. Il peut donc être intéressant, dans ce procédé thermochimique de stockage fonctionnant en vapeur pure, d'augmenter légèrement la conductivité thermique effective du lit réactif, par exemple en ajoutant un liant conducteur (GNE, …) selon le savoir faire du laboratoire. A titre d'exemple, Rambaud a obtenu, à l'aide de matrices en GNE, des conductivités thermiques effectives du lit réactif, comprises entre 0,3 et 3 $W.m^{-1}.K^{-1}$, pour des échantillons de faibles densités énergétiques (comprises entre 60 et 250 $kWh.m^{-3}$) (Rambaud, 2009).

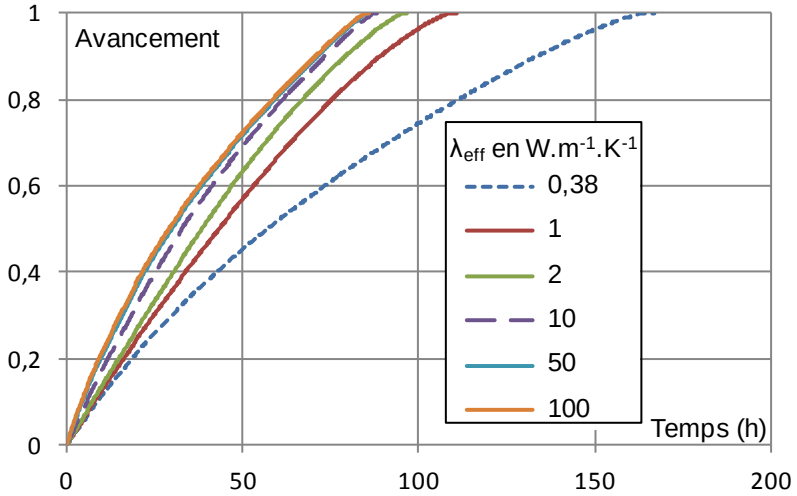

Figure IV.5 : Avancement en fonction du temps d'une hydratation sous vapeur pure, simulée grâce au modèle 2D, pour différentes conductivités thermiques effectives du sel réactif.

2.2.3 Influence de la cinétique de réaction

Dans le modèle 2D du réacteur de stockage thermochimique sous vapeur pure, l'équation de la cinétique de réaction (équation (II.9)) tient compte d'un paramètre ajustable, la constante de cinétique chimique, k_{cin}. (Goetz, 1992), (Lu, et al., 1996), (Guiguet, 2003), (Rambaud, 2009). Pour de faibles valeurs, la cinétique de réaction peut devenir le facteur limitant la réaction d'hydratation.

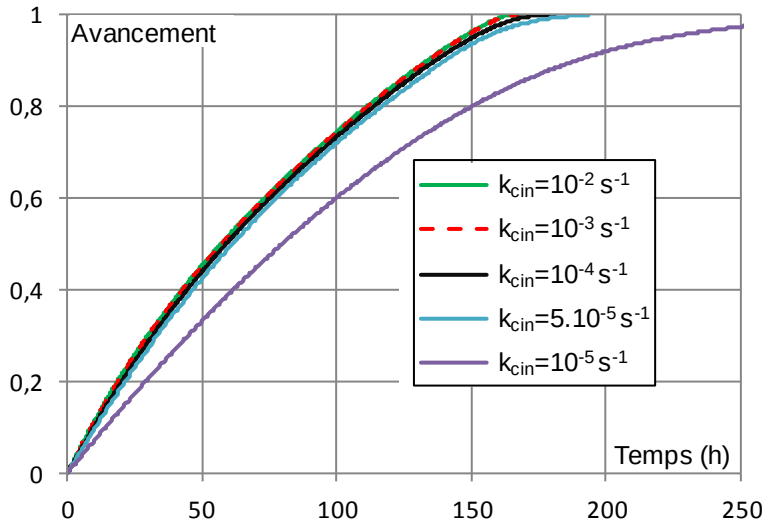

Figure IV.6 : Avancement en fonction du temps d'une hydratation sous vapeur pure, simulée grâce au modèle 2D, pour différents coefficients cinétiques.

La Figure IV.6 présente l'avancement en fonction du temps d'une hydratation simulée grâce au modèle 2D vapeur pure, pour des coefficients cinétiques k_{cin} entre 0,01 et 10^{-5} s^{-1}, la constante de cinétique de la réaction du cas de référence étant de 10^{-3} s^{-1}. On remarque qu'au dessus de 5.10^{-5} s^{-1}, ce paramètre n'a qu'une faible influence sur la vitesse de l'hydratation. La différence de temps pour atteindre un avancement de 0,9, entre les simulations avec $k_{cin}=10^{-2}$ et $k_{cin}=5.10^{-5}$ s^{-1} est inférieure à 5%. Cependant, pour des constantes de cinétiques de réaction, $k_{cin,}$ inférieures à 5.10^{-5} s^{-1}, celle-ci a un impact significatif sur le temps d'hydratation du lit réactif. En effet, la durée d'une hydratation passe de 160 h pour une constante de cinétique chimique de 10^{-3} s^{-1}, à plus de 275 h pour une constante cinétique de 10^{-5} s^{-1}.

Pour de faibles constantes de cinétiques chimiques, la cinétique de réaction peut devenir le facteur limitant l'hydratation, à la place des transferts de chaleur. Ceci entraîne, comme nous pouvons le voir sur la Figure IV.7, représentant le champ d'avancement pour un avancement global de 0,5, lors d'une hydratation simulée avec différentes constante de cinétiques chimiques (k_{cin} = 10^{-3} ; 10^{-4} ; 5.10^{-5} et 10^{-5} s^{-1}), des fronts de réaction devenant progressivement diffus, avec la diminution de k_{cin}. Les conditions thermodynamiques pour que la réaction d'hydratation ait lieu sont donc remplies dans l'ensemble du milieu réactif lorsque la cinétique chimique devient limitante.

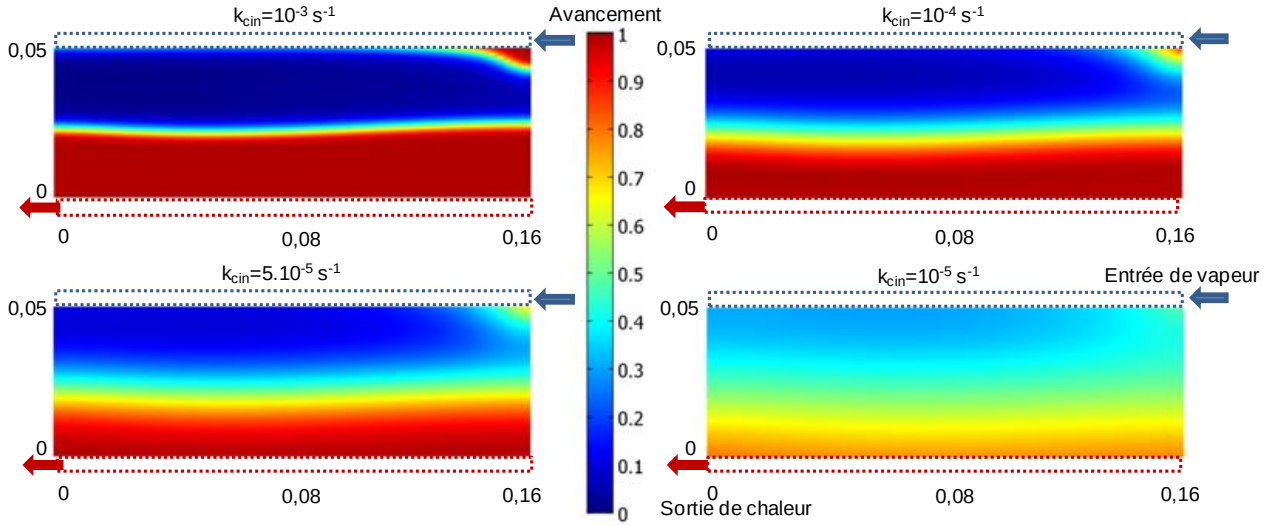

Figure IV.7 : Champs d'avancements simulés grâce au modèle 2D vapeur pure, pour un avancement global de 0,5, lors d'hydratations avec différentes constantes de cinétiques chimiques. Le collecteur de chaleur et le diffuseur de gaz ne sont pas représentés.

2.2.4 Production d'entropie au cours de la réaction

Les différents phénomènes irréversibles qui se produisent dans un réacteur thermochimique (conduction de chaleur, réaction chimique, transfert de masse) entraînent des imperfections qu'il est possible de quantifier par la production d'entropie (Azoumah, et al., 2006),(Azoumah, 2005).

En utilisant l'équation (A5.45), la production totale d'entropie dans le réacteur, peut s'écrire :

$$S(\dot{\sigma}_t) = \iiint_{V_s} \dot{\sigma}_s(t)d\Omega + \iiint_{V_c} \dot{\sigma}_s(t)d\Omega + \iiint_{V_d} \dot{\sigma}_d(t)d\Omega \qquad \text{(IV.4)}$$

avec les productions locales d'entropie déterminées à partir des relations suivantes :

$$\dot{\sigma}_s = \frac{\lambda_s}{T^2}(\nabla \mathrm{T})^2 + \frac{k_s}{\mu T}(\nabla p)^2 + \nu n_s R ln(\frac{p_v}{p_{eqSG}})\frac{dX}{dt} \quad \text{(IV.5)}$$

$$\dot{\sigma}_c = \frac{\lambda_c}{T^2}(\nabla \mathrm{T})^2 \quad \text{(IV.6)}$$

$$\dot{\sigma}_{dif} = \frac{k_{dif}}{\mu T}(\nabla p)^2 \quad \text{(IV.7)}$$

Ces quantités sont estimées numériquement par les outils d'intégration disponibles dans le logiciel 2D utilisé. L'évolution en fonction de l'avancement, de la production d'entropie des différents composants du réacteur thermochimique sont présentés dans la Figure IV.8 (a). On observe d'une part, qu'une grande partie de l'entropie créée par le réacteur thermochimique, se fait au sein du sel réactif. D'autre part, on constate que le diffuseur de gaz et le collecteur de chaleur génèrent à peu près autant d'entropie, mais environ cinq fois moins que le sel réactif. De plus, on remarque que la production d'entropie locale diminue au cours de l'avancement.

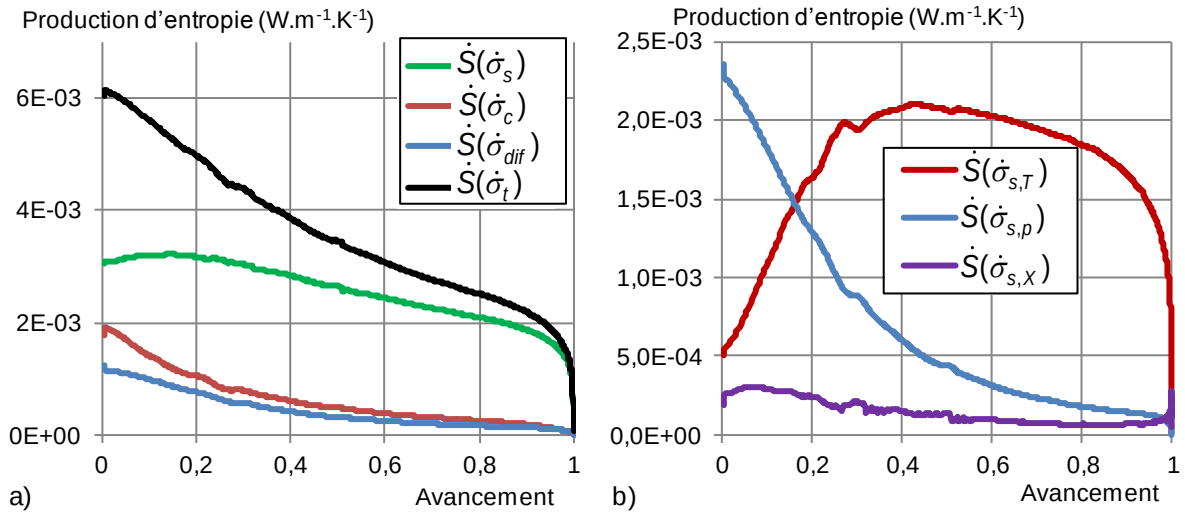

Figure IV.8 : Production d'entropie en fonction de l'avancement,
a) dans le réacteur thermochimique, selon l'élément (sel, diffuseur, conducteur)
b) dans le lit de sel réactif, suivant différents modes de création (transfert de chaleur, transfert de masse et réaction chimique).

Dans la couche de sel réactif, la production locale d'entropie peut être décomposée en trois parties relatives respectivement : aux transferts de chaleur $\dot{\sigma}_{s,T}$, aux transferts de masse $\dot{\sigma}_{s,p}$ et à la réaction chimique $\dot{\sigma}_{s,X}$. En intégrant ces productions locales d'entropie sur le volume occupé par le sel, on obtient les productions d'entropie dues aux transferts de chaleur, de masse et à la réaction chimique :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_{s,T}) = \iiint_{V_s} \frac{\lambda_s}{T^2}(\nabla \mathrm{T})^2 \, d\,\Omega \quad \text{(IV.8)}$$

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_{s,p}) = \iiint_{V_s} \frac{k_s}{\mu T}(\nabla p)^2 d\,\Omega \quad \text{(IV.9)}$$

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_{s,X}) = \iiint_{V_s} v n_s R ln(\frac{p_v}{p_{eqSG}}) \frac{dX}{dt} d\,\Omega \quad \text{(IV.10)}$$

Cette décomposition de la production d'entropie dans le lit de sel est représentée dans la Figure IV.8 (b). Elle montre que la plus grande partie de la production locale d'entropie est due aux transferts de chaleur. En moyenne, sur l'ensemble de la réaction, la production locale d'entropie due aux transferts de chaleur est respectivement 3,4 fois supérieure à celle produite par les transferts de masse et 14,4 fois supérieure à celle produite par la réaction chimique. On observe donc que la production d'entropie est liée au transfert limitant la transformation du réactif. Ceci confirme l'analyse détaillée au paragraphe 2.a, pour le même lit réactif.

Ce constat est élargi avec la Figure IV.9, présentant la décomposition de la production d'entropie dans le sel réactif, dans le cas où λ_{eff}=50 W.m^{-1}.K^{-1} (Figure IV.9 (a)) et dans le cas où k_{cin}=10^{-5} s^{-1} (Figure IV.9 (b)). En effet, nous avons vu que pour λ_{eff}=50 W.m^{-1}.K^{-1}, le transfert de chaleur n'était plus limitant. Dans ce cas, on observe que la production d'entropie dans le réactif est essentiellement causée par le transfert de masse. De même, dans le cas où k_{cin}=10^{-5} s^{-1}, nous avons vu précédemment que la cinétique de réaction était le phénomène limitant l'hydratation. On observe alors dans la Figure IV.9 (b), que la majorité de la production d'entropie est due à la réaction chimique.

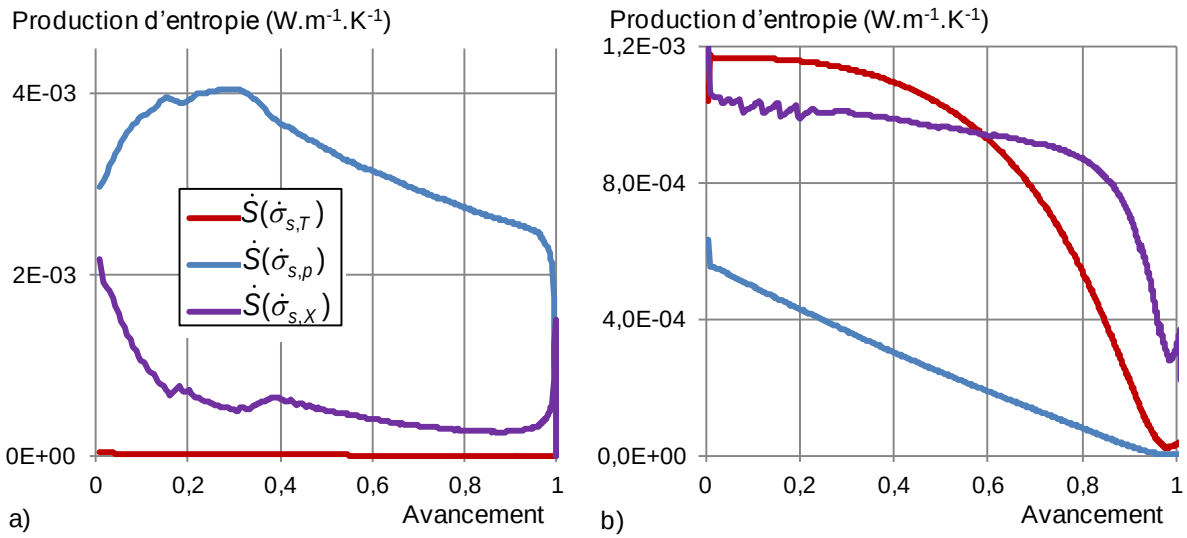

Figure IV.9 : Production d'entropie dans le lit de sel, en fonction de l'avancement, relative aux différents processus irréversibles (transfert de chaleur, transfert de masse et vitesse de réaction chimique).
a) λ_{eff}=50 W.m^{-1}.K^{-1} (les autres paramètres étant égaux au cas de référence)
b) k_{cin}=10^{-5} s^{-1} (les autres paramètres étant égaux au cas de référence).

2.3 Conclusion du fonctionnement en vapeur pure

Cette étude menée sur le fonctionnement en vapeur pure d'un réacteur de stockage thermochimique, est basée sur les modèles Point-to-Volume et 2D sous vapeur pure. Le modèle PTV a permis de déterminer la forme optimale du réacteur. Le modèle 2D ont permis de confirmer cette forme optimale et de réaliser une étude des performances d'un tel réacteur thermochimique fonctionnant en vapeur pure, selon son facteur de forme et ses paramètres cinétique et de transferts.

Nous avons vu d'une part, que pour les conditions d'utilisation et avec les caractéristiques du lit réactif envisagées (cas de référence en Tableau IV.1), le transfert de chaleur dans le réacteur était la limitation principale à la réaction d'hydratation. Une augmentation de la conductivité thermique effective du lit réactif permet d'accélérer significativement l'hydratation et donc d'améliorer les performances en termes de puissance thermique en sortie. D'autre part, nous avons déterminé la valeur seuil de la constante cinétique du modèle, k_{cin}, qui conduisait à une limitation cinétique (k_{cin}=5.10^{-5} s^{-1}). Ces conclusions ont été confirmées à la fois par les profils locaux d'avancement au sein du lit de sel et par l'analyse de la production d'entropie due aux différents phénomènes.

3. Fonctionnement sous air humide

Dans cette partie, nous allons présenter une étude des performances du système de stockage thermochimique à lit fixe, pour le second mode de fonctionnement envisageable : sous air humide. Pour cela, le modèle 2D sous air humide présenté dans le Chapitre II §1.1 a été utilisé. La géométrie du réacteur est rappelée dans la Figure IV.10.

Notons que la géométrie du réacteur thermochimique permettant de minimiser le temps de réaction est évidente dans le cas d'un fonctionnement en air humide. Il s'agit d'avoir une épaisseur de la couche réactive, *Zs*, infiniment petite (ou la longueur *L*, infiniment grande). Dans ce cas, le seul paramètre de dimensionnement géométrique est l'épaisseur de couche réactive *Zs*. Celle-ci peut être déterminée par le modèle à front raide, si l'on se fixe une perte de pression (ou un débit volume) d'air humide et un temps de déstockage. Afin de pouvoir comparer les performances des systèmes thermochimiques fonctionnant en air humide et en vapeur pure, la géométrie de la couche de sel utilisée dans le modèle 2D air humide, ainsi que la densité énergétique choisies sont identiques à celles utilisées dans la partie précédente : soit *Zs*=5 cm, *L*=15,91 cm et *Dec*=450 kWh.m^{-3}.

De plus, la pression partielle d'eau en entrée, p_{vi}, du réacteur a été choisie égale à la pression de vapeur d'eau utilisée dans le modèle 2D vapeur pure, soit p_{vi}=1650 Pa. Toutefois, contrairement au modèle 2D vapeur pure, les porosités, perméabilités et conductivités thermiques effective du sel n'ont pas été choisies constantes, mais sont fonction de l'avancement de la réaction (voir l'annexe 3). En effet, d'une part, pour le mode de fonctionnement en air humide, les transferts de masse deviennent importants. Il est donc indispensable de modéliser correctement les variables qui influencent ce mode de transfert (porosité, perméabilité, …).

D'autre part, le mode de fonctionnement en air humide étant le mode de fonctionnement qui a été étudié de manière plus approfondie, des corrélations ont donc été développées pour l'ensemble des variables utilisée dans le modèle 2D air humide (voir annexe 3), ce qui n'était pas le cas pour le modèle 2D vapeur pure.

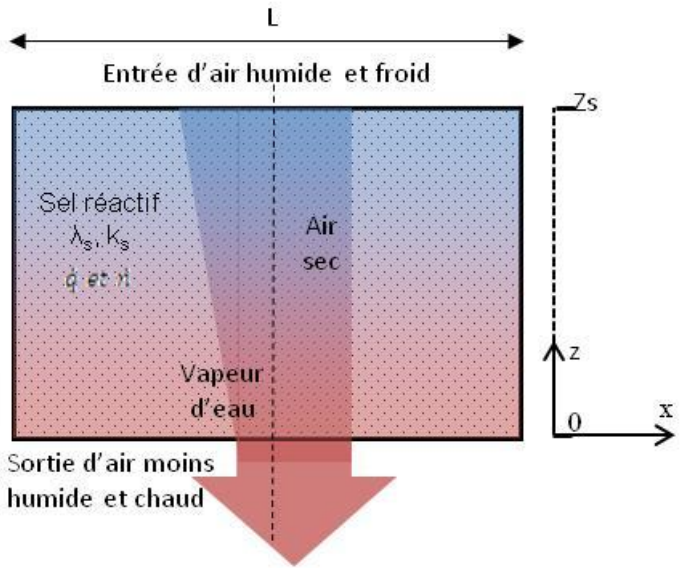

Figure IV.10 : Schéma de la géométrie du réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide, utilisé dans le modèle 2D, pour un fonctionnement en hydratation.

Notons que pour des raisons de stabilité numérique la constante de cinétique de réaction a été choisie égale à 10^{-4} s^{-1} pour les simulations avec le modèle 2D air humide (au lieu de 10^{-3} s^{-1} avec le modèle 2D vapeur pure). Néanmoins, nous avons vu dans le paragraphe précédent, qu'au dessus de 10^{-5} s^{-1}, ce coefficient n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction.

Enfin, le modèle 2D air humide nécessite de connaître la température d'entrée de l'air humide, T_i, ainsi que la différence de pression aux bornes du lit de sel. Ces deux paramètres ont été choisis de manière à être représentatifs du fonctionnement réel d'un système de stockage thermochimique pour le chauffage de l'habitat, soit T_i=25°C et Δp=500 Pa. L'ensemble de ces données sont résumées dans le Tableau IV.3.

De plus, les pertes thermiques sur les parois latérales de la couche de sel (voir Chapitre II §1.1.4) ont été négligées.

Dans la suite, seuls les résultats d'hydratation du lit de sel sont présentés.

Densité énergétique du sel, *Dec*	450 kWh.m^{-3}
Perméabilité équivalente du lit de sel hydraté, k_1	3,8.10^{-12} m^2
Perméabilité équivalente du lit de sel déshydraté, k_0	4.10^{-11} m^2
Porosité du lit de sel déshydraté, ε_0	0,63
Porosité du lit de sel hydraté, ε_1	0,28
Conductivité thermique du sel, λ_s	1 W.m^{-1}.K^{-1}
Conductivité thermique effective du lit de sel hydraté, λ_{eff1}	0,61 W.m^{-1}.K^{-1}
Conductivité thermique effective du lit de sel déshydraté, λ_{eff0}	0,22 W.m^{-1}.K^{-1}
Constante de cinétique de réaction, k_{cin}	0,0001 s^{-1}
Température de l'air humide en entrée, T_i	25 °C
Différence de pression aux bornes du lit de sel, Δp	500 Pa
Épaisseur de la couche de sel, *Zs*	5 cm
Longueur de la couche de sel, *L*	15,91 cm

Tableau IV.3 : Caractéristiques du lit de sel et de l'air humide qui ont été utilisées avec le modèle 2D air humide.

3.1 Analyse des performances de la géométrie choisie

3.1.1 Identification du transfert limitant

La Figure IV.11 présente le champ d'avancement de la réaction d'hydratation du réacteur fonctionnant en air humide, pour deux avancements différents: la Figure IV.11 (a) et la Figure IV.11 (b) correspondent respectivement à un avancement global de 0,14 et de 0,5.
On remarque que le sel réagi initialement dans la partie haute du réacteur (entrée de l'air humide), au niveau d'un front raide de réaction. Entre les avancements 0,14 et 0,5, ce front de réaction se déplace dans le sens d'écoulement du flux d'air humide. Néanmoins, les flux de chaleur et de gaz n'étant pas localisés chacune à une extrémité du lit réactif comme dans le cas étudié au paragraphe précédent, l'analyse de l'évolution du champ d'avancement de la réaction (déplacement du front) ne permet pas de conclure quant au transfert limitant. Celui-ci peut en revanche être clairement identifié par l'analyse de la production d'entropie dans le sel réactif.

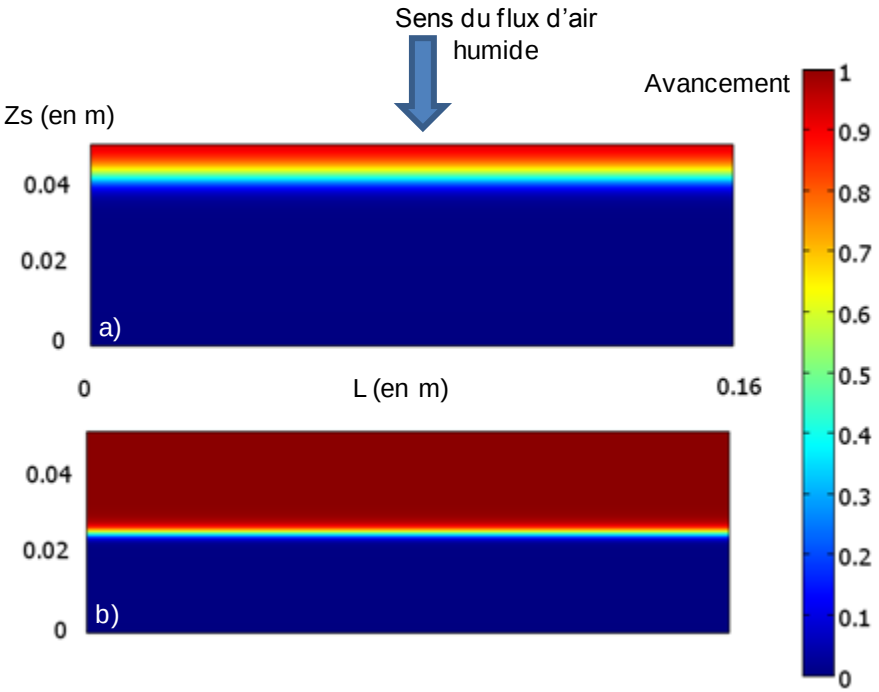

Figure IV.11 : Champ d'avancement de la réaction : a) pour un avancement global X=0,14 (t = 13 h) et b) pour un avancement global X=0,5 (t=94,4 h).

Cette production d'entropie dans le sel réactif en fonction de l'avancement est présentée dans la Figure IV.12. Elle est calculée à partir des équations (IV.8), (IV.9) et (IV.10). On observe que la production d'entropie est largement due au transfert de masse.
Ceci permet de déduire que, dans ce cas d'hydratation du lit de sel sous air humide, les transferts de masse sont nettement le phénomène le plus limitant. Ce fonctionnement sous air humide est donc notablement différent de celui sous vapeur pure.

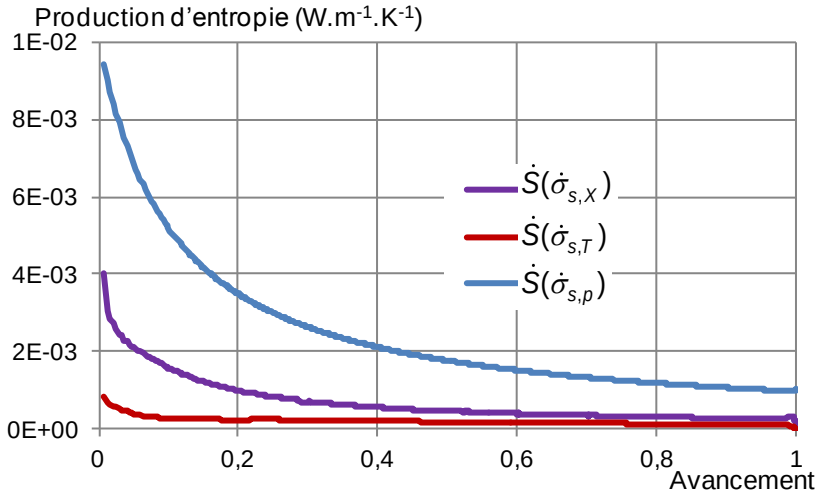

Figure IV.12 : Production d'entropie en fonction de l'avancement, suivant différents modes de création (transfert de chaleur, transfert de masse et réaction chimique).

3.1.2 Influence de la cinétique de réaction et de la conductivité thermique effective du sel

Les Figure IV.13 (a) et (b) présentent respectivement une étude de l'influence de la constante de cinétique et de la conductivité thermiques du sel (λ_s), sur l'avancement de la réaction en fonction du temps. Pour cela, plusieurs simulations avec différentes constantes de cinétiques chimiques (k_{cin} entre 5.10^{-4} et 10^{-5} s^{-1}) et différentes conductivité thermique du sel (λ_s=1 et λ_s=2 $W.m^{-1}.K^{-}1$), ont été réalisées. Rappelons que pour ces simulations, la conductivité thermique effective du réactif est fonction de l'avancement. Elle est calculée à partir de λ_s et de la loi d'Archie (équation (I.37)). De plus, la porosité du lit réactif utilisée dans la loi d'Archie dépend linéairement de l'avancement de la réaction (équation (A3.1)).
Les conductivités thermiques effectives du lit hydraté et déshydraté sont rappelées dans le Tableau IV.3.

On remarque dans la Figure IV.13 (a), que la cinétique chimique commence à avoir une influence sur le temps de réaction et donc à être un facteur limitant l'hydratation, seulement en dessous de $k_{cin}=10^{-5}$ s^{-1}. Rappelons que lors de l'étude précédente, avec le modèle 2D vapeur pure, la cinétique chimique devenait limitante pour des constantes de cinétiques inférieures à : $k_{cin}=5.10^{-5}$ s^{-1}.

Quant à la Figure IV.13 (b), elle nous permet d'observer que conformément à l'analyse de la production d'entropie, et contrairement au mode de fonctionnement en vapeur pure, le transfert de chaleur par conduction n'étant pas le transfert limitant, la conductivité thermique effective du sel n'a pas d'influence sur le temps de réaction.

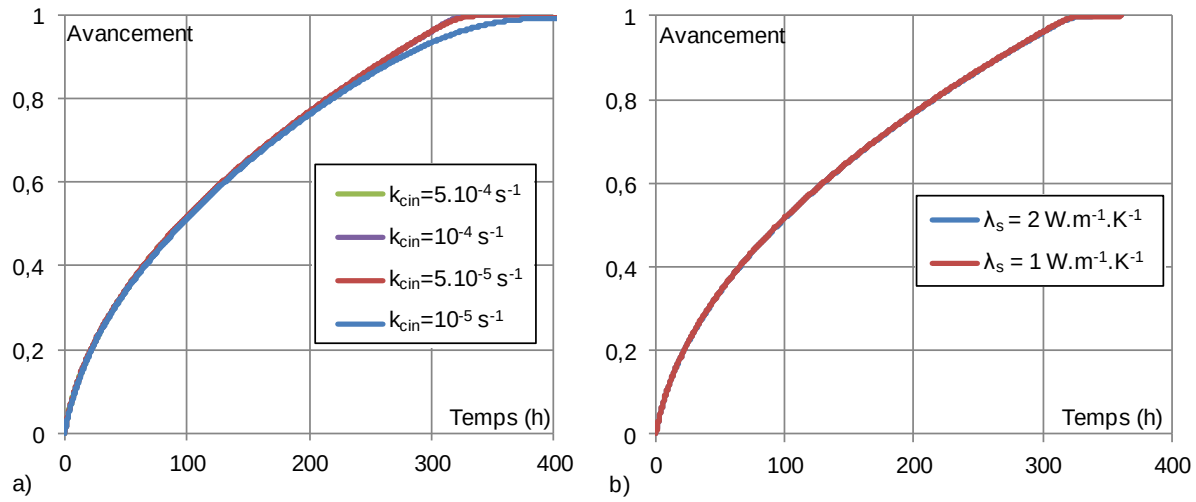

Figure IV.13 : Avancement en fonction du temps d'une hydratation simulée grâce au modèle 2D sous air humide, a) pour différentes cinétiques chimiques et b) pour différentes conductivités thermiques effectives du sel réactif.

3.1.3 Influence de la perméabilité du lit réactif

Une étude de l'influence des perméabilités équivalentes du lit de sel hydraté (k_1) et déshydraté (k_0), a été réalisée. Les perméabilités du lit de sel, variant autour du cas de référence (k), utilisées pour ces simulations sont résumées dans le Tableau IV.4.

Simulation	k_0 (en 10^{12}*m^2)	k_1 (en 10^{12}*m^2)
k (cas de référence)	**40**	**3,8**
2k	80	7,6
10k	400	38
20k	800	76
100k	8000	760
k/2	20	1,9
10k_0	400	**3,8**
20k_0	800	**3,8**
2k_1	**40**	7,6

Tableau IV.4 : Perméabilités équivalentes du lit de sel hydraté et déshydraté utilisées pour les simulations avec le modèle 2D présentées dans la Figure IV.14.

La Figure IV.14 présente l'avancement en fonction du temps des ces simulations. On remarque que pour une perméabilité du lit réactif inférieure à 10k, celle-ci a une forte influence sur le temps de réaction. En effet, la perméabilité du lit réactif est directement proportionnelle au débit d'air humide traversant le lit réactif (loi de Darcy, équation (I.12)), le gradient de pression étant constant, cf. conditions opératoires). Ainsi, multiplier par deux la perméabilité permet de multiplier par deux le débit d'air humide (et donc de vapeur d'eau) traversant le sel (la différence de pression étant maintenue constante). Or, tant que le transfert de masse est l'unique transfert limitant la transformation du réacteur (ce qui dans notre cas, n'est plus vrai à partir de 10k), amener deux fois plus de vapeur d'eau au niveau du réactif, lui permet de réagir deux fois plus vite. Inversement amener deux fois moins d'eau, entraîne une réaction deux fois plus lente.

L'augmentation de la perméabilité de la couche de sel (ajout d'un diffuseur, réalisation d'une matrice poreuse, utilisation de plus gros grains de sel, … : voir le Chapitre III) peut donc être une méthode permettant d'augmenter les performances d'un réacteur thermochimique fonctionnant en air humide. Néanmoins, on remarque que la variation de la perméabilité de la couche de sel déshydraté (k_0) a moins d'impact que la variation de la couche de sel hydraté (k_1). En effet, la multiplication de k_1 par deux, augmente de manière plus importante la vitesse de transformation, que la multiplication de k_0 par vingt. La vitesse de réaction jusqu'à un avancement de 0,9, passe de 266 h pour le cas de référence, à 239 h lorsque k_0 est multiplié par vingt et à 147 h lorsque k_1 est multiplié par deux. Les transferts de masse sont donc largement dominés par la perméabilité la plus faible.

Enfin, on remarque que la différence de temps de réaction entre la simulation $10k_0$ et $20k_0$ est négligeable. Les perméabilités (k_1 et k_0) de ces simulations sont de l'ordre de grandeur de celles identifiées lors de l'expérimentation de l'échantillon 1 (Chapitre III §2). Ceci confirme le fait que, pour les réactifs visés dans cette étude, l'incertitude importante observée sur la mesure de k_0 n'aura pas d'influence significative sur l'estimation de la vitesse de transformation du réacteur.

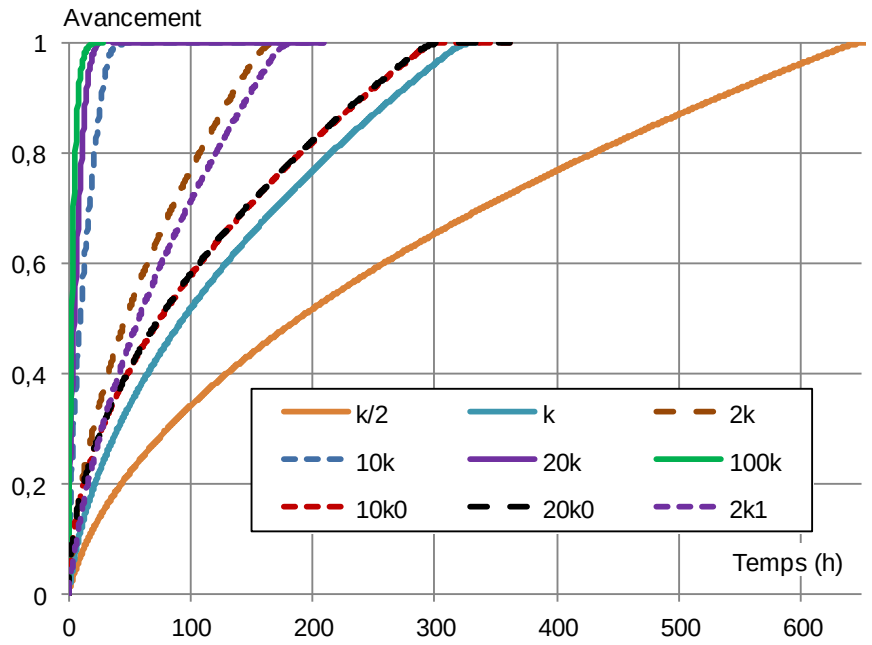

Figure IV.14 : Avancement en fonction du temps pour différentes perméabilités. k correspond au cas de référence, xk correspond aux perméabilités k_1 et k_0 multipliées par x et xk_0 et xk_1 correspondent respectivement à la perméabilité k_0 ou k_1 du cas de référence, multipliées par x (cf. Tableau IV.4).

4. Comparaison des deux modes de fonctionnement (air humide/vapeur pure) et conclusion

Dans ce chapitre, les modèles 2D sous vapeur pure et sous air humide (détaillés respectivement dans les Chapitres II §2.1 et II §1.1), ont permis de simuler et d'étudier les performances d'un réacteur thermochimique fonctionnant sous ces deux modes : en vapeur pure et en air humide. Le même lit de sel réactif (dont les dimensions ont été déterminées par le modèle VTP) a été simulé en cours de réactions d'hydratation, selon les deux modes de fonctionnement.

L'étude des deux modes de fonctionnement a permis de mettre en évidence les phénomènes limitant la réaction d'hydratation, pour des conditions opératoires de référence :

- dans le cas d'un fonctionnement en vapeur pure, le transfert de chaleur est limitant et une augmentation de la conductivité thermique effective du réactif permet d'augmenter significativement la vitesse de réaction (la vitesse de réaction diminue d'environ 33% à X=0,9, entre le cas où λ_{eff}=0,38 W.m^{-1}.K^{-1} et λ_{eff}=1 W.m^{-1}.K^{-1}).
- dans le cas d'un fonctionnement en air humide, le transfert de masse est limitant. Une augmentation de la perméabilité permet, pour le cas de référence d'augmenter la vitesse de réaction (dans ce cas, doubler la perméabilité permet de diviser par deux le temps de réaction).

De plus, au cours de notre étude, le lien entre la limitation principale à la réaction et la production d'entropie dans le réactif a été mis en évidence. En effet, l'entropie est essentiellement créée par le phénomène le plus limitant.

Néanmoins, afin de choisir le mode de fonctionnement le mieux adapté au stockage thermochimique, il est intéressant de comparer les puissances produites par la réaction d'hydratation du sel. En effet, dans le cadre du projet ESSI, nous nous somme fixé une puissance spécifique cible à atteindre.

La puissance de réaction d'hydratation est calculée de la manière suivante :

$$\dot{Q} = \iiint_{V_s} \left(\Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} \frac{\rho_s}{M_s} \right) d\Omega \qquad \text{(IV.11)}$$

Ces puissances de réaction en fonction de l'avancement, pour les cas de référence du réacteur thermochimique, simulées à partir des modèles 2D vapeur pure et air humide sont présentées dans la Figure IV.15.

On observe dans les deux cas, que la puissance n'est pas constante au cours de l'avancement. En effet, elle est maximale en début d'hydratation du sel (avec un pic à 52 W.m^{-1} en vapeur pure et à 131 W.m^{-1} en air humide), puis elle décroit progressivement tout au long de la réaction. De plus, on remarque qu'excepté en début de réaction (X< 0,05), la puissance de réaction du réacteur fonctionnant en air humide et inférieure à celle du réacteur fonctionnant en vapeur pure.

.

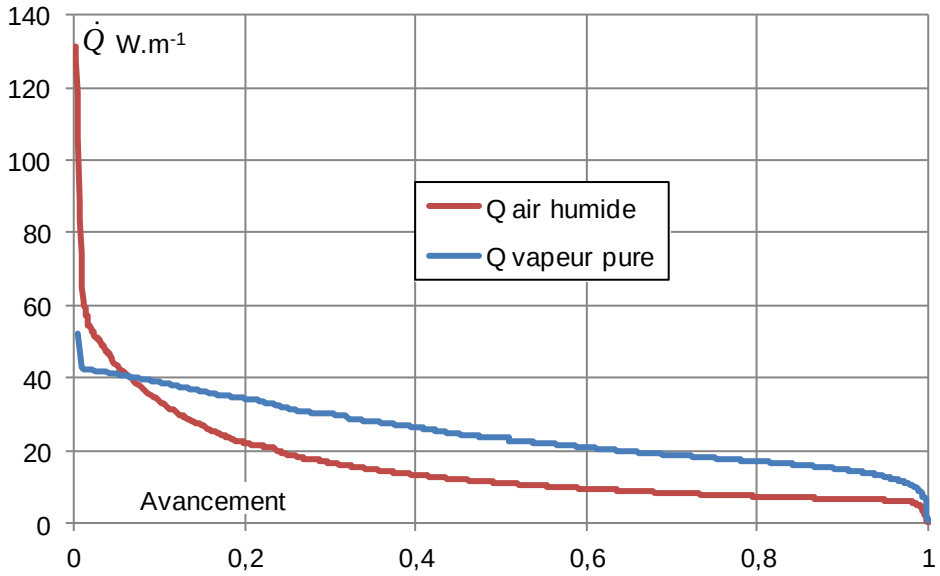

Figure IV.15 : Puissance moyenne de la réaction, en air humide et en vapeur pure, pour le cas de référence.

La puissance moyenne de la réaction, entre les avancements X=0 et X=0,9, est dans le cas d'un fonctionnement en vapeur pure, plus de deux fois supérieure à celle d'un fonctionnement en air humide (respectivement de 24,1 $W.m^{-1}$ et de 10,4 $W.m^{-1}$). Ce qui correspond respectivement à des puissances spécifiques de 1,8 $W.kg^{-1}$ et de 0.76 $W.kg^{-1}$ de sel hydraté.

Toutefois, le système de stockage thermochimique fonctionnant en air humide permet tout de même d'obtenir une puissance comprise dans la gamme de performances cibles présentées dans le Chapitre III, à savoir : une puissance massique comprise entre 0,2 et 0,8 $W.kg^{-1}$ de sel hydraté. Ce fonctionnement sous air humide est donc compatible avec les objectifs du projet ESSI. Pour cette raison et compte tenu des avantages que présente le fonctionnement en air humide (facilité de construction, gestion simplifiée de la pression, pas d'échangeur de chaleur intégré au réactif, …), nous avons décidé de définir et réaliser un prototype de stockage thermochimique fonctionnant sous air humide. Le dimensionnement et les expérimentations de ce prototype sont présentés dans le chapitre suivant.

5. Bibliographie

Azoumah, Y, P Neveu et N Mazet. "Constructal design combined with entropy generation minimization for solid–gas reactors." *International Journal of Thermal Sciences* 45.7 (2006): 716-728.

Azoumah, Yao. *Conception optimale, par approche constructale, de réseaux arborescents de transferts couplés pour réacteurs thermochimiques*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2005.

Castaing-Lasvignottes, J et P Neveu. «Development of a numerical sizing tool applied to a solid-gas thermochemical transformer—II. Influence of external couplings on the dynamic behaviour of a solid-gas thermochemical transformer.» 17.6 (1997): 519-536.

Goetz, Vincent. *Problématiques liées aux milieux réactionnels solide/gaz : transformations de grain, de réacteur, influence d'un liant graphite*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 1992.

Guiguet, S. *Régénération des filters à particules pour moteurs diesel par*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorant, 2003.

Le Pierrès, N, N Mazet et D Stitou. «Experimental results of a solar powered cooling system at low temperature.» *International Journal Of Refrigeration* 30.6 (2007): 1050-1058.

Lu, Hui-Bo, N Mazet et B Spinner. «Modelling of gas-solid reaction : coupling of heat and mass transfer with chemical reaction.» 51.15 (1996): 3829-3845.

Neveu, Pierre, et al. «Exergy Optimization of Thermochemical Reactors for High Temperature Heat Storage.» (soumise) (2012).

Rambaud, Guillaume. *Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformables pour procécés de rafraîchissement solaire*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2009.

Stitou, Driss, Nathalie Mazet et Sylvain Mauran. «Experimental investigation of a solid/gas thermochemical storage process for solar air-conditioning.» *Energy* 41 (2012): 261-270.

Chapitre V

Dimensionnement et expérimentation d’un prototype de stockage thermochimique

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que la réalisation d'un système de stockage thermochimique fonctionnant sous air humide présentait plusieurs avantages (réacteur à pression atmosphérique, pas d'échangeur de chaleur intégré dans le réactif, …) et permettait d'obtenir, d'après des résultats de simulations issus du modèle 2D sous air humide, des performances compatibles avec les cibles définies dans le cadre du projet ESSI. Il a donc été décidé de réaliser un prototype de stockage thermochimique, fonctionnant en air humide.

L'objectif de ce prototype, est d'une part, de démontrer la faisabilité d'un système de stockage thermochimique fonctionnant sous air humide et de mieux comprendre son fonctionnement. D'autre part, les résultats expérimentaux seront confrontés aux résultats obtenus à partir des différents modèles élaborés (front raide, modèle 2D en air humide). Cette confrontation sera présentée dans le Chapitre VI.

D'après, les performances cibles définies dans le cadre du projet ESSI et détaillées dans l'introduction du Chapitre III, un réacteur de stockage thermochimique utilisant le couple $SrBr_2/H_2O$ doit contenir entre 5 et 10 tonnes de sel et fournir entre 2 et 4 kW de chaleur. Soit une puissance spécifique comprise entre 0,2 et 0,8 $W.kg^{-1}$ de sel hydraté.

Un prototype de stockage thermochimique à l'échelle 1/10, a été dimensionné et construit à partir de ces performances cibles. Il doit donc contenir environ 500 kg de sel et pouvoir atteindre la puissance spécifique comprise entre 0,2 et 0,8 $W.kg^{-1}$ de sel hydraté.

Dans un premier temps, nous présenterons dans ce chapitre, le dimensionnement du prototype, réalisé à l'aide du modèle à front raide. Nous présenterons et discuterons ensuite, les résultats obtenus lors de l'expérimentation de ce prototype.

1. Dimensionnement du prototype de stockage thermochimique

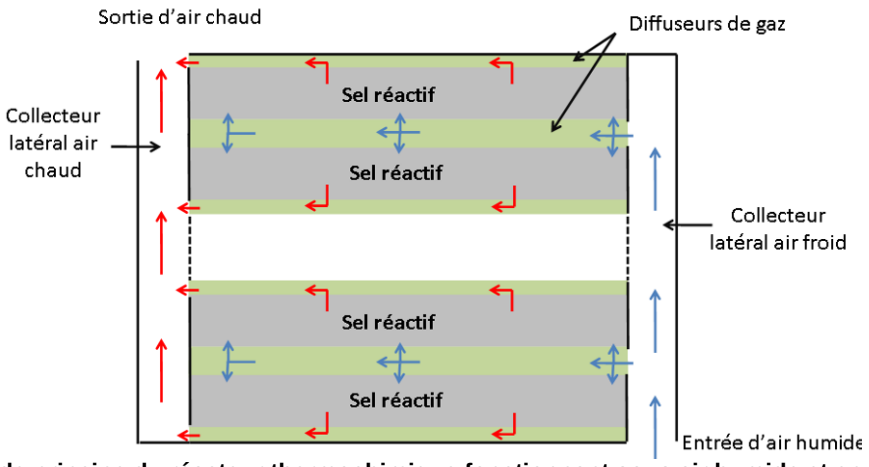

Figure V.1 : Schéma de principe du réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide et en hydratation.

Dans cette partie nous allons présenter le dimensionnement d'un prototype de réacteur de stockage thermochimique.

Le réacteur de stockage thermochimique a été conçu de manière modulaire, chaque module (ou tiroir) comprenant une couche de sel réactif et un diffuseur de gaz (une lame d'air dans notre cas). L'ensemble du réacteur est composé d'un caisson en acier dans lequel sont empilés plusieurs modules. A l'avant et à l'arrière du caisson se trouvent des collecteurs d'air qui permettent d'acheminer l'air humide, de le distribuer entre les différents tiroirs et de le collecter en sortie de ces tiroirs (voir la Figure V.1).

Chaque tiroir est composé d'une caissette en acier inoxydable mesurant 8x70x65 cm (h' x L' x l', cf. Figure V.2). Ces dimensions ont été choisies de manière à pouvoir manier aisément chaque tiroir. Cette caissette contient : une grille métallique perforée à sa base (servant de support poreux au lit de sel), surmontée d'un tissu métallique (utilisé afin de retenir les fines particules de sel) et d'un lit de sel réactif en poudre (cf. Figure V.2).

La Figure V.1 et la Figure V.3 décrivent la circulation de l'air humide : il pénètre entre deux tiroirs par un interstice (mince lame d'air faisant office de diffuseur) latéral, puis traverse verticalement la couche de sel, ainsi que le support poreux (tissu métallique et grille perforée), pour ressortir de l'autre côté du tiroir par une nouvelle lame d'air. Chaque lame d'air sert à alimenter ou à récupérer l'air humide de deux tiroirs, placés l'un au-dessus de l'autre.

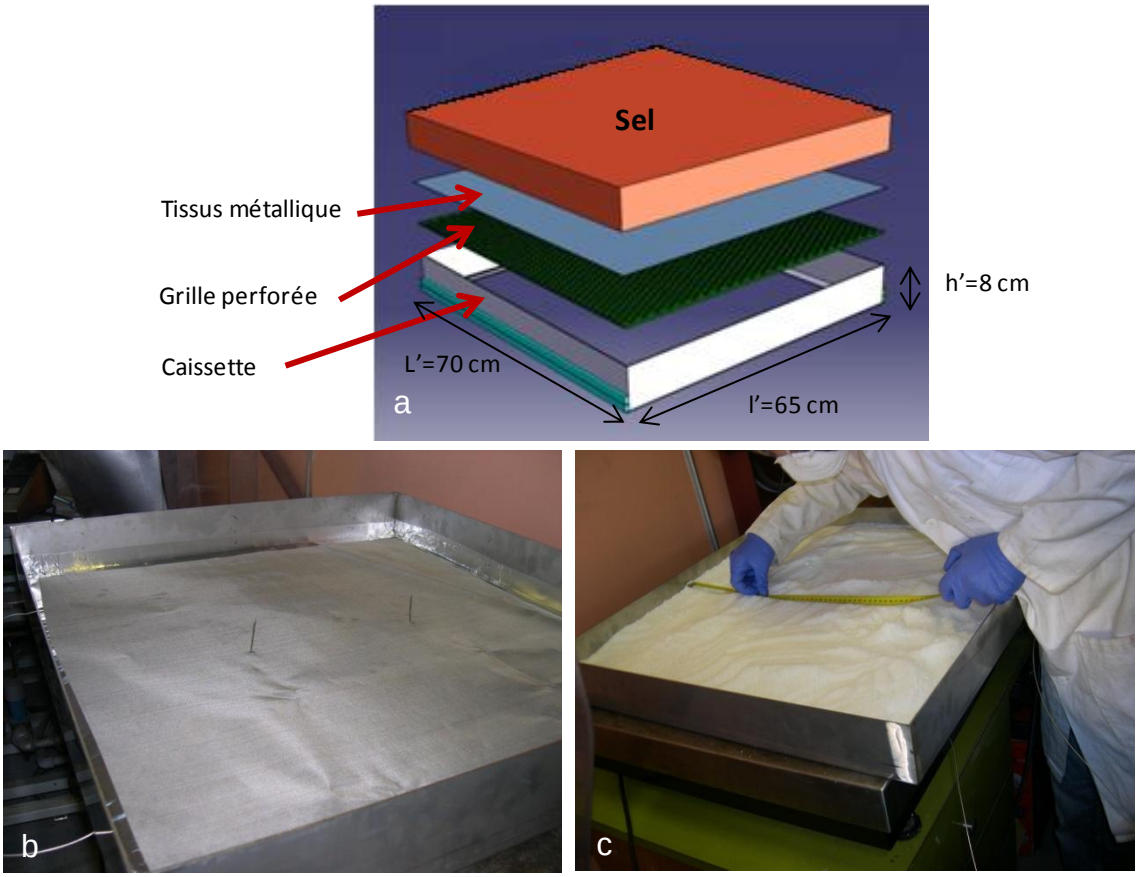

Figure V.2 : Module-tiroir du prototype
a) Vue éclatée d'un tiroir contenant le sel réactif.
b) Photo d'un tiroir avant le remplissage du $SrBr_2,6H_2O$, avec au centre deux thermocouples.
c) Photo pendant le remplissage, les thermocouples sont recouverts par le sel.

1.2 Dimensionnement de la couche de sel

Compte tenu des bonnes caractéristiques obtenues pour les lits de sel en poudre (voir Chapitre III §2.1), cette mise en œuvre a été utilisée pour le prototype de réacteur thermochimique. De plus, le modèle à front raide ayant été validé pour ce type de milieu (Chapitre III §2.3), nous l'avons utilisé pour dimensionner la couche de sel réactif.

La couche réactive a été dimensionnée de manière a obtenir une puissance spécifique du prototype comparable à celle d'un réacteur thermochimique à l'échelle 1. En utilisant la relation entre le temps de réaction et la puissance spécifique (équation (III.1)), pour P_m=0,6 W.kg^{-1} (valeur comprise dans les puissances spécifiques cibles), on obtient un temps de réaction de 18,2 jours. En utilisant le modèle à front raide, pour des conditions standard d'utilisation (voir le Tableau V.1), il est possible de relier ce temps de réaction à une épaisseur de la couche de sel, soit environ 7,5 cm. Notons que les perméabilités utilisées dans le modèle à front raide, correspondent aux valeurs moyennes obtenues sur les cinq dernières hydratations de l'échantillon 1 (voir Chapitre III §2.1.1).

k_1 (10^{12} m^2)	k_0 (10^{12} m^2)	Dec	p_{vi}	Δp	Tc
211,6*	5,94*	450 kWh/m^3	1200 Pa	500 Pa	35 °C

Tableau V.1 : Données utilisées avec le modèle à front raide pour dimensionner la couche de sel (*Données correspondant aux tests réalisés sur le sel en poudre, voir le Chapitre III).

Compte tenu des dimensions des tiroirs (voir le Tableau V.3), nous avons choisi de disposer neuf tiroirs dans le réacteur de stockage, ce qui correspond à une masse de 525,5 kg de sel hydraté (soit 138 kWh de chaleur pouvant être stockée) pour une densité énergétique du lit réactif de 450 kWh/m^3.

1.3 Dimensionnement de la lame d'air et des collecteurs d'air

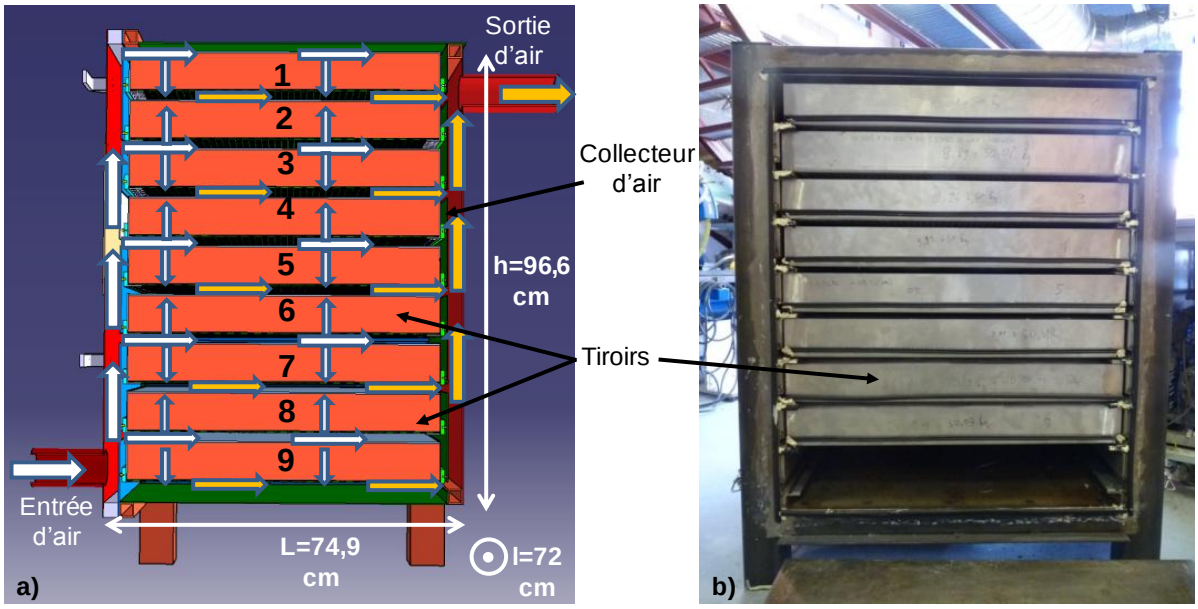

Figure V.3 : a) Schéma en coupe verticale du prototype. b) Photo de l'intérieur du réacteur, avec vue sur l'empilement des tiroirs.

Le but de cette étude est de minimiser l'espace occupé par les lames d'air, les supports poreux et les collecteurs d'air, sans trop augmenter les pertes de charge créées par ceux-ci.
Rappelons que les collecteurs d'air servent à répartir (respectivement collecter), entre les différents tiroirs, l'air humide entrant (respectivement sortant) dans le réacteur (cf. Figure V.3).
Les lames d'air, quant à elles, jouent le rôle de diffuseur, elles permettent de répartir l'air sur l'ensemble de la section du lit poreux (section normale au flux d'air traversant le lit).
Un schéma en coupe et une photo du réacteur sont présentés dans la Figure V.3.

1.3.1 Dimensionnement de la lame d'air

Afin de minimiser la place occupée par la lame d'air au dessus de la couche de sel et ainsi d'augmenter la densité énergétique du prototype, un dimensionnement à l'aide d'un modèle 2D des transferts de masse dans un tiroir complet, comprenant les lames d'air, le support au lit de sel (tissu métallique et grille perforée), et la couche de sel, a été réalisé grâce au logiciel de CFD Comsol®. Il permet d'évaluer les pertes de charge totales et les débits aux bornes de chaque tiroir. Ce modèle est issu du modèle 2D en air humide, en négligeant les transferts de chaleur et la vitesse de réaction (voir le Chapitre II §1.1). La géométrie du tiroir modélisé est présentée Figure V.4.

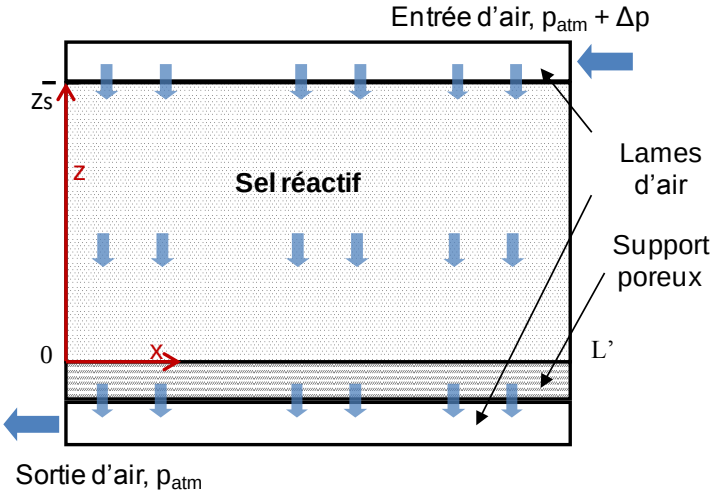

Figure V.4 : Géométrie d'un tiroir utilisée dans le modèle 2D des transferts de masse.

Trois simulations ont été réalisées, avec différentes perméabilités équivalente du lit de sel (représentatives du début et du milieu de la réaction) et différentes épaisseurs de lame d'air. L'ensemble des données utilisées pour ces simulations sont résumées dans le Tableau V.2. Notons que la perméabilité équivalente du lit réactif est définie à partir des perméabilités k_1 et k_0, qui sont présentées dans le Tableau V.1. La perméabilité en milieu de réaction est calculée à partir de l'équation (III.8), qui suppose que le lit de sel est séparé en deux couches, l'une hydratée et l'autre déshydratée (hypothèse d'un front de réaction).
La Figure V.5 présente la différence de pression le long des bornes du lit de sel, entre x=0 et x=L' (soit : p(x, Zs) – p(x, 0)). On remarque que les pertes de charge créées par les lames d'air et le support poreux sont négligeables pour les trois cas simulés (de l'ordre de 0,5 Pa). En effet, la différence de pression aux bornes du lit de sel est quasiment identique à la différence de pression imposée au réacteur (500 Pa). Cependant, pour une épaisseur de la lame d'air inférieure à 4 mm,

le modèle 2D indique que la vitesse de l'air en entrée de celle-ci en début de réaction est supérieure à 12 m.s^{-1}, ce qui peut entraîner des nuisances sonores. Il est donc préférable d'utiliser une lame d'air d'une épaisseur supérieure à 4 mm. Toutefois, pour des raisons techniques (utilisation de matériel standard), il a tout de même été choisi d'utiliser une lame d'air de 7,5 mm, bien que les simulations montrent qu'il est possible de réduire cette épaisseur, permettant ainsi d'augmenter la densité énergétique du réacteur.

	Simulation 1 Début réaction	Simulation 2 Milieu réaction	Simulation 3 Milieu réaction
Perméabilité du lit de sel (m^2)	211,6.10^{-12}	11,6.10^{-12}	11,6.10^{-12}
Epaisseur lame d'air (cm)	0,5	0,5	0,75
Zs (cm)	7,5		
Support poreux	Epaisseur de 3 mm / perméabilité de 5.10^{-8} m^2 (comparable au k_{sup} déterminée dans le Chapitre III §1.3)		
Δp (Pa)	500		
Vitesse en entrée du tiroir (m.s^{-1})	10	0,55	0,36
Débit, pour 9 tiroirs (m^3.h^{-1})	2134	61	61

Tableau V.2 : Données utilisées lors des simulations en 2D des transferts de masse dans un tiroir (hors réaction) et résultats (vitesses et débits) de ces simulations.

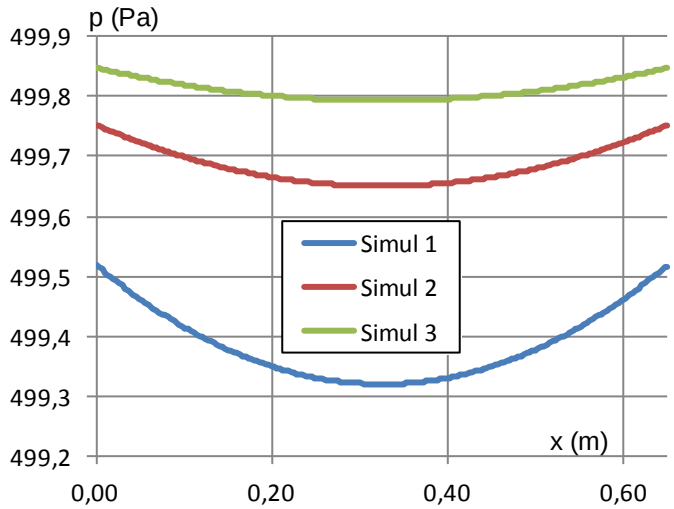

Figure V.5 : Différence de pression aux bornes du lit de sel, le long de l'axe x (p(x, Zs) – p(x, 0).

1.3.2 Dimensionnement du collecteur d'air

Les collecteurs d'air servent à répartir/collecter, l'air humide entre les différents tiroirs (cf. Figure V.1). Leur largeur (0,7 m) et leur hauteur (0,95 m), sont fixées par les dimensions et le nombre de tiroirs contenus dans le réacteur.

A partir des débits déterminés grâce au modèle 2D (voir Tableau V.2), il est possible de réaliser une estimation des pertes de charge linéaires créées dans chaque collecteur d'air du prototype. Pour cela, nous avons utilisé l'équation de Darcy-Weisbach, en faisant l'hypothèse que l'ensemble

de l'air humide traverse le collecteur d'air et en négligeant les pertes de charge créées par les fentes distribuant l'air entre les différents tiroirs. De plus, une majoration de ces pertes de charge de 10% a été prise en compte. L'équation de Darcy-Weisbach est donnée par la relation suivante :

$$\Delta p = \gamma \frac{L}{Dh} \frac{v^2}{2} \rho_h \qquad \text{(V.1)}$$

où *v* est la vitesse de l'air humide, *Dh* est le diamètre hydraulique du collecteur, *L* sa longueur et *γ* le coefficient de perte de charge, donné par la formule de Blasius (écoulement modérément turbulent, 2000 < Re < 10^5) :

$$\gamma = 0{,}3164\, Re^{-1/4} \qquad \text{(V.2)}$$

avec *Re* le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho\, v\, Dh}{\mu} \qquad \text{(V.3)}$$

La Figure V.6 présente les pertes de charge créées par les deux collecteurs d'air (en entrée et en sortie du réacteur), en fonction de leur épaisseur et pour un débit de 61 $m^3.h^{-1}$ (milieu de la réaction). On remarque que ces pertes de charge augmentent de manière exponentielle lorsque l'épaisseur des collecteurs diminue. Néanmoins, celles-ci restent faibles pour des épaisseurs de collecteur supérieures à 1 cm (< 15 Pa). Cependant, afin d'utiliser du matériel standard pour la fabrication des collecteurs d'air, nous avons choisi une largeur de collecteurs de 3 cm. Ceci correspond à une perte de charge créée par les deux collecteurs estimée à moins de 1 Pa, pour un débit de 61 $m^3.h^{-1}$ (milieu de réaction). Les pertes de charge linéaires dans le collecteur sont donc négligeables.

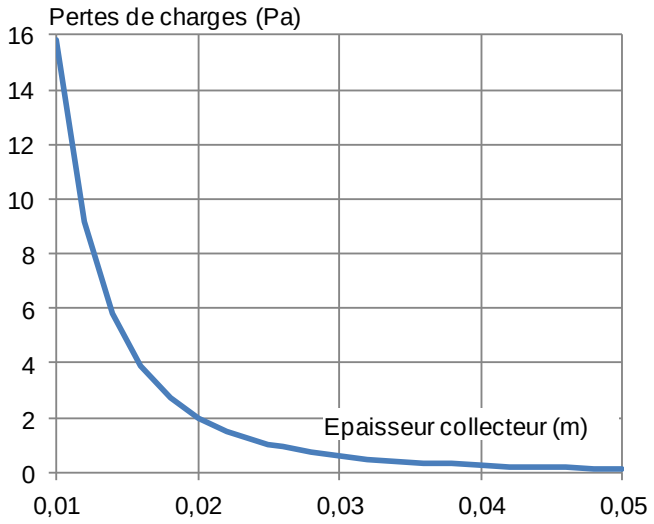

Figure V.6 : Pertes de charge créées par les collecteurs d'air (entrée et sortie), en fonction de leur épaisseur.

Finalement, compte tenu de la dimension choisie pour les tiroirs et les diffuseurs et collecteurs d'air et en considérant une densité énergétique du lit de sel de 450 $kWh.m^{-3}$, on obtient une densité énergétique apparente du prototype de l'ordre de 265 $kWh.m^{-3}$ (hors pieds et isolation) (cf.

Tableau V.3). Cette densité énergétique peut toutefois être augmentée dans une installation à l'échelle 1, notamment en optimisant les tailles des lames d'air entre les tiroirs, ainsi que des collecteurs d'air.

1.4 Débits, puissances

Le débit d'air humide traversant le prototype, ainsi que la puissance de réaction qu'il délivre (eq. (V.4)), en fonction de l'avancement de la réaction d'hydratation, sont présentés dans la Figure V.7. Ces résultats ont été calculés à partir du modèle à front raide (voir Chapitre II §1.2) et en utilisant les caractéristiques du lit et les conditions opératoires du Tableau V.1.

$$\dot{Q} = \Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} \frac{\rho_s}{M_s} V_t \qquad \text{(V.4)}$$

Avec, V_t, le volume total de sel.

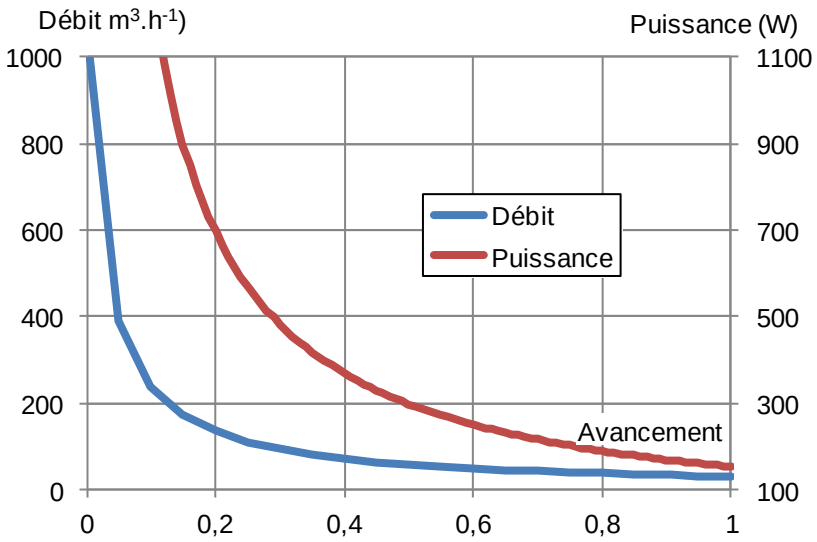

Figure V.7 : Débit d'air humide traversant le prototype et puissance de réaction, en fonction de l'avancement, au cours d'une hydratation. D'après le modèle à front raide.

On remarque d'une part, que le débit d'air humide initial (à X=0) est supérieur à 1000 $m^3.h^{-1}$. Cependant, il décroit rapidement en début de réaction et le débit moyen sur l'ensemble de la réaction est de 54 $m^3.h^{-1}$. D'autre part, on observe que la puissance moyenne sur l'ensemble de la réaction est de 297 W, avec une puissance maximale en début de réaction de l'ordre de 4,6 kW. Ces performances sont résumées dans le Tableau V.3.

Afin de limiter les déperditions thermiques, le prototype a été isolé. Pour cela, nous avons choisi de recouvrir l'ensemble du réacteur, de 5 cm de « pyrogel XT 10 », d'une conductivité thermique de 0,022 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et ensuite de 3,2 cm « d'Armaflex AC », d'une conductivité thermique de 0,039 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Ceci permet d'obtenir des pertes thermiques d'environ 13 % de la puissance moyenne de la réaction délivrée par le prototype en hydratation (pour une surface avec l'extérieur de $7m^2$, voir les dimensions du prototype dans le § 1.5), lorsque le réacteur est à 40°C et son environnement à 20°C (conditions obtenues lors de l'hydratation).

1.5 Prototype réel

1.5.1 Géométrie du prototype

Divers problèmes rencontrés lors de la fabrication du prototype, ont entraîné plusieurs modifications de celui-ci :

1. Les dimensions du réacteur, ainsi que celles des tiroirs ont été modifiées : les nouvelles mesures du réacteur et des tiroirs sont respectivement 99,3x77,5x72 cm (sans compter les pieds) et 69,4x65,1x8 cm. Finalement, une fois isolé et en tenant compte de la taille des pieds, le prototype mesure 130 cm de hauteur, 90 cm de profondeur et 106 cm de largeur.
2. La sortie d'air du tiroir 9 (voir Figure V.3) n'a pas pu être percée. Il a été supprimé, et seul huit tiroirs ont donc été remplis de sel réactif.
3. Enfin, des problèmes ont été rencontrés lors de la compression du lit de sel en poudre.
   Bien que des densités énergétiques de lit de sel de plus de 450 kWh.m^{-3} aient été atteintes dans les tests réalisés avec le banc de caractérisation des transferts de masse (chapitre III), il a été impossible de réaliser un lit de sel aussi dense dans les tiroirs du prototype. En effet, les lits de sel du banc de caractérisation étaient réalisés à partir de $SrBr_2,1H_2O$, sur des échantillons de petites tailles et étaient de plus confinés. Or, les lits de sel du prototype ont été réalisés sur des tiroirs de taille importante, à partir de $<SrB_{r2},6_{H2}O>$. Le volume molaire de ce dernier étant environ le double de celui de $<SrBr_2,1H_2O>$, la porosité de lit résultante est plus faible que pour un lit de sel déshydraté et rend sa compression difficile.
   De ce fait, la densité énergétique du lit de sel a été réduite : Dec = 388 kWh.m^{-3}. Ce qui représente 50 kg de sel hydraté par tiroir, soit 400 kg dans l'ensemble du prototype (au lieu des 525,5 kg prévus).

Finalement, compte tenu des modifications apportées au réacteur thermochimique, sa capacité de stockage a été ramenée à 105,2 kWh de chaleur, pour une densité énergétique apparente d'environ 190 kWh.m^{-3}, hors pieds et isolation et de 85 kWh.m^{-3} en les incluant (cf. Tableau V.3). Notons que ces problèmes peuvent être en grande partie résolus dans le cas d'une industrialisation du procédé,

Le lit de sel utilisé dans le prototype de stockage thermochimique étant d'une densité énergétique différente de celle prévue, cette mise en œuvre a été testée sur le banc de caractérisation des transferts de masse (avec une épaisseur identique à celle du prototype). Les perméabilités suivantes ont été obtenues : $k_1 = 5{,}9.10^{-11}$ et $k_0 = 5{,}7.10^{-10}$ m^2. On remarque qu'elles sont supérieures aux perméabilités utilisées lors du dimensionnement du prototype de stockage (cf. Tableau V.3). On peut donc s'attendre à obtenir de meilleures performances (puissance, temps de réaction) que celles initialement prévues. En effet, en utilisant les données (*Dec, k_1, k_0, Zs*) du prototype réel et pour les conditions opératoires décrites dans le Tableau V.1, le modèle à front raide prévoit un temps d'hydratation d'environ 45 h. La comparaison des résultats du modèle à front raide, pour le prototype réel et le dimensionnement de celui-ci est présentée dans le Tableau

V.3. Compte tenu des forts débits attendus lors de l'utilisation du prototype (cf. §1.4), il semble difficile de le tester en fixant une différence de pression de 500 Pa à ces bornes.

	Dimensionnement	Prototype
Dimensions réacteur, h x L x l (en cm)	96,6x74,9x72	99,3x77,5x72
Dimensions tiroirs, h' x L' x l' (en cm)	8x70x65	8x69,4x65,1
Epaisseur du lit de sel, Zs (en cm)	7,5	7,5
Quantité de sel hydraté (kg)	525,5	400
Dec lit de sel (en $kWh.m^{-3}$)	450	388
Dec prototype (hors isolation) (en $kWh.m^{-3}$)	265	190
k_0 (10^{12} m^2)	211,6	570
k_1 (10^{12} m^2)	5,94	59
Débit moyen d'air humide (en m^3/h)	54*	440*
Débit maximum d'air humide (en m^3/h)	1020*	2645*
Débit minimum d'air humide (en m^3/h)	30*	255*
Puissance moyenne de la réaction (en kW)	0,3*	2,36*

Tableau V.3 : Caractéristiques réelles du prototype de stockage thermochimique et caractéristiques définies lors de son dimensionnement.
* Résultats obtenues à partir du modèle à front raide, pour la température, le gradient de pression aux bornes du lit de sel et la pression partielle d'eau en entrée décrites dans le Tableau V.1.

1.5.2 Instrumentation

Afin de suivre l'évolution de la réaction au cours du temps, le prototype est largement instrumenté.

- Afin d'éstimer la perméabilité équivalente du réacteur, celui-ci dispose, d'un capteur de pression absolue dans la conduite d'entrée de l'air et d'un capteur de pression différentielle à ses bornes.
- De manière à pouvoir réaliser un bilan sur l'air humide entre l'entrée et la sortie du réacteur, deux sondes de mesure de la température (PT 100) sont situées en entrée et en sortie de l'air du réacteur. De plus, l'humidité, ainsi que le débit de l'air humide sont mesurés en entrée et en sortie du banc d'essai aéraulique sur lequel le prototype est connecté. Notons, qu'en sortie du réacteur, la mesure se fait grâce à un hygromètre à miroir refroidi. Il permet de mesurer le taux d'humidité de l'air humide avec une grande précision, même lorsque l'humidité de celui-ci est faible (en déshydratation par exemple).
- 24 thermocouples sont disposés entre les tiroirs 1, 3, 4, 5, 6 et 8 (voir l'annexe 8). Ces différents thermocouples ont été placés de manière à pouvoir observer les éventuels gradients de températures axiaux et longitudinaux au sein de la couche de sel, ainsi que les différences de température suivant la position du tiroir dans le réacteur. Les tiroirs 2 et 7 ne sont pas instrumentés, afin de pouvoir les sortir du réacteur.
- Enfin, le prototype est placé sur une balance, afin de mesurer sa variation de masse au cours du temps et de pouvoir en déduire l'avancement de la réaction.

L'ensemble des incertitudes des appareils de mesures utilisés est détaillé dans l'annexe 8.

1.5.3 Banc d'essai aéraulique et mise en place du prototype

Le prototype de stockage thermochimique a été testé sur le banc d'essai aéraulique 'Mather' se trouvant au Leth (INES), à Chambéry. Ce banc d'essai permet de générer de l'air à une température, une hygrométrie et un débit contrôlés. Les plages de fonctionnement du banc d'essai sont données au Tableau V.4 :

Grandeur	Plage
Débit d'air	60 à 1500 $m^3.h^{-1}$
Température sèche	-15°C à +100°C
Humidité spécifique	0,8 à 25 $g_v.kg^{-1}_a$

Tableau V.4 : Plages de fonctionnement du banc d'essai aéraulique

La composante aéraulique du banc d'essai est constituée de :

1. deux veines de soufflage d'air alimentées par des centrales de conditionnement d'air. Les équipements de mesure (hygromètres, débitmètres, capteurs de pression, de température) permettent de déterminer les caractéristiques de cet air ;
2. deux veines de reprise d'air permettant de déterminer les caractéristiques du flux d''air, après modifications de ses propriétés par échanges thermiques et/ou massiques au sein du produit testé (le prototype de stockage thermochimique dans notre cas).

Ces veines d'air principales sont décomposées en deux veines secondaires utilisées en fonction de la gamme de débit souhaitée : 60 à 400 m^3/h et 400 à 1500 m^3/h.

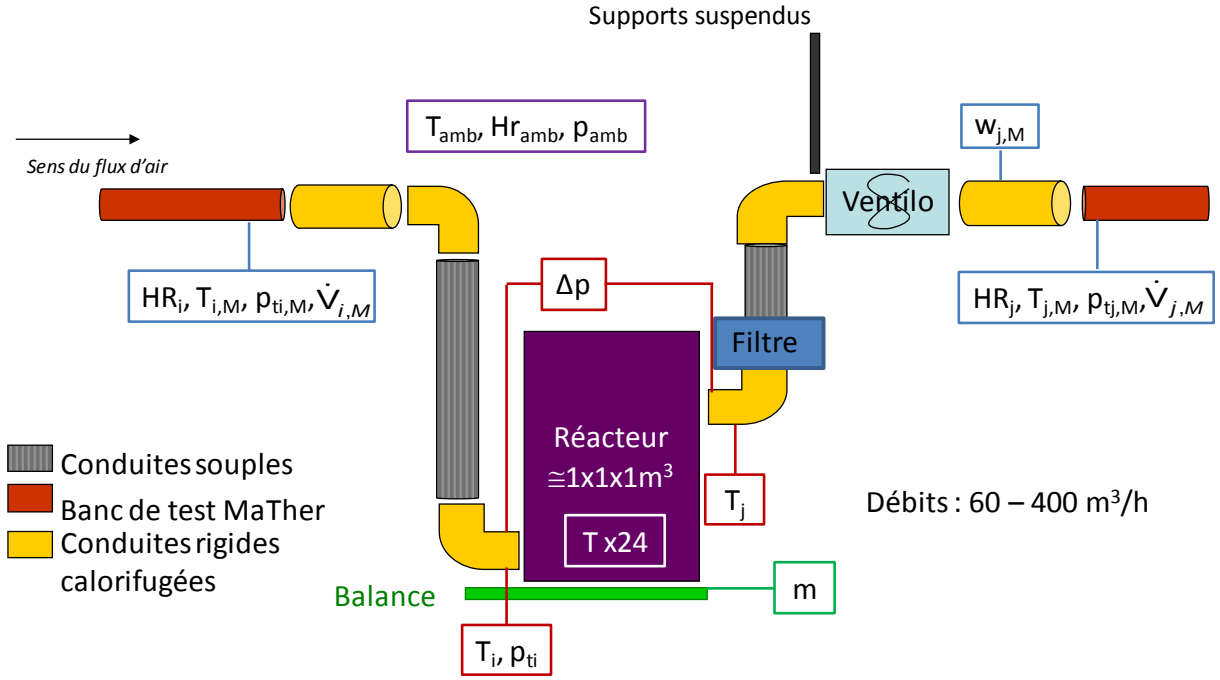

Figure V.8 : Schéma du prototype de stockage thermochimique connecté au banc aéraulique. Les variables mesurées sont encadrées.

Le prototype de stockage thermochimique a été connecté à la petite veine d'air (débit entre 60 à 400 m^3/h), à l'aide de conduites souples, afin de ne pas perturber la mesure de la masse du réacteur. Il faut noter de plus, qu'un filtre (G3 et F7) a été disposé en sortie du réacteur, dans le but de capter les particules les plus fines de $SrBr_2$ pouvant être éventuellement emportées par le flux d'air. Enfin, les pertes de charge créées par le réacteur étant importantes, un ventilateur a été disposé entre la sortie d'air du réacteur et la veine de sortie du banc aéraulique, afin d'en vaincre une partie et de pouvoir atteindre un débit d'air plus important. Un schéma de l'installation est présenté dans la Figure V.8.

2. Protocole d'expérimentation du prototype

Lors des différentes séquences d'expérimentation du prototype, nous souhaitons que l'écart à l'équilibre (voir équation (V.5) et Figure V.9) imposé au sel réactif soit constant au cours de la réaction.

$$\Delta T_{eq} = T_i - T_{eqSG}(p_{vi}) \; et \; \Delta p_{eq} = p_{eqSG}(T_i) - p_{vi} \qquad (V.5)$$

Il est donc nécessaire que la température (T_i) et la pression partielle d'eau de l'air humide (p_{vi}) en entrée du prototype soient constantes.

	Hydratation		**Déshydratation**	
	Fort écart à l'équilibre	Faible écart à l'équilibre	Fort écart à l'équilibre	Faible écart à l'équilibre
$T_{i,M}$ (°C)	25	25	82	62
p_{vi} (Pa)	1000	700	2500	2500
Affinité ($J.mol^{-1}$)	3808	2924	-5640	-1530

Tableau V.5 : Conditions de l'air humide entrant, pour les séquences expérimentales à fort et faible écarts à l'équilibre

Afin d'observer l'influence de l'écart à l'équilibre sur les réactions d'hydratation et de déshydratation du réacteur, deux types d'écarts à l'équilibre ont été imposés : un fort et un faible écart à l'équilibre. Ils sont récapitulés dans le Tableau V.5 et représentés dans le diagramme de Clausius-Clapeyron Figure V.9.

Ces écarts à l'équilibre ont été choisis représentatifs des conditions de l'air humide qui peuvent être obtenues lors de l'utilisation d'un système réel de stockage thermochimique intersaisonnier. Il peut être intéressant d'humidifier l'air humide lors de la phase d'hydratation du réacteur (afin d'augmenter l'écart à l'équilibre et ainsi d'accroitre la vitesse de réaction), néanmoins une analyse thermodynamique du procédé a montré que l'humidification de l'air, outre une consommation d'eau supplémentaire, conduisait à des rendements du système de stockage inférieurs à 30% (Neveu, et al., 2012). Cette solution n'a donc pas été retenue.

En outre, dans le Tableau V.5 l'affinité de la réaction (eq. (IV.3)) correspondant à chaque écart à l'équilibre est présentée. Rappelons que cette affinité définit l'écart à l'équilibre du système solide/gaz. Elle est négative lorsque la réaction de déshydratation est possible, positive lorsque la réaction d'hydratation est possible et nulle à l'équilibre. Enfin, plus sa valeur absolue est grande, plus l'écart à l'équilibre est important.

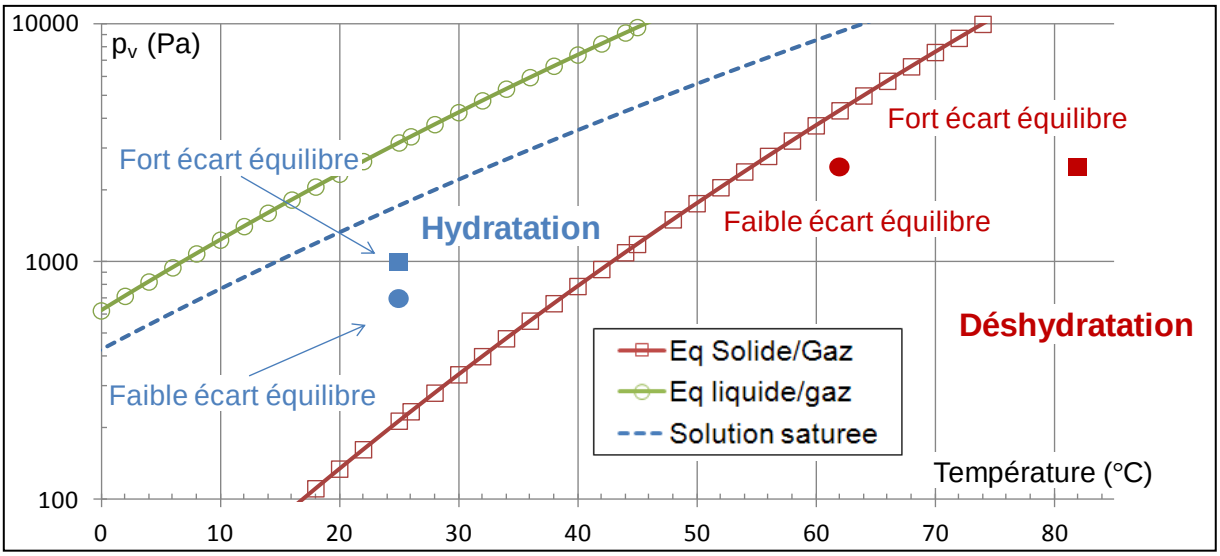

Figure V.9 : Contraintes opératoires imposées au réacteur (air humide entrant), dans un diagramme de Clausius-Clapeyron.

De plus, si l'on veut obtenir un écart à l'équilibre constant au cours de la réaction, il est nécessaire que la différence de pression aux bornes du réacteur (Δp) soit constante au cours du temps. En effet, si l'on considère l'air humide comme un gaz parfait, nous pouvons écrire :

$$\frac{p_v}{p_a} = \frac{m_v M_v RT}{m_a M_a RT} = \frac{m_v}{0{,}622\, m_a} = \frac{w}{0{,}622} \qquad \text{(V.6)}$$

avec w l'humidité spécifique de l'air (en kg_v/kg_a).
En notant que $p_t = p_a + p_v$, on obtient finalement :

$$p_v = p_t . \frac{w}{0{,}622+w} \qquad \text{(V.7)}$$

Or, en faisant l'hypothèse d'une pression constante en sortie du réacteur (p_{atm}), nous avons :

$$\Delta p = p_t - p_{atm} = p_v \frac{0{,}622+w}{w} - p_{atm} \qquad \text{(V.8)}$$

Finalement, on remarque que si l'on veut avoir une réaction à p_{vi} constant, w étant fixé (par le banc aéraulique Mather), il est nécessaire de fonctionner à p_{ti} constant.
Cependant, nous avons vu par simulation dans la partie précédente (§1.5), que le débit traversant le réacteur pendant une hydratation (pour Δp=500 Pa) variait fortement au cours de l'avancement de la réaction : entre 2290 et 255 $m^3.h^{-1}$ (cf. Tableau V.3). Compte tenu des plages de fonctionnement des veines d'air du banc d'essai (entre 60 et 400 m^3/h et entre 400 et 1500 m^3/h) et des pertes de charge importantes attendues en début de réaction, il s'avère impossible de

fonctionner à Δp constant. Il a donc été choisi de réaliser les expérimentations à débit constant : 290 m^3/h en hydratation et 313 m^3/h en déshydratation.
On peut noter toutefois, que dans ces conditions, la variation de p_{vi} reste faible au cours des réactions d'hydratation et de déshydratation. En effet, en supposant une variation de p_{ti} est de 500 Pa sur l'ensemble de la réaction, la variation de p_{vi} est de l'ordre de 1% si p_{vi} = 1000 Pa et de l'ordre de 2,5% si p_{vi} = 2500 Pa.

Les grandeurs ci-dessous sont enregistrées toutes les 30 secondes au cours des séquences expérimentales, elles sont de plus présentées dans la Figure V.8 :

- Veine d'air en entrée du banc d'essai :
- le débit volumique : $\dot{V}_{i,M}$,
- l'humidité relative : HR_i,
- la température de l'air : $T_{i,M}$,
- la pression totale : $p_{ti,M}$,
- Veine d'air en sorite du banc d'essai :
- le débit volumique : $\dot{V}_{j,M}$,
- les humidités spécifiques et relatives : $w_{j,M}$, HR_j,
- la température de l'air : $T_{j,M}$,
- la pression totale : $p_{tj,M}$,
- Bornes du réacteur :
- la température de l'air en entrée du réacteur : T_i,
- la pression totale en entrée du réacteur : p_{ti},
- la température de l'air en sortie du réacteur :T_j,
- la différence de pression aux bornes du réacteur : Δp,
- *Autres :*
- les températures des 24 thermocouples disposés dans le réacteur (voir l'annexe 7),
- l'humidité relative ambiante : HR_{amb},
- la température ambiante : T_{amb},
- la pression ambiante : p_{amb}.

A partir de ces données et des corrélations détaillées dans l'annexe 8, il est possible de déterminer l'ensemble des caractéristiques de l'air humide (température, humidité, enthalpie, masse volumique, …).

D'autre part, l'avancement de la réaction est calculé à partir de la mesure de la masse du prototype, en utilisant les équations (III.10) et (III.11).

Notons finalement, que les résultats expérimentaux présentés dans la suite correspondent à une moyenne glissante sur trente minutes des valeurs enregistrées toutes les 30 secondes.

3. Résultats expérimentaux

Le prototype de stockage thermochimique a été expérimenté pendant plus de cinq mois. Au cours de cette période, sept cycles hydratation/déshydratation ont été réalisés et différentes

conditions opératoires ont été appliquées. La Figure V.10 présente l'avancement de la réaction en fonction du temps de l'ensemble de ces cycles. Les cycles réalisés ne sont pas complets, les vitesses de réaction étant très lentes en fin de réaction, cela engendrerait des temps d'expérimentation trop long. D'autre part, le prototype étudié étant un système de stockage intersaisonnier, les cycles réalisés sont relativement longs, de quinze à vingt jours avec un fort écart à l'équilibre, d'où le faible nombre de cycles réalisés au cours des cinq mois d'expérimentation. Enfin, plusieurs arrêts du prototype ont été effectués. Ces arrêts peuvent être représentatifs du fonctionnement d'un système de stockage thermochimique intersaisonnier, lors des périodes d'intersaisons (cf. §3.3.2).

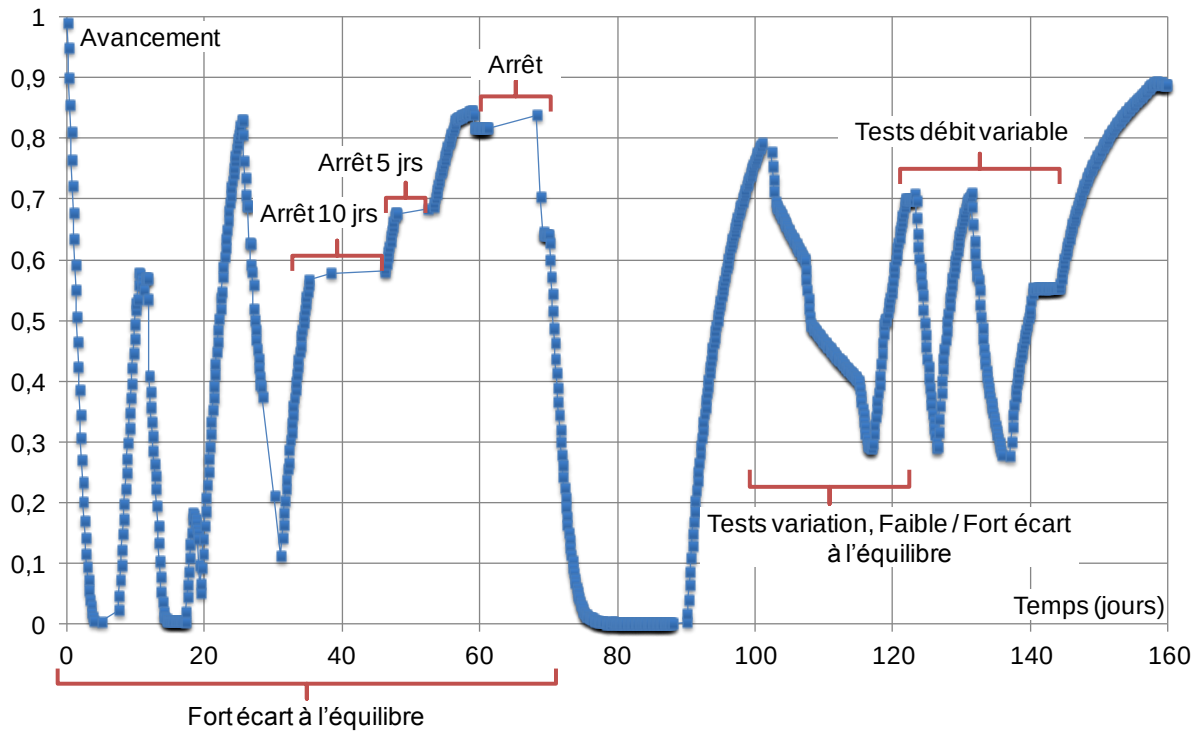

Figure V.10 : Avancement, en fonction du temps, de l'ensemble des cycles réalisés avec le prototype de stockage thermochimique.

Dans la suite de ce chapitre, les différents résultats obtenus vont être présentés et discutés. Nous présenterons dans un premier temps les cycles réalisés avec des conditions opératoires identiques (un fort écart à l'équilibre). Nous détaillerons principalement le 1er cycle, les phénomènes physiques qui s'y déroulent étant représentatifs de ceux des autres cycles. Dans un second temps, nous présenterons les cycles réalisés avec des conditions opératoires différentes (en débits, température, humidité, …).

3.2 Expérimentations à fort écart à l'équilibre

Nous allons présenter dans cette partie, les résultats obtenues au cours des différents cycles déshydratation / hydratation réalisés avec un fort écart à l'équilibre. Les conditions opératoires moyennes de ces expérimentations sont résumées dans le Tableau V.6. Notons que les hydratations ont été réalisées avec une consigne de débit de 290 m^3/h et les déshydratations, avec une consigne de 313 m^3/h (débits maximums que nous ayons pu atteindre).

	T_i (°C)	p_{vi} (Pa)	Débit (m^3/h)	X initilal / X final
1ère déshydratation	80	2557	312,6	1 / 0
1ère hydratation	25	997,5	289,6	0 / 0,55
2ème déshydratation	77,9	2570	311,2	0,55 / 0,2
2ème hydratation	25	981	290	0,05 / 0,82
3ème déshydratation	79,8	2459	313	0,82 / 0,15
3ème hydratation	25	944,7	290	0,15 / 0,82
4ème hydratation	24,9	982,2	290	0 / 0,8
6ème déshydratation	79,8	2468,7	312,9	0,55 / 0,28
6ème hydratation	24,9	980,4	284,4	0,3 / 0,7
7ème hydratation	24,8	968,2	271,8	0,55 / 0,89

Tableau V.6 : Conditions opératoires moyennes des cycles réalisés avec un fort écart à l'équilibre.

3.2.1 Grandeurs locales

i. 1er cycle hydratation / déshydratation :

Nous allons présenter les résultats des grandeurs locales obtenues au cours du premier cycle déshydratation / hydratation. Celui-ci a été réalisé dans des conditions opératoires imposées constantes au cours de la réaction et dont les valeurs moyennes sont présentées dans le Tableau V.6. Le 1er cycle a commencé par une déshydratation complète du réacteur. Ensuite, une hydratation incomplète (arrêtée à cause d'un problème technique sur le banc aéraulique), jusqu'à l'avancement X=0,55, a été réalisée.

Analyses du tiroir 5

Le tiroir 5 se trouve au milieu du réacteur, il est donc moins influencé que les autres tiroirs par d'éventuels effets de bord (proximité des parois inférieure et supérieure du réacteur). Pour cette raison, il a été plus largement instrumenté que les différents tiroirs du prototype, dix thermocouples sont répartis dans le lit de sel, de manière à pouvoir observer les gradients de température, axialement et longitudinalement. Dans la suite de ce paragraphe est présentée une analyse approfondie des données locales obtenues pour ce tiroir.

La Figure V.11 (a) présente l'évolution, au cours de la première déshydratation, de la température d'air humide en sortie du réacteur, T_i, ainsi que les températures des thermocouples, T12 à T15 (tiroir 5, cf. Figure V.3.a). Ils sont disposés à différentes hauteurs de la couche de sel. Nous avons dans l'ordre et du haut vers le bas de la couche de sel, les thermocouples T15, T12, T13 et T14 (cf. Figure V.13 et annexe 7). Les températures de thermocouples T12 à T15 lors de la 1ère déshydratation, sont aussi présentées en fonction de l'avancement global dans le prototype dans la Figure V.12.
On observe que, dès l'injection du flux d'air humide, les températures du sel T12 à T15 augmentent puis se stabilisent toutes sur un palier, autour de 61 °C, avant d'augmenter à nouveau, les unes après les autres, jusqu'à tendre vers la température d'entrée de l'air humide

dans le réacteur (environ 80°C). A l'avancement X=0 (fin de cette réaction de déshydratation), tous les thermocouples tendent vers cette température.
Cette évolution successive des températures à partir d'un palier indique la présence d'un front de réaction, qui se déplace du haut (T15) vers le bas du lit de sel (T14), donc de l'entrée d'air humide dans la couche réactive, vers sa sortie. En effet, au niveau du front de réaction, la déshydratation du sel, qui est endothermique, entraîne une consommation de la chaleur sensible du sel et du flux d'air humide. Leurs températures diminuent, jusqu'à la température de palier.
En aval du front de réaction, le flux d'air humide, circulant jusqu'à la sortie du réacteur, impose aussi une température proche du palier à la couche de sel qui n'a pas encore réagi. Ceci explique le palier de température observé dans la Figure V.11 et la Figure V.12.
En amont du front de réaction, la réaction endothermique étant terminée, le sel est donc amené progressivement à l'équilibre thermique avec l'air humide entrant, d'où l'augmentation progressive des températures du sel en T15, 12, 13, 14 du palier vers la température d'entrée de l'air humide.
Il faut noter que, en raison de ce flux d'air humide traversant l'ensemble de la couche de sel et contrôlant donc sa température aussi en aval du front, il n'est pas possible de déterminer le début de la réaction en un point spécifique du lit. Il est seulement possible de constater que la réaction est quasi terminée en un point donné lorsque sa température tend vers celle de l'air humide entrant.
D'autre part, on remarque que la température de l'air en sortie du réacteur est supérieure à la température de palier. Deux phénomènes peuvent expliquer ce constat. La première est que la température d'air humide en sortie du prototype intègre les contributions de l'ensemble des tiroirs, qui n'ont pas exactement la même température de palier. La seconde est qu'il est possible qu'une partie de l'air humide injectée dans le réacteur ne traverse pas le sel réactif, à cause de défauts d'étanchéité entre les parois du réacteur et les tiroirs, mais soit dirigé directement en sortie, ou traverse le sel par d'éventuels passages préférentiels (au sein de la couche de sel). Cependant, les données locales mesurées ne permettent pas de valider l'impact de cette deuxième hypothèse.
Enfin, il faut noter, qu'une panne de la partie aéraulique (panne du générateur de vapeur permettant d'humidifier l'air envoyé dans le réacteur) est survenue à la 74ème heure. De l'air sec a alors été envoyé dans le prototype, modifiant la température d'équilibre de la réaction. Ceci explique le saut brutal de température que l'on observe sur la Figure V.11 (a). On remarque que la température du réacteur est très sensible aux conditions d'entrée de l'air et que sa réponse au changement des conditions d'entrée est extrêmement rapide. Une analyse approfondie de l'influence sur la réaction des conditions d'entrée de l'air humide sera présentée dans le §3.3.

De façon similaire, la Figure V.11 (b), présente la température d'air humide en sortie du réacteur, ainsi que les températures des thermocouples T12 à T15 au cours de la première hydratation. Elle montre qu'un front de réaction se déplace dans le tiroir 5, de l'entrée d'air humide dans le lit de sel vers sa sortie. Notons que cette réaction d'hydratation n'est pas complète (arrêtée à l'avancement global du prototype X=0,55, voir Figure V.10). Seules les températures du sel en T15 et T12 ont évolué de la valeur du palier à celle de l'air humide en entrée. La réaction est donc terminée dans cette couche de sel, mais ne l'est pas au niveau de T13 et T14.
De plus, une panne du générateur de vapeur est survenue entre la 66ème et la 68ème heure de l'hydratation, ainsi qu'à partir de la 75ème heure, empêchant de finir l'hydratation au-delà de X=0.55.

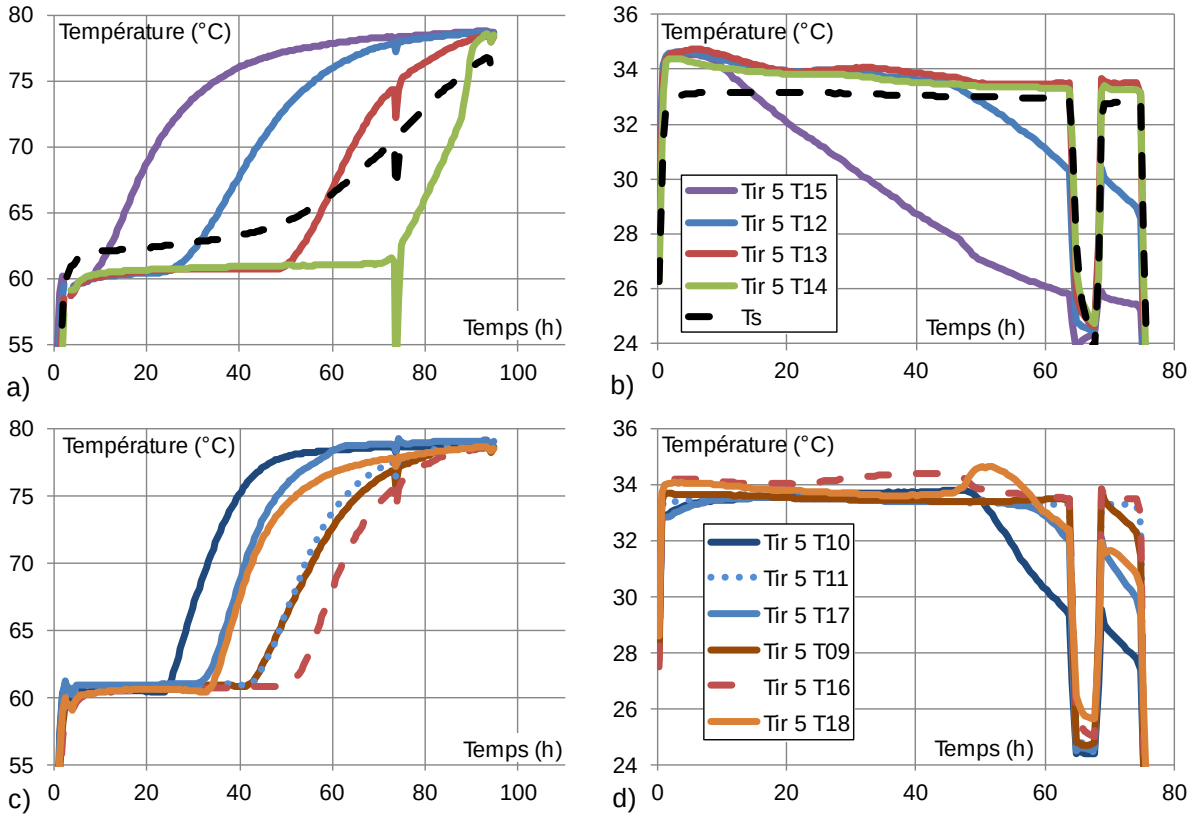

Figure V.11 : Tiroir 5: Températures du sel réactif, au centre du tiroir, à différentes hauteurs (T12 à 15) et température de l'air humide en sortie du réacteur *Tj*, au cours du temps, pour a) la 1ère déshydratation et b) la 1ère hydratation.
Température en fonction du temps, du sel sur le pourtour du tiroir 5, au cours c) de la 1ère déshydratation et d) de la 1ère hydratation.

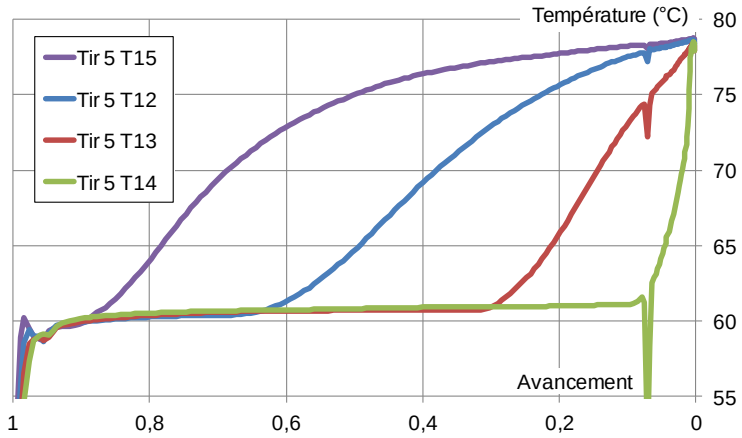

Figure V.12 : Température en fonction de l'avancement global dans le prototype, de quatre thermocouples disposés au centre du tiroir 5, à différentes hauteurs, au cours de la 1ère déshydratation.

La Figure V.11 (c) et la Figure V.11 (d), présentent les températures du sel aux positions T9 à T11 et T16 à T18, respectivement au cours de la 1ère déshydratation et de la 1ère hydratation. Ces thermocouples sont disposés sur le pourtour du tiroir 5, à environ 15 cm du bord du tiroir et à une hauteur à peu près identique, dans le plan médian du lit de sel (voir Figure V.13). Les thermocouples T10, T11 et T17 (en bleu) sont disposés du côté de l'entrée d'air humide, et T9, T16 et T18 du côté du collecteur de sortie d'air (en orange).

On remarque d'une part, que ces thermocouples, à la périphérie du tiroir, se positionnent sur le même palier de température qu'au centre du tiroir 5 (voir Figure V.11.a et .b). La réaction se fait à une température identique dans l'ensemble du tiroir 5. A plus de 15 cm du bord du tiroir 5, il ne semble donc pas y avoir de gradient thermique dû aux pertes vers l'extérieur ou vers les collecteurs. D'autre part, on remarque qu'il n'y a pas de différence significative ente les températures des thermocouples situés à côté de l'entrée d'air humide (groupe bleu) et celles proches du collecteur d'air de sortie (groupe orange). L'impact thermique des deux collecteurs d'air semble donc être négligeable sur la température de la couche de sel.

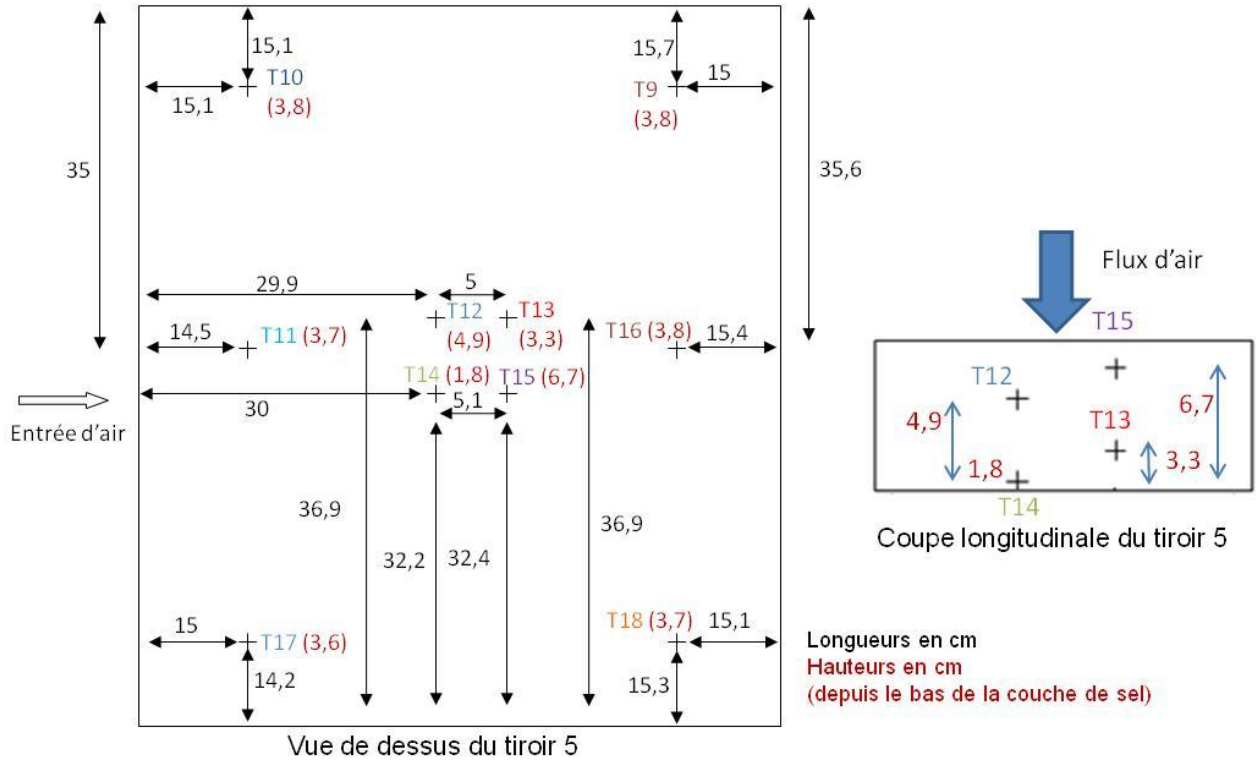

Figure V.13 : Schéma de l'emplacement des différents thermocouples disposés dans le tiroir 5.

Analyse des autres tiroirs

La Figure V.14 (a) et la Figure V.14 (b), présentent, au cours de la 1ère déshydratation et de la 1ère hydratation, la température du sel, à des points se trouvant sur le pourtour des tiroirs instrumentés (1, 3, 5, 6 et 8), à la mi-hauteur de la couche de sel (voir annexe 7), ainsi que les températures d'air humide en entrée et sortie du réacteur.

Notons que ces tiroirs diffèrent essentiellement par le sens du flux d'air les traversant : dans les tiroirs impairs, le flux d'air humide est descendant (du haut vers le bas du lit de sel), et il est ascendant dans les tiroirs pairs.

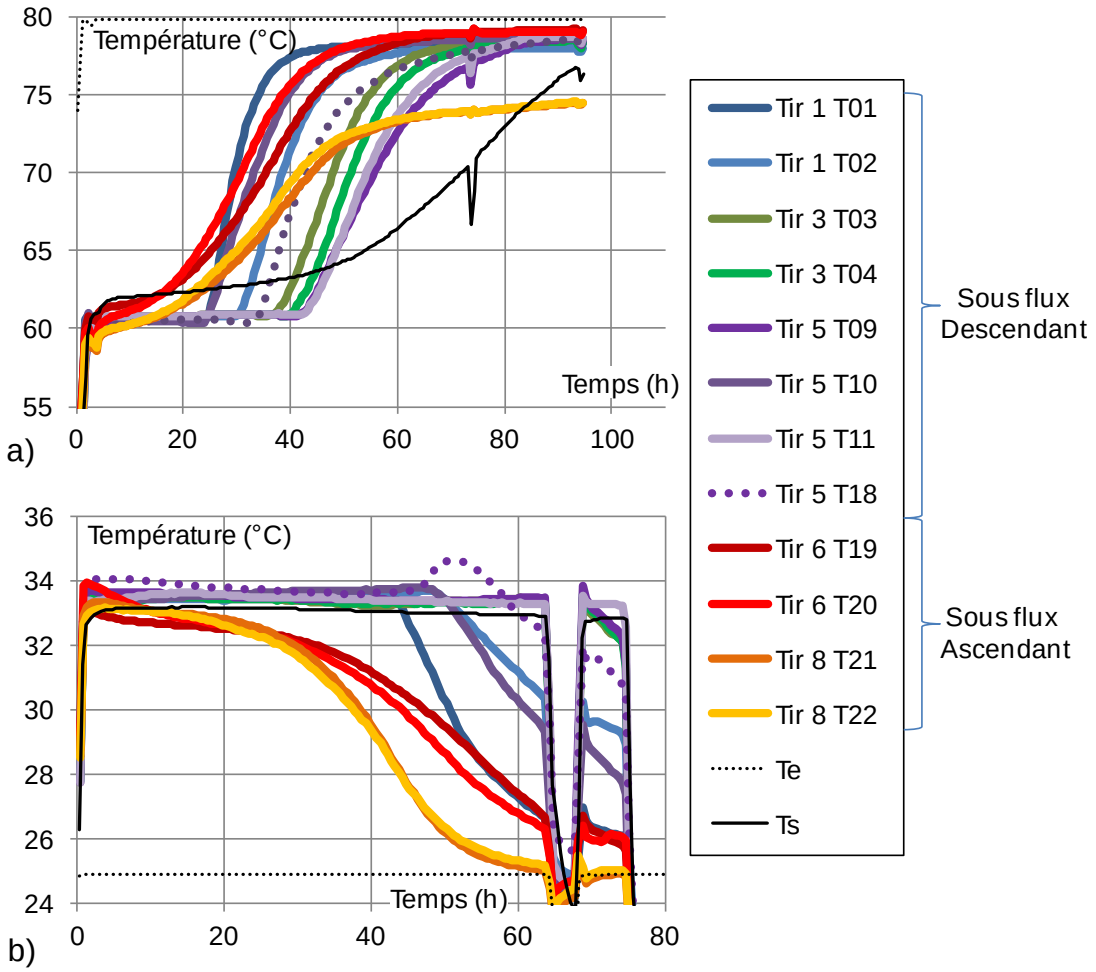

Figure V.14 : Températures de thermocouples situés dans différents tiroirs, mais à des hauteurs identiques et températures en entrée et en sortie du réacteur, au cours du temps, pour a) la 1ère déshydratation et b) la 1ère hydratation.
Les tiroirs 1, 3 et 5 sont sous flux descendant et les tiroirs 6 et 8 sont sous flux ascendant.

On remarque que les températures dans les deux tiroirs pairs, soumis à un flux ascendant, (T19 à T22), ne suivent pas un palier aussi marqué, que les températures des tiroirs impairs soumis à un flux descendant, comme le tiroir 5 analysé en détails précédemment. Néanmoins, on observe aussi une allure sigmoïde pour ces tiroirs : les températures restent proches de la température de réaction pendant plusieurs dizaines d'heures, puis, dans un second temps, elles augmentent rapidement jusqu'à une valeur proche de la température d'entrée de l'air humide. Il est donc clair qu'il existe aussi dans ces tiroirs un front de réaction qui se déplace.

Plusieurs hypothèses ont étés avancées afin d'expliquer les disparités des évolutions de températures mesurées dans les tiroirs sous flux descendant ou ascendant. Notamment, les thermocouples étant tous positionnés du bas vers le haut du lit de sel (cf. Figure V.2), il peut exister un passage préférentiel de l'air le long de ceux-ci dans les tiroirs dont le flux d'air est ascendant. Ces thermocouples mesurent alors une température intermédiaire entre celle du sel et celle de l'air humide. Elle est donc supérieure à la température du sel en déshydratation et inversement en hydratation.

Une autre hypothèse est que les lits de sel n'étant pas confiné dans sa partie haute, il peut y avoir un phénomène de fluidisation de celui-ci dans les tiroirs sur flux ascendant. Cependant, les calculs développés en annexe 9 montrent que, compte tenu des vitesses d'air dans le réacteur, la fluidisation du lit de sel est peu probable.

Le manque de données locales ne permet pas de conclure avec certitude sur le phénomène entraînant ces disparités de températures.

Enfin, on remarque dans la Figure V.14 (a) et la Figure V.14 (b), que le tiroir 8 (en bas du réacteur) est toujours plus froid que les autres, en hydratation et déshydratation. En effet, l'écart de température des paliers de fin de réaction, entre le tiroir 8 et les autres tiroirs est d'environ 5°C et 2°C, respectivement en déshydratation et en hydratation. Le tiroir 8 étant en bas du réacteur (voir Figure V.3), ses pertes thermiques sont plus importantes que les autres tiroirs, notamment à cause de sa proximité avec la paroi inférieure du réacteur et des pieds de celui-ci, qui sont la cause de ponts thermiques vers le sol.

ii. Evolution des températures au cours des cycles successifs d'hydratation/déshydratation :

Evolution des températures du tiroir 5 au cours des cycles

On observe que les profils de températures dans les différents tiroirs, évoluent au cours du cyclage du réacteur. Dans la suite, nous présenterons une partie représentative des résultats de ces différents cycles réalisés avec un fort écart à l'équilibre. D'autres résultats sont rassemblés en annexe 10.

La Figure V.15 présente la température, en fonction de l'avancement global de la réaction dans le prototype, mesurée aux positions T12 à T15 (à différentes hauteurs au centre du tiroir 5). Ces profils sont mesurés au cours de la 2ème hydratation (Figure V.15.a), la 4ème hydratation (Figure V.15.b), la 6ème hydratation (Figure V.15.c) et la 7ème hydratation (Figure V.15.d). Ces réactions ont été réalisées avec un fort écart à l'équilibre.
On remarque que l'ensemble des hydratations présentent un palier de température autour de 34°C, avec une dispersion des températures, de plus ou moins 2°C. Cette température correspond à la température de palier, déjà identifiée lors de la 1ère hydratation. Ce palier de température est moins marqué qu'au cours de la 1ère hydratation, mais nous n'observons pas d'évolution significative de sa valeur au cours de ce cyclage.
En outre, on remarque que comme pour la 1ère hydratation, au cours de la 2ème et de la 4ème hydratation les différentes températures du sel diminuent les unes après les autres avec l'avancement de la réaction (à partir de X=0,3), pour tendre vers la température de l'air humide en entrée (25°C). Ceci traduit de la présence d'un front de réaction qui se déplace au sein de la couche réactive.
Au cours de la 7ème hydratation, le front de réaction est moins visible. En effet, la baisse de température en T15 survient seulement à partir de X=0,7, au lieu de X=0,3 pour les autres hydratations. Enfin, au cours de la 6ème hydratation, l'ensemble des températures restent constantes jusqu'à un avancement de 0,7 et aucun front de réaction se déplaçant dans le sel n'est observé.

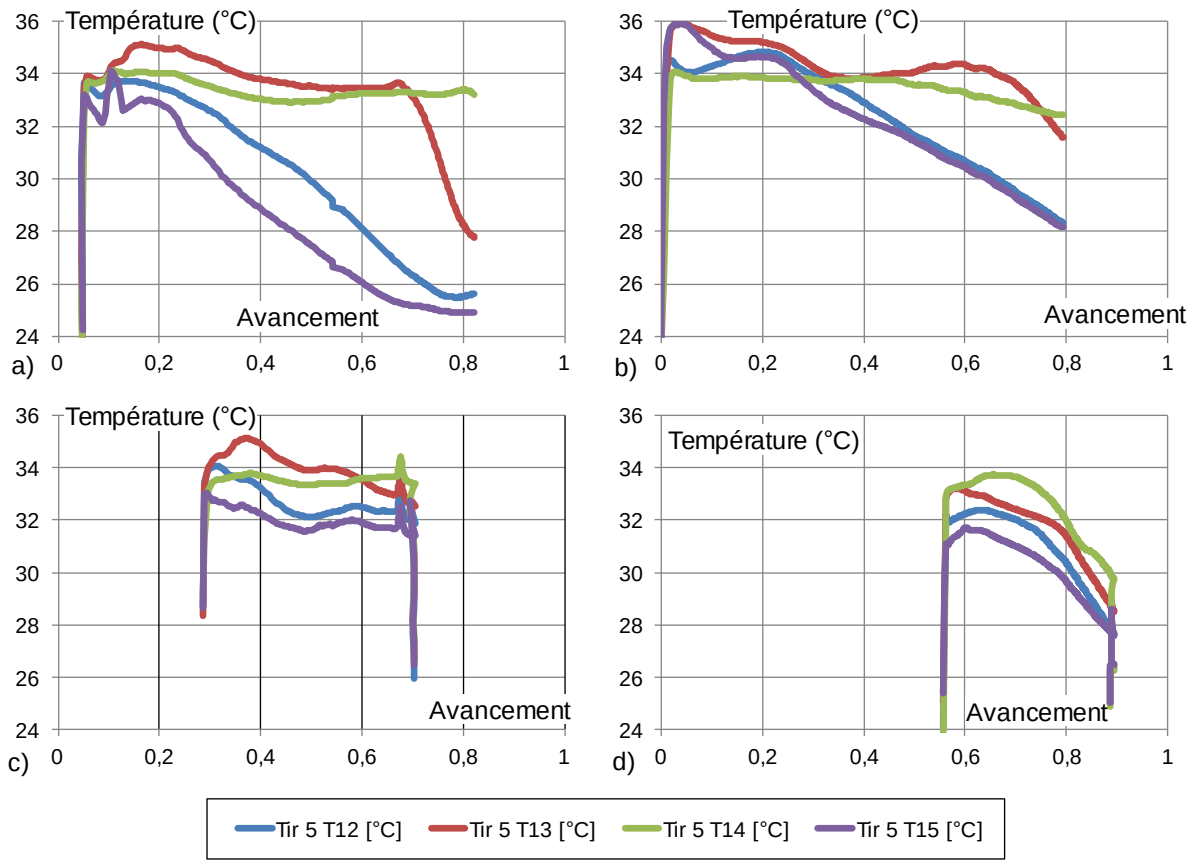

Figure V.15 : Températures en fonction de l'avancement global, mesurées par les thermocouples au centre du tiroir 5, à différentes hauteurs: a) 2ème hydratation, b) 4ème hydratation, c) 6ème hydratation et d) 7ème hydratation.

On peut noter la particularité des hydratations 6 et 7 : elles débutent à un avancement de l'ordre de 0,3, contrairement aux hydratations 2 et 4 qui débutent à X=0 (cf. Figure V.10). Ceci peut être une cause de la disparité d'évolution des températures entre les différentes hydratations.

En effet, on a tracé dans la Figure V.16, un schéma de l'évolution de l'avancement au cours des cycles 4 à 6, en supposant que l'hydratation se fasse au niveau d'un front raide de réaction.

On remarque sur cette Figure V.16, que pour l'hydratation 4 débutant à X=0, le lit de sel est initialement parfaitement homogène en avancement. Par contre, en début de l'hydratation 5, il va rester une couche de sel hydratée (entre les positions z = 1,5 cm et z = 3,75 cm de la couche de sel) résultant de la déshydratation précédente incomplète. Ainsi, en conséquence des cycles précédents incomplets, les états, initial et final de la 6ème hydratation sont composés d'un empilement de couches hydratées et déshydratées. Le même phénomène s'observe pour la 7ème hydratation.

Ceci a un impact sur l'évolution du front de réaction au cours de l'hydratation et donc sur les températures mesurées localement. En effet, à un avancement global donné, le front de réaction ne se trouvera pas forcement à la même hauteur de la couche de sel, pour deux hydratations commençant avec un état initial différent. Les positions des thermocouples se situant dans ces différentes couches ne seront donc pas dans la même situation par rapport à la réaction.

Compte tenu de l'hypothèse simplificatrice du front raide de réaction pour délimiter ces couches, il n'est pas possible d'aller plus loin dans l'analyse de la position de chaque thermocouple par rapport à ces couches.

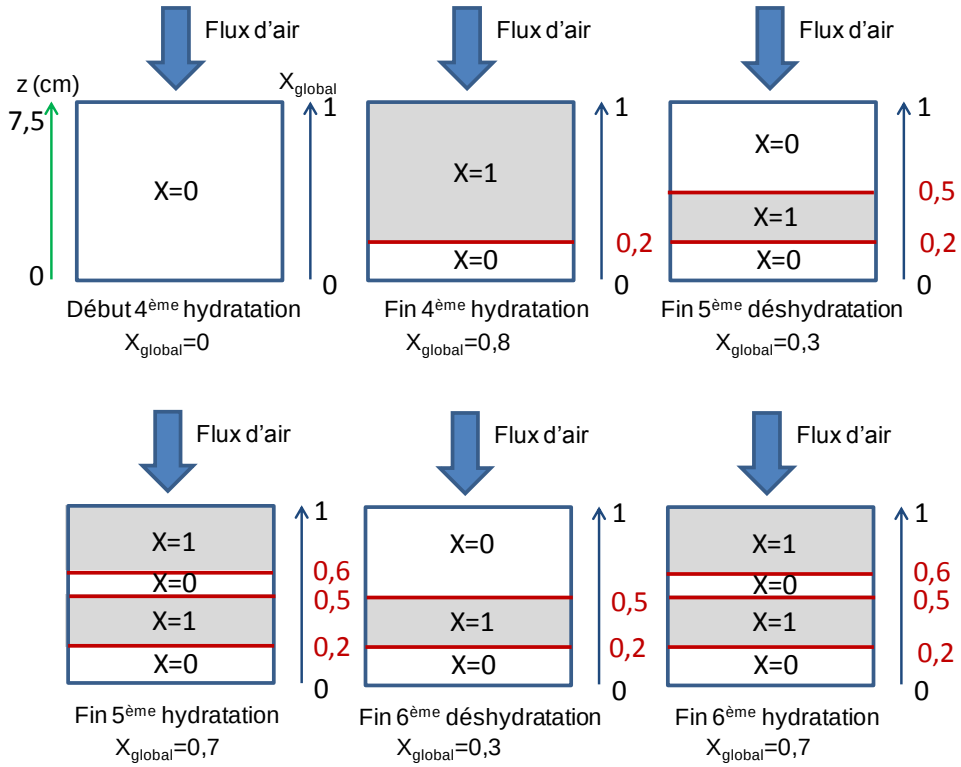

Figure V.16 : Schématisation de l'évolution d'un front raide de réaction au sein d'une couche de sel au cours du 4ème, 5ème et 6ème cycle.

Il faut noter que ce phénomène peut être accentué par des effets de bords, causés par d'éventuels pertes thermiques vers l'extérieur (le § précédent n'a pas permis de mettre en évidence un effet des pertes thermiques, mais uniquement à plus de 15 cm du bord du tiroir) et les échanges thermiques entre le tiroir de sel et les collecteurs d'air. Ces effets de bords peuvent notamment être présents en déshydratation, où les gradients de températures mis en jeu sont plus importants (voir Figure V.17).

L'état initial de la couche de sel peut donc avoir un effet sur l'évolution de la réaction au sein du sel et sur les températures locales mesurées.

La Figure V.17 présente les températures aux positions T9 à T11 et T16 à T18 (se trouvant sur le pourtour du tiroir 5) en fonction de l'avancement des réactions de déshydratation de la 3ème, la 4ème et la 6ème déshydratation. Contrairement à la 1ère déshydratation, on observe que pour la 3ème, la 4ème et la 6ème déshydratation, les températures du sel se trouvant du côté du collecteur d'entrée d'air humide (T10, T11 et T17, Figure V.13), sont plus élevées que celles du sel du côté du collecteur de sortie de l'air. Il y a donc un effet thermique créé par les collecteurs d'air. En déshydratation, le collecteur d'air d'entrée est en effet plus chaud que celui de sortie.

Notons enfin, que la 4ème déshydratation a été réalisée avec de l'air entrant à une humidité très faible (p_{vi} est de l'ordre de 50 Pa). Ceci explique que les paliers de températures observés au cours de la 4ème déshydratation soient à un niveau différents de ceux observés au cours des 3ème et 6ème déshydratations (voir le §3.3).

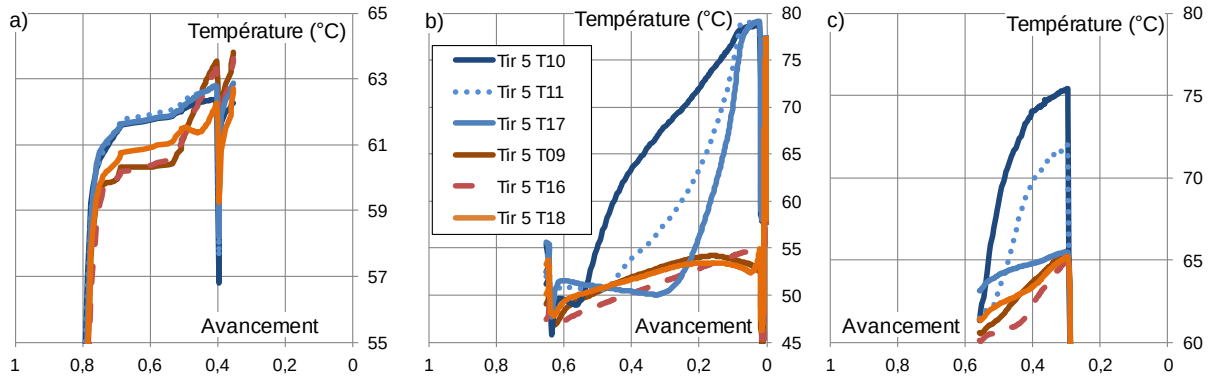

Figure V.17 : Température en fonction de l'avancement, de 6 thermocouples disposés sur le pourtour du tiroir 5, au cours a) de la 3ème déshydratation, b) de la 4ème déshydratation et c) de la 6ème déshydratation.

Evolution au cours des cycles des températures de l'ensemble du réacteur

Nous venons de voir l'évolution de la température du tiroir 5 au cours des différents cycles réalisés. Afin de montrer l'évolution des températures au cours des cycles, dans l'ensemble du réacteur, nous allons présenter le 6ème cycle, qui est représentatif des autres cycles réalisés à fort écart à l'équilibre. La 6ème hydratation et la 6ème déshydratation ont été réalisées avec des conditions opératoires similaires à celles du 1er cycle (cf. Tableau V.6). Néanmoins, seuls les résultats de la 6ème déshydratation à débit d'air humide constant, soit entre X=0,55 et X=0,28 sont analysés ici.

La Figure V.18 (a) et Figure V.18 (b) présentent respectivement les températures d'air humide en entrée et en sortie du réacteur, ainsi que les températures du sel sur le pourtour des tiroirs 1, 3, 5, 6 et 8, en fonction du temps, pour la 6ème déshydratation et pour la 6ème hydratation. Ces figures sont donc à comparer aux Figure V.14 (a) et (b).
Comme nous l'avons vu précédemment, la température de palier est moins marquée qu'au cours du 1er cycle. La dispersion de cette température dans l'ensemble du réacteur est de l'ordre de 5°C. Néanmoins, on ne remarque pas d'évolution significative de sa valeur, par rapport au 1er cycle.
De plus, on observe à partir de la Figure V.18 (b), que le tiroir 8 réagit nettement avant les autres tiroirs. Nous avons vu dans la Figure V.14, que ce tiroir était plus froid que les autres. Il en résulte, qu'en cours d'hydratation son écart à l'équilibre est alors plus important que celui des autres tiroirs et inversement en déshydratation. Le tiroir 8 va donc avoir tendance à s'hydrater plus rapidement et à se déshydrater plus lentement que les autres tiroirs. Ce phénomène entraîne une inhomogénéité de l'avancement par rapport aux autres tiroirs. Il est probable que le tiroir 8 ait un avancement supérieur à l'avancement global du réacteur. Le plus fort écart à l'équilibre en hydratation d'une part et l'inhomogénéité de l'avancement du tiroir 8 par rapport à l'ensemble du réacteur d'autre part, sont deux phénomènes complémentaires qui peuvent expliquer le fait que l'on observe que celui-ci arrête de réagir plus rapidement que les autres tiroirs au cours de la 6ème hydratation (représentative des autres hydratations à fort écart à l'équilibre).

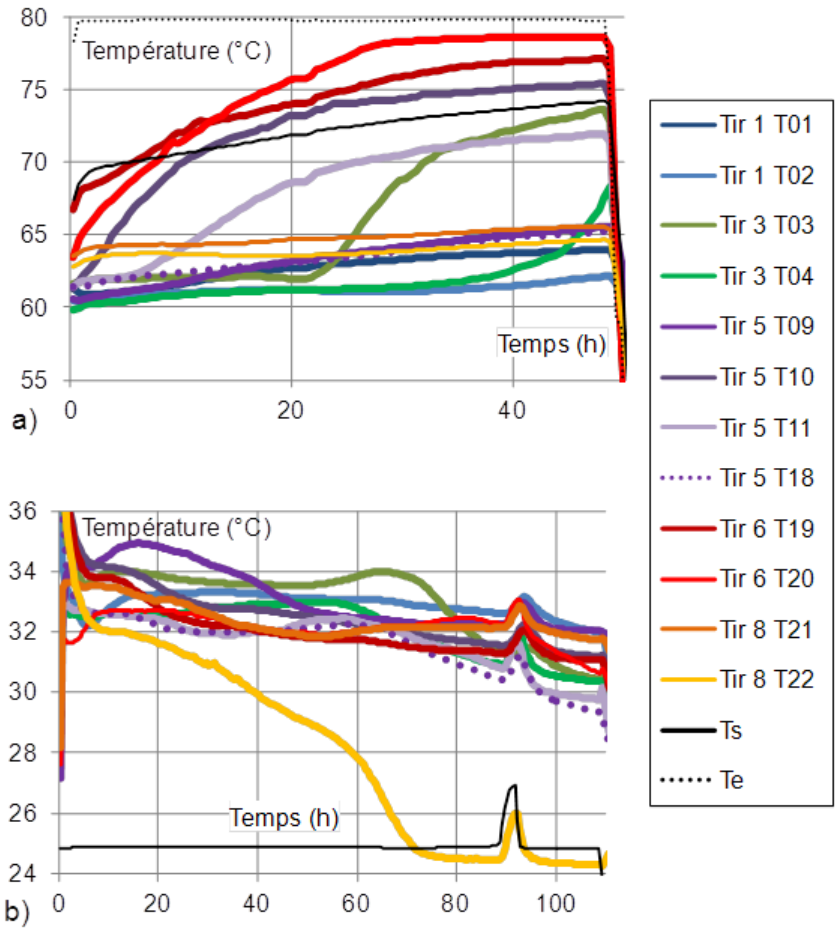

Figure V.18 : Températures du sel dans différents tiroirs, à des hauteurs identiques et températures d'air humide en entrée et en sortie du réacteur, au cours du temps, pour a) la 6ème déshydratation et b) la 6ème hydratation. Le saut de température observé à la 90ème heure correspond à une panne du générateur de vapeur.

Pour conclure, l'analyse des données locales du prototype, a permis de mettre en évidence la présence d'un front de réaction qui se déplace au sein des lits de sel présents dans le réacteur. Ce front de réaction est caractérisé par l'évolution successive des températures du lit de sel (selon l'axe d'écoulement du flux d'air humide), à partir d'un palier, jusqu'à la température d'entrée de l'air humide. De plus, nous avons vu que ce palier de température était bien marquée au cours du 1er cycle hydratation/déshydratation, mais que l'on observait une dispersion de cette température (de l'ordre de 5°C) sur les cycles suivants. Néanmoins, nous n'observons pas d'évolution significative de sa valeur (qui est de l'ordre de 62 °C en déshydratation et de 34°C en hydratation, pour les réactions réalisées avec un 'fort' écart à l'équilibre) au cours des cycles.

3.2.2 Grandeurs globales

Nous allons maintenant présenter les grandeurs globales (puissance, avancement, …) obtenues lors de l'expérimentation du prototype. Comme précédemment, nous présenterons dans un premier temps les résultats du 1er cycle déshydratation / hydratation et dans un second temps, nous montrerons l'évolution des grandeurs globales au cours des cycles suivants.

i. Puissance de la réaction

Dans ce paragraphe, nous allons présenter la puissance fournie par la réaction au cours des différents cycles.

Méthodologie

La puissance de réaction a été calculée de trois manières différentes, qui sont redondantes, en utilisant différentes mesures du banc aéraulique et du prototype. Ceci permet d'une part de valider les différentes mesures effectuées et de pouvoir tout de même calculer la puissance de réaction en cas de défaillance d'un capteur de mesure.
La première méthode de calcul de la puissance, consiste à réaliser un bilan massique de sel, au cours du temps, en réalisant un suivi de la masse du prototype (variation de la masse d'eau contenue dans le sel). Nous avons donc :

$$\dot{Q}_m = \frac{dm_s}{dt}\frac{\Delta h_r^0}{\nu \mathrm{M_v}} \tag{V.9}$$

La seconde méthode, consiste à réaliser un bilan massique sur l'humidité de l'air entre l'entrée et la sortie du réacteur (variation de la masse d'eau de l'air), soit :

$$\dot{Q}_w = \dot{M}_a(\mathrm{w_i} - \mathrm{w_j})\frac{\Delta h_r^0}{\nu \mathrm{M_v}} \tag{V.10}$$

avec $\dot{M}_a$ le débit massique d'air sec.
Enfin, la troisième méthode est basée sur l'égalité entre la variation de l'énergie interne du sel et un bilan enthalpique sur l'air humide traversant le réacteur (équations (A2.19) et (A2.20), voir l'annexe 2). Notons que contrairement aux autres méthodes de calcul de la puissance de réaction, il est nécessaire d'introduire une hypothèse supplémentaire, qui est que la chaleur sensible emmagasinée par le sel et les pertes thermiques du réacteur, qui sont de l'ordre de 67 W en déshydratation (voir l'annexe 11), sont négligeables. On obtient finalement la relation suivante :

$$\dot{Q}_h = \dot{M}_a\left[(w_i - w_j)h_{v,m} + (h_{hj,m} - h_{hi,m})\right] \tag{V.11}$$

avec $h_{v,m}$ $h_{hj,m}$ et $h_{hi,m}$, les enthalpies spécifiques massiques, respectivement de la vapeur d'eau et de l'air humide en sortie et en entrée du réacteur (en $J.kg^{-1}$ d'air sec).

La Figure V.19 présente les puissances fournies par la réaction au cours du premier cycle. Les marqueurs ronds et les marqueurs carrés correspondent respectivement aux puissances délivrées par la réaction, lors de l'hydratation et de la déshydratation du prototype.
On remarque, que les trois méthodes de calculs de la puissance donnent des résultats identiques, excepté $\dot{Q}_h$ qui est légèrement sous-estimée en hydratation et surestimée en déshydratation. Ceci s'explique par le fait que l'on néglige la chaleur sensible emmagasinée par le sel, ainsi que les pertes thermiques du réacteur. Les résultats quasi-identiques entre ces trois façons de calculer la

puissance de la réaction nous permettent de valider les différentes mesures : températures de l'air, humidité et variation de masse du prototype.

Résultats

On observe de plus dans la Figure V.19, que l'on obtient une puissance constante en hydratation de l'ordre de 850 W. Ceci correspond à plus de 2 W.kg^{-1} de sel hydraté, ce qui est largement supérieur aux performances cibles. Cependant, rappelons que cette réaction n'est pas complète, mais atteint seulement l'avancement X=0,55. En déshydratation, la puissance varie entre -1500 W et environ -100 W. Cependant, la puissance moyenne jusqu'à un avancement de 0,05, est de -1300 W. L'écart à l'équilibre étant bien supérieur en déshydratation qu'en hydratation (cf. Tableau V.5), on observe des puissances de réaction plus importantes en déshydratation. Globalement, le 1er cycle a permis d'obtenir de bonnes puissances de réaction.

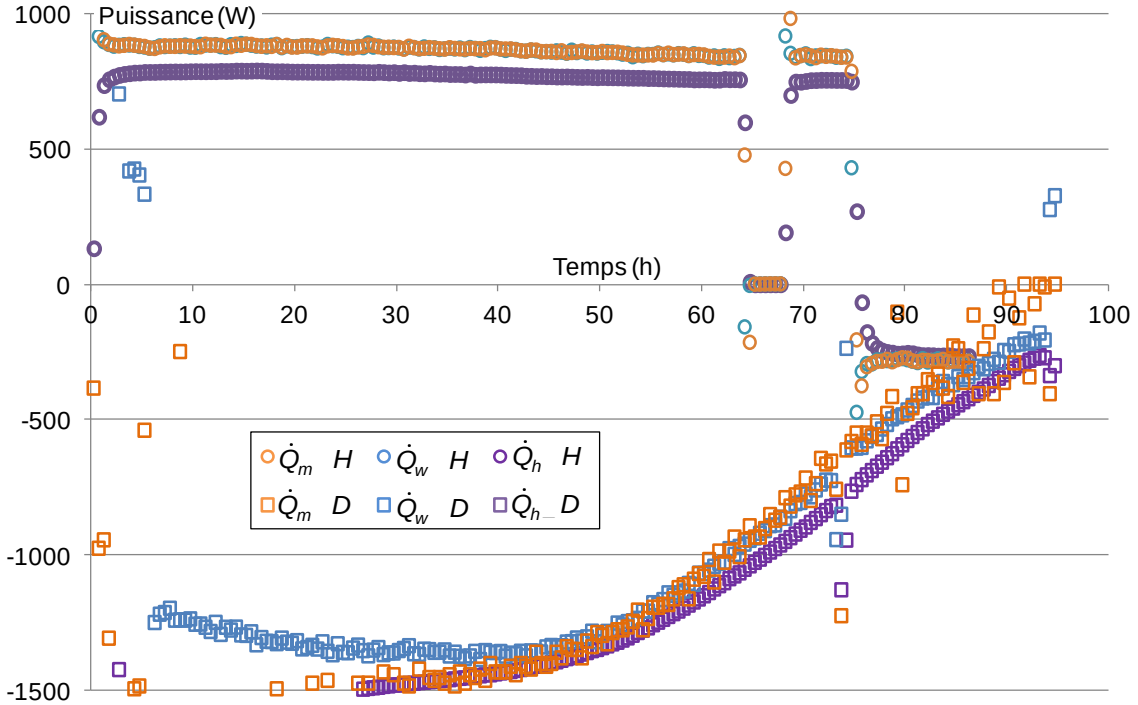

Figure V.19 : Puissances en fonction du temps pour le 1er cycle, calculées selon trois méthodes différentes : suivi de la masse de sel ($\dot{Q}_m$), bilan massique sur l'humidité de l'air entre l'entrée et la sortie du réacteur ($\dot{Q}_w$) et égalité entre la variation de l'énergie interne du sel et un bilan enthalpique sur l'air humide traversant le réacteur ($\dot{Q}_h$).

La Figure V.20 présente la puissance $\dot{Q}_m$ en fonction de l'avancement, pour les différents cycles réalisés à fort écart à l'équilibre. On remarque que les performances évoluent nettement au cours de quatre premiers cycles. Les puissances à la mi-réaction (X=0,5) passent en hydratation de plus de 800 W pour la 1ère hydratation à environ 300 W pour la 4ème hydratation (soit 0,75 W.kg^{-1} de sel). De même, en déshydratation, elles passent de plus de -1400 W pour la 1ère déshydratation à -600 W pour la 3ème déshydratation. La dispersion des puissances à la mi-réaction correspond à une variation d'un facteur 2,7 en hydratation et 2,3 en déshydratation par rapport au premier cycle.
Cependant, on observe qu'au cours du 6ème cycle, les performances s'améliorent. La puissance fournie par la réaction à X=0,5 est de -770 W en déshydratation et de 485 W (soit 1,21 W.kg$^{-1}_{s}$) en hydratation.

Le même constat peut être fait à partir de la la Figure V.21 (a) et de la Figure V.21 (b) qui présentent respectivement l'avancement au cours du temps pour les hydratations 1, 2, 3, 4 et 6 et les déshydratations 1, 2, 3 et 6, réalisées avec un fort écart.
Les performances du système semblent donc être stabilisées à partir de la 6ème hydratation.

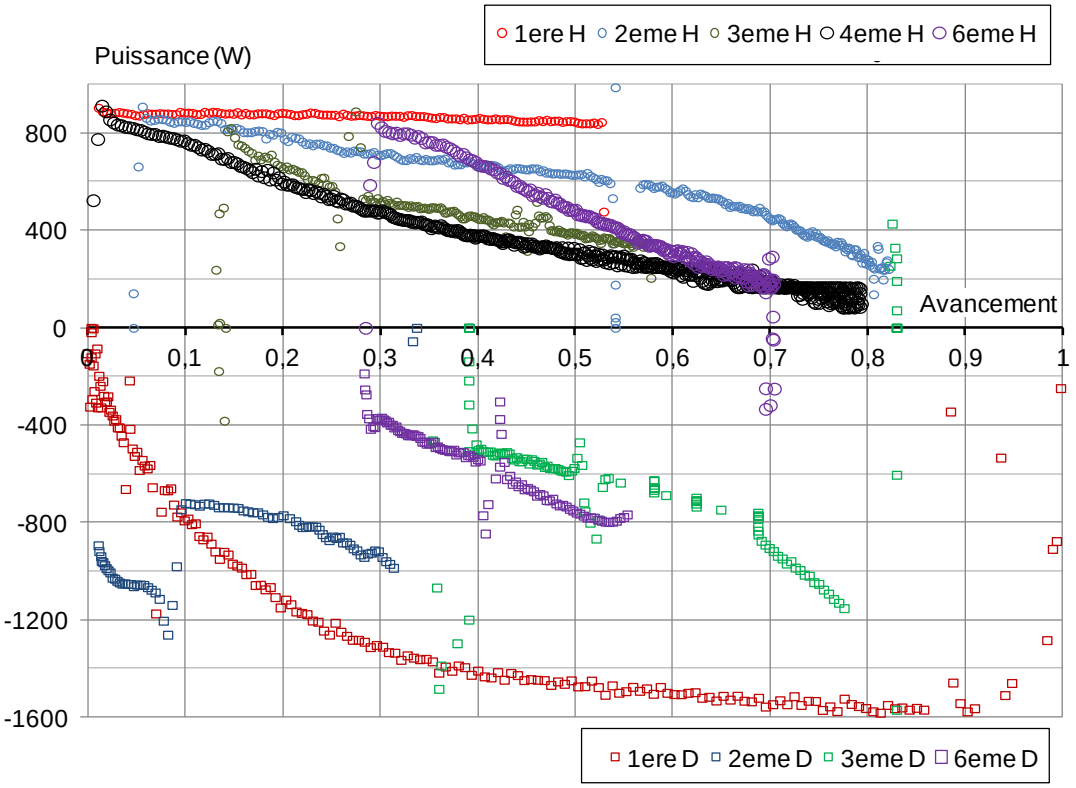

Figure V.20 : Puissance fournie par la réaction ($\dot{Q}_m$) au cours de l'avancement, pour différents cycles réalisés à fort écart à l'équilibre.

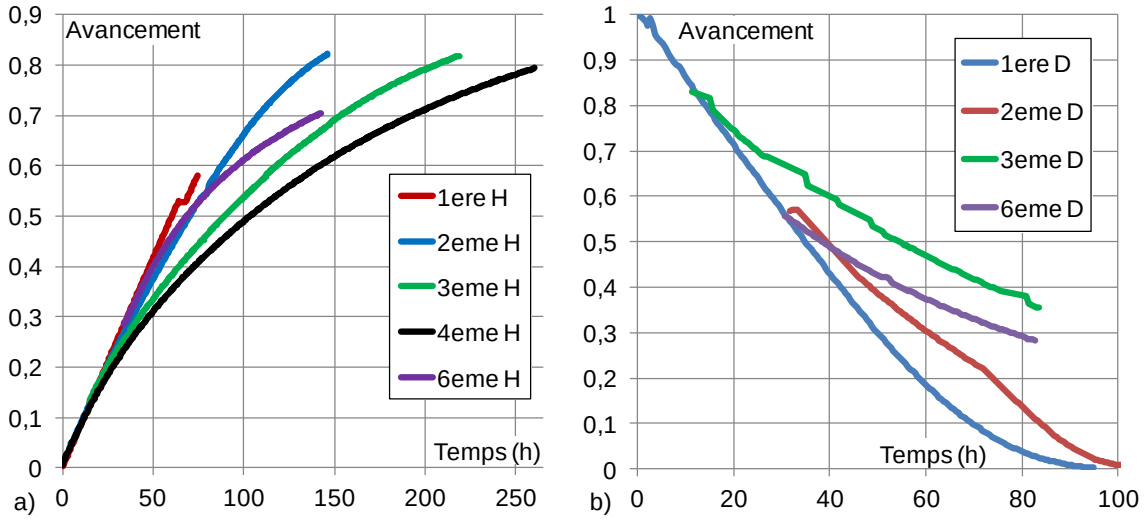

Figure V.21 : Avancement en fonction du temps pour des réactions réalisées avec un fort écart à l'équilibre, a) en hydratation et b) en déshydratation.

ii. Pertes de charge dans le prototype

Nous avons vu que les performances du prototype ont évolué au cours des cycles. Une explication à ce phénomène peut être une évolution de la texture de la couche de sel réactif

(création de passages préférentiels, …), qui se traduit par une modification de sa perméabilité. D'après l'équation de Darcy (équation (I.12)), la perméabilité d'un milieu poreux est inversement proportionnelle au gradient de pression à ces bornes. Dans notre cas, à partir de la différence de pression aux bornes du réacteur, il est possible d'observer la variation de la perméabilité équivalente de celui-ci.

La Figure V.22 (a) présente l'évolution de la différence de pression aux bornes du réacteur en fonction de l'avancement de la réaction d'hydratation. Seules les réactions 2, 3, 4 et 6 sont représentées. Elles ont toutes été réalisées avec un débit d'air humide similaire (cf. Tableau V.7)
On remarque qu'excepté pour la 4ème hydratation, les pertes de charge aux bornes du réacteur ont diminué, au cours des cycles, pour un avancement donné. Par exemple, à X=0,5 Δp passe de 920 Pa à 860 Pa. La perméabilité équivalente du réacteur augmente donc entre la 2ème et la 6ème hydratation, ce qui peut s'expliquer par la création de passages préférentiels au cours des cycles et se traduit par un ralentissement de la vitesse de réaction.
Toutefois, en déshydratation (voir la Figure V.22 (b)), on n'observe pas d'évolution significative de la perméabilité équivalente du réacteur, au cours des cycles, bien que l'on ait un ralentissement de la vitesse de déshydratation entre ceux-ci (voir la Figure V.21 (b)).

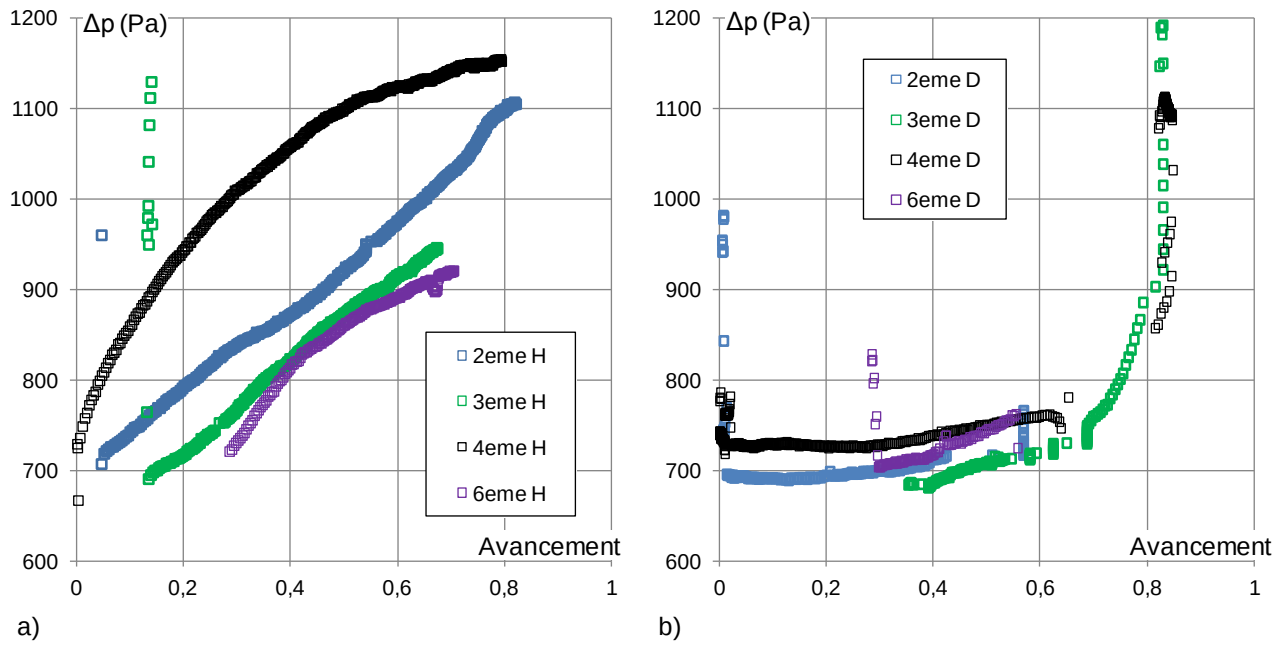

Figure V.22 : Pertes de charge aux bornes du réacteur (Δp) en fonction de l'avancement,
a) pour quatre hydratations à débit identique et constant
b) pour quatre déshydratations à débit identique et constant.

De plus, on remarque, en comparant la Figure V.22 (a) et la Figure V.22 (b), qu'au cours de l'avancement, l'évolution de la perte de charge du réacteur et donc de la perméabilité équivalente du lit réactif, n'a pas la même allure entre les hydratations et les déshydratations. En effet, celle-ci croit linéairement avec l'avancement en hydratation et de manière proportionnelle à 1/(aX+b) en déshydratation. Inversement, la perméabilité équivalente du lit poreux étant proportionnelle à 1/Δp, celle-ci évolue donc de manière linéaire en déshydratation et est proportionnelle à 1/(aX+b) en hydratation. Ce phénomène de dissymétrie du comportement de la perméabilité en fonction de l'avancement de la réaction, entre hydratation et déshydratation, a déjà été observé dans le

Chapitre III §2.1.4. En hydratation, les pores du lit de sel semblent s'obstruer progressivement au cours de la réaction. Inversement, en déshydratation les pores s'ouvrent rapidement dans un premier temps (forte diminution de la perte de charge) et plus lentement ensuite. Des passages préférentiels semblent donc se créer en début de déshydratation, entrainant ainsi une diminution rapide de la perte de charge. Une analyse de ce phénomène sera développée dans le Chapitre VI.

D'après les perméabilités du lit réactif déterminées à l'aide du banc de caractérisation de transfert de masse, à savoir : k_1 = 5,9.10^{-11} et k_0 = 5,7.10^{-10} m^2, la loi de Darcy (équation (I.12)) indique que les pertes de charge créées par la couche réactive sont comprises entre 55 et 580 Pa pour un débit compris entre 290 et 313 m^3/h. Or les pertes de charge observées dans la Figure V.22 sont largement supérieures à ces bornes. Il existe donc des pertes de charge singulières importantes au sein du prototype.

Afin de déterminer expérimentalement les pertes de charge singulières créées dans le réacteur, nous avons réalisé une expérimentation à débit variable hors réaction (en faisant varier le débit par paliers, sur de courtes périodes (de l'ordre de la minute)) et ce pour plusieurs avancements globaux de la réaction.
Dans notre cas, les pertes de charge régulières sont essentiellement dues au passage de l'air humide à travers le lit poreux. Elles dépendent donc de la loi de Darcy (équation (I.12)), à savoir une dépendance linéaire (en toute rigueur pour les fluides incompressible) de la perte de charge et du débit volume. Cependant, il y a lieu de prendre en compte les pertes de charge singulières inhérentes au prototype (élargissement/rétrécissement brusques aux connections conduites/plenums collecteur/distributeur, changement de direction..). Ces dernières sont en général reliées à la pression dynamique du fluide ($\rho v^2/2$) et dépendent donc du carré de la vitesse. On a donc :

$$\Delta p = \rho(\alpha v^2 + \beta v) \qquad \text{(V.12)}$$

Avec α et β des coefficients de proportionnalité.
Les pertes de charge rencontrées restant faibles devant la valeur de la pression absolue, il est possible de considérer l'air humide comme incompressible (comme on le fait usuellement en génie climatique) et d'exprimer l'équation précédente en faisant intervenir le débit massique, soit :

$$\Delta p = \alpha' \dot{M}_h^2 + \beta' \dot{M}_h \qquad \text{(V.13)}$$

Avec $\dot{M}_h$ le débit massique d'air humide traversant le prototype et α' et β' définis par :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\rho\Omega} \;\; et \;\; \beta' = \frac{\beta'}{\Omega} \qquad \text{(V.14)}$$

où Ω est la section de passage du fluide.

En traçant les pertes de charge du prototype en fonction du débit massique, il est possible de définir graphiquement une courbe de tendance, en polynôme du second degré et d'en déduire ensuite les coefficients α' et β'.

A partir de la Figure V.23, qui représente les pertes de charge expérimentales en fonction du débit massique pour trois avancements différents (0,3, 0,5 et 0,7), ainsi que leur polynôme associé, nous avons pu déterminer une valeur moyenne du coefficient α' : α' = 88 265 $Pa.s^2.kg^{-2}$.

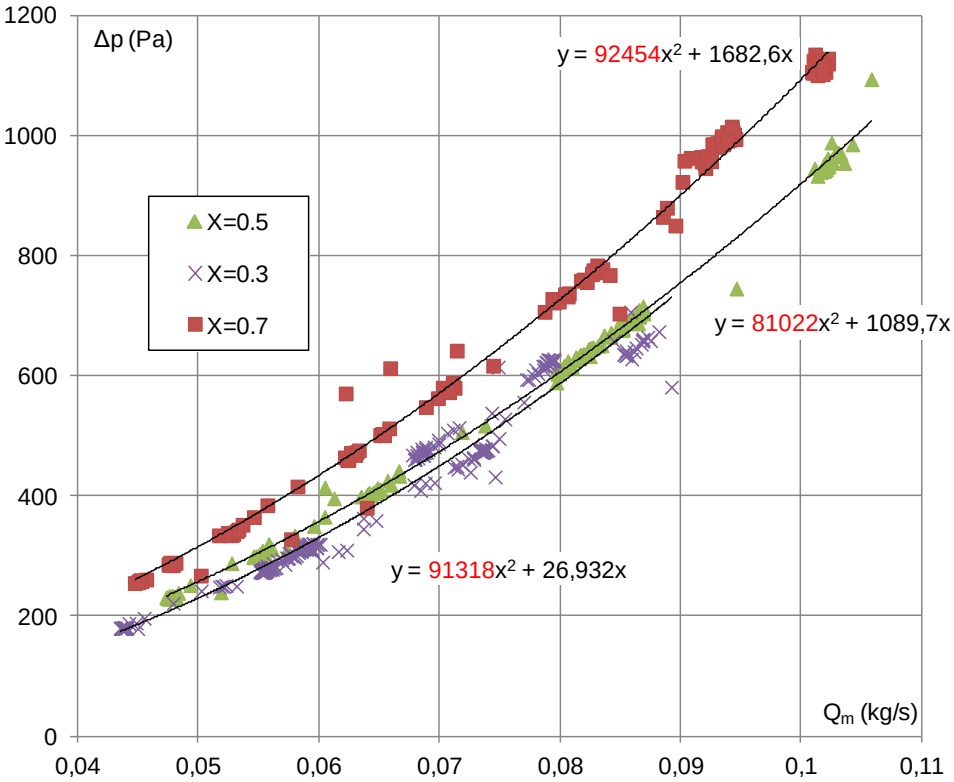

Figure V.23 : Pertes de charge aux bornes du réacteur en fonction du débit massique d'air humide.

Finalement, en hydratation, pour un débit de 290 m^3/h et une masse volumique de l'air de 1,1 $kg.m^{-3}$, on obtient des pertes de charge singulières de 700 Pa. En déshydratation, pour un débit de 313 m^3/h et une masse volumique de l'air de 0,95 $kg.m^{-3}$, les pertes de charge singulières sont de 600 Pa.

	Δp totale (Pa)	Δp régulière (Pa)	Δp singulières (Pa)	k_X (m^2)
2ème hydratation, X=0,2	790	100	700	$3,1.10^{-10}$
2ème hydratation, X=0,5	920	220	700	$1,4.10^{-10}$
2ème hydratation, X=0,8	1095	395	700	8.10^{-11}
3ème hydratation, X=0,5	860	160	700	$1,9.10^{-10}$

Tableau V.7 : Pertes de charge totales, régulières et singulières, ainsi que la perméabilité équivalente du lit de sel, pour différents avancement de la 2ème et de la 3ème hydratation.

Les différentes pertes de charge et la perméabilité équivalente de la couche de sel, pour les avancements X=0,2, X=0,5 et X=0,8 de la 2ème hydratation et pour l'avancement X=0,5 de la 3ème hydratation, sont présentées dans le Tableau V.7. La perméabilité équivalente de la couche de sel est calculée à partir de l'équation de Darcy (I.12) et des pertes de charge régulières, en considérant une viscosité dynamique de $1{,}88.10^{-5}$ Pa.s. On remarque que ces perméabilités sont bien de l'ordre de grandeur des perméabilités k_1 et k_0 mesurées grâce au banc de caractérisation des transferts de masse ($k_1 = 5{,}9.10^{-11}$ et $k_0 = 5{,}7.10^{-10}$ m^2). De plus, on remarque qu'entre la 2ème et la 3ème hydratation, à X=0,5 la perméabilité à très légèrement augmentée.

Pour conclure sur l'analyse des pertes de charge aux bornes du réacteur, celle-ci nous a permis de montrer une légère évolution de la perméabilité équivalente du réacteur (et donc du lit de sel) au cours des cycles (qui peuvent être causées par la création de passages préférentiels), ce qui peut expliquer en partie l'évolution des performances (puissance, vitesse de réaction) observées dans le paragraphe précédent.
De plus, une dissymétrie de l'évolution de la perte de charge aux bornes du réacteur en fonction que la réaction soit une hydratation ou une déshydratation a été mise en évidence.
Enfin, nous avons quantifié les pertes de charge singulières dans le prototype. Celles-ci sont importantes et largement supérieures aux pertes de charge dues à la couche de sel réactif. Il est donc nécessaire, afin de diminuer la consommation électrique du ventilateur permettant d'alimenter le prototype en air humide, d'optimiser la conception de l'écoulement d'air dans le prototype. Ceci nous a de plus permis d'identifier les perméabilités du lit de sel, au cours de la réaction. Elles sont comparables à celles identifiées à l'aide du banc de caractérisation des transferts de masse.

iii. Température d'équilibre de la réaction et température de sortie de l'air humide

Dans un système de stockage thermochimique adapté au chauffage de l'habitat et fonctionnant en air humide, il peut être intéressant de pouvoir déterminer la température de sortie de l'air humide, en fonction des conditions de celui-ci en entrée (p_{vi} et T_i).
La Figure V.24 (a), représente dans un diagramme de Clausius-Clapeyron, les conditions de sortie et d'entrée de l'air humide, (p_{vj}, T_j) et (p_{vi}, T_i), à différents avancement, pour la 2ème et la 3ème hydratation. On remarque que ces points sont tous disposés sur une droite, passant par le point d'entrée. Contrairement au système thermochimique fonctionnant en vapeur pure et dont le transfert de chaleur est généralement le transfert limitant, les points de sortie de l'air humide ne se trouvent pas sur une droite horizontale (isobare) dans un diagramme de Clausius-Clapeyron.
Les conditions (p_{vj}, T_j) de l'air humide en sortie du prototype peuvent s'estimer à partir d'un bilan sur l'énergie interne du sel et d'un bilan enthalpique sur l'air humide traversant le réacteur (équations (A2.19) et (A2.20)) et en négligeant les pertes thermiques du réacteur, nous pouvons écrire :

$$N_s[c_0 + X\nu c_v]\frac{dT}{dt} + N_s[\nu h_v - \Delta h_r^0]\frac{dX}{dt} = \dot{n}_a(h_{hi} - h_{hj}) \qquad \text{(V.15)}$$

Avec h_h, l'enthalpie spécifique molaire de l'air humide en $J.mol^{-1}$ d'air sec.

En supposant le système en régime stationnaire, en passant en base massique et en introduisant la variation de masse de vapeur d'eau au cours du temps (voir équations (A2.24) à (A2.27) de l'annexe 2), nous pouvons réécrire l'équation précédente de la manière suivante :

$$\dot{M}_a(w_i - w_j)\left[h_{v,m}(T_r) - \frac{\Delta h_r^0}{\nu M_v}\right] = \dot{M}_a(h_{hi,m} - h_{hj,m}) \quad \text{(V.16)}$$

On a finalement, en supposant la température de réaction (T_r) égale à la température de l'air humide en sortie du réacteur :

$$(w_i - w_j)\left[h_{v,m}(T_j) - \frac{\Delta h_r^0}{\nu M_v}\right] = h_{hi,m} - h_{hj,m} \quad \text{(V.17)}$$

A partir des enthalpies spécifiques massiques d'air humide, de vapeur d'eau et d'air sec définies dans l'annexe 2 (elles ne dépendent que de l'humidité et des températures de l'air), il est possible d'écrire l'équation (V.17) de la manière suivante :

$$(w_i - w_j)\frac{\Delta h_r^0}{\nu M_v} = (T_j' - T_i')(c_{ma} + w_i c_{mv}) \quad \text{(V.18)}$$

avec c_{mv} et c_{ma} les chaleurs spécifiques massiques de la vapeur d'eau et de l'air sec (leurs valeurs sont définies dans l'annexe 3) et T' la température en °C.
L'équation (V.18) peut aussi s'écrire :

$$T_j'(w_j) = \frac{(w_i - w_j)}{(c_{ma} + w_i c_{mv})}\frac{\Delta h_r^0}{\nu M_v} + T_i' \quad \text{(V.19)}$$

On remarque alors, que les points de sortie de l'air humide (w_j et T_j), se trouvent, sous les hypothèses considérées, sur une droite, qui dépend des conditions d'entrée (w_i et T_i), des caractéristiques de l'air humide (c_{ma}, c_{mv} et M_v) et des caractéristiques de la réaction (ν et Δh_r^0). Cette droite est tracée dans la Figure V.24 (a). On observe qu'elle coïncide bien aux données expérimentales.
Par analogie aux droites opératoire que l'on peut observer en génie climatique dans les batteries froides ou chaudes (système de traitement de l'air), nous appellerons cette droite la droite de charge lorsque nous serons en hydratation et la droite de décharge lorsque nous serons en déshydratation.

Une approche similaire a été développée par Marias et par Hauer (Marias, et al., 2011), (Hauer, 2011). Hauer a développé une analyse sous la forme d'un écart de température de l'air humide entre la sortie et l'entrée du réacteur $(T_j' - T_i')$. Il a appelé cet écart : « temperature lift ». Il est maximal lorsque la température de sortie se trouve à l'équilibre de la réaction solide/gaz (intersection entre la droite charge/décharge et la courbe d'équilibre de la réaction solide/gaz).

A partir des conditions d'entrée de l'air humide, il est donc possible de déterminer la température maximale qu'il peut atteindre en sortie du réacteur, ce qui permet de mieux

dimensionner ce type de système. Pour des conditions d'entrée de l'air humide correspondant à un fort écart à l'équilibre la température maximale que l'on peut atteindre en hydratation est de 35,4 °C. Elle est de 31,8 °C avec un faible écart à l'équilibre. Le choix des conditions d'entrée de l'air humide est donc important afin d'obtenir la température de sortie de l'air humide voulue.

La Figure V.24 (a) nous montre de plus, que les points de sortie de l'air humide se rapprochent du point d'entrée au cours de la réaction. Ceci s'explique par le fait que la vitesse de la réaction diminue au cours du temps, le lit réactif absorbe donc moins d'eau et l'échauffement de l'air humide est moindre.

Le point de sortie de l'air humide n'étant pas fixe sur la droite de charge, il peut être intéressant de pouvoir contrôler sa position au cours de la réaction. Dans cet objectif, une expérimentation à débit variable a été menée avec le prototype. Celle-ci sera présentée dans le paragraphe suivant.

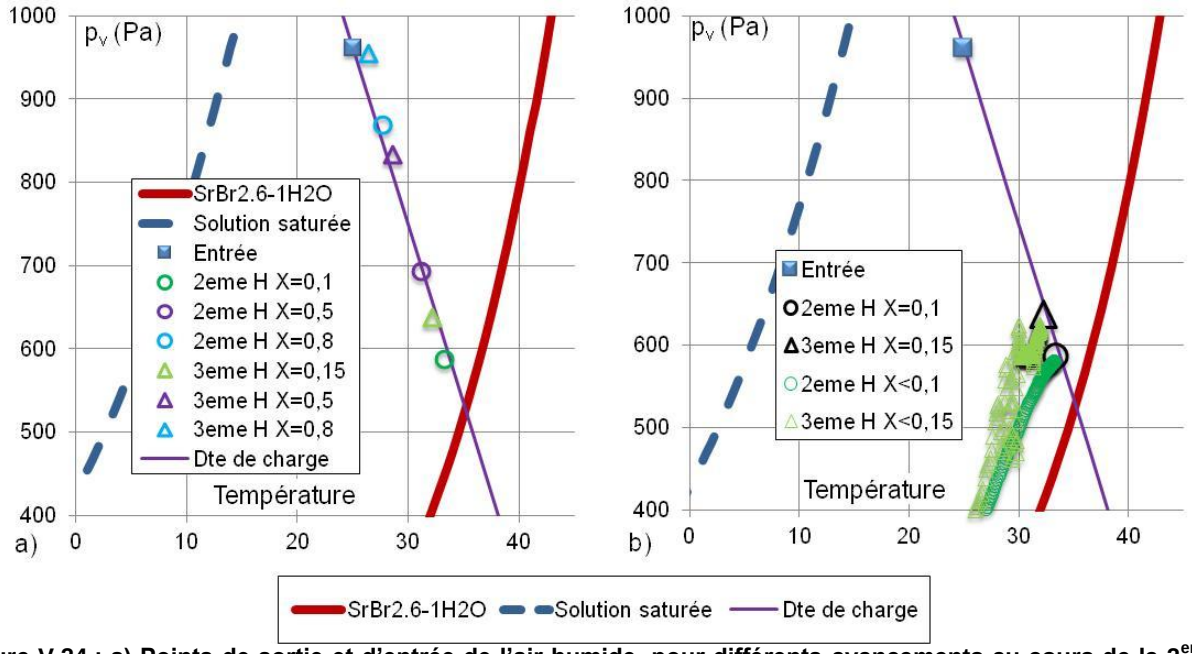

Figure V.24 : a) Points de sortie et d'entrée de l'air humide, pour différents avancements au cours de la 2eme et de la 3ème hydratation. b) Points de sortie de l'air humide au début de ces mêmes hydratations.

La Figure V.24 (b) présente les points de sortie de l'air humide pour la 2ème et la 3ème hydratation, en début de réaction. On remarque que ces points ne se trouvent pas sur la droite de charge. En effet, une des hypothèses permettant de tracer cette droite, est que le système est en régime permanent. Or, en début de réaction la chaleur sensible stockée par le sel n'est pas négligeable. L'écoulement ne peut donc pas être considéré en régime permanent et les hypothèses qui ont servi à tracer la droite de charge ne sont plus vérifiées. La droite de charge n'est donc pas valable en début de réaction et pour tout écoulement où la puissance stockée ou déstockée sous forme sensible n'est pas négligeable.

3.3 Changement des conditions opératoires

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les expérimentations réalisés avec des conditions opératoires autres qu'un débit d'air humide constant avec un fort écart à l'équilibre. Dans un premier temps, nous présenterons une expérimentation réalisée avec un débit d'air

humide variable, dans le but de pouvoir contrôler la puissance fournie par le réacteur et la température de l'air à sa sortie. Ensuite, nous présenterons l'influence sur une réaction d'hydratation, d'une succession d'arrêts longs du réacteur. Enfin, nous présenterons une expérimentation réalisée à faible écart à l'équilibre, ce qui nous permettra de fixer la gamme de performances du prototype en fonction des conditions d'entrée (écart à l'équilibre).

3.3.1 Débit variable

Nous avons vu dans la partie précédente que la température de sortie de l'air humide se trouvait sur une droite, la droite de charge/décharge. Il peut être intéressant de contrôler cette température en cours de réaction, en faisant varier le point de sortie sur sa droite de charge/décharge (pour des conditions d'entrée constantes). Afin d'observer l'influence du débit sur la température et l'humidité de l'air en sortie du réacteur, ainsi que sur la puissance fournie par la réaction thermochimique, nous avons réalisé une hydratation et une déshydratation avec un fort écart à l'équilibre et un débit variable. Une fois le réacteur à l'équilibre thermique, quatre paliers de débits, d'une durée de sept heures chacun, ont été réalisés à 313, 250, 200 et 150 m^3/h. L'expérimentation a eu lieu entre les avancements X=0,55 et X=0,27 en déshydratation et X=0,3 et X=0,43 en hydratation.

Les points moyens de sortie de l'air humide sont tracés dans un diagramme de Clausius-Clapeyron pour chaque palier de débit (les points d'entrée et de sortie 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement aux débits de 313, 250, 200 et 150 m^3/h), dans la Figure V.25 (a) pour l'hydratation et dans la Figure V.25 (c) pour la déshydratation. Dans les deux cas, on observe que le point de sortie de l'air humide ne varie pas significativement en fonction du débit. Leur faible variation peut être imputée à la variation de vitesse de la réaction au cours de son avancement. Phénomène qui a déjà été observé dans la Figure V.24. On en conclut donc que dans la gamme de débit testée (entre 150 et 313 m^3/h), celui-ci n'a pas d'influence sur la température de l'air en sortie du réacteur. La puissance moyenne fournie par le réacteur ($\dot{Q}_m$), est donc directement proportionnelle au débit d'air humide. Ceci est confirmé par la Figure V.25 (b) et la Figure V.25 (d) qui présentent respectivement la puissance fournie par la réaction en fonction du débit massique, pour l'hydratation et la déshydratation. On remarque que dans les deux cas, la puissance évolue linéairement avec le débit. Ceci indique que pour contrôler la puissance fournie par le réacteur thermochimique, il suffit de contrôler le débit d'air le traversant.

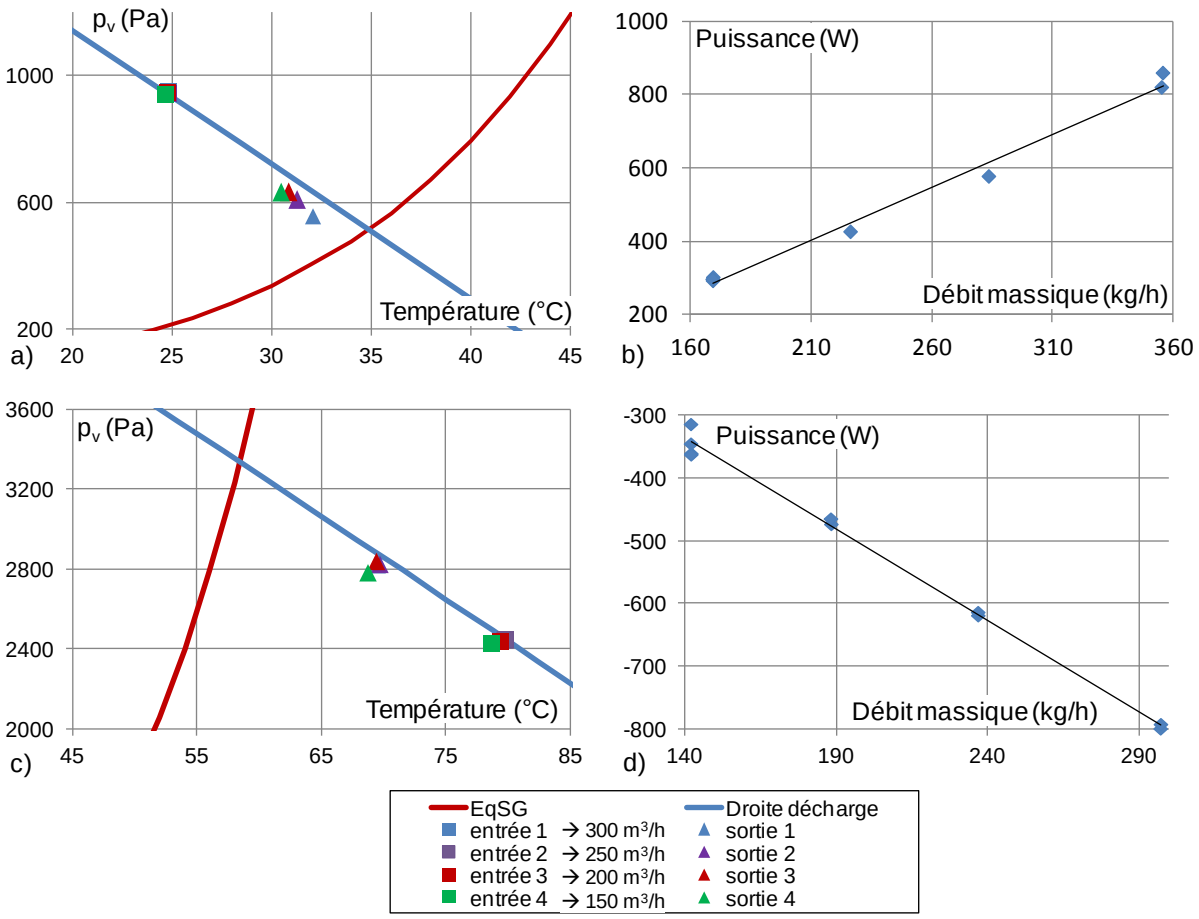

Figure V.25 : a) Points de sortie de l'air humide d'une hydratation réalisée avec un débit variable et b) sa puissance en fonction du débit massique.
c) Points de sortie de l'air humide d'une déshydratation réalisée avec un débit variable et d) sa puissance en fonction du débit massique.

3.3.2 Arrêts de longues durées

Deux arrêts, d'environ cinq et dix jours, ont été réalisés au cours de la 3ème hydratation. Ces arrêts peuvent être représentatifs du fonctionnement d'un système de stockage thermochimique intersaisonnier, lors des périodes d'intersaison (automne et printemps), où le stockage est susceptible d'être mis en route, puis arrêté sur des périodes de quelques jours.
La 3ème hydratation a été réalisée avec un fort écart à l'équilibre et des conditions opératoires similaires à celles de la 1ère hydratation.

La Figure V.26, présente la température des thermocouples T12 à T15 (situés au centre du tiroir 5, à différentes hauteurs), au cours du temps. Notons qu'à la fin de chaque arrêt, le prototype est à la température ambiante, soit 20°C. On remarque, qu'au début de chaque phase d'hydratation, les températures des thermocouples T12 à T15 retrouvent leur valeur d'avant la phase d'arrêt. Le système n'est donc pas perturbé dans son fonctionnement, par un arrêt de quelques jours.
De même, on remarque que les puissances fournies par la réaction d'hydratation sont similaires avant et après les phases d'arrêt du prototype (voir la Figure V.27).

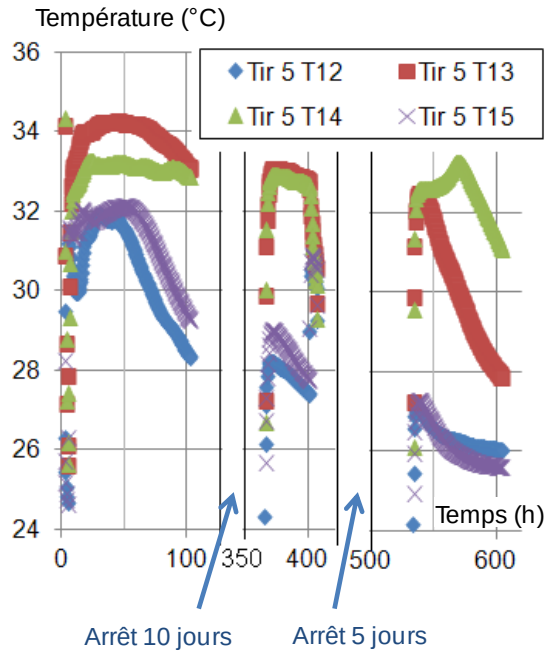

Figure V.26 : Température des thermocouples T12 à T15 (situés au centre du tiroir 5, à différentes hauteurs), au cours de la 3ème hydratation.

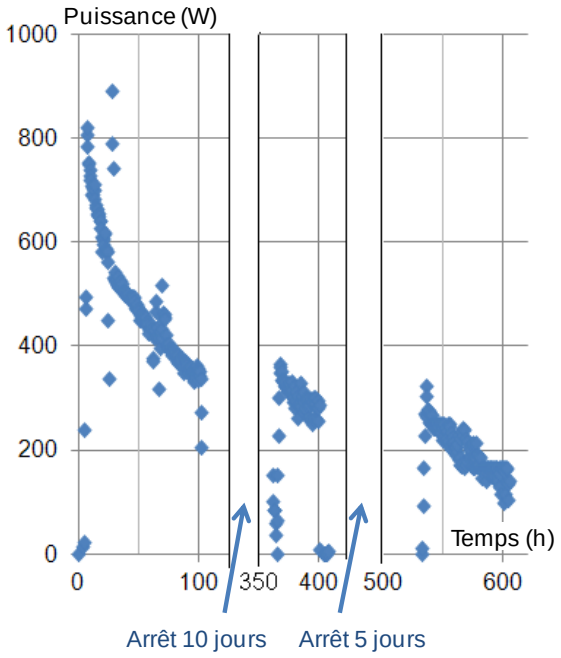

Figure V.27 : Puissance de la réaction de la 3ème hydratation ($\dot{q}_m$), en fonction du temps.

On remarque enfin, que la température du sel aux points T12 à T15 et la puissance fournie par la réaction d'hydratation diminuent au cours de la réaction. Cependant, nous avons vu que ce phénomène est du à la vitesse de réaction qui est plus faible en fin d'hydratation. Il n'est donc pas imputable aux arrêts prolongés du réacteur. Ceci est confirmé par la Figure V.20, qui présente la puissance de la réaction de différentes hydratations, en fonction de l'avancement. En effet, on remarque dans cette figure, que la 3ème et la 4ème hydratation (qui ont été réalisées avec des conditions opératoires similaires, la 4ème hydratation n'ayant toutefois pas subi d'arrêts prolongés), fournissent une puissance équivalente.

3.3.3 Alternance fort et faible écart à l'équilibre

Afin d'observer l'influence de l'écart à l'équilibre, une hydratation et une déshydratation on été réalisées en alternant fort et faible écart à l'équilibre (voir la Figure V.9). Les débits d'air traversant le réacteur ont été choisis égaux à 290 m^3/h en hydratation et à 313 m^3/h en déshydratation (identiques aux cycles réalisés à fort écart à l'équilibre). Les paliers d'écart à l'équilibre ont été réalisés suffisamment long, au minimum 20 heures, afin que le réacteur ait le temps d'atteindre un régime quasi-stationnaire, représentatif de son fonctionnement. De plus, notons que la réaction d'hydratation a duré environ 160 heures et celle de déshydratation, environ 350 heures. L'ensemble de ces paliers sont indiqués dans la Figure V.28.

On remarque dans la Figure V.28, qui présente la puissance fournie par la réaction ($\dot{Q}_m$) au cours de l'avancement, pour l'hydratation et la déshydratation réalisées avec l'alternance fort/faible écart à l'équilibre, qu'il y a une forte variation de celle-ci en fonction de l'écart à l'équilibre qui est imposé au réacteur. En effet, en hydratation, la puissance passe d'environ 500 W avec un fort écart à l'équilibre à environ 250 W avec un faible écart à l'équilibre. Les performances sont donc divisées par deux. La diminution des performances est encore plus marquée en déshydratation, où toujours pour un avancement X=0,5, la puissance passe de -600 W à environ -180 W en modifiant la température d'entrée de l'air de 80°C à 60°C. Comme on peut le voir sur la Figure V.9, le faible écart à l'équilibre en déshydratation ($\Delta T_{eq,dec}$=5,6 °C et $\Delta p_{eq,dec}$=1294 Pa) est très proche de l'équilibre de la réaction solide/gaz, ce qui explique les faibles puissances obtenues.

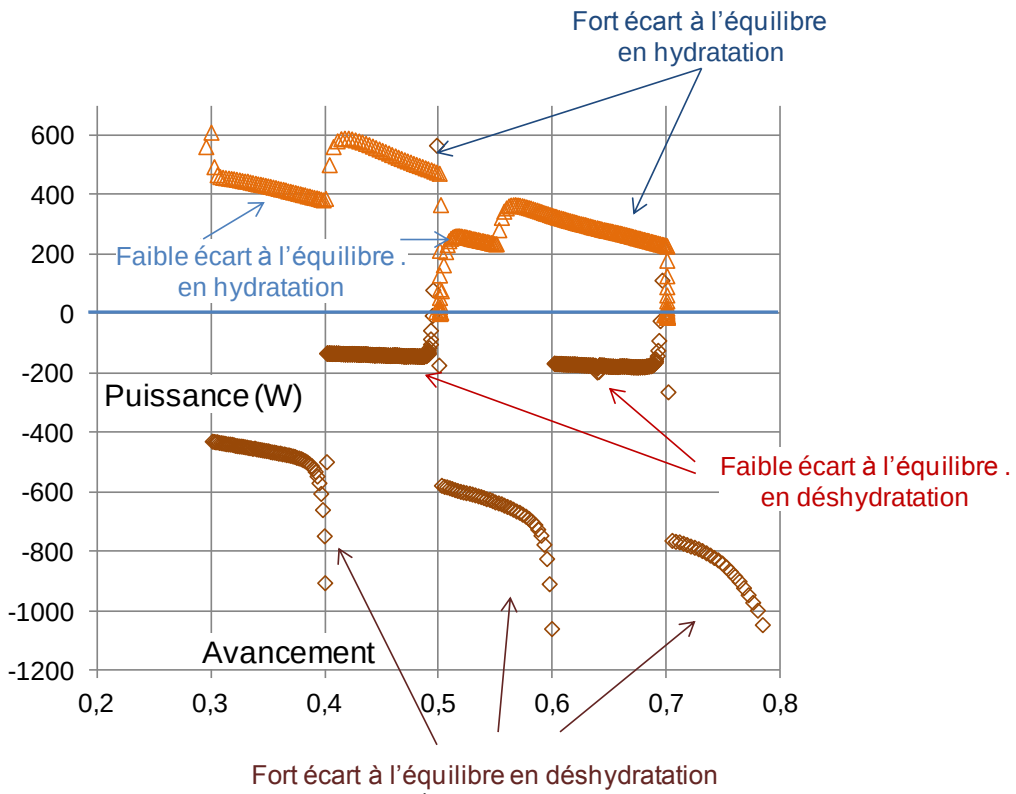

Figure V.28 : Puissance fournie par la réaction ($\dot{q}_m$) en fonction de son avancement, pour une hydratation et une déshydratation réalisées avec une alternance de faible et de fort écart à l'équilibre.

On remarque globalement que l'écart à l'équilibre a une forte influence sur la puissance fournie par la réaction thermochimique. Une faible variation de celui-ci peut changer fortement les

performances du réacteur. Il est donc important de bien maîtriser cet écart à l'équilibre, d'où l'intérêt dans certains cas d'humidifier l'air en phase d'hydratation et d'obtenir des températures suffisamment élevées en phase de déshydratation (supérieures à 60°C). Bien connaître l'influence de l'écart à l'équilibre sur les performances du système est aussi important. Cela nécessite l'élaboration de modèles qui tiennent compte de cette contrainte (comme le modèle 2D air humide).

3.4 Rendement du stockage

Dans ce paragraphe, nous allons présenter deux méthodes de calcul du rendement de stockage du prototype. La première méthode faisant intervenir la variation de masse du réacteur et une évaluation des pertes thermiques du prototype en cours de réaction. La seconde méthode de calcul du rendement utilise un bilan enthalpique sur l'air humide en entrée et en sortie du réacteur. Bien que ce rendement ne soit pas complètement représentatif du rendement d'un système de stockage thermochimique à l'échelle 1 (le fonctionnement n'est pas exactement similaire à l'expérimentation du prototype : durée de réaction, nombre de cycles, alternance jour/nuit, …), il permet de mettre en évidence les points clefs permettant de le maximiser.

Le rendement thermique d'un réacteur de stockage thermochimique peut être défini par le rapport entre l'énergie restituée ($Q_{restituée}$) durant la phase d'hydratation et l'énergie fournie au réacteur lors de la phase de déshydratation ($Q_{incidente}$), sur une variation d'avancement identique :

$$\eta = \left|\frac{Q_{restituée}}{Q_{incidente}}\right| \tag{V.20}$$

1ère méthode de calcul du rendement : variation de masse et pertes thermiques :

Il est possible de définir l'énergie restituée par le prototype comme étant la somme de l'énergie stockée dans le sel (Q_{stock}), moins les pertes thermiques du réacteur lors de l'hydratation de celui-ci (Q_{p1}). L'énergie fournie au réacteur, quant à elle, est égale à la somme de l'énergie stockée dans le sel, des pertes thermiques lors de la phase de déshydratation (Q_{p2}) et de la perte d'énergie sensible du réacteur ($Q_{sensible}$), qui survient entre les phases d'hydratation et de déshydratation. Les pertes thermiques Q_{p1}, Q_{p2} et $Q_{sensible}$ sont calculées selon les valeurs rassemblées en annexe 11.
Il est donc possible de réécrire le rendement thermique du réacteur de la manière suivante :

$$\eta_m = \frac{|Q_{stock}|-|Q_{p1}|}{|Q_{stock}|+|Q_{p2}|+|Q_{sensible}|} = \frac{|m_s Dec_m \Delta X\ |-|Q_{p1}|}{|m_s Dec_m \Delta X\ |+|Q_{p2}|+|Q_{sensible}|} \tag{V.21}$$

La quantité d'énergie stockée dans le sel peut être calculée à partir de la relation ci-dessous :

$$Q_{stock} = -m_s Dec_m \Delta X \tag{V.22}$$

avec m_s la masse de sel, Dec_m sa densité énergétique par unité de masse et ΔX la variation d'avancement sur laquelle a lieu la réaction de déshydratation. Les valeurs de ces variables sont définies dans les annexes 3 et 11.

On remarque, qu'afin d'augmenter le rendement thermique du stockage, il est important d'une part, de minimiser les pertes thermiques et d'autre part, d'augmenter la quantité d'énergie stockée dans le sel (en fonctionnant sur une large gamme d'avancement).

2ème méthode de calcul du rendement : bilan enthalpique sur l'air humide

Une seconde méthode pour calculer expérimentalement le rendement du prototype est basée sur un bilan enthalpique sur l'air humide entrant et sortant du réacteur :

$$\eta_h = \left| \frac{\int_{t_{Xi}}^{t_{Xf}} [\dot{m}_a (h_{hj,m} - h_{hi,m})_{hydra}] \mathrm{d}t}{\int_{t_{Xf}}^{t_{Xi}} [\dot{m}_a (h_{hj,m} - h_{hi,m})_{déshydra}] \mathrm{d}t} \right| \quad \text{(V.23)}$$

avec $(h_{hj,m} - h_{hi,m})_{hydra}$ et $(h_{hj,m} - h_{hi,m})_{déshydra}$ les différences d'enthalpie spécifique massique entre l'entrée et la sortie du réacteur, respectivement en hydratation et en déshydratation.

Résultats

Le rendement du prototype, a été calculé pour deux cas, présentant des variations d'avancement différentes : entre 1ère déshydratation et la 2ème hydratation et entre la 5ème hydratation et la 7ème déshydratation. Il est important de noter, d'une part, que dans chaque cas le rendement est calculé sur deux cycles et d'autre part, qu'à la fin de chaque déshydratation, le prototype est ramené à 25°C. L'énergie fournie pour ramener le prototype de 80°C à 25°C ($Q_{sensible}$) est alors perdue. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.8.

Réactions	ΔX	η_m (%)	η_h (%)
Cas 1 :1ere déshydratation - 2eme hydratation	0,82	76	72
Cas 2 : 5eme hydratation - 7eme déshydratation	0,41	61	41

Tableau V.8 : Rendement du prototype calculé de deux manières différentes, pour deux cas expérimentaux.

On remarque dans le Tableau V.8, que les rendements calculés à partir du bilan enthalpique sur l'air humide sont inférieurs à ceux calculés à partir de l'évaluation des pertes thermiques. On peut donc supposer que les pertes thermiques et les pertes d'énergies sensibles utilisées dans le calcul de η_m, sont sous estimées, surtout pour le cas 2.
De plus, on observe que le rendement du réacteur diminue fortement lorsque la gamme d'avancement utilisée est faible (ΔX = 0,8 dans le premier cas et 0,4 dans le second). En effet, à partir de la répartition des différentes énergies mises en jeu, qui est détaillée pour le premier et le second cas, respectivement Figure V.29 (a) et Figure V.29 (b), on observe que les pertes thermiques sont similaires dans les deux cas, mais que l'énergie stockée dans le second cas est

nettement inférieure, ce qui limite son rendement. Il est donc important d'utiliser le sel réactif sur la plus grande gamme d'avancement possible, et ces valeurs de rendements quantifient l'impact de ce paramètre

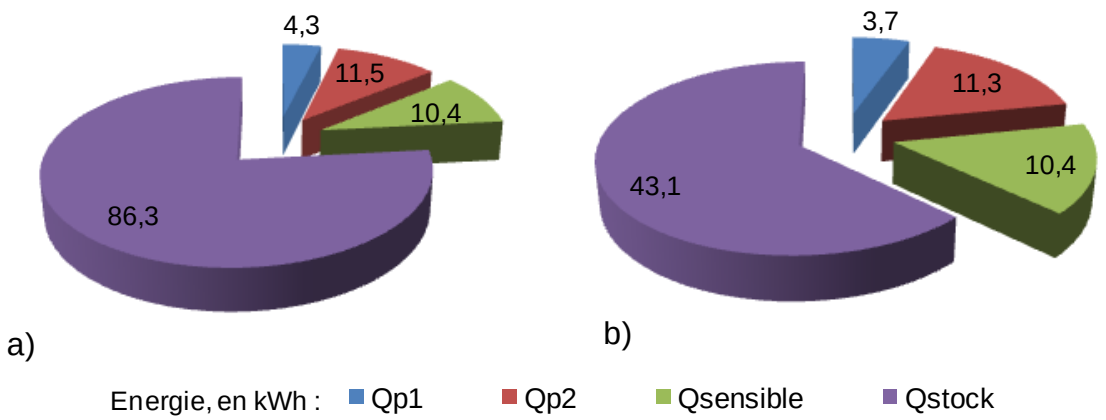

Figure V.29 : Répartition de l'énergie incidente, a) entre la 1ère déshydratation et la 2ème hydratation et b) entre le début de la 5ème hydratation et la fin de la 7ème déshydratation.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dimensionnement et l'expérimentation d'un prototype de stockage thermochimique contenant 400 kg de sel hydraté (échelle 1/10), réparti dans huit lits réactifs, d'une densité énergétique de 388 kWh.m^{-3} de sel hydraté. La densité énergétique du prototype (hors pied et isolation) est alors de 190 kWh.m^{-3}.

Différentes expérimentations ont été menées sur le prototype, afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux dans un réacteur thermochimique fonctionnant en air humide et l'influence de différents paramètres, tel que le débit ou l'écart à l'équilibre, sur la vitesse de la réaction thermochimique.

Nous avons notamment pu mettre en évidence la présence d'un front de réaction, qui se déplace au sein des lits de sel, contenus dans le réacteur. Ce front de réaction est caractérisé par l'évolution successive des températures du lit de sel (selon l'axe d'écoulement du flux d'air humide), à partir d'un palier, jusqu'à la température d'entrée de l'air humide. Nous avons vu que ce palier de température était bien marquée au cours du 1er cycle hydratation/déshydratation, mais que l'on observait une dispersion de cette température (de l'ordre de 5°C) sur les cycles suivants.

Nous avons observé de plus, que la puissance de la réaction était relativement élevée au cours du 1er cycle (avec un fort écart à l'équilibre), avec des puissances à la mi-réaction d'environ 800 W (soit 2 W.kg$^{-1}_{s}$) en hydratation et -1400 W en déshydratation. Cependant, ces performances ont évolué au cours des cycles suivants, pour atteindre une puissance à la mi-réaction lors de la 6ème hydratation de 1,21 W.kg$^{-1}_{s}$, ce qui est toujours supérieur aux performances cibles du projet ESSI.

En outre, plusieurs expérimentations nous ont permis de montrer que la puissance de la réaction dépendait entre autre du débit d'air humide traversant le lit réactif et de l'écart à l'équilibre qui lui est imposé. Nous avons vu d'une part, que dans la gamme de débit testée, la puissance de la réaction dépend linéairement du débit d'air traversant le réacteur. D'autre part, une expérimentation réalisée en alternant le fort et le faible écart à l'équilibre, nous a permis de

montrer que l'écart à l'équilibre jouait un rôle important dans la vitesse de réaction et qu'il était important de pouvoir le contrôler afin d'obtenir une puissance de réaction suffisante.
Différentes observations sur les températures et les humidités de l'air en entrée et en sortie du réacteur nous ont permis de montrer que l'humidité et la température de l'air en sortie du réacteur dépendaient uniquement des conditions d'entrée de l'air (w_i et T_i), des caractéristiques de l'air humide (c_{ma}, c_{mv} et M_v) et des caractéristiques de la réaction (ν et Δh_r^0). L'écart à l'équilibre imposé au réacteur (qui dépend des conditions d'entrée de l'air) joue un rôle important sur la vitesse de réaction, mais aussi sur la température de l'air en sortie du réacteur qu'il est possible d'obtenir.
Enfin, l'observation de l'évolution de la différence de pression aux bornes du réacteur (et donc de la perméabilité équivalente de celui-ci) en fonction de l'avancement, nous a permis de noter une dissymétrie entre les phases d'hydratation et de déshydratation.

Nous avons vu qu'un système de stockage thermochimique adapté au chauffage de l'habitat, nécessitait de bien contrôler les conditions d'entrée de l'air humide (température, humidité, débit). Toutefois, il est aussi important de bien connaître l'influence de chacun de ces paramètres sur la réaction. Pour cela, plusieurs modèles de système thermochimique fonctionnant en air humide ont été développés dans le Chapitre II (§1.1 et §1.2). Dans le chapitre suivant, ces modèles seront confrontés aux résultats expérimentaux, afin d'une part, de les valider et d'autre part, de mieux comprendre certains phénomènes observés lors de l'expérimentation du prototype de réacteur thermochimique.

5. Bibliographie

Hauer, A. «Development of a Commercial Thermal Energy Storage - From Thermodynamics of the Final Product.» *Eurotherm n°93*. Bordeaux, 2011.

Marias, F, et al. *Présentation interne du projet ESSI 25 Novembre 2011*. Chambery: (CEA/DRT/Liten/DTS/LETh), 2011.

Neveu, P, N Mazet et S Mauran. «Livrable 1.2 du projet ANR ESSI.» 2012.

Chapitre VI

Comparaison modèles et expérimentations

Introduction

Deux modèles de réacteurs thermochimiques à lit fixe sous air humide ont été développés : le modèle à front raide et le modèle 2D air humide. Ils sont présentés en Chapitre II.
Le premier modèle est un modèle simple, à une dimension, qui considère que seul le transfert de masse est limitant et que la réaction a lieu au niveau d'un front raide. Il permet de déterminer analytiquement le temps de réaction d'une couche réactive, en fonction de ses caractéristiques (densité énergétique, épaisseur, …) et des conditions opératoires (température, pression partielle d'eau en entrée). Ce modèle, qui a été validé à partir des expérimentations sur le banc de caractérisation des transferts de masse, a entre autres servi à dimensionner le prototype de stockage thermochimique.
Le second modèle est un modèle 2D, qui prend en compte l'ensemble des transferts (masse, chaleur), ainsi que la cinétique de réaction. Ce modèle, plus complet que le modèle à front raide, permet d'étudier les phénomènes se produisant dans la couche réactive.

Dans ce chapitre, nous allons, d'une part, confronter les différents modèles des réacteurs thermochimiques sous air humide que nous avons développés à l'expérimentation, afin de les valider.

D'autre part, le modèle 2D sera utilisé pour analyser et approfondir l'interprétation de certains phénomènes observés au cours de l'expérimentation du prototype (évolution de la perméabilité, de la cinétique de réaction, influence du débit d'air humide, …).

1. Modèle à front raide : détermination de la température représentative du lit

Le modèle à front raide, détaillé dans le Chapitre II §1.2, est un outil simple et efficace afin de prédire le temps d'hydratation de lit de sel en poudre ayant une haute densité énergétique. Il est basé sur l'hypothèse d'un front raide de réaction se déplaçant à travers le lit pendant la réaction et séparant les parties du lit qui ont réagi et n'ayant pas encore réagi. Dans le Chapitre III §2.3, ce modèle a été validé pour des lits de sel de faible dimension, il a ensuite été utilisé pour le dimensionnement du prototype, dans le Chapitre V §1. Dans le but d'étendre cette validation à des lits de sel de taille plus importante, utilisés dans le prototype, le modèle à front raide est confronté à l'expérimentation du prototype de stockage thermochimique. Rappelons que la présence d'un front de réaction se déplaçant dans le lit réactif du prototype a été mise en évidence dans le Chapitre V §3. Les expérimentations ne permettent pas de déterminer 'l'épaisseur' du front, cependant, l'utilisation du modèle à front raide peut être appropriée pour simuler la vitesse de réaction du prototype.

Les expérimentations étant réalisées sous flux d'air humide en entrée fixé, ce sont les équations (II.40) et (II.42) du modèle à front raide, (voir Chapitre II, §1.2.2, protocole 2) qui permettent de calculer la vitesse de réaction du lit de sel.

En hydratation, le temps nécessaire afin que le lit réactif passe d'un état déshydraté à un avancement X_t est :

$$t_{X_t} = \frac{X_t Zs\, n_s}{j_{vi} - \frac{j_a}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - j_a} \tag{II.40}$$

En déshydratation on obtient le temps de réaction suivant :

$$t_{X_t} = \frac{(X_t-1)Zs\ Dec}{\Delta h_r^0 \left(j_{vi} - \frac{j_a}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - j_a \right)} = \frac{(X_t-1)Zs\ Dec}{\Delta h_r^0 j_{hi} \left(2\frac{p_{vi}}{p_{ti}} - \frac{(1-\frac{p_{vi}}{p_{ti}})}{(1-\frac{p_{vf}}{p_{tj}})} - 1 \right)} \tag{II.42}$$

Toutefois, il est nécessaire de connaître les données suivantes : le débit d'air humide, la pression partielle d'eau en entrée du lit (p_{vi}) et la température du lit (Tc). Rappelons que le modèle, établi au Chapitre II, suppose une limitation uniquement massique donc un lit à température uniforme. Cette température est évidente dans le cas d'un lit à température imposée par un échangeur : c'est la température de contrainte (voir Chapitre II). Par contre, dans le cas d'un lit traversé par un flux d'air humide, remplissant aussi le rôle de caloporteur, la température représentative du lit à utiliser dans le modèle front raide est à discuter.

Lors de l'expérimentation du prototype, nous avons utilisé un débit d'air et une pression partielle d'eau en entrée du réacteur imposés. Leur valeur moyenne au cours du temps sera utilisée, dans la suite, pour nos simulations.

La température du lit permet, dans le modèle à front raide, de déterminer la pression partielle d'eau sur le front et en sortie du lit de sel (on suppose que la réaction impose ses conditions d'équilibre thermodynamique). Elle est donc déterminante. Plusieurs possibilités sont analysées dans la suite, en comparant les résultats de la 1ère déshydratation avec ceux du modèle à front raide, pour trois températures de lit différentes :

- la température d'équilibre solide/gaz à la pression partielle d'eau de sortie $T_{eqSG}(p_{vi})$, qui correspond à la température représentative du lit qu'il faudrait logiquement utiliser dans le modèle,
- la température du palier de la réaction : (T_r),
- la température d'équilibre solide/gaz, à l'intersection avec la droite de charge/décharge du système (qui dépend des conditions d'entrée de l'air): $T_{eqC/D}$.

L'ensemble de ces points et leur pression partielle d'eau correspondante sont schématisés dans un diagramme de Clausius-Clapeyron, dans la Figure VI.1.

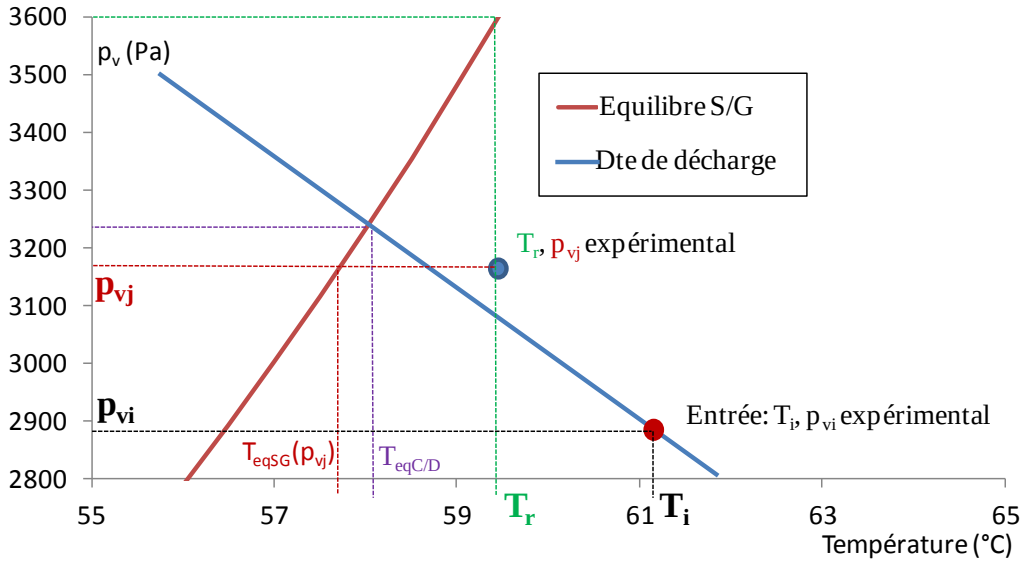

Figure VI.1 : Schéma dans un diagramme de Clausius-Clapeyron, des différentes températures représentatives du lit utilisées dans le modèle à front raide (cas d'une déshydratation).

La Figure VI.2 présente une comparaison entre les résultats de la 1ère déshydratation et le modèle à front raide. Les différentes conditions de température de lit décrites précédemment (détaillées dans le Tableau VI.1) ont été utilisées. Notons que la pression partielle d'eau moyenne en sortie du réacteur a été calculée entre les avancements X=0,9 et X=0,3 (partie linéaire de l'avancement de la réaction). De plus la température T_r, a été choisie égale à la température du palier de réaction (voir Figure V.11). On remarque que les conditions 1 et 3 (respectivement : $T_{eqSG}(p_{vj})$ et $T_{eqC/D}$) entraînent des températures de lit à peu près similaires. Cependant, la condition 2 (T_r) implique une température représentative du lit supérieure de 2°C. Enfin, les conditions opératoires utilisées dans le modèle sont présentées dans le Tableau VI.2.

Les simulations montrent que les trois conditions testées pour la température du lit ne permettent pas d'obtenir une vitesse de réaction comparable à celle de la 1ère déshydratation. Le temps de réaction est sous-estimé dans les trois cas. Cependant, la condition 1 ($Tc=T_{eqSG}(p_{vj})$) permet d'obtenir des résultats très proches des résultats expérimentaux sur la partie linéaire de la réaction (entre les avancements X=1 et X=0,3). A X=0,5 l'écart relatif du temps de réaction est de 6%. L'utilisation de la température d'équilibre à l'intersection avec la droite de charge/décharge comme température de lit (condition 3) sous-estime le temps de réaction de 19% à X=0,5. Ceci vient du fait qu'expérimentalement, au front de la réaction, l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé. Il existe en effet un écart à l'équilibre permettant à la réaction d'avoir lieu (voir Chapitre I). Enfin, on observe que la condition 2 ($Tc=T_r$) donne les résultats les plus éloignés des résultats expérimentaux.

Cependant, il est possible de faire coïncider la simulation sur l'expérimentation (sur un avancement compris entre 1 et 0,3), en modifiant très légèrement la température du lit (de 0,2°C,) par rapport à la condition 1, soit une différence de pression partielle d'eau au front de 38 Pa (noté 'calé' dans la Figure VI.2). Cette différence de pression partielle d'eau est comprise dans la gamme d'incertitude de mesure. On observe, donc, que le modèle à front raide est très sensible à la pression partielle d'eau au front de la réaction et donc à la température de lit qui est utilisée.

Enfin, on remarque que les simulations 'calé' et avec la condition 1, prédisent correctement la vitesse de réaction jusqu'à un avancement de 0,3 (partie linéaire de la courbe d'avancement de la réaction en fonction du temps). En fin de déshydratation, la vitesse de réaction diminue. Cependant, ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle à front raide (on considère une pression partielle d'eau au front constante). L'écart relatif pour atteindre un avancement de 0,05, entre le modèle avec la condition 3 et l'expérimentation est de 31% (seulement 15% pour le modèle avec température calée).

Cette étude de l'hydratation 1 montre donc que le modèle à front raide prédit correctement le temps de réaction, à condition, cependant, de bien choisir la température représentative du lit. Dans notre cas, elle doit être égale à la température d'équilibre solide/gaz à la pression partielle d'eau mesurée en sortie du réacteur $T_{eqSG}(p_{vj})$. Toutefois, l'utilisation de la température d'équilibre à l'intersection avec la droite de charge/décharge, permet d'obtenir une prédiction acceptable sur la première moitié de la réaction.

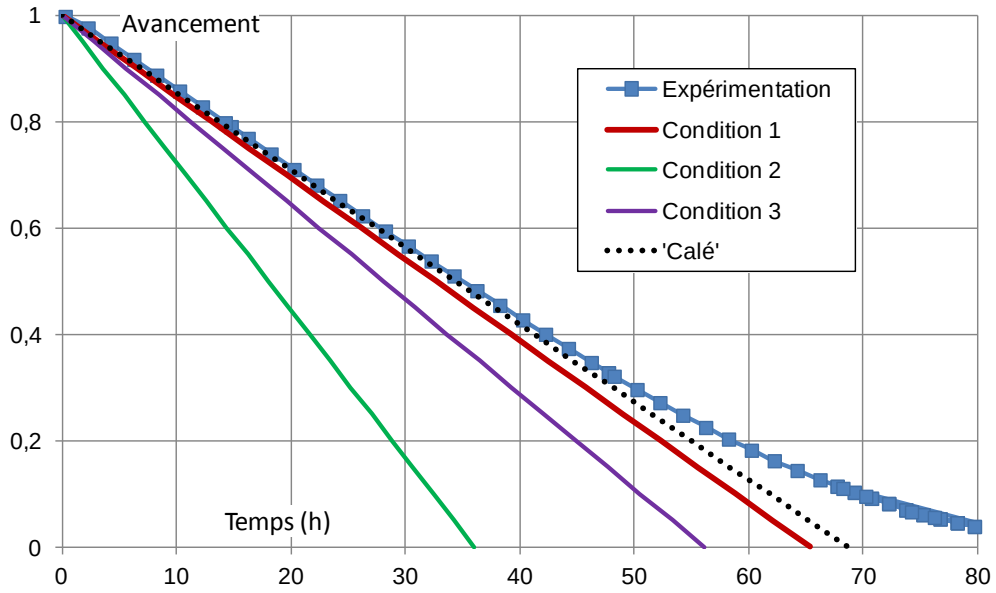

Figure VI.2 : Avancement de la réaction en fonction du temps pour la 1ère déshydratation. Résultats expérimentaux et simulés à l'aide du modèle à front raide pour différentes température représentative du lits.

	p_{vj} (Pa)	Tc (°C)
Condition 1 : $Tc=T_{eqSG}(p_{vj})$ expérimental	3338 (expérimental)	58,3
Condition 2 : $Tc = T_r$ expérimental	3964	60,6 (expérimental)
Condition 3 : $Tc=T_{eqC/D}$ (Droite de décharge)	3466	58,8 ($T_{eqC/D}$)
'Calé'	3300	58,1

Tableau VI.1 : Températures représentatives du lit et pressions partielles d'eau associée, utilisées dans le modèle à front raide pour simuler la 1ère déshydratation.

Pour élargir cette analyse, les vitesses de réaction expérimentale et calculée avec le modèle à front raide, ont été comparées pour le 1er et le 3ème cycle complet (respectivement Figure VI.3 (a) et Figure VI.3 (b). Les conditions utilisées pour les simulations sont récapitulées dans le Tableau VI.2. Notons que la température de lit utilisée est déterminée par la température d'équilibre solide/gaz, à l'intersection avec la droite de charge/décharge du système ($Tc= T_{eqC/D}$) dans l'ensemble des résultats suivants.

On remarque dans la Figure VI.3 (a), que contrairement à la déshydratation, le modèle à front raide prédit correctement la 1ère hydratation jusqu'à un avancement de 0,55 (à X=0,5 l'écart relatif du temps de réaction est de 3%). Cependant, la 1ère hydratation n'étant pas complète, il n'est pas possible de comparer ces résultats sur la fin de la réaction. En utilisant cette température de lit égale à $T_{eqC/D,}$ le modèle à front raide donne donc de meilleurs résultats en hydratation, qu'en dés-hydratation analysée précédemment. Ceci peut s'expliquer par le fait que, en raison de la relation de Clausius-Clapeyron (eq. (I.4)), une faible variation de la température d'équilibre du sel a moins d'influence sur la pression partielle d'eau d'équilibre correspondante lorsque cette température est proche de 35°C (cas hydratation), plutôt que de 58°C (cas déshydratation). En effet, une variation de 1°C de ces températures d'équilibre, entraîne respectivement, une variation de la pression partielle d'eau d'équilibre de 90 Pa et 485 Pa.

Enfin, en comparant le modèle à front raide avec des expérimentations dont l'avancement au cours du temps est moins linéaire que le 1er cycle (le 3ème cycle), on observe que le modèle ne prédit pas correctement le temps de réaction (voir la Figure VI.3 (b)), il le sous-estime largement. Les phénomènes qui induisent une plus faible vitesse de réaction au cours du 3ème cycle (baisse de la cinétique de réaction, création de passages préférentiels, …), ne sont pas pris en compte par le modèle à front raide, ce qui explique qu'il ne prédise pas correctement les vitesses de réaction.

Toutefois, il est possible de caler le modèle afin qu'il soit conforme aux résultats expérimentaux sur la 1ère moitié de la réaction. Pour cela, les températures représentatives du lit suivantes ont été utilisées : 39°C au lieu de 34,8°C pour la 3ème hydratation et 56,2°C au lieu de 58,4°C pour la 3ème déshydratation. Cependant, pour les mêmes raisons que ci-dessus, en fin de réaction, le modèle, même calé, ne prédit pas correctement la vitesse de réaction.

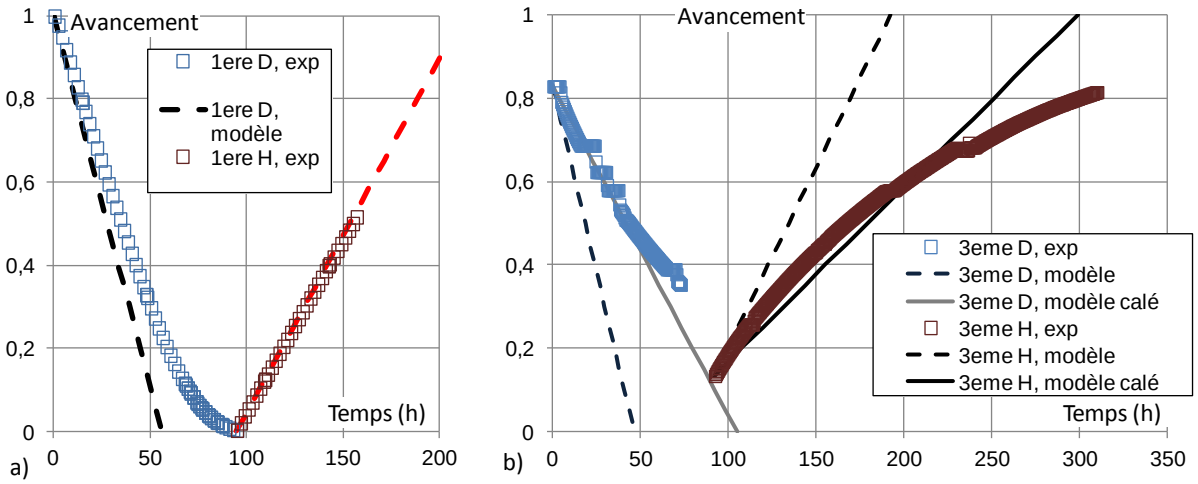

Figure VI.3 : Avancement de la réaction en fonction du temps, pour des résultats expérimentaux et simulés à l'aide du modèle à front raide (utilisant la condition 3), lors a) du 1ér cycle et b) du 3ème cycle.

	T_i (°C)	p_{vi} (Pa)	Débit (m^3/h)	Tc (°C)	p_{eqSG} (Tc) (Pa)
1ère hydratation	25	997,5	289,6	33,5	463,3
1ère déshydrata-	80	2557	312,6	58,3	3348,8
3ème déshydrata-	79,8	2459	313	56,4	2908,3
3ème hydratation	25	944,7	280,2	34,8	518,8

Tableau VI.2 : Données expérimentales de différentes réactions et températures représentatives du lit utilisées dans le modèle à front raide.

En conclusion, le modèle à front raide permet de prédire correctement des réactions thermo-chimiques dans un lit poreux fixe, tant que la vitesse de réaction n'est pas limitée (fin de réaction, création de passages préférentiels, ...). En effet, lorsque ces phénomènes entrent en jeu, le modèle à front raide a tendance à sous-estimer le temps de réaction.
De plus, les résultats du modèle à front raide dépendent fortement de la température représentative du lit qui est choisie. Le choix de cette température est donc essentiel afin de prédire correctement les vitesses de réaction. L'utilisation de la température d'équilibre solide/gaz, $T_{eqC/D}$, définie à l'intersection de la droite de charge/décharge du système et qui dépend des conditions d'entrée de l'air (voir le Chapitre V.3.2.2), permet d'obtenir des résultats acceptables, tant que la cinétique de réaction n'est pas limitante. Toutefois, il peut être intéressant de tenir compte d'un écart à l'équilibre ce qui nous rapprocherait de la température d'équilibre $T_{eqSG}(p_{vi})$ (condition 1, voir Tableau VI.1) afin d'améliorer les résultats du modèle, notamment en déshydratation.

2. Modèle 2D air humide : validation et analyse

Afin de pouvoir tenir compte de la limitation de la cinétique de réaction et des effets thermiques sur les bords de la couche de sel (pertes thermiques, échanges avec les collecteurs d'air), l'utilisation du modèle 2D air humide peut être intéressante. De plus, ce modèle prend en compte les évolutions spatio-temporelles, des températures et de la pression partielle d'eau dans le réactif. Ceci permet d'analyser les phénomènes physiques se produisant au sein de la couche de sel lors de la transformation thermochimique.

La validation du modèle 2D sous air humide, par confrontation avec les données expérimentales issues du prototype, est présentée dans la suite de ce chapitre. De plus, certains phénomènes physiques se produisant lors de la réaction thermochimique (évolution des pertes de charge, …), ont été analysés.
Dans un premier temps, nous comparerons les données globales (vitesse de réaction, pression aux bornes du lit, conditions de l'air en sortie du lit, …) du réacteur. Ensuite, nous nous intéresserons aux données locales de la couche de sel.

2.1 Validation et analyse sur les données globales

Les conditions aux limites du modèle 2D air humide (voir le Chapitre II §1.1.4), nécessitent la connaissance du débit d'air humide, sa pression partielle d'eau et sa température en entrée de la couche de sel, ainsi que la pression totale en sortie de la couche réactive et le coefficient d'échange thermique sur les parois latérales de la couche réactive.
Ce coefficient d'échange a été déterminé à partir d'une expérimentation hors réaction : h_{ech} = 0,95 $W.m^{-2}.K^{-1}$ (voir annexe 11). Toutefois, les pertes thermiques de la couche de sel ont été prises en compte uniquement lors des simulations de déshydratations. Lors des hydratations, la température du réacteur reste proche de la température ambiante, et l'effet n'est pas significatif. La pression totale en sortie du lit poreux a été fixée à 10^5 Pa. Les températures, pressions partielles d'eau et débits en entrée du lit de sel, ont été déterminées en réalisant une moyenne dans le temps de leurs valeurs expérimentales.

Les divers paramètres physiques (porosité, conductivité, …) ont été calculés à partir de leurs expressions définies dans l'annexe 3 et de la densité énergétique du prototype. Les perméabilités équivalentes du lit de sel, k_0 et k_1, sont issues des caractérisations pour la mise en œuvre du prototype (cf. Tableau V.3).

En outre, une constante de cinétique de réaction est nécessaire. Celle-ci est un paramètre ajustable, qui a été identifié pour chaque réaction, de manière à caler les résultats du modèle 2D avec les résultats expérimentaux (§2.1).

L'ensemble des conditions aux limites utilisées dans ce chapitre sont détaillées dans le Tableau VI.3.

Enfin, le modèle 2D air humide nécessite des conditions initiales (température, avancement). Celles-ci ont été prises identiques aux conditions initiales de chaque réaction simulée.

	T_i (°C)	p_{vi} (Pa)	Débit (m^3/h)	k_{cin} (s^{-1})
1ère déshydrata-	80	2557	312,6	8.10^{-6}
1ère hydratation	25	997,5	289,6	8.10^{-6}
2ème déshydrata-	77,9	2570	311,2	$3,5.10^{-6}$
2ème hydratation	25	981	290	$5,5.10^{-6}$
3ème déshydrata-	79,8	2484	313,9	$1,4.10^{-6}$
3ème hydratation	25	944,7	280,2	3.10^{-6}
7ème hydratation	24,8	968,2	271,8	$3,5.10^{-6}$

Tableau VI.3 : Données expérimentales de différentes réactions et constantes de cinétique de réaction, utilisées dans le modèle 2D air humide.

2.1.1 Avancement de la réaction

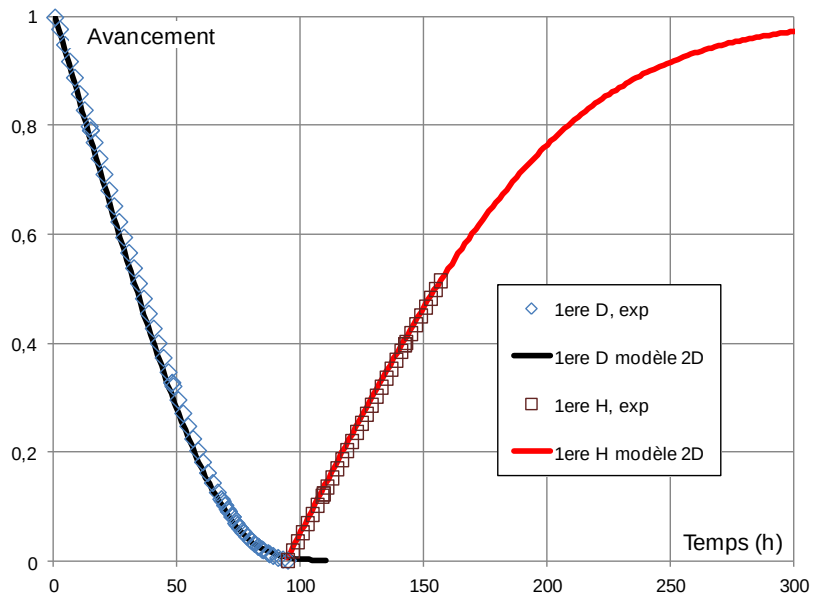

Figure VI.4 : Avancement de la réaction en fonction du temps, expérimental et simulé à l'aide du modèle 2D air humide, lors du 1ère cycle.

La Figure VI.4 présente les évolutions de l'avancement de la réaction en fonction du temps du 1er cycle, expérimentale et simulée par le modèle 2D air humide. Le paramètre k_{cin} identifié, minimisant l'écart entre simulation et expérimentation, est $k_{cin} = 8.10^{-6}$ s^{-1} pour l'ensemble du cycle.

Les vitesses de réaction de la déshydratation et de l'hydratation sont correctement prédites par le modèle 2D sur l'ensemble de la réaction. A titre d'exemple, en déshydratation, pour un avancement de 0,05, l'écart relatif entre le temps de réaction du modèle et celui de l'expérimentation est inférieur à 6%. On remarque que les évolutions de l'avancement de la réaction simulées par le modèle 2D air humide ne sont pas linéaires, contrairement à celles issues du modèle à front raide. Ceci tient au fait que l'on prend en compte une cinétique de réaction dans le modèle 2D, ralentissant fortement la vitesse de transformation du réacteur en fin de réaction..

Le modèle 2D air humide a été confronté à d'autres cycles, représentatifs des l'ensemble des cycles expérimentaux réalisés. Ces avancements en fonction du temps de ces expérimentations et simulations 2D sont présentés dans la Figure VI.5. Notons que les trois premiers cycles sont représentatifs de l'évolution de la vitesse de réaction survenue lors des premières expérimentations (voir le Chapitre V §3.2.2) et la 7ème hydratation est représentative des cycles commençant à un avancement éloigné des bornes X=1 et X=0. Notons également que les simulations à l'aide du modèle 2D de l'ensemble des hydratations ont été effectuées de X=0 à X=1. En déshydratation, un avancement initial de 1, 0,56 et 0,83 ont été imposé au modèle, pour la simulation respectivement de la 1ère, la 2ème et la 3ème déshydratation. Enfin, rappelons que ces cycles ont été réalisés à fort écart à l'équilibre.
On remarque que le modèle 2D prédit de manière satisfaisante l'ensemble des vitesses de réaction des expérimentations étudiées, l'écart relatif à X=0,5 étant respectivement de 1%, 2% et 6%, pour les hydratations 1, 2 et 3. De même, en déshydratation, ces écarts sont respectivement de 3%, 3% et inférieur à 1%.
Néanmoins, des coefficients cinétiques k_{cin} différents ont été identifiés pour chaque réaction, afin de tenir compte de l'évolution de ces vitesses de réaction observée expérimentalement au cours des cycles. Ce coefficient représente l'ensemble des phénomènes qui peuvent limiter la cinétique de la réaction thermochimique (passages préférentiels, fuites internes, évolution de la texture, voir le Chapitre V §3.2.2, …), mis à part l'écart à l'équilibre et l'influence de l'avancement de la réaction (voir équation (II.9)). On observe, dans le Tableau VI.3, que le coefficient de cinétique de réaction, choisi pour caler le modèle avec l'expérimentation, diminue au cours des trois premiers cycles (de plus de 80 % entre la 1ère et la 3ème déshydratation), pour ensuite augmenter légèrement et rester à peu près stable autour de 3.10^{-6} s^{-1}.
Enfin, on remarque que le modèle 2D ne prédit pas parfaitement la vitesse de réaction de la 7ème hydratation. En effet, à X=0,7 l'écart relatif entre le temps de réaction du modèle et celui de l'expérimentation est de 29%. Toutefois, il n'est plus que de 10% à X=0,85. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la 7ème hydratation commence, à X=0,55 avec un lit de sel qui n'est pas homogène et dont la répartition des couches hydratées et déshydratées, n'est pas connue (cf. Chapitre V §3.2.1). L'allure de la répartition des couches de sel est schématisée dans la Figure V.16, en supposant que la réaction réagit au niveau d'un front. Ce profil d'avancement initial n'étant pas connu, la simulation n'a pu prendre en compte ces conditions initiales.

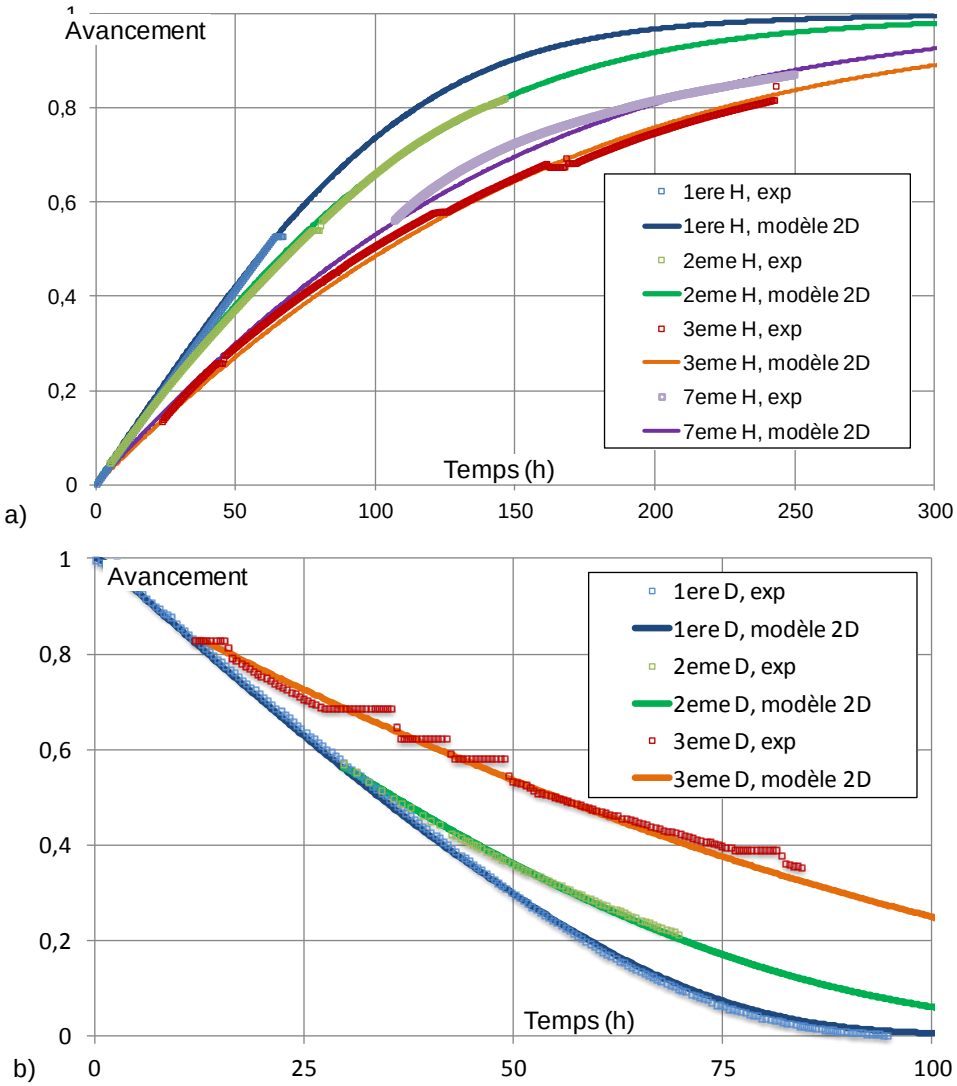

Figure VI.5 : Avancement de la réaction en fonction du temps, pour des résultats expérimentaux et simulés à l'aide du modèle 2D air humide, pour a) différentes hydratations et b) différentes déshydratations.

En conclusion, le modèle 2D air humide présenté a prédit, dans l'ensemble, correctement les vitesses de réaction dans un lit de sel, en hydratation et en déshydratation. La simulation de l'hydratation est moins satisfaisante lorsque la condition initiale en avancement (répartition initiale de couche de sel hydraté et déshydraté) est complexe et pas parfaitement connue.
On note que le modèle prend bien en compte la diminution de la cinétique de réaction avec l'avancement, en particulier en fin de celle-ci. De plus, à l'aide de la constante de cinétique de réaction (qui est un paramètre ajustable), ce modèle nous a permis de représenter la diminution de la vitesse de réaction survenue au cours des premiers cycles.

2.1.2 Conditions de sortie de l'air humide

La Figure VI.6, qui présente différents points de sortie de l'air humide, expérimentaux et simulés à l'aide du modèle 2D pour la 2ème et la 3ème hydratation. On observe que les points de sortie simulés correspondent bien aux points de sortie expérimentaux, excepté au début de la 3ème hydratation (X=0,15), où le point de sortie simulé est plus éloigné de l'équilibre que le point de sortie expérimental. Cependant, l'écart en température est faible, inférieur à 1°C.

En conséquence, le modèle 2D positionne correctement les points sur la droite sur laquelle se trouvent les points de sortie de l'air (p_{vj}, T_j), dont l'équation a été établie au Chapitre V §3.2.2 (eq . (V.19)).

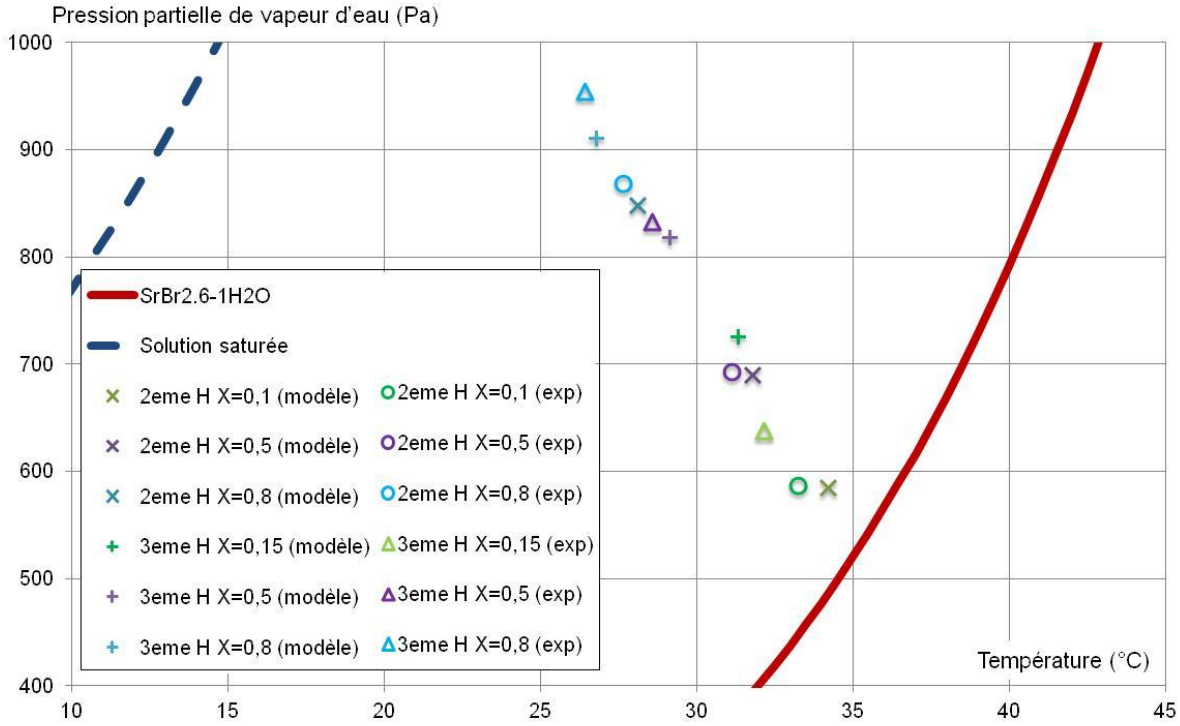

Figure VI.6 : Points de sortie de l'air humide, simulés et expérimentaux, pour la 2eme et la 3eme hydratation.

Ce modèle 2D air humide a ensuite été utilisé afin d'étudier le comportement du point de sortie de l'air humide, en particulier l'influence du débit, de l'avancement et de la constante de cinétique de réaction. Les Figure VI.7 (a), (b), (c) et (d) présentent des points de sortie de l'air humide dans un diagramme de Clausius-Clapeyron, pour différents avancements et débits et respectivement pour des constantes de cinétique de réaction de 4.10^{-6} s^{-1}, 8.10^{-6} s^{-1}, 10^{-5} s^{-1} et 2.10^{-5} s^{-1}. Les conditions d'entrées de l'air (p_{vi} et T_i) de l'ensemble des simulations sont les mêmes que celles de la 1ère hydratation (voir Tableau VI.3).

On remarque d'une part, à partir des ces figures, que plus la constante de cinétique de réaction est faible, plus le point de sortie est éloigné de l'équilibre de la réaction, défini par l'intersection de la droite de charge et de la courbe d'équilibre solide/gaz de la réaction thermochimique. Ceci traduit le fait que la cinétique de réaction commence à être limitante et que la vapeur d'eau contenue dans l'air humide n'a pas le temps de réagir.

D'autre part, on remarque que le débit joue un rôle important sur le point de sortie de l'air Celui-ci est d'autant plus important que k_{cin} est faible. En effet, à un avancement donné, lorsque le débit diminue, le point de sortie de l'air a tendance à se rapprocher de l'équilibre solide/gaz de la réaction thermochimique. Ce phénomène est cependant moins marqué lorsque la constante de cinétique de réaction est grande : la Figure VI.7 (d) montre que pour un avancement de 0,5, une variation du débit de 290 à 150 m^3/h n'a pas d'effet visible sur le point de sortie de l'air.

De même, lorsque l'avancement de la réaction est proche de 0, l'impact du débit sur le point de sortie de l'air est moins important. Par exemple, la Figure VI.7 (b) montre que l'écart entre les

points de sortie de l'air pour un avancement de 0,3 et pour des débits de 200 et 290 m^3/h, est de 27,9 Pa et 0,6 °C. Ce même écart est cependant de 51,9 Pa et 1,2 °C à un avancement de 0,8.
On remarque donc que le débit joue un rôle important sur le point de sortie de l'air humide lorsque la cinétique de réaction est la plus faible : en fin de réaction ou pour de faibles k_{cin}. En effet, tant que la cinétique de réaction n'est pas limitante, toute la vapeur d'eau amenée à la couche de sel est absorbée par la réaction thermochimique (jusqu'à l'équilibre thermodynamique). Le point de sortie de l'air est donc proche de l'équilibre et la variation du débit ne modifie pas celui-ci.
A l'opposé, lorsque la cinétique de réaction est très faible, le flux en sortie est très proche des conditions en entrée.

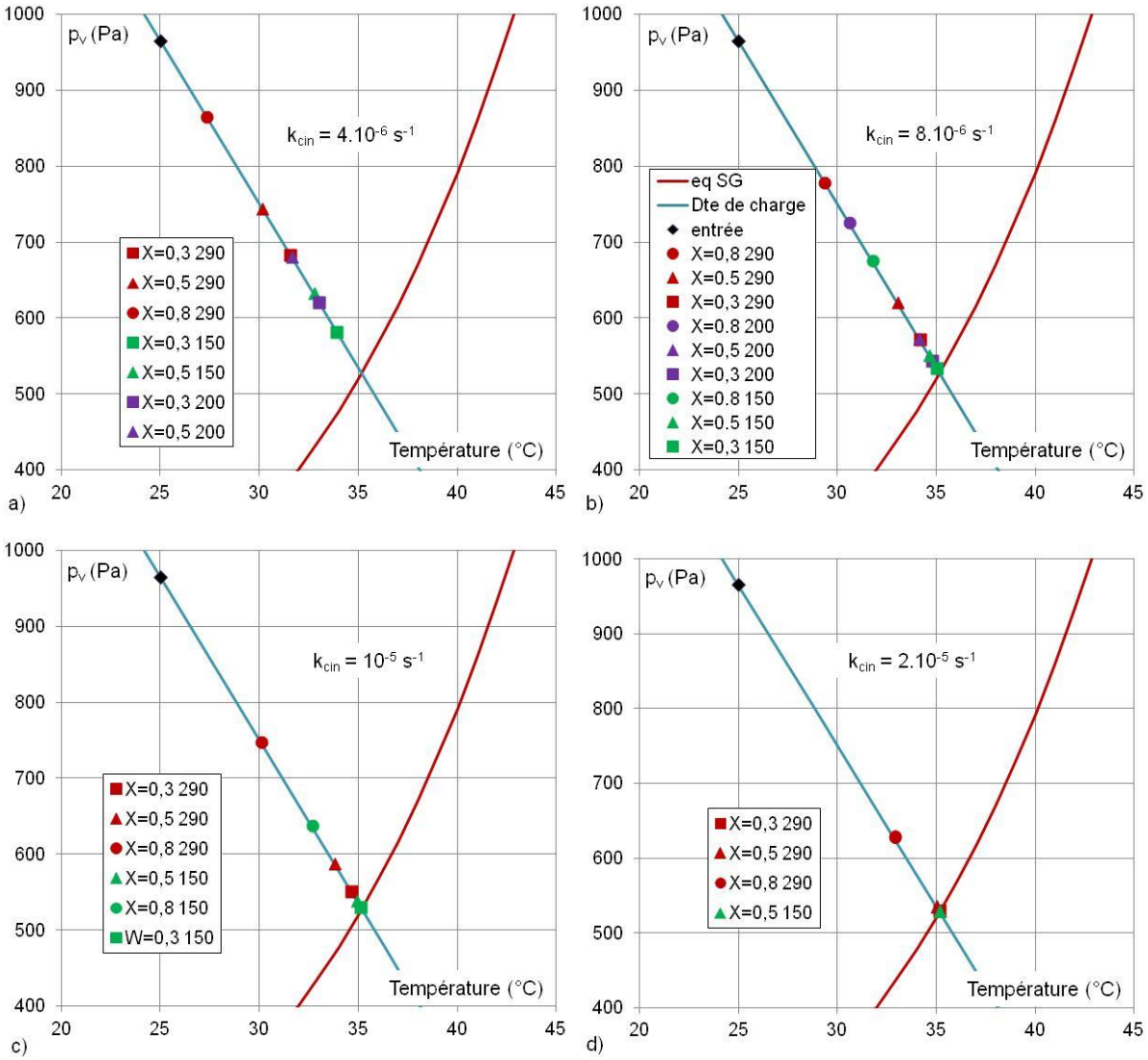

Figure VI.7 : Points de sortie de l'air humide dans un diagramme de Clausius-Clapeyron, pour différents avancements et débits et pour des constantes de cinétique de réaction de a) 4.10^{-6} s^{-1}, b) 8.10^{-6} s^{-1}, c) 10^{-5} s^{-1} et d) 2.10^{-5} s^{-1}.

Il faut noter que l'expérimentation à débit variable, présentée dans le Chapitre V §3.3.1, Figure V.25 n'a pas montré d'influence significative du débit sur le point de sortie de l'air humide. Cependant, les Figure VI.7 (a) et (b), montrent que pour les constantes de cinétique de réaction qui ont été identifiées dans le prototype thermochimique (de l'ordre de 4.10^{-6} s^{-1}, cf. Tableau VI.3) et pour des avancements compris entre 0,3 et 0,5 (gamme d'avancement couverte lors de l'expérimentation à débit variable, Figure V.26), la variation du point de sortie en fonction du débit

est relativement faible. De plus, lors de l'expérimentation à débit variable, les plus forts débits ont été testés pour des avancements proches de 0,3 et les plus faibles, pour des avancements proches de 0,5. Ceci a tendance à minimiser l'effet de la variation du débit, sur le point de sortie.

Enfin, on peut noter que la constante de cinétique de réaction utilisée dans le modèle 2D et identifiée pour le prototype, est certainement sous-estimée. En effet, ce paramètre a été fixé de manière à caler le modèle 2D sur les résultats expérimentaux. Il modélise donc les différents phénomènes pouvant ralentir la réaction thermochimique ; les phénomènes jouant directement sur la cinétique de réaction, mais aussi les phénomènes jouant sur la vitesse globale de transformation (fuites internes du prototype qui injectent une partie du flux entrant directement en sortie, passages préférentiels, …), qui n'ont pas un lien direct avec la cinétique intrinsèque de la réaction (dans la suite de ce chapitre, une analyse des données locales du modèle 2D tend à confirmer cette hypothèse). Ceci conduit donc à identifier des coefficients k_{cin} inférieurs à la valeur k_{cin} qui représenterait uniquement la cinétique intrinsèque et explique le fait que contrairement aux simulation, les expérimentations n'ont pas permis d'observer une influence significative du débit sur le point de sortie de l'air humide.

2.2 Validation et analyse sur les données locales

Dans la suite de ce chapitre est présentée une analyse des données locales, obtenues à partir du modèle 2D air humide. Nous comparerons, dans un premier temps, le profil de température du lit réactif expérimental à celui fourni par le modèle 2D. Nous observerons, ensuite, l'influence des pertes thermiques sur le champ de température du lit réactif. Enfin, nous verrons l'influence de la constante de cinétique de réaction sur le champ d'avancement du lit réactif.

2.2.1 Analyse de l'évolution de la perméabilité équivalente du lit de sel

Dans un système thermochimique fonctionnant sous air humide, où le transfert de masse est généralement le transfert limitant la réaction, la perméabilité du lit réactif joue un rôle important. Il est donc nécessaire de connaître son évolution au cours de la réaction et au cours du cyclage. Dans la suite, nous allons utiliser différentes perméabilités, définies de la manière suivante :

- les perméabilités k_1 et k_0 correspondent respectivement aux perméabilités équivalentes du lit de sel lorsqu'il est hydraté et déshydraté.
- la perméabilité locale du sel, k_s, correspond à la perméabilité du milieu poreux, définie au niveau de chaque maille du modèle 2D. Elle peut être considérée comme représentative de la perméabilité locale, relative à un volume poreux partiellement hydraté. Cette perméabilité varie au cours de l'avancement, entre k_1 et k_0. Nous verrons dans la suite, que deux schémas de l'évolution de k_s en fonction de l'avancement ont été identifiés : comme une combinaison des perméabilités k_0 et k_1 en parallèle ou en série (nommées k_s 'parallèle' ou 'série' dans la suite).
- la perméabilité équivalente du lit de sel, k_X. Elle est définie à partir de la loi de Darcy (eq. (I.12)), en utilisant le débit d'air traversant le lit de sel et le gradient de pression à ces bornes. Elle varie aussi entre k_1 et k_0.
- la perméabilité équivalente du réacteur, k_{eq}. Elle est définie à partir de la loi de Darcy, en utilisant le débit d'air traversant le réacteur et le gradient de pression à ces bornes. Elle tient donc compte

des pertes de charge dues à la couche réactive (répartie dans les huit tiroirs), mais aussi des pertes de charge singulières dans le réacteur.

i. Etude de la forme d'évolution de k_X au cours de la réaction

Dans le Chapitre III §2.1.4 et le Chapitre V §3.2.2, une dissymétrie de l'évolution de la perméabilité équivalente de la couche de sel en fonction de l'avancement, a été observée entre les réactions d'hydratation et de déshydratation. En effet, nous avons mis en évidence que cette perméabilité équivalente évoluait de manière linéaire avec l'avancement en déshydratation, et en 1/X en hydratation. En raisonnant en termes de différence de pression aux bornes de la couche de sel, l'évolution, en fonction de l'avancement, est alors de type 1/X en déshydratation et linéaire en hydratation. (cf. Figures III.10 et V.22)
Nous avons avancé l'interprétation suivante: En déshydratation, la perte de charge diminue fortement en début de réaction et plus faiblement ensuite. Ceci peut indiquer la présence de chemins préférentiels qui se créent rapidement en début de déshydratation, et autour desquels la réaction est favorisée donc l'avancement décroit localement plus rapidement. L'évolution de la perméabilité au cours de la réaction correspond plutôt à l'évolution en parallèle de couches de sel à X=0 et X=1. Le transfert de masse est, dans ce cas, dominé par la perméabilité la plus grande (k_0) (voir Figure VI.8).
En hydratation, l'augmentation de la perte de charge aux bornes du lit de sel se fait progressivement au cours de la réaction. Cela correspondrait à une évolution de la perméabilité liée à l'évolution au cours de la réaction de couches de sel à X=0 et 1 en série.

Afin de mieux comprendre cette évolution de la perméabilité équivalente de la couche réactive, k_X, une étude a été réalisée à partir du modèle 2D air humide. Dans ce modèle, une perméabilité locale du sel, k_s, fonction de l'avancement, est utilisée.
Nous avons vu, que pour un milieu poreux où la réaction se fait au niveau d'un front raide (voir le modèle à front raide, Chapitre II §2.1), la perméabilité équivalente du lit de sel, k_X, est une combinaison linéaire de k_0 et k_1 (équation (III.7)) et est proportionnelle à 1/(aX+b). La forme de l'évolution de la perméabilité locale du sel (k_s) en fonction de l'avancement n'a alors pas à être prise en compte.
Cependant, dans notre cas, où le front de réaction n'est pas parfaitement raide (la cinétique de réaction commence à être limitante), l'évolution de k_s influe fortement sur la perméabilité équivalente du lit de sel à un avancement global donné, k_X.
A partir des observations précédentes, deux relations, fixant les perméabilités locales du sel k_s en fonction de l'avancement, ont été définies et étudiées. La première considère qu'un front de réaction avance horizontalement localement dans le sel. Nous avons alors deux couches de sel disposées en série, l'une hydratée et l'autre déshydratée. Dans ce cas, k_s est défini par l'équation (III.7).
La seconde considère qu'il existe localement des fronts de réaction verticaux, les couches de sel à X=0 et 1 sont alors disposées en parallèle et k_s est défini par la relation suivante :

$$k_s(X) = k_0 X + k_1(1 - X) \qquad \text{(VI.1)}$$

Une schématisation de ces deux évolutions de la perméabilité du sel est présentée dans la Figure VI.6.

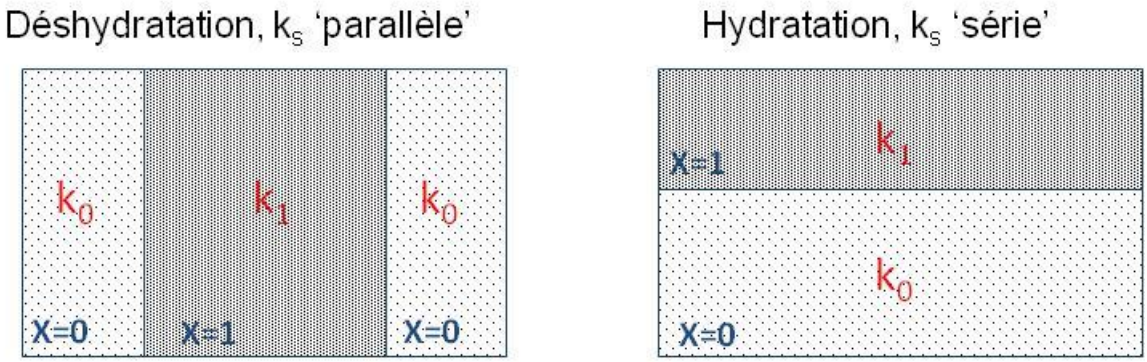

Figure VI.8 : Schéma présentant les hypothèses d'évolution de la perméabilité d'une maille (ou d'un grain de sel) du modèle 2D, au cours de l'avancement : la perméabilité du grain de sel évolue selon des couches de sels à X_0 et X_1 en parallèle (déshydratation) ou en série (hydratation).

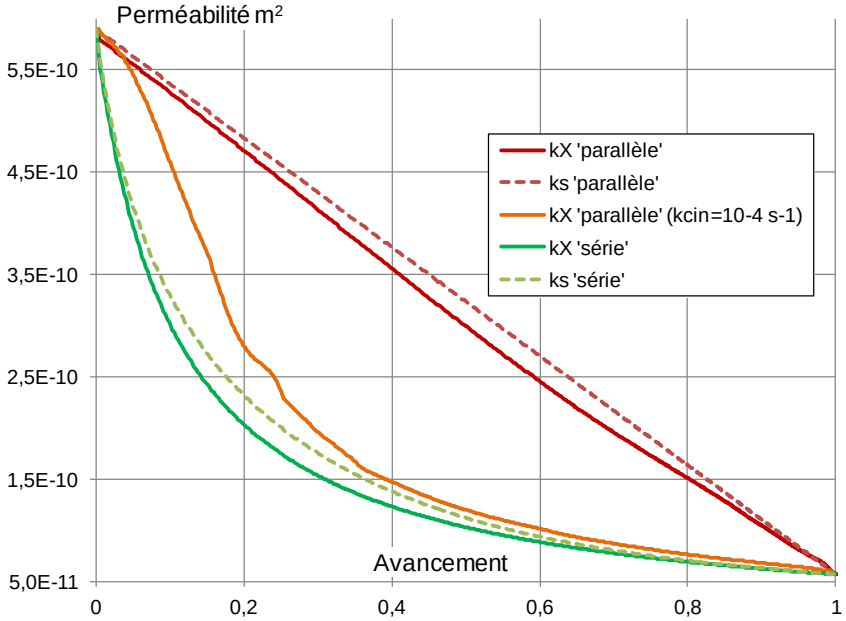

Figure VI.9 : Perméabilités équivalentes simulées, k_X, d'un lit de sel, en fonction de l'avancement, pour différentes perméabilités locale du sel, k_s (évolution en série ou en parallèle).

La Figure VI.9 présente une comparaison de la perméabilité équivalente, k_X, d'une couche de sel en fonction de l'avancement, déduite des simulations réalisées avec le modèle 2D air humide (avec des conditions opératoires identique à celles de la 1ère hydratation, voir le Tableau VI.3), où k_s est définie soit par l'équation (III.7) (k_X 'série'), ou soit par l'équation (VI.1) (k_X 'parallèle'). De plus, les perméabilités locales k_s ont été tracées en fonction de l'avancement (k_s 'série' et k_s 'parallèle').

On remarque que, dans notre cas, le choix de l'expression de perméabilité locale dans le sel a un fort impact sur la perméabilité équivalente de la couche de sel. En effet, on observe que celle-ci est très proche de la perméabilité locale du sel. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au cours de l'hydratation, il n'y a pas un front de réaction parfaitement raide qui se forme. En réalité, le front de réaction possède une épaisseur non négligeable, ce qui a une influence sur l'évolution de la perméabilité équivalente du lit de sel réactif.

Un des paramètres pouvant jouer sur l'épaisseur du front, est la constante de cinétique de réaction. Lorsque ce paramètre augmente, la cinétique de réaction augmente elle aussi et le front de réaction devient plus fin. Une simulation, avec une évolution de la perméabilité locale du sel en parallèle et avec un k_{cin} de 10^{-4} s^{-1} au lieu de 8.10^{-6} s^{-1}, a été réalisée et est présentée dans la Figure VI.9. On remarque alors que l'évolution, au cours de l'avancement de la perméabilité équivalente de lit de sel, se rapproche de celle de k_s 'série'.

Pour conclure, les perméabilités équivalentes du lit réactif, observées lors de la caractérisation d'échantillons de sel en poudre (Chapitre III §2.1), ou encore lors de l'expérimentation du prototype (Chapitre V §3.2.2), correspondent bien à une évolution de k_s en parallèle lors des déshydratations, et en série, lors des hydratations.

ii. Impact de k_s sur les pertes de charge

Afin de tenir compte, dans le modèle 2D air humide, de la dissymétrie de l'évolution de la perméabilité équivalente du réacteur (et donc de la différence de pression à ses bornes), entre les réactions d'hydratation et de déshydratation, les perméabilités locales, en série et en parallèle, ont été utilisées lors des simulations respectivement pour les hydratations et les déshydrations. La comparaison des gradients de pression entre les résultats expérimentaux et simulés, est présentée dans la Figure VI.10 (a), pour la 2ème et la 3ème hydratation et dans la Figure VI.10 (b), pour la 2ème et la 3ème déshydratation. Les résultats obtenus à partir de ces réactions, sont représentatifs des autres cycles. Rappelons que les perméabilités k_1 et k_0 utilisées dans le modèle, ont été choisies identiques à celles déterminées grâce au banc de caractérisation des transferts de masse, pour le lit de sel utilisé dans le prototype : $k_1 = 5{,}9.10^{-11}$ et $k_0 = 5{,}7.10^{-10}$ m^2.

En hydratation, on remarque, Figure VI.10 (a), que l'évolution simulée de la perte de charge aux bornes de la couche de sel est linéaire pour les deux hydratations étudiées, ce qui correspond aux résultats expérimentaux. Cependant, les valeurs des pertes de charge simulées sous-estiment largement les pertes de charge réellement mesurées aux bornes du prototype. En effet, les pertes de charge expérimentales correspondent à la perte de charge globale du réacteur : pertes de charge singulières + pertes de charge dues au lit de sel (Darcy). Or, comme nous l'avons vu dans le Chapitre V §3.2.2, d'importantes pertes de charge singulières sont créées dans le réacteur et ne sont pas prises en compte dans le modèle 2D, qui ne porte que sur la couche de sel dans les tiroirs.
Cependant, on observe que les résultats du modèle et ceux de l'expérimentation suivent la même allure. Il est alors possible de les faire coïncider en déduisant les pertes de charge singulières des pertes de charge totales mesurées aux bornes du prototype. Pour cela, une différence de pression constante (car le débit est constant au cours de chacune de ces deux hydratations), correspondant aux pertes de charge singulières du réacteur, doit être soustraite aux données expérimentales. Cette pression est de 628 Pa pour la 2ème hydratation et de 571 Pa pour la 3ème hydratation. Or ces valeurs sont proches des valeurs de pertes de charge singulières évaluées expérimentalement : 700 Pa (Chapitre V §3.2..2.ii). Donc, on peut considérer que les perméabilités k_1 et k_0, utilisées dans le modèle correspondent bien aux valeurs des perméabilités expérimentales du lit de sel, respectivement hydraté et déshydraté.

Finalement, cette correction de pertes de charge singulières faite, le modèle prédit correctement l'évolution des pertes de charge aux bornes du réacteur au cours de la réaction. Le choix, dans le modèle 2D, d'une évolution de la perméabilité des grains de sel en parallèle (voir l'équation (III.7)) en hydratation, correspond donc bien à l'évolution observée expérimentalement.

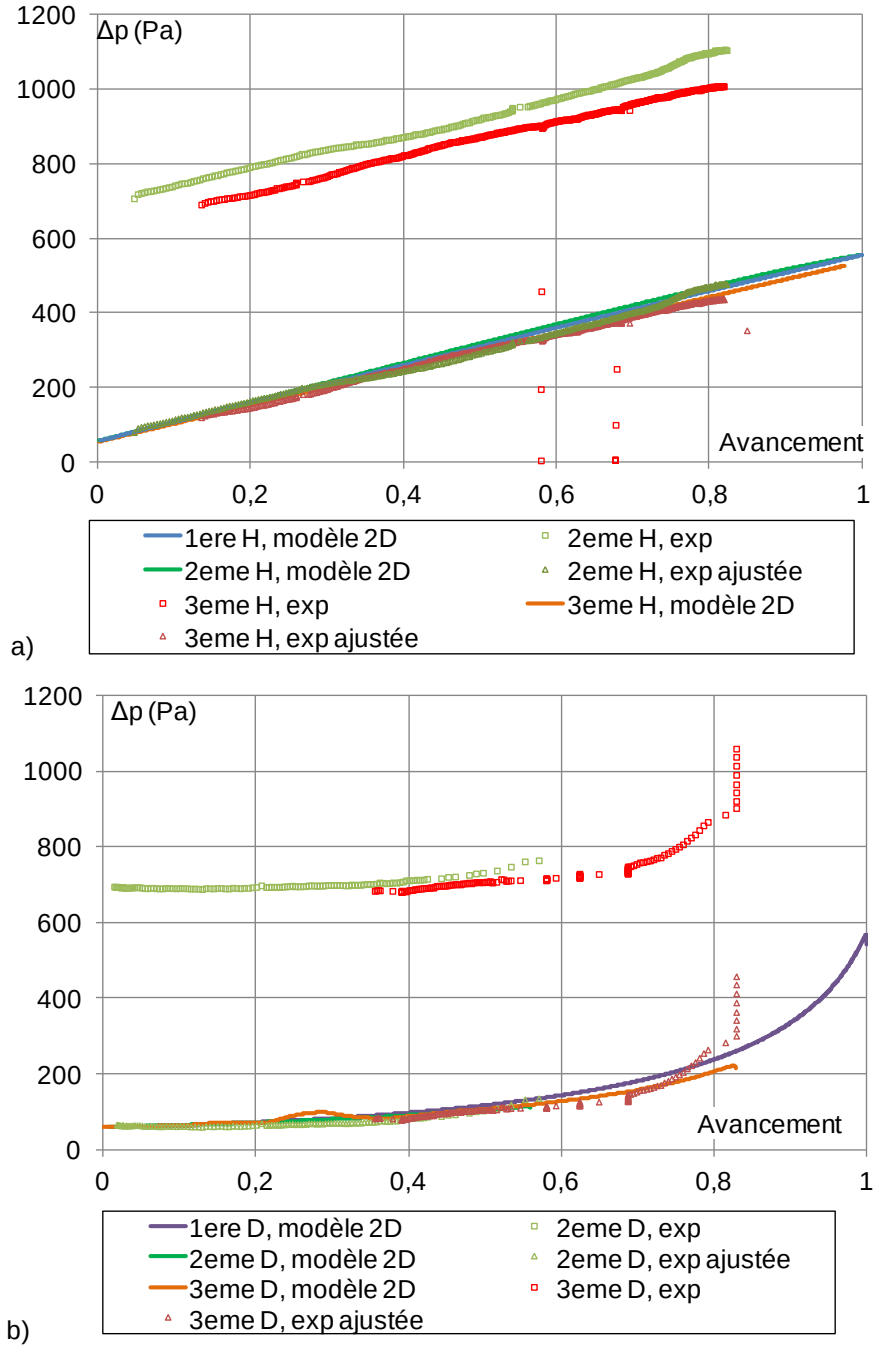

Figure VI.10 : Différences de pression, simulée (aux bornes du lit de sel), expérimentale (aux bornes du réacteur), et expérimentale ajustée (hors pertes de charge singulières)
a) 2ème et 3ème hydratation
b) 2ème et 3ème déshydratation.

En déshydratation, de même, la Figure VI.10 (b) montre que le modèle 2D prédit correctement l'évolution de la différence de pression aux bornes des lits de sel contenues dans le réacteur. Pour cela, il est nécessaire de s'affranchir des pertes de charge singulières qui sont respectivement de 629 Pa et de 602 Pa la 2ème et la 3ème déshydratation.

On remarque, cependant, qu'au début de la 3ème déshydratation (à X=0,81), la différence de pression expérimentale aux bornes du lit de sel est supérieure à celle prédite par le modèle 2D. Toutefois, elle chute rapidement pour rejoindre les pressions prévues par le modèle (à partir de X=0,77). Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que, expérimentalement, le Δp en début de la 3ème déshydratation est égal à celui de la fin réaction précédente : la 2ème hydratation (voir Figure VI.10 (a)). Dès le début de la déshydratation, le rétrécissement des grains crée rapidement des chemins dans le sel, où la perméabilité est plus élevée. Ceci permet à l'air de traverser plus facilement la couche réactive et donc à la pression, aux bornes du lit, de diminuer.
Finalement, le choix, dans le modèle 2D, d'une évolution de la perméabilité locale du sel en parallèle (équation (VI.1)), lors de la déshydratation, correspond bien à l'évolution observée expérimentalement.

2.2.2 Profils locaux de température et avancement

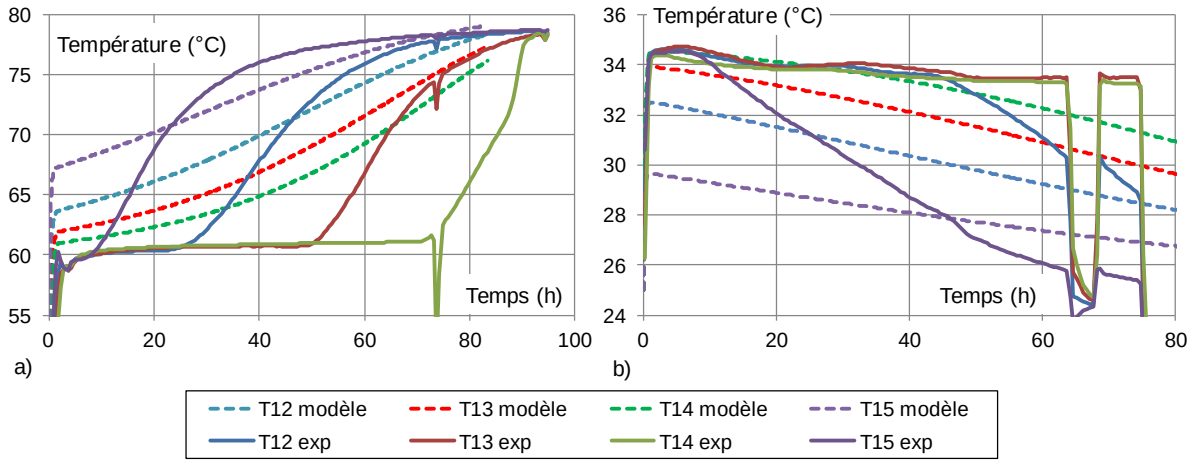

Figure VI.11 : Températures expérimentales et simulées aux positions T12 à T15, a) 1ère déshydratation et b) 1ère hydratation.

Les Figure VI.11 (a) et (b), présentent la température expérimentale et simulée aux positions T12 à T15, respectivement lors de la 1ère déshydratation et de la 1ère hydratation. Rappelons que les thermocouples T12 à T15 se trouvent au centre du tiroir 5 et à différentes hauteurs (annexe 7).
On remarque que les températures simulées ne correspondent pas aux températures expérimentales. En effet, le palier de température observé expérimentalement lors du 1er cycle, n'est pas visible dans les simulations. Ceci peut s'expliquer par une constante de cinétique de la réaction, sous-estimée dans le modèle 2D (pour les raisons précédemment évoquées en §2.1.2). La cinétique de réaction commençant à être limitante dans les simulations, la réaction a alors lieu dans l'ensemble du volume de la couche de sel. Le front de réaction est donc plus diffus et on n'observe pas une température de palier bien marquée. Au contraire, un gradient de température est observé dans le lit de sel.
Les mêmes observations peuvent être faites pour la simulation de la 2ème hydratation, à partir de la Figure VI.12. Dans ce cas, la constante de cinétique de réaction est inférieure à celle du 1er cycle (voir le Tableau VI.3). Cependant l'allure des températures du sel en T12 à T15 est similaire.

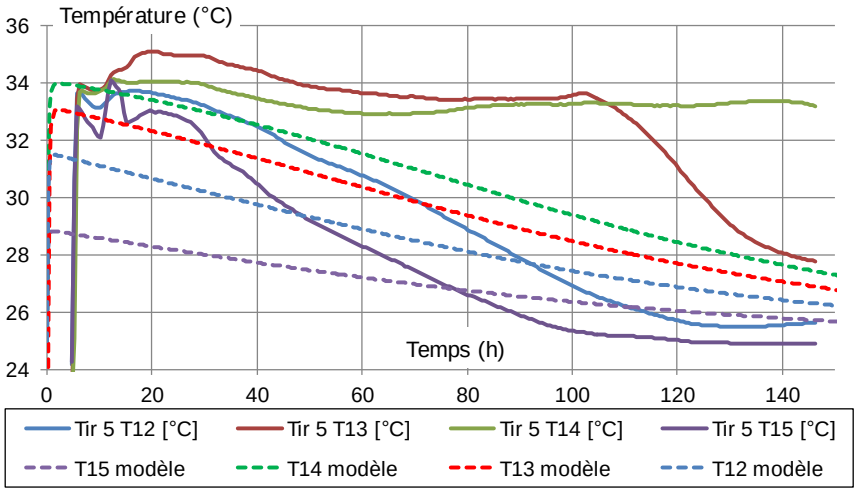

Figure VI.12 : Températures expérimentales et simulées aux positions T12 à T15, lors de la 2ème hydratation.

La Figure VI.13 présente les températures du sel en fonction du temps, aux points T12 à T15, pour une simulation 2D avec une constante de cinétique de réaction de 10^{-4} s^{-1} (les conditions opératoires étant par ailleurs similaires à celle de la 1ère hydratation). On remarque dans ce cas, où k_{cin} est élevé, que la température de palier observée expérimentalement est bien représentée. Ceci confirme l'hypothèse que la constante de cinétique de la réaction est sous-estimée dans le modèle 2D.

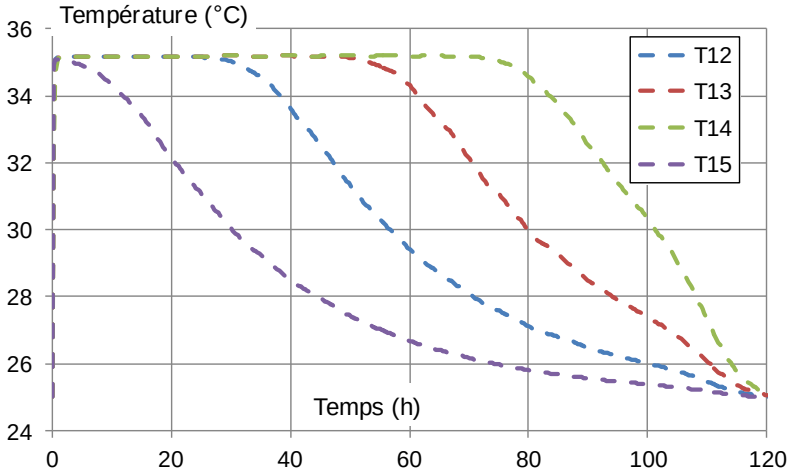

Figure VI.13 : Températures simulées aux positions T12 à T15, pour kcin=10^{-4} s^{-1} et avec les conditions expérimentales de la 1ère hydratation.

Les champs de température et d'avancement dans la couche réactive, à un avancement global de 0,6, pour les simulations de la 1ère, la 2ème et la 7ème hydratation, sont présentés respectivement en Figure VI.15 et Figure VI.14. Entre ces trois hydratations (sous conditions opératoires similaires), la constante de cinétique a diminué, pour passer de 8.10^{-6} à $3,5.10^{-6}$ s^{-1}. On remarque que plus k_{cin} est petit, plus le front de réaction est diffus. En effet, pour la 7ème hydratation, le front de réaction n'est presque plus visible. Ceci entraîne que le champ de température du réacteur est également diffus et que l'on n'observe pas de palier de température au niveau du front de réaction. De plus, on remarque que pour un même avancement, la température du réacteur est plus faible pour de petits k_{cin}. En effet, k_{cin} joue sur la vitesse de réaction. Les différentes hydratations étant réalisées à débit identique lorsque la cinétique de réaction est plus faible, le milieu réactif génère moins d'énergie, il est alors moins chaud.

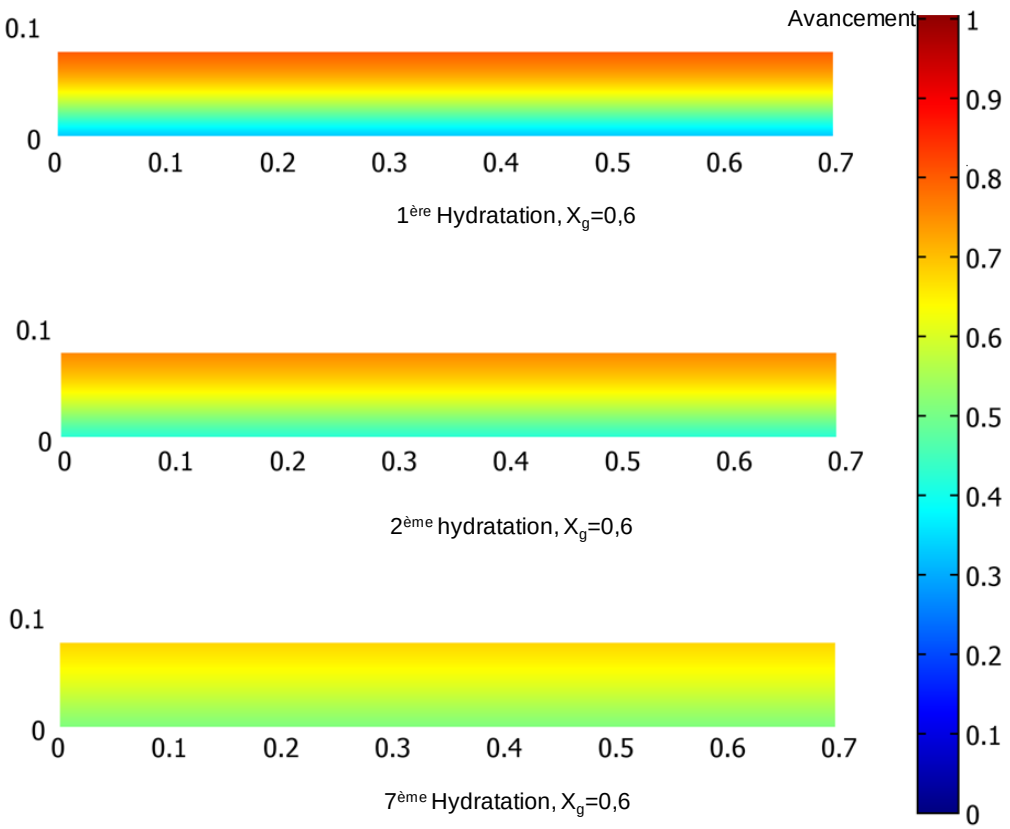

Figure VI.14 : Champs d'avancement simulés, 1ere, 2eme et 7eme hydratation, à un avancement de 0,6.

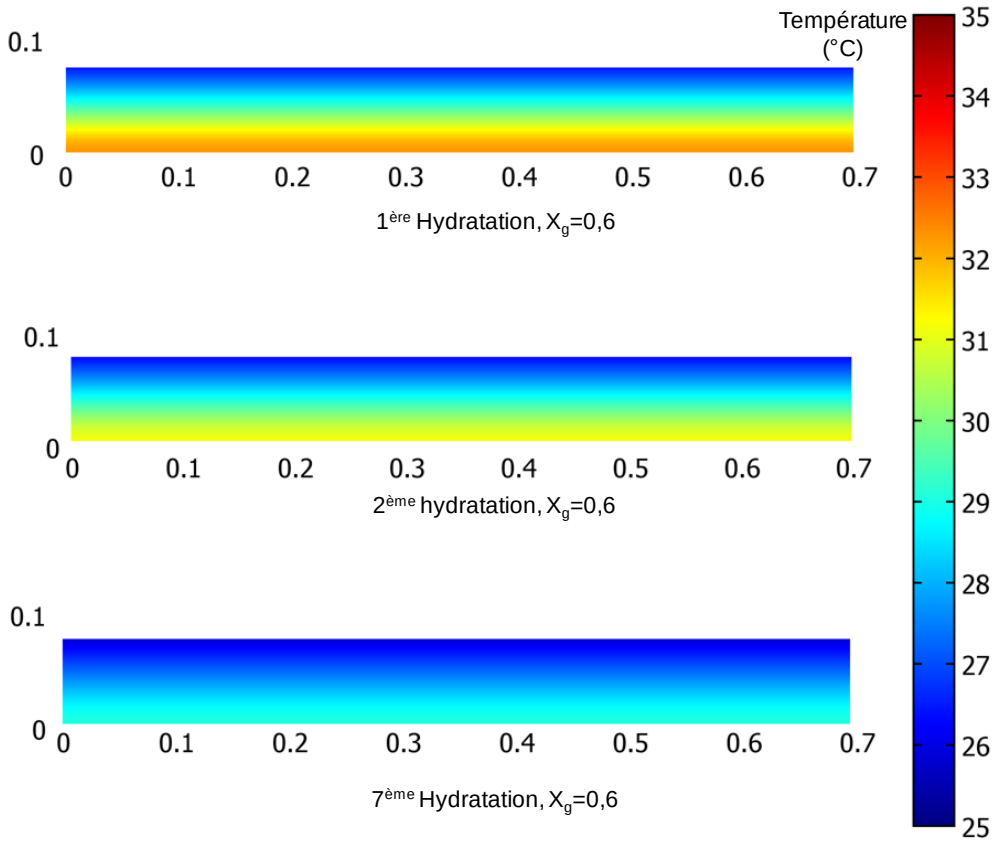

Figure VI.15 : Champs de température simulés, 1ere, 2eme et 7eme hydratation, à un avancement de 0,6.

De même, les champs d'avancement et de température dans la couche réactive, à un avancement global de 0,6, pour les simulations de la 1ère et la 3ème déshydratation, sont respectivement présentés dans la Figure VI.16 et la Figure VI.17. Les mêmes constats qu'en hydratation peuvent être faits sur l'influence de la constante de cinétique de réaction.

De plus, on observe que les pertes thermiques sur les bords de la couche de sel, ont un effet visible sur les champs d'avancement et de température. En effet, le lit de sel est plus froid sur ces bords, la réaction de déshydratation est alors moins avancée à cet endroit.

Cependant, cet effet est très localisé. A 10 cm des bords de la couche de sel réactif, les effets des pertes thermiques ne sont plus visibles. La Figure VI.18, représente la température de la 3ème hydratation, selon l'axe x, à la mi-hauteur du lit de sel et pour un avancement global de 0,6. On remarque qu'à 10 cm du bord, la température du milieu est constante. Ceci explique le fait que les effets des pertes thermiques n'aient pas été observés expérimentalement à l'aide des thermocouples placés à environ 15 cm du bord de chaque tiroir (voir Chapitre V §3.2.1). Néanmoins, ces effets ne sont pas négligeables.

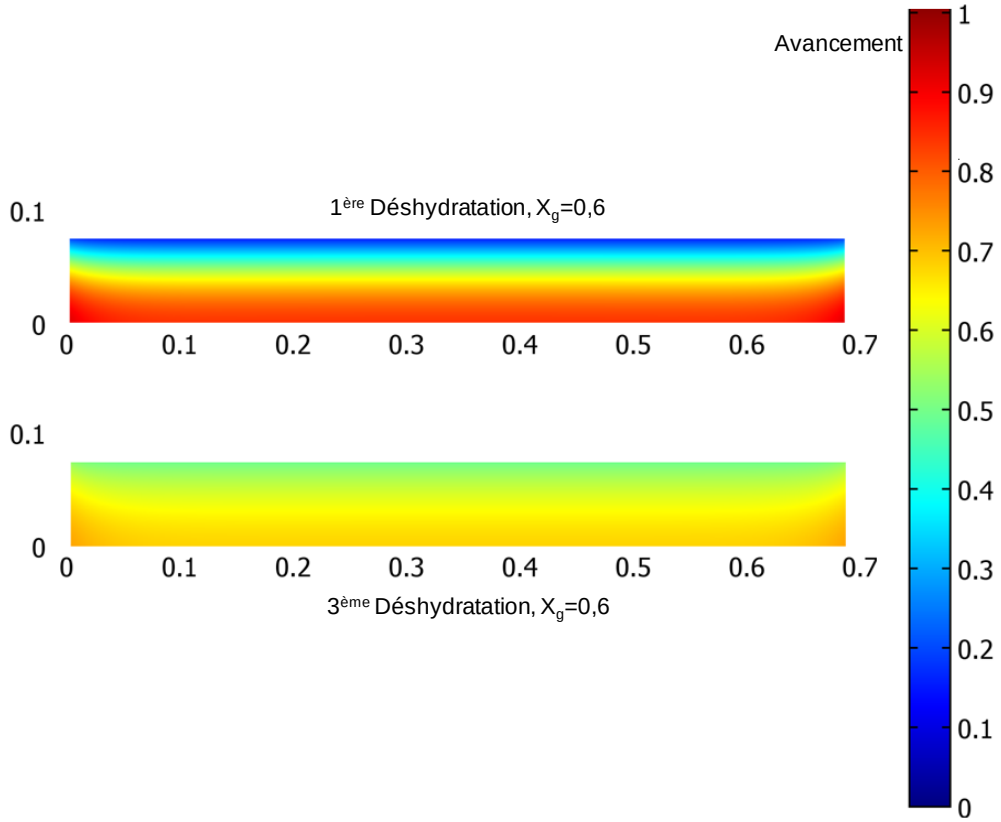

Figure VI.16 : Champs d'avancement pour les simulations de la 1ere et la 3eme déshydratation, à un avancement de 0,6.

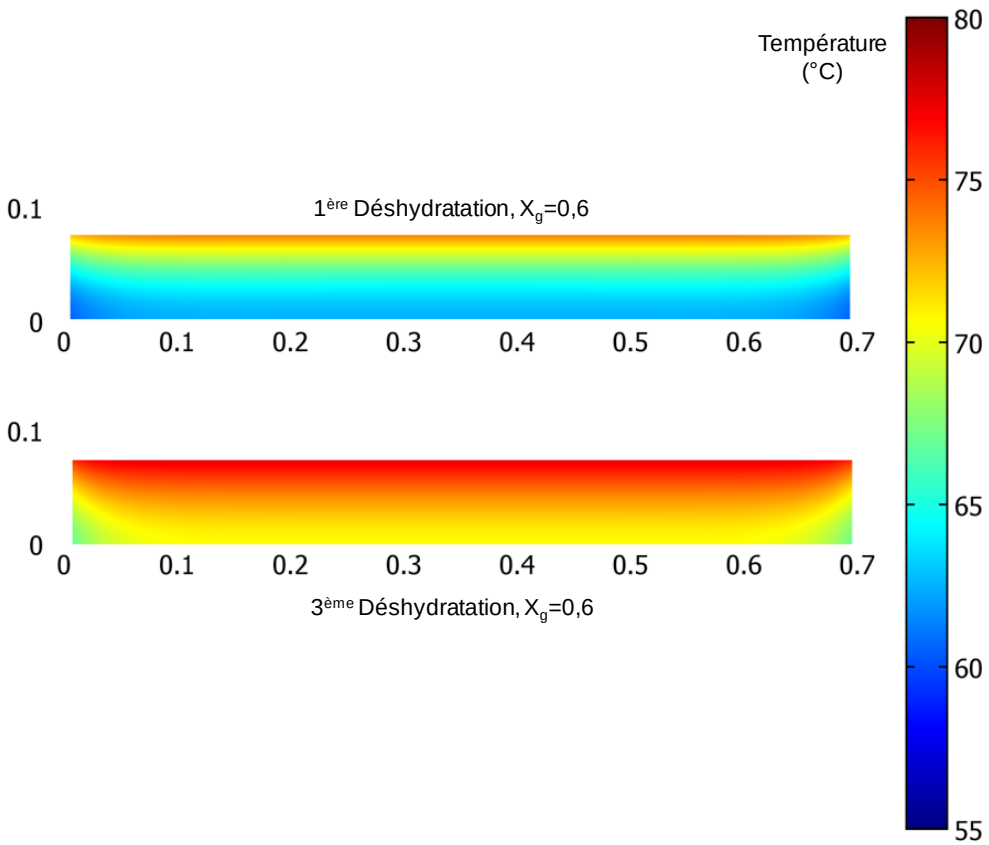

Figure VI.17 : Champs de température pour les simulations de la 1ere et la 3eme déshydratation, à un avancement de 0,6.

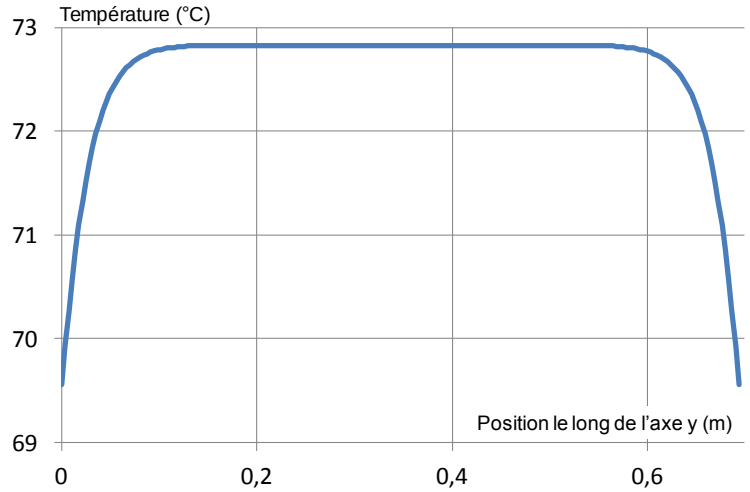

Figure VI.18 : Température selon l'axe x, à la mi-hauteur du lit de sel et pour un avancement global de 0,6. Résultats issus de la simulation de la 3ème hydratation.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats des modèles 2D air humide et front raide ont été confrontés aux résultats expérimentaux. Ensuite, ce modèle 2D air humide a été utilisé pour analyser le comportement du lit réactionnel au cours d'hydratations et déshydratations

La confrontation du modèle à front raide avec l'expérimentation, a montré que celui-ci prédisait bien le temps de réaction tant que la cinétique de réaction ne limitait pas la réaction, notamment

en fin de réaction. De plus, la difficulté de définition de la température représentative du lit à prendre en compte dans le modèle a été mise en évidence. L'utilisation comme température de lit de la température d'équilibre solide/gaz, $T_{eqC/D}$, définie à l'aide de la droite de charge/décharge du système (intersection entre la droite de charge/décharge et la droite d'équilibre du sel) et qui dépend uniquement des conditions d'entrée de l'air et des réactifs utilisés, est un moyen simple de prédire approximativement les temps de réaction. Néanmoins, lorsque la cinétique de la réaction commence à être limitante, le modèle à front raide ne permet pas de déterminer correctement la vitesse de la réaction thermochimique, conformément à ses hypothèses de base.

Le modèle 2D air humide a aussi été confronté aux résultats expérimentaux. Celui-ci prend en compte la cinétique de réaction, les transferts 2D, les pertes thermiques. Nous avons montré qu'il permettait de prédire de manière précise les vitesses de réaction (et donc les puissances) des lits réactifs, et ce, sur l'ensemble de la réaction. Pour cela, la constante de cinétique de réaction doit être identifiée pour chaque réaction. Cette constante de cinétique de réaction diminue au cours des premiers cycles (divisée par deux), pour se stabiliser ensuite autour de $3\text{-}4.10^{-6}$ s^{-1}.
A partir du modèle 2D, une analyse du phénomène de dissymétrie de l'évolution de la perméabilité équivalente de la couche de sel entre les réactions d'hydratation et de déshydratation, a été menée. Deux évolutions de la perméabilité locale du sel, en fonction de l'avancement, ont été introduites. Cette évolution peut être représentée par une combinaison des perméabilités k_0 et k_1 en série lors des hydratations et en parallèle lors des déshydratations. A l'aide de ces perméabilités, les pertes de charge aux bornes du réacteur (hors pertes de charge singulières) ont pu être très correctement prédites par le modèle 2D.
De plus, ce modèle 2D a permis d'analyser l'influence de la constante de cinétique de réaction, de l'avancement de la réaction et du débit, sur les conditions de l'air humide (T_j, p_{vj}) en sortie du réacteur. Nous avons montré que le débit avait une influence sur le point de sortie de l'air, lorsque la cinétique commençait à être limitante (en fin de réaction, pour k_{cin} faible).
Enfin, une analyse des données locales établies par le modèle 2D a montré que, pour les constantes de cinétique utilisées, le palier de température (température de réaction) dans le lit de sel n'était pas correctement simulé. Ceci indique que la constante de cinétique de réaction est certainement sous-estimée dans le modèle 2D, car elle a été calée et tient compte des phénomènes, comme les fuites internes dans le réacteur, ou les passages préférentiels, qui jouent un rôle sur la vitesse de transformation du réacteur mais pas directement sur la cinétique intrinsèque de réaction.
Dans l'ensemble, le modèle 2D prédit de manière très satisfaisante les grandeurs globales de la réaction thermochimique dans un lit poreux (avancement, température et humidité de sortie, gradient de pression aux bornes du lit, …) et, de manière acceptable, les grandeurs locales.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse est une part importante du projet ANR-StockE ESSI (Evaluation comparée des Systèmes de Stockage Intersaisonnier).

Dans ce cadre, nous avons réalisé un travail de recherche sur le stockage longue durée et de haute densité énergétique d'énergie solaire, par procédé thermochimique, pour des applications de chauffage de l'habitat. Ces procédés thermochimiques sont particulièrement pertinents dans cet objectif car ils permettent d'obtenir de fortes densités énergétiques et présente l'avantage de stocker l'énergie sous forme de potentiel chimique, donc avec un faible impact des pertes thermiques dans le temps.

Ces systèmes sont basés sur une réaction solide/gaz renversable (sur le couple $SrBr_2$/H2O dans le cadre du projet ESSI). Deux modes de fonctionnement ont été identifiés et analysés : en vapeur pure et sous flux d'air humide. Nous avons montré l'intérêt du mode de fonctionnement en air humide et de ce fait, une attention particulière a été portée aux transferts de masse dans le milieu poreux réactif (transferts qui limitent la réaction pour ce mode de fonctionnement).

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse a été de démontrer la faisabilité et d'analyser le fonctionnement d'un système de stockage thermochimique de haute densité énergétique. Un prototype de réacteur thermochimique, ainsi que l'ensemble des données et des outils nécessaires à sa réalisation et à son analyse (caractérisation du milieu réactif, modèles, …) ont donc été développés.

En premier lieu, différentes modélisations du milieu poreux réactif (considéré pseudo-homogène) nécessaires aux objectifs de cette thèse ont été établies. Elles se distinguent par leurs niveaux d'hypothèses.

Cet ensemble de modèles a été élaboré à partir du modèle le plus général (2D, sous air humide). Il prend en compte les transferts de masse et de chaleur à travers le lit poreux de sel réactif, et utilise les lois phénoménologiques de transferts adaptées aux types d'écoulements rencontrés dans les milieux poreux réactifs utilisés dans le stockage thermochimique. Sur cette base, un modèle 2D sous vapeur pure a ensuite été déduit. Ces deux outils de simulation 2D permettent ainsi de représenter les différents modes de fonctionnement des réacteurs de stockage thermochimiques (sous air humide ou sous vapeur pure).

Une seconde famille de modèles simplifiés a ensuite été développée. Il s'agit de modèles 1D: basé sur l'hypothèse d'un front raide de réaction (sous air humide), et modèle 'volume to point' (VTP, sous vapeur pure).

Ces deux niveaux d'analyse sont complémentaires.

Les modèles 2D permettent de décrire et d'analyser finement le comportement dynamique d'un réacteur thermochimique, mais nécessite en premier lieu de le *dessiner*. Dans cet objectif, les modèles 1D (front raide ou VTP) constituent des outils simples et analytiques, destinés au dimensionnement de systèmes thermochimique. Le modèle VTP permet également de s'approcher d'une '*ébauche*' proche du réacteur optimal.

Les modélisations 2D permettent de plus d'effectuer une analyse second principe. Celle-ci quantifie en particulier la répartition de production d'entropie entre les différents phénomènes irréversibles, et met clairement en évidence les limitations principales. La connaissance de cette répartition guidera l'optimisation ultérieure du réacteur : on s'attachera à réduire en premier lieu la production d'entropie due au phénomène limitant.

Les caractérisations des transferts de masse au sein de lits de sel réactif et de leur vitesse de réaction, pour diverses mises en œuvre (densité, liant, diffuseur, texture du lit poreux) a fait l'objet d'une étude approfondie. Le but est de déterminer la mise en œuvre du lit réactif maximisant les performances d'un système de stockage thermochimique intersaisonnier à lit fixe basé sur une réaction solide / gaz.

Plusieurs cycles de réactions et plusieurs mises en œuvre de lit fixe ont été testés. De bons résultats ont été obtenus avec des lits de poudre sans tiers corps : des densités énergétiques d'environ 430-460 $kWh.m^{-3}$ et des puissances spécifiques comprises entre 1,93 et 2,88 $kW.kg^{-1}$ à un avancement X=0,78 ont été atteintes. Plusieurs liants poreux (vermiculite exfolié, ou mousse support de cristallisation) et un diffuseur ont été ajoutés au lit de sel afin d'améliorer le transfert de masse à travers celui-ci. Les expériences ont montrées que ces mises en œuvre n'améliorent pas ou peu significativement la puissance spécifique du lit réactif.

Cette étude a donc montré que les lits de sel en poudre permettent d'atteindre les puissances spécifiques cibles visées par le projet ESSI pour le procédé de stockage intersaisonnier (puissance spécifique comprise entre 0,2 et 0,8 $W.kg^{-1}$ de sel hydraté).

D'autre part, ces expérimentations ont permis de valider le modèle à front raide pour des lits de sel en poudre de haute densité.

A l'aide des paramètres de transferts de masse (perméabilité, porosité, …) ainsi caractérisés et des modèles 2D de transferts de masse et de chaleur dans un lit poreux réactif, les fonctionnements en vapeur pure et en air humide ont été comparés afin de déterminer le mode de fonctionnement (vapeur pure ou air humide) le mieux adapté au stockage thermochimique intersaisonnier, pour un réacteur contenant un lit fixe de $SrBr_2$ en poudre.

Cette étude a mis en évidence les phénomènes limitants la réaction d'hydratation, pour des conditions opératoires de référence : le transfert de chaleur dans le cas d'un fonctionnement en vapeur pure, et le transfert de masse dans le cas d'un fonctionnement sous flux d'air humide.

Ces simulations ont également montré que le système fonctionnant en vapeur pure permettait d'atteindre des puissances moyennes de réaction plus de deux fois supérieures à celle d'un réacteur de dimension équivalente, fonctionnant sous air humide. Toutefois, le système de stockage thermochimique fonctionnant en air humide permet tout de même d'obtenir une puissance comprise dans la gamme de puissances spécifiques cible.

Pour cette raison et compte tenu de la simplification technologique que présente le fonctionnement en air humide (facilité de construction, gestion simplifiée de la pression, pas d'échangeur de chaleur intégré au réactif, …), le fonctionnement en air humide a été choisi pour le prototype.

Un prototype de stockage thermochimique fonctionnant sous air humide a donc été dimensionné, construit et expérimenté dans le cadre de cette thèse. Il contient 400 kg de sel

réactif, répartis dans huit lits réactifs. La densité énergétique du lit de sel est de 388 kWh.m^{-3} de sel hydraté. La densité énergétique apparente du prototype (hors pied et isolation) est de 190 kWh.m^{-3} et sa capacité de stockage est de 105 kWh.

Différentes expérimentations ont été menées sur le prototype, afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux dans un réacteur thermochimique fonctionnant en air humide et l'influence de différents paramètres, tel que le débit ou l'écart à l'équilibre, sur la vitesse de la réaction du réacteur. Les résultats de ces expérimentations sont présentés dans le chapitre V.

En premier lieu, la présence d'un front de réaction au sein des lits de sel se trouvant dans le réacteur a été mise en évidence. Il se caractérise par l'évolution successive des températures du lit de sel (selon l'axe d'écoulement du flux d'air humide), à partir d'un palier, jusqu'à la température d'entrée de l'air humide. Cette température de palier dépend essentiellement des conditions d'entrée de l'air humide (écart à l'équilibre).

Plusieurs cycles d'hydratation/déshydratation ont été réalisés, montrant une diminution de la vitesse de réaction, qui semble se stabiliser à partir du 6ème cycle.

Malgré cette diminution de la vitesse de réaction au cours des premiers cycles, le prototype a permis d'obtenir une puissance spécifique supérieure aux valeurs cibles : une puissance de 1,21 W.kg^{-1} de sel a été obtenue à mi-réaction, lors de la 6ème hydratation. De plus, des températures de l'air en sortie du réacteur de l'ordre de 34°C, ont été atteintes en hydratation (dans les conditions dites de 'fort écart à l'équilibre'), compatible avec l'application visée.
Ces expérimentations ont également démontré que la puissance de la réaction et la température de l'air en sortie du réacteur, dépendaient fortement de l'écart à l'équilibre qui lui était imposé.

D'autre part, on montre que les conditions de l'air humide en sortie du réacteur (humidité, température) peuvent être estimées à partir des conditions d'entrée de l'air humide (w_i et T_i), et des propriétés thermodynamiques du système réactif solide/gaz utilisé. Augmenter la température et/ou l'humidité de l'air, en entrée du réacteur, entraîne une augmentation de la température de celle-ci en sortie du réacteur. Un système de stockage thermochimique adapté au chauffage de l'habitat, nécessite donc de bien contrôler les conditions d'entrée de l'air humide (température, humidité, débit).

Enfin, l'évolution des pertes de charge du réacteur (et donc de la perméabilité équivalente de celui-ci) en fonction de l'avancement, a montré une dissymétrie entre les phases d'hydratation et de déshydratation. Une interprétation liée au mode de transformation du milieu réactif est proposée au chapitre VI.

Dans ce dernier chapitre, le modèle à front raide et le modèle 2D sous air humide, ont été confrontés aux résultats expérimentaux, afin d'une part, de les valider et d'autre part, de mieux comprendre certains phénomènes observés lors de l'expérimentation du prototype de réacteur thermochimique.

La confrontation du modèle à front raide, avec l'expérimentation a montrée que celui-ci prédisait bien le temps de réaction, tant que la cinétique de réaction ne limitait pas la réaction (comme par exemple en fin de réaction). De plus, l'importance du choix de la température représentative du lit à utiliser dans le modèle a été mise en évidence.

Le modèle 2D air humide a aussi été confronté aux résultats expérimentaux. Celui-ci prend en compte la cinétique de réaction, ainsi que les effets 2D, tel que les pertes thermiques sur les côtés

des lits réactifs. Nous avons montré qu'il permettait de prédire de manière précise et très satisfaisante les vitesses de réaction (et donc les puissances) des lits réactifs, et ce, sur l'ensemble de la réaction. Pour cela, des constantes cinétiques ont du être identifiées pour chaque cycle de réaction, afin de rendre compte de la diminution de la vitesse de réaction expérimentale observée pour les premiers cycles.

Toutefois une analyse des données locales issues du modèle 2D, a montré que pour les constantes de cinétiques utilisées, le palier de température dans le lit de sel n'était pas correctement simulé. Ceci indique que la constante de cinétique de réaction est certainement sous-estimée dans le modèle 2D. Elle a en effet été identifiée afin de tenir compte de phénomènes, tel que les fuites internes dans le réacteur, ou les passages préférentiels, qui jouent un rôle sur la vitesse de réaction du prototype mais pas directement sur la cinétique intrinsèque de réaction.

Dans l'ensemble, le modèle 2D prédit de manière précise les grandeurs globales de la réaction thermochimique dans un lit poreux (avancement, température et humidité de sortie, gradient de pression aux bornes du lit, …) et de manière acceptable les grandeurs locales.

De plus, la dissymétrie d'évolution des perméabilités entre hydratation et déshydratation a pu être approfondie grâce au modèle 2D : on montre que l'évolution de la perméabilité du sel en cours de réaction peut s'exprimer par une combinaison des perméabilités aux bornes, k_0 et k_1, combinaison de type 'série' en hydratation et 'parallèle' en déshydratation.

Enfin, le modèle 2D a permis d'analyser l'influence de différents paramètres (constante de cinétique de réaction, de l'avancement et du débit) sur les conditions de l'air humide (T_j, p_{vj}) en sortie de réacteur. Ainsi, le débit a une influence significative sur le point de sortie de l'air, lorsque la cinétique commence à être limitante (fin de réaction, k_{cin} faible).

Globalement, ce travail a permis de démontrer la faisabilité du stockage longue durée d'énergie solaire, par procédé thermochimique, pour des applications de chauffage de l'habitat. Pour cela, nous avons montré qu'il est possible de mettre en œuvre des lits poreux réactifs présentant à la fois une haute densité énergétique et des paramètres de transfert de masse satisfaisants. De plus, un prototype de stockage a été réalisé et a permis d'atteindre les puissances spécifiques cibles visées par le projet ESSI, ainsi que des densités énergétiques élevées. En outre, un ensemble de modèles de transformations du milieu poreux réactif, avec différents niveaux de complexité, a été développé, notamment pour un fonctionnement en air humide, et a été validé à l'aide des résultats expérimentaux. On dispose donc d'outils de dimensionnement et d'analyse de tels procédés.

Il faut noter qu'il n'existe pas à notre connaissance d'expérimentation de prototype de stockage thermochimique, de cette taille et dans ce fonctionnement sous air humide.

Plusieurs points restent encore à étudier ou à approfondir dans la conception des systèmes de stockage longue durée de chaleur, par procédé thermochimique.

Notamment, il peut être intéressant de prolonger l'étude du cyclage hydratation/déshydratation du prototype de stockage thermochimique, afin de démontrer la reproductibilité de ces performances sur le long terme. A cet effet, une boucle aéraulique simplifiée est actuellement en phase de réalisation au laboratoire PROMES.

En outre, la densité énergétique du prototype peut être améliorée, en optimisant par exemple la répartition des volumes morts (nécessaires entre autre à la répartition du flux d'air humide). Ce point n'a pas été pris en compte lors de la réalisation du prototype, afin de pouvoir utiliser du matériel standard. De plus, compte tenu des fortes pertes de charge rencontrées dans le prototype, il semble nécessaire d'améliorer l'aéraulique interne du réacteur thermochimique.

Des études complémentaires pourraient également être menées sur l'amélioration des transferts de masse pour des lits de sel contenant un diffuseur. Une telle étude pourrait s'appuyer sur un modèle de type 'Volume to Point', étendue au cas des lits traversés par un mélange de gaz réactif, mais limité au transfert de masse seul. Comme démontré au Chapitre IV, la production d'entropie du réacteur est, pour l'application visée (forte densité énergétique, stockage longue durée), essentiellement due au transfert de masse. Par suite, l'optimisation peut uniquement porter, en 1ere approche, sur ce seul processus. Une optimisation géométrique de type constructal serait alors envisageable et conduirait au réseau de diffuseur optimal.

Enfin, il est maintenant indispensable de réaliser, à partir des données expérimentales obtenues, une étude de l'intégration d'un système de stockage thermochimique dans une habitation. Cette étude, à l'aide du logiciel TRNSYS est actuellement en cours au laboratoire PROMES. Elle entre dans le cadre du projet ANR ESSI, qui prévoit la comparaison de différents systèmes de stockage de chaleur longue durée.

Annexes

Annexe 1. Propriétés de l'air humide : développement des équations de conservation de la matière et des relations entre l'air humide et ces constituants

Annexe 2. Propriétés thermodynamiques des réactions solide / gaz : développement de l'équation de conservation de l'énergie, de l'énergie interne du sel et de la puissance de réaction

Annexe 3. Propriétés des réactifs

Annexe 4. Modèle 2D vapeur pure : validation des hypothèses simplificatrices

Annexe 5. Modèle 'Volume to point', calculs des productions d'entropie

Annexe 6. Le couple réactif, SrBr2 / H2O

Annexe 7. Mise en place du sel et de l'instrumentation dans le réacteur de stockage thermochimique.

Annexe 8. Caractéristiques de l'air humide calculées par Mather et incertitudes de différents capteurs

Annexe 9. Fluidisation des lits de sel contenus dans le prototype

Annexe 10. Expérimentation du prototype : évolution des températures locales des lits réactifs au cours de différents cycles

Annexe 11. Evaluation des pertes thermiques du réacteur

Annexe 1. Propriétés de l'air humide : développement des équations de conservation de la matière et des relations entre l'air humide et ces constituants

1) Conservation de la matière

L'équation de continuité sur l'air humide s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial(\varepsilon n_h)}{\partial t} = \dot{n} - \nabla \cdot [n_h \boldsymbol{u}] \qquad \text{(II.1)}$$

Avec $\boldsymbol{u}$ donné par la loi de Darcy : $\boldsymbol{u} = -\frac{k_s}{\eta}\nabla \mathrm{p}$ (I.12)

On peut décomposer cette équation en deux équations de continuité, l'une sur l'air sec et l'autre sur la vapeur d'eau :

$$\begin{cases} \text{Air sec } \frac{\partial(n_h(1-y_v)\varepsilon)}{\partial t} = \frac{\partial(\varepsilon n_a)}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{j_a} = -\nabla[n_h \boldsymbol{u}(1-y_v)] & \text{(A1.1)} \\ \text{Eau } \frac{\partial(\varepsilon n_h y_v)}{\partial t} = \frac{\partial(\varepsilon n_v)}{\partial t} = \dot{n} - \nabla \cdot \boldsymbol{j_v} = \dot{n} - \nabla[n_h y_v \boldsymbol{u}] & \text{(A1.2)} \end{cases}$$

Avec y_v le titre molaire en eau dans l'air humide : $y_v = \frac{n_v}{n_h}$ (en mol_v/mol_h).

2) Développement de l'équation sur la vapeur d'eau

$$y_v \frac{\partial(\varepsilon n_h)}{\partial t} + \varepsilon n_h \frac{\partial y_v}{\partial t} + y_v \nabla[n_h \boldsymbol{u}] + n_h \boldsymbol{u} \nabla y_v$$

$$= y_v \underbrace{\left(\frac{\partial(\varepsilon n_h)}{\partial t} + \nabla[n_h \boldsymbol{u}]\right)}_{\dot{n} \text{ (cf. eq. (II.1))}} + \varepsilon n_h \frac{\partial y_v}{\partial t} + n_h \boldsymbol{u} \nabla y_v = \dot{n} \qquad \text{(A1.3)}$$

donc $(1-y_v)\dot{n} = n_h\left(\varepsilon \frac{\partial y_v}{\partial t} + \boldsymbol{u} \nabla y_v\right)$ (A1.4)

Nous avons donc finalement le système d'équations sur l'air humide et la vapeur d'eau suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varepsilon n_h)}{\partial t} + \nabla[n_h \boldsymbol{u}] = \dot{n} & \text{(II.2)} \\ \varepsilon n_h \frac{\partial y_v}{\partial t} + n_h \boldsymbol{u} \nabla y_v = (1-y_v)\dot{n} & \text{(II.3)} \end{cases}$$

3) <u>Décomposition du flux d'air humide et de la quantité de matière par unité de volume</u>

Nous savons que : $\boldsymbol{j_h} = \boldsymbol{j_a} + \boldsymbol{j_v}$ (A1.5)

En négligeant les phénomènes de diffusion, on a :

$\boldsymbol{j_a} = (1 - y_v)\boldsymbol{j_h}$ et $\boldsymbol{j_v} = y_v\boldsymbol{j_h}$ (A1.6)

De même : $n_a = (1 - y_v)n_h$ et $n_v = y_v n_h$. (A1.7)

4) <u>Relations entre pressions partielles et flux d'air humide</u>

Les relations entre les pressions partielles (air sec et vapeur d'eau) et les débits molaires en entrée et en sortie du lit poreux, sont décrites ci-dessous :

En entrée, $\frac{\boldsymbol{j_a}}{\boldsymbol{j_a}+\boldsymbol{j_{vi}}} = \frac{p_{ai}}{p_{ti}}$ et $\frac{\boldsymbol{j_{vi}}}{\boldsymbol{j_a}+\boldsymbol{j_{vi}}} = \frac{p_{vi}}{p_{ti}}$ (A1.8)

En sortie, $\frac{\boldsymbol{j_a}}{\boldsymbol{j_a}+\boldsymbol{j_{vj}}} = \frac{p_{aj}}{p_{tj}}$ et $\frac{\boldsymbol{j_{vj}}}{\boldsymbol{j_a}+\boldsymbol{j_{vj}}} = \frac{p_{vj}}{p_{tj}}$ (A1.9)

Annexe 2. Propriétés thermodynamiques des réactions solide / gaz : développement de l'équation de conservation de l'énergie, de l'énergie interne du sel et de la puissance de réaction

Nous considérons la réaction solide gaz suivante : $S_0 + G \leftrightarrow S_1$.
De plus, nous faisons les hypothèses ci-dessous :

a. Les capacités calorifiques du sel (c_1 et c_0), ainsi que de l'air sec et de la vapeur d'eau (c_a et c_v) sont constantes.
b. Les volumes molaires du sel sont constants
c. La chaleur de réaction (Δh_r^0) est considérée constante.

1) Conservation de l'énergie dans un lit réactif

a) *Conservation de la masse de sel*

La conservation de la matière appliquée au sel réactif, permet d'écrire :

$$\frac{\partial n_{s1}}{\partial t} = -\frac{\partial n_{s0}}{\partial t} = n_s \frac{dX}{dt} \tag{A2.1}$$

b) *Bilan enthalpique local*

En prenant en compte l'hypothèse (b), le bilan enthalpique local s'écrit :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla\left(\boldsymbol{j_q} + \boldsymbol{j_v} h_v + \boldsymbol{j_a} h_a\right) = -\nabla \cdot (-\lambda_s \nabla \mathrm{T} + \boldsymbol{j_v} h_v + \boldsymbol{j_a} h_a) = \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial t} \tag{A2.2}$$

Ou encore :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \sum_k \mathrm{n_k} \frac{\partial h_k}{\partial t} + \sum_k \mathrm{h_k} \frac{\partial n_k}{\partial t} \tag{A2.3}$$

Soit, en utilisant les relations (A1.1), (A1.2) et (A2.1) pour remplacer les dérivées temporelles des n_k (n_k étant la densité molaire apparente de l'espèce k, soit n_s pour le sel, εn_v et εn_a respectivement pour la vapeur d'eau et l'air sec) :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \sum_k n_k \frac{\partial h_k}{\partial t} + (-h_{s0} - \upsilon\, h_v + h_{s1}) \frac{dX}{dt} n_s - h_v\, \nabla \cdot \boldsymbol{j_v} - h_a\, \nabla \cdot \boldsymbol{j_a} \tag{A2.4}$$

Avec $\Delta h_r^0 = h_{s0} - h_{s1} + \upsilon h_v$ (A2.5)

En comparant les équations (A2.2) et (A2.4), nous obtenons :

$$\sum_k n_k \frac{\partial h_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(-\lambda_{eff} \nabla \mathrm{T} + \boldsymbol{j_v}\, h_v + \boldsymbol{j_a}\, h_a\right) + \Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} n_s + h_v\, \nabla \cdot \boldsymbol{j_v} + h_a\, \nabla \cdot \boldsymbol{j_a} \quad \text{(A2.6)}$$

Ce qui donne en réarrangeant les divergences :

$$\sum_k n_k \frac{\partial h_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\lambda_{eff} \nabla \mathrm{T}) + \boldsymbol{j_v}\, \nabla h_v \; + \boldsymbol{j_a}\, \nabla h_a + \Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} n_s \quad \text{(A2.7)}$$

Or, en utilisant les équations (A1.1), (A1.2) et (A1.7), nous pouvons finalement écrire :

$$\sum_k n_k \frac{\partial h_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\lambda_{eff} \nabla T) + \boldsymbol{u}\, (n_v \nabla h_v + n_a \nabla h_a) + \Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} n_s \quad \text{(A2.8)}$$

c) Détermination de la variation d'enthalpie du réactif

A partir des lois de conservation de la masse pour le sel (équation A2.1) et en prenant l'hypothèse qu'à l'état initial le sel est dans l'état S_0 ($n_0 = n_s$, $n_1 = 0$ et $X = 0$), nous pouvons écrire :

$$n_0 = n_s + n_s \int_0^t -\frac{dX}{dt}\, dt = n_s\, (1 - X) \quad \text{(A2.9)}$$

$$n_1 = n_s \int_0^t \frac{dX}{dt}\, dt = n_s\, X \quad \text{(A2.10)}$$

D'après les hypothèses (a) et (b), nous avons :

$$dh_k = c_k\, dT \quad \text{(A2.11)}$$

Ce qui donne :

$$n_0 \frac{\partial h_0}{\partial t} + n_1 \frac{\partial h_1}{\partial t} = n_s c_X \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \text{(A2.12)}$$

Avec $c_X = c_0 + X\, (c_1 - c_0)$ (A2.13)

d) Détermination de la variation d'enthalpie de l'air humide

Nous pouvons écrire, d'après les équations (A1.7) et (A2.11) :

$$\varepsilon n_a \frac{\partial h_a}{\partial t} + \varepsilon n_v \frac{\partial h_v}{\partial t} = n_h\, \varepsilon\, \mathrm{c_h} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \text{(A2.14)}$$

Avec $c_h = y_v c_v + y_a c_a = y_v c_v + c_a (1 - y_v)$.

Nous avons aussi :

$$n_v \nabla h_v + n_a \nabla h_a = n_h c_h \nabla T \tag{A2.15}$$

Finalement, en incorporant les équations (A2.12), (A2.13) et (A2.15) dans l'équation (A2.8), on obtient l'équation de la chaleur du système réactif solide / air humide, qui s'écrit :

$$\left(n_s c_X + \varepsilon n_h c_h \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\lambda_{eff} \nabla T \right) + n_h c_h \boldsymbol{u} \nabla T + \Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} n_s \tag{II.7}$$

2) <u>Énergie interne du sel</u>

$$\begin{aligned} n_s e &= n_{s0} e_{s0} + n_{s1} e_{s1} + n_v e_v \\ &= n_s[(1-X)e_{s0} + X e_{s1}] + \underbrace{\frac{\varepsilon p}{rT} e_v}_{\approx 0} \\ &= n_s[e_{s0} + X(e_{s1} - e_{s0})] \\ &= n_s[e_{s0} + X(\nu h_v - \Delta h_r^0)] \end{aligned} \tag{A2.16}$$

Avec

$$e_{s1} - e_{s0} = h_{s1} - h_{s0} - \overbrace{p(v_0 - v_1)}^{\approx 0} \tag{A2.17}$$

et $\Delta h_r^0 = h_{s0} - h_{s1} + \upsilon h_v$ (A2.5)

Donc, à partir des équations (A2.2), (A2.11) et (A2.16), il est possible d'écrire :

$$\begin{aligned} d(n_s e) &= n_s \left[\frac{\partial e_{s0}}{\partial T} + X\nu \frac{\partial h_v}{\partial T} \right] dT + n_s[\nu h_v - \Delta h_r^0] dX \\ &= n_s[c_0 + X\nu c_v] dT + n_s[\nu h_v - \Delta h_r^0] dX \end{aligned} \tag{A2.18}$$

3) <u>Puissance fournie par la réaction solide/gaz</u>

A partir de l'équation (A2.18), nous pouvons écrire la variation de l'énergie interne du sel au cours du temps de la manière suivante :

$$\frac{d(n_s e)}{dt} = N_s[c_0 + X\nu c_v] \frac{dT}{dt} + N_s[\nu h_v - \Delta h_r^0] \frac{dX}{dt} \tag{A2.19}$$

En réalisant un bilan enthalpique sur l'air humide traversant le lit réactif et en négligeant les pertes thermiques, la variation de l'énergie interne du sel au cours du temps peut aussi s'écrire :

$$\frac{d(n_s e)}{dt} = \dot{n}_a (h_{hi} - h_{hj}) \tag{A2.20}$$

Avec h_h, l'enthalpie spécifique molaire de l'air humide en J.mol^{-1} d'air sec.
A partir des équations (A2.19) et (A2.20), on obtient l'égalité suivante :

$$N_s[c_0 + X\nu c_v]\frac{dT}{dt} + N_s[\nu h_v - \Delta h_r^0]\frac{dX}{dt} = \dot{n}_a(h_{hi} - h_{hj}) \quad \text{(A2.21)}$$

Avec N_s, le nombre de moles de sel et h_v l'enthalpie spécifique de la vapeur d'eau à la température de réaction. En négligeant le terme de chaleur sensible, nous pouvons réécrire l'équation précédente de la manière suivante :

$$N_s[\nu h_v - \Delta h_r^0]\frac{dX}{dt} = \dot{n}_a(h_{hi} - h_{hj}) \quad \text{(A2.22)}$$

De plus, en remarquant que la puissance fournie par la réaction est égale à $N_s\Delta h_r^0\frac{dX}{dt}$, nous pouvons écrire :

$$\dot{Q}_h = N_s\nu h_v\frac{dX}{dt} - \dot{n}_a(h_{hi} - h_{hj}) \quad \text{(A2.23)}$$

Nous pouvons aussi réécrire l'équation précédente en grandeur massique :

$$\dot{Q}_h = N_s\nu h_{v,m}\frac{dX}{dt}M_v - \dot{M}_a(h_{hi,m} - h_{hj,m}) \quad \text{(A2.24)}$$

Avec $h_{v,m}$ $h_{hj,m}$ et $h_{hi,m}$, les enthalpies spécifiques massiques, respectivement de la vapeur d'eau, de l'air humide en sortie et en entrée du réacteur (en J.kg^{-1} d'air sec).
Or, en réalisant un bilan masse de la vapeur d'eau, il est possible d'écrire :

$$\frac{dm_v}{dt} = \dot{M}_a\left(w_i - w_j\right) + \dot{m}_v V_s \quad \text{(A2.25)}$$

Avec $\dot{m}_v V_s$, la masse de vapeur produites (>0) ou consommées (<0) par le solide :

$$\dot{m}_v V_s = -N_s\nu\frac{dX}{dt}M_v \quad \text{(A2.26)}$$

En faisant l'hypothèse que la variation de pression est faible, nous pouvons écrire que : $dm_v/dt \approx 0$ (régime quasi-stationnaire pour la phase gaz).
L'équation (A2.25) devient donc :

$$N_s\nu\frac{dX}{dt}M_v \approx \dot{M}_a\left(w_i - w_j\right) \quad \text{(A2.27)}$$

Nous pouvons donc réécrire l'équation (A2.24) de la manière suivante :

$$\dot{Q}_h = \dot{M}_a\left[\left(w_i - w_j\right)h_{v,m} + \left(h_{hj,m} - h_{hi,m}\right)\right] \quad \text{(V.11)}$$

En toute rigueur, $h_{v,m}$ est l'enthalpie spécifique massique de la vapeur d'eau à la température de réaction. Cependant, expérimentalement, cette température est difficilement accessible. Dans ce manuscrit de thèse, nous avons donc choisi de calculer $h_{v,m}$ à partir de la température de sortie de l'air humide, l'incidence sur sa valeur étant faible.

Annexe 3. Propriétés des réactifs

Les propriétés de l'air humide dépendent de la quantité de vapeur d'eau qu'elle contient et celles du sel ($SrBr_2$, 1 ou 6 H_2O) dépendent du fait qu'il soit hydraté ou déshydraté et donc de l'avancement de la réaction. Elles sont calculées à l'aide des relations ci-dessous et des données regroupées dans le Tableau 1.

1) Porosité et masse molaire du sel

Les évolutions de la porosité du sel et de sa masse molaire sont considérées comme linéaires en fonction de l'avancement, nous avons donc :

$$Y = Y_0 + (Y_1 - Y_0)X \tag{A3.1}$$

Y étant soit la porosité (ε) du lit de sel, soit sa masse molaire (M_s).

2) Perméabilité équivalente du lit réactif

La perméabilité du lit poreux utilisé dans l'équation (II.1) est égale à la perméabilité équivalente d'un lit de sel composé d'une couche de sel hydraté et d'une autre de sel déshydraté (voir modèle à front raide), soit :

$$k_s = \frac{1}{\frac{1-X}{k_0} + \frac{X}{k_1}} \tag{A3.2}$$

3) Chaleurs spécifiques de l'air humide et du sel réactif

Les chaleurs spécifiques de l'air humide et du sel réactif sont respectivement décrites par les équations (A2.14) et (A2.12).

4) Densités

Lit de sel :

La densité molaire apparente du sel en fonction de l'avancement de la réaction est donnée par la relation suivante :

$$n_s(X) = \frac{Dec\ M_s(X)}{M_v \Delta h_r^0} = n_s \tag{A3.3}$$

Soit en base massique : $\rho_s(X) = \frac{Dec\ M_s(X)}{\Delta h_r^0} = \rho_s$ (A3.4)

Dec étant la densité énergétique du sel, fixée par l'utilisateur, elle ne dépend que de l'état du sel (hydraté ou déshydraté). Elle est donnée par la relation suivante :

$$Dec_{mX} = \frac{\Delta h_r^0}{M_{sX}} \tag{A3.5}$$

Air humide :

On considère l'air humide comme un mélange de gaz parfaits (vapeur d'eau + air sec). Sa densité molaire et sa masse volumique sont donc données par les relations suivantes :

$$n_h = n_v + n_a = \frac{p_v}{RT} + \frac{(p_t - p_v)}{RT} \tag{A3.6}$$

$$\rho_h = \rho_v + \rho_a = \frac{M_v p_v}{RT} + \frac{M_a(p_t - p_v)}{RT} \tag{A3.7}$$

5) <u>Porosités du lit de sel</u>

Les porosités du lit de sel hydraté et déshydraté sont déterminées à partir de la densité molaire apparente du sel et de sa masse volumique, soit :

$$\begin{cases} \varepsilon_0 = 1 - \frac{n_s(X=0)}{\rho_{s0}} M_v = 1 - \frac{\rho_s(X=0)}{\rho_{s0}} = 1 - \frac{Dec\, M_{s0}}{\Delta h_r^0\, \rho_{s0}} \\ \varepsilon_1 = 1 - \frac{n_s(X=1)}{\rho_{s1}} M_v = 1 - \frac{\rho_s(X=1)}{\rho_{s1}} = 1 - \frac{Dec\, M_{s1}}{\Delta h_r^0\, \rho_{s1}} \end{cases} \tag{A3.8}$$

6) <u>Conductivité thermique du lit de sel</u>

La conductivité thermique du sel est donnée par la loi d'Archie (I.37) (ou Bruggeman simplifiée), qui donne en supposant que la porosité interne des grains est nulle et que $\lambda_s = 1$ W.m^{-1}.K^{-1} :

$$\lambda_{eff} = \lambda_s(1-\varepsilon)^{1,5} = (1 - [\varepsilon_0 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)X])^{1,5} \tag{A3.9}$$

7) <u>Relations entre la pression partielle d'eau et les titres molaire et massique en eau</u>

En considérant la vapeur d'eau et l'air sec comme des gaz parfaits, la pression partielle d'eau (p_v) est reliée aux titres molaire et massique en eau par les relations suivantes :

$$\frac{p_v}{p_h} = \frac{p_v}{p_t} = \frac{n_v}{n_h} = y_v \tag{A3.10}$$

$$\frac{p_v}{p_a} = \frac{m_v}{m_a}\frac{M_a}{M_v} = \frac{x_v}{1-x_v}\frac{M_a}{M_v} = \frac{p_v}{p_t - p_v} \tag{A3.11}$$

Avec $p_t = p_h = p_a + p_v$. On peut encore écrire :

$$p_v = y_v p_t \quad \text{(A3.12)}$$

$$p_v = \frac{x_v p_t}{x_v + (1 - x_v)\frac{M_v}{M_a}} \quad \text{(A3.13)}$$

8) Enthalpie spécifiques massiques de vapeur et d'air humide

Les enthalpies spécifiques massiques d'air humide, de vapeur d'eau et d'air sec sont données par les relations suivantes :

$$h_{h,m} = h_{a,m} + w h_{v,m} \quad \text{(A3.14)}$$

Avec :

$$h_{a,m} = c_{ma} T' \quad \text{(A3.15)}$$

$$h_{v,m} = c_{mv} T' + h_{vap} \quad \text{(A3.16)}$$

Avec h_{vap} l'enthalpie de vaporisation de l'eau liquide et T' la température en °C.

9) Caractéristiques du $SrBr_2$, 1/6 H_2O et de l'air humide

M_v	0,0180153 kg.mol^{-1}	c_{m0}	456 J.kg^{-1}.K^{-1} [H]
M_a	0,028966 kg.mol^{-1}	c_{m1}	968 J.kg^{-1}.K^{-1} [H]
Δh_r^0	3,37.10^5 J.mol^{-1}$_s$ [L]	M_{s0}	0,26544 kg.mol^{-1} [H]
Δs_r^0	875 J.mol^{-1}$_s$.K^{-1} [L]	M_{s1}	0,35552 kg.mol^{-1} [H]
ρ_{s0}	3481 kg.m^{-3} [H]	c_{mv}	1895 J.kg^{-1}.K^{-1} [H]
ρ_{s1}	2390 kg.m^{-3} [H]	c_{ma}	1007 J.kg^{-1}.K^{-1} [H]
Dec_{m0}	0,353 kWh.kg^{-1}	Dec_{m1}	0,263 kWh.kg^{-1}

Tableau 1 : Caractéristique du $SrBr_2$, 1/6 H_2O et de l'air humide. [L](Lahmidi, 2005), [H][Handbook-78]

Annexe 4. Modèle 2D vapeur pure : validation des hypothèses simplificatrices

Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été utilisées dans le modèle 2D d'un réacteur thermochimique fonctionnant sous vapeur pure, notamment :

- La conductivité thermique, la chaleur spécifique, la perméabilité et la porosité du sel ont été considérées comme constantes.
- De plus, les transferts de chaleur dus à la convection de la vapeur d'eau dans le milieu poreux ont été négligés.

Différentes simulations ont été réalisées dans le but de valider ces hypothèses, elles sont présentées dans la suite.

<u>Hypothèse 1 : La variation de la perméabilité au cours de l'avancement de la réaction est négligeable</u>

La perméabilité du sel réactif n'est pas constante au cours du temps, elle évolue au cours de la réaction d'hydratation (gonflement des grains de sel entrainant une diminution de l'espace libre). Il y a donc une perméabilité du sel hydraté (k_{s1}) et une perméabilité du sel déshydraté (k_{s0}). La perméabilité équivalente du lit poreux est donc fonction de la répartition du sel hydraté et déshydraté dans le lit.

Cependant, dans les cas étudiés pour un réacteur fonctionnement sous vapeur pure, la limitation principale de la réaction d'hydratation est le transfert de chaleur (le front de réaction se déplace du collecteur de chaleur vers le diffuseur), l'hypothèse d'une perméabilité moyenne constante dans tous le réactif est donc envisageable (la vapeur d'eau traverse essentiellement du sel déshydraté avant de réagir avec le sel).

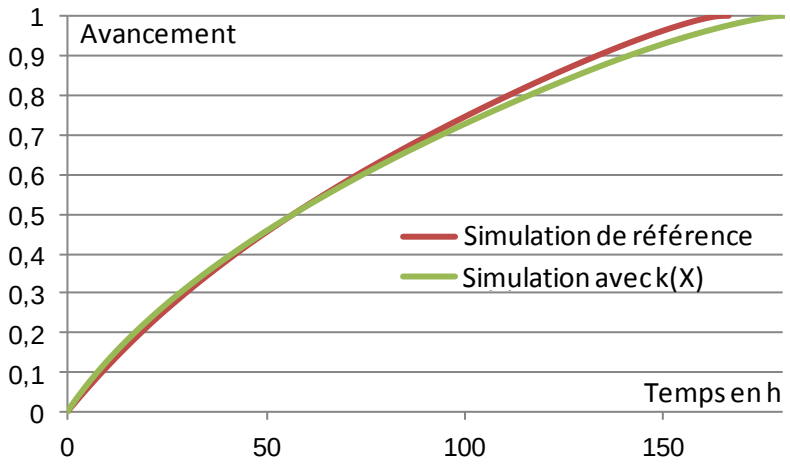

Figure 5 : Avancement en fonction du temps de deux simulations (réalisées grâce au modèle 2D sous vapeur pure), l'une avec une perméabilité moyenne (référence) et l'autre avec une perméabilité qui dépend de l'avancement (k(X)).

La Figure 5 présente l'avancement au cours du temps pour l'hydratation d'un lit de sel avec d'une part la perméabilité variant avec l'avancement de la réaction, avec $k_{s0} = 4.10^{-11}$ m^2 et $k_{s1} = 3{,}8.10^{-12}$ m^2 (courbe verte) et d'autre part la perméabilité considérée constante et égale à la

moyenne de k_{s1} + k_{s0}, soit k_s = 2,19.10^{-11} m^2 (courbe rouge). On remarque qu'il y a peu de différence entre les avancements des deux simulations : X = 0,99 en 159 h pour la réaction dont la perméabilité est constante et en 173 h pour l'autre simulation, soit un écart relatif de 8 %. L'erreur reste donc faible, ce qui permet de valider l'hypothèse d'une perméabilité constante au cours de la réaction pour le modèle 2D sous vapeur pure.

Hypothèse 2 : Le terme convectif dans l'équation de conservation de l'énergie est négligeable

Compte tenu des faibles débits de vapeur d'eau qui traversent le sel, nous avons fait l'hypothèse que le terme dut à la convection de la vapeur d'eau dans l'équation de conservation de l'énergie était négligeable, soit : $\rho_v c_{mv} \mathbf{u} \nabla \mathrm{T} = 0$.

La Figure 6 présente l'avancement d'une réaction d'hydratation en fonction du temps pour deux simulations différentes. La première, où le terme de convection dans l'équation d'énergie est pris en compte (courbe bleue) et la seconde, où ce terme est négligé. On remarque que les deux courbes sont superposées, le terme convectif dans l'équation de l'énergie peut donc être négligé dans le modèle 2D en vapeur pure.

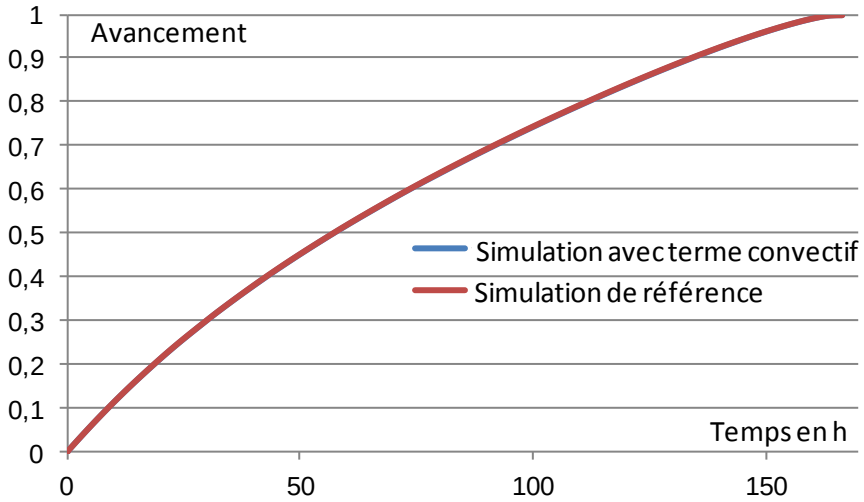

Figure 6 : Avancement en fonction du temps de deux simulations (réalisées grâce au modèle 2D sous vapeur pure), l'une en négligeant le terme convectif dans l'équation de la chaleur (référence) et l'autre sans négliger se terme.

Hypothèse 3 : Les variations de la porosité et de la chaleur spécifique du sel au cours de l'avancement sont négligeables

La Figure 7 présente l'avancement en fonction du temps d'une hydratation, pour une simulation de référence dont la porosité, la conductivité thermique et la chaleur spécifique du sel sont constantes et une simulation où ces dernières dépendent de l'avancement, en suivant respectivement les équations (A3.8), (A3.9) et (A2.13) (voir l'Annexe 2 et l'Annexe 3). Bien que l'allure des deux courbes ne soit pas similaire au cours de la réaction, la réaction d'hydratation est plus rapide pour la simulation de référence en début de réaction et plus lente en fin de réaction, on remarque que les deux simulations ont un écart relatif de moins de 2% pour arriver à un avancement X = 99%. Il semble donc possible de négliger la variation au cours de l'avancement de la porosité, de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique du sel.

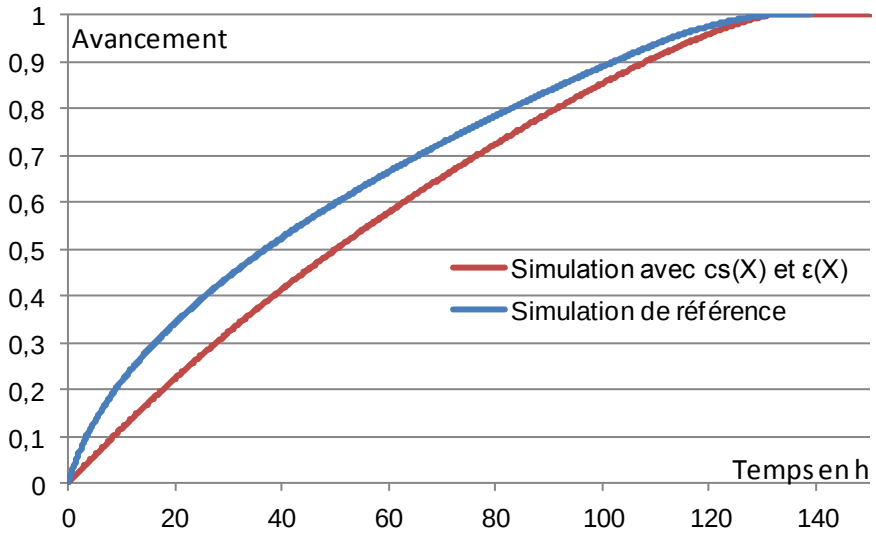

Figure 7 : Avancement en fonction du temps de deux simulations (réalisées grâce au modèle 2D sous vapeur pure), l'une en négligeant la variation au cours de la réaction de la porosité, la conductivité thermique et la chaleur spécifique du sel (référence) et l'autre sans négliger leurs variations.

Annexe 5. Modèle 'Volume to point', calculs des productions d'entropie

1) Equation de conservation de la masse et de la chaleur

$$-\nabla \boldsymbol{j_v} + \dot{n} = 0 \tag{II.52}$$

$$-\nabla \boldsymbol{j_q} + \dot{q} = 0 \tag{II.53}$$

4.1.1 Calcul de la production d'entropie dans le collecteur de chaleur : $\dot{S}(\dot{\sigma}_c)$

On fait l'hypothèse que la propagation de la chaleur se fait uniquement suivant l'axe (O, x) dans le collecteur de chaleur, la production d'entropie dans celui-ci est donc égale à l'intégrale sur le volume de la production locale d'entropie, soit :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_c) = 2\int_0^W dy \int_0^{\frac{D}{2}} dz \int_0^L \dot{\sigma}_c \, dx \tag{A5.1}$$

Avec la production locale d'entropie donnée par :

$$\dot{\sigma}_c = L_{qc}\left[\frac{\partial(^1/_T)}{\partial x}\right]^2 \tag{A5.2}$$

où L_{qc} est le coefficient phénoménologique associé aux transferts de chaleur dans le collecteur. Son expression est :

$$L_{qc} = \lambda_c T^2 \tag{A5.3}$$

Posons :

$$r = \frac{\partial(^1/_T)}{\partial x} \tag{A5.4}$$

On peut réécrire l'équation (A5.2) comme suit :

$$\dot{\sigma}_c = L_{qc} r^2 \tag{A5.5}$$

a) Détermination de r

Suivant l'axe (O, x) et en utilisant la relation (II.56), l'équation de conservation de l'énergie (II.53) peut s'écrire :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\dot{q}_c}{L_{qc}} \tag{A5.6}$$

Avec $\dot{q}_c$ le terme source équivalent du collecteur de chaleur, qui correspond au flux de chaleur reçut par celui-ci.
En réalisant un bilan d'énergie sur un volume du collecteur de chaleur de longueur dx et de profondeur W, nous avons :

$$\partial(j_{q_{c,x}})DW + j_{q_{c,z=D/2}}Wdx + j_{q_{c,z=-D/2}}Wdx = 0 \quad \text{(A5.7)}$$

Les flux de chaleur $j_{q_{c,z=\mp D/2}}$ correspondent à la chaleur générée dans le volume $dV = (H-D-D')Wdx$, soit :

$$j_{q_{c,z=D/2}}Wdx + j_{q_{c,z=-D/2}}Wdx = \dot{q}(H-D-D')Wdx \quad \text{(A5.8)}$$

En introduisant l'équation précédente dans l'équation (A5.7), on obtient :

$$\partial\left(j_{q_{c,x}}\right)DW + \dot{q}\left(H-D-D'\right)Wdx = 0 \quad \text{(A5.9)}$$

Soit,

$$\partial\left(-\lambda_c\frac{\partial T}{\partial x}\right)D + \dot{q}\left(H-D-D'\right)dx = 0 \quad \text{(A5.10)}$$

Que l'on peut écrire:

$$\lambda_c\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \dot{q}\,\frac{(H-D-D')}{D} = 0 \quad \text{(A5.11)}$$

Ce qui correspond à l'équation de la chaleur dans le collecteur de chaleur, avec un terme source équivalent. On a donc : $\dot{q}\,\frac{(H-D-D')}{D} = \dot{q}_c$.
Nous pouvons réécrire l'équation (A5.6), de la manière suivante :

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\dot{q}}{L_{qc}}\left[\frac{H-D-D'}{D}\right] \quad \text{(A5.12)}$$

En intégrant l'équation précédente avec la condition aux limites suivante :

En $x = L$, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ (A5.13)

On obtient

$$r = \frac{\dot{q}}{L_{qc}}(x-L)\left[\frac{H-D-D'}{D}\right] \quad \text{(A5.14)}$$

En introduisant *r* dans l'équation (A5.5) et en utilisant l'équation (A5.1), la production d'entropie dans le collecteur de chaleur s'écrit :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_c) = \frac{WD}{3}\left[\frac{H-D-D'}{D}\right]^2 L^3 \frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_c} \tag{A5.15}$$

Ou encore,

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_c) = \frac{W^2H^2L^2}{3W}\left[1-\frac{D+D'}{H}\right]^2 \frac{L}{D}\frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_c} \tag{A5.16}$$

En introduisant dans l'équation (A5.16) les expressions du facteur de forme, de β de ξ et de ξ' (équations (II.59), (II.61) et (II.62)) et du volume total, on obtient :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_c) = \frac{V_t^2\dot{q}^2}{3WT^2\lambda_c}\frac{\left[1-\xi-\xi'\right]^2}{\xi f} \tag{A5.17}$$

2) <u>Calcul de la production d'entropie dans le réactif</u> : $\dot{S}(\dot{\sigma}_s)$

On fait l'hypothèse que la propagation de la chaleur et du gaz se fait suivant l'axe (O, z) dans le réactif. On a :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_s) = 2\int_0^W dy \int_0^L dx \int_{\frac{D}{2}}^{\frac{H-D'}{2}} \dot{\sigma}_s\, dz \tag{A5.18}$$

Avec

$$\dot{\sigma}_s = L_{qs}\left[\frac{\partial(1/T)}{\partial z}\right]^2 + \mathrm{v_v} L_{vs}\left[\frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial z}\right]^2 \tag{A5.19}$$

où L_{qs} et L_{vs} sont les coefficients phénoménologiques associés respectivement aux transferts de chaleur et de masse dans le réactif. Leurs expressions sont :

$$L_{qs} = \frac{\lambda_{eff}}{T^2} \text{ et } L_{vs} = \frac{k_{lit}}{\mathrm{v_v}\mu}T \tag{A5.20}$$

Posons :

$$r = \frac{\partial(1/T)}{\partial z} \text{ et } h = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial z} \tag{A5.21}$$

On peut réécrire l'équation (A5.19) comme suit :

$$\dot{\sigma}_s = L_{qs}r^2 + \mathrm{v_v}L_{vs}h^2 \tag{A5.22}$$

a) Détermination de r

Suivant l'axe (O, z) l'équation (II.53) s'écrit :

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{\dot{q}}{L_{qs}} \tag{A5.23}$$

Où $\dot{q}$ est la source de chaleur dans le matériau réactif.
En intégrant l'équation précédente et avec la condition aux limites suivante :

$$\text{En } z = \frac{H-D'}{2}, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \tag{A5.24}$$

On obtient :

$$r = \frac{\dot{q}}{L_{qs}}\left[z - \frac{H-D'}{2}\right] \tag{A5.25}$$

b) Détermination de h

Suivant l'axe (O, z) l'équation (II.52) s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial z} = \frac{\dot{n}}{L_{vs}} \tag{A5.26}$$

Où $\dot{n}$ est le puits de matière dans le matériau réactif.
En intégrant l'équation précédente et avec la condition aux limites suivante :

$$\text{En } z = \frac{D}{2}, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \tag{A5.27}$$

On obtient :

$$h = \frac{\dot{n}}{L_{vs}}\left[z - \frac{D}{2}\right] \tag{A5.28}$$

c) Production d'entropie

A partir des équations (A5.22), (A5.25) et (A5.28), on obtient :

$$\dot{\sigma}_s = \frac{\dot{q}^2}{L_{qs}}\left[z - \frac{H-D'}{2}\right]^2 + \mathrm{v_v}\frac{\dot{n}^2}{L_{vs}}\left[z - \frac{D}{2}\right]^2 \tag{A5.29}$$

Ce qui donne grâce à l'équation (A5.18), la production d'entropie dans le réactif :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_s) = \frac{2WL}{3}\left[\frac{H-D-D'}{2}\right]^3 \frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_{eff}} + \frac{2WL}{3}\left[\frac{H-D-D'}{2}\right]^3 \mathrm{v}_\mathrm{v}^2 \frac{\mu\dot{n}^2}{k_{lit}T} \tag{A5.30}$$

Soit :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_s) = \frac{W^2H^2L^2}{12W}\left[\frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_{eff}} + \mathrm{v}_\mathrm{v}^2 \frac{\mu\dot{n}^2}{k_{lit}T}\right]\frac{H}{L}\left[1 - \frac{D+D'}{H_0}\right]^3 \tag{A5.31}$$

En introduisant dans l'équation précédente les expressions du facteur de forme, de β de ξ et de ξ' (équations (II.59), (II.61) et (II.62)) et du volume total, on obtient :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_s) = \frac{V_t^2}{12\,W}\left[\frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_{eff}} + \mathrm{v}_\mathrm{v}^2 \frac{\mu\dot{n}^2}{k_{lit}T}\right] f\left[1 - \xi - \xi'\right]^3 \tag{A5.32}$$

3) <u>Calcul de la production d'entropie dans le diffuseur</u> : $\dot{S}(\dot{\sigma}_{dif})$

On fait l'hypothèse que la propagation du gaz dans le diffuseur se fait suivant l'axe (O, x), on a :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_{dif}) = 2\int_0^W dy \int_{\frac{H-D'}{2}}^{\frac{H}{2}} dz \int_0^L \dot{\sigma}_{dif}\,dx \tag{A5.33}$$

Avec

$$\dot{\sigma}_{dif} = \mathrm{v}_\mathrm{v} L_{v,dif}\left[\frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial z}\right]^2 \tag{A5.34}$$

où $L_{v,dif}$ est le coefficient phénoménologique associé aux transferts de masse dans le diffuseur. Son expression est :

$$L_{v,dif} = \frac{k_{dif}}{\mathrm{v}_\mathrm{v}\mu}T \tag{A5.35}$$

Posons :

$$h = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial x} \tag{A5.36}$$

On peut réécrire l'équation (A5.34) comme suit :

$$\dot{\sigma}_{dif} = \mathrm{v}_\mathrm{v} L_{v,dif} h^2 \tag{A5.37}$$

a) Détermination de h

Suivant l'axe (O,z) l'équation (II.52) s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\dot{n}}{L_{v,dif}}\left[\frac{H-D-D'}{D'}\right] \quad \text{(A5.38)}$$

Le terme $\frac{H-D-D'}{D'}$ provient du bilan de masse effectué sur un volume infinitésimal dV = D W dx au niveau du diffuseur de gaz.
En intégrant (A5.38) et avec la condition aux limites suivantes :

En *x=0*, $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ (A5.39)

On obtient :

$$h = \frac{\dot{n}}{L_{v,dif}} x \frac{H-D-D'}{D'} \quad \text{(A5.40)}$$

b) Production d'entropie

A partir des équations (A5.37) et (A5.40), on obtient :

$$\dot{\sigma}_{dif} = \mathrm{v_v} \frac{\dot{n}^2}{L_{v,dif}} x^2 \left(\frac{H-D-D'}{D'}\right)^2 \quad \text{(A5.41)}$$

Ce qui donne, grâce à l'équation (A5.33), la production d'entropie dans le diffuseur de gaz :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_{dif}) = 2\frac{WL^3}{3}\left[\frac{H-D-D'}{D'}\right]^2 \mathrm{v_v^2} \frac{\mu \dot{n}^2}{k_{lit}T}\left[\frac{H}{2} - \frac{H-D'}{2}\right] \quad \text{(A5.42)}$$

Soit

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_{dif}) = \frac{W^2L^2}{3W}\left[1 - \frac{D+D'}{H}\right]^2 \mathrm{v_v^2} \frac{\mu \dot{n}^2}{k_{lit}T}\frac{L}{D'} \quad \text{(A5.43)}$$

En introduisant dans l'équation précédente les expressions du facteur de forme, de β de ξ et de ξ' (équations (II.59), (II.61) et (II.62)) et du volume total, on obtient :

$$S(\dot{\sigma}_{dif}) = \frac{V_t^2}{3W}\frac{[1-\xi-\xi']^2}{f\xi'} \mathrm{v_v^2} \frac{\mu \dot{n}^2}{k_{lit}T} \quad \text{(A5.44)}$$

4) <u>Calcul de la production d'entropie dans l'élément de base :</u> $\dot{S}(\dot{\sigma}_t)$

L'entropie totale générée par l'élément de base est la somme des productions d'entropie du collecteur, du matériau réactif et du diffuseur, il vient:

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_t) = \dot{S}(\dot{\sigma}_c) + \dot{S}(\dot{\sigma}_s) + \dot{S}(\dot{\sigma}_{dif}) \tag{A5.45}$$

On a donc :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_t) = \frac{V_t^2 \dot{q}^2}{3WT^2\lambda_c} \frac{\left[1-\xi-\xi'\right]^2}{\xi f} + \frac{V_t^2}{12\,W}\left[\frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_{eff}} + \mathrm{v_v^2}\frac{\mu\dot{n}^2}{k_{lit}T}\right] f\left[1-\xi-\xi'\right]^3 + \frac{V_t^2}{3W}\frac{\left[1-\xi-\xi'\right]^2}{f\xi'}\,\mathrm{v_v^2}\frac{\mu\dot{n}^2}{k_{lit}T} \tag{A5.46}$$

On réécrit l'expression précédente de la manière suivante :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_t) = \frac{1}{3}\left[1-\xi-\xi'\right]^2 \left(\begin{array}{c} \frac{V_t^2\dot{q}^2}{WT^2\lambda_c}\frac{1}{\xi f} \\ +\frac{V_t^2}{4\,W}\left[\frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_{eff}} + \mathrm{v_v^2}\frac{\mu\dot{n}^2}{k_{lit}T}\right] f\left[1-\xi-\xi'\right] \\ +\frac{V_t^2}{Wf\xi'}\mathrm{v_v^2}\frac{\mu\dot{n}^2}{k_{lit}T} \end{array} \right) \tag{A5.47}$$

En mettant en facteur le terme $\frac{\dot{q}^2}{T^2\lambda_c}$ dans l'expression précédente, puis en introduisant les relations $\dot{n} = \nu\frac{\dot{q}}{\Delta h_0^r}$ et $\dot{Q} = \dot{q}V_t$ il vient :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_t) = \frac{1}{3}\frac{\dot{Q}^2}{WT^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]^2 \left(\begin{array}{c} \frac{1}{\xi f} \\ +\frac{1}{4}\left[\frac{\lambda_c}{\lambda_{eff}} + \frac{\nu^2\lambda_c\mathrm{v_v^2}\mu T}{k_{lit}\,\Delta h_0^{r^2}}\right] f\left[1-\xi-\xi'\right] \\ +\frac{1}{f\xi'}\,\frac{\lambda_c\mathrm{v_v^2}\mu T}{k_{dif}\,\Delta h_0^{r^2}}\nu^2 \end{array} \right) \tag{A5.48}$$

En posant

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{eff}},\ \tilde{k} = \frac{k_{dif}}{k_{lit}} \text{ et } \beta = \frac{\lambda_c T\mu}{k_{dif}}\left(\frac{\nu\,\mathrm{v_v}}{\Delta h_0^r}\right)^2 \tag{A5.49}$$

On obtient finalement l'expression de la production d'entropie totale dans l'élément de base :

$$\dot{S}(\dot{\sigma}_t) = \frac{1}{3}\frac{\dot{Q}^2}{W\,T^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]^2\left(\frac{1}{\xi\,f} + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f[1-\xi-\xi'] + \frac{\beta}{f\xi'}\right) \tag{II.60}$$

5) <u>Minimisation de la production d'entropie</u>

Afin de trouver le facteur de forme optimal qui permet de minimiser la production d'entropie dans l'élément de base, on utilise la méthode du multiplicateur de Lagrange. Pour cela on utilise la contrainte :

$$h(\xi, \xi') = \xi + \xi' - \phi = 0 \tag{A5.50}$$

On pose alors le Lagrangien $L(f, \xi, \xi', \gamma)$, tel que :

$$L(f,\xi,\xi',\gamma) = S(\dot{\sigma}_t) + \gamma\, h(\xi,\xi') \tag{A5.51}$$

Afin d'obtenir la condition d'optimalité, on cherche à annuler le gradient du Lagrangien, on a donc le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial f} = \frac{1}{3}\frac{\dot{Q}^2}{WT^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]^2\left(\frac{-1}{\xi\, f^2} + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]\left[1-\xi-\xi'\right] - \frac{\beta}{f^2\xi'}\right) = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \xi} = -\frac{2}{3}\frac{\dot{Q}^2}{WT^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]\left(\frac{1}{\xi\, f} + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f\left[1-\xi-\xi'\right] + \frac{\beta}{f\xi'}\right) \\ \quad + \frac{1}{3}\frac{\dot{Q}^2}{W\,T^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]^2\left(\frac{-1}{\xi^2\, f} - \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f\right) + \gamma = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \xi'} = -\frac{2}{3}\frac{\dot{Q}^2}{WT^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]\left(\frac{1}{\xi\, f} + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f\left[1-\xi-\xi'\right] + \frac{\beta}{f\xi'}\right) \\ \quad + \frac{1}{3}\frac{\dot{Q}^2}{W\,T^2\lambda_c}\left[1-\xi-\xi'\right]^2\left(-\frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f - \frac{\beta}{f\xi'^2}\right) + \gamma = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = \xi + \xi' - \phi = 0 \end{cases} \tag{A5.52}$$

Qui peut se réécrire de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{-1}{f^2}\left(\frac{1}{\xi} + \frac{\beta}{\xi'}\right) + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right](1-\phi) = 0 & (a) \\ \frac{1}{\xi^2\, f} + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f = A & (b) \\ \frac{\beta}{f\xi'^2} + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f = A & (c) \\ \xi + \xi' = \phi & (d) \end{cases} \tag{A5.53}$$

Avec $A = \frac{3\gamma WT^2\lambda_c - 2\dot{Q}^2\left[1-\xi-\xi'\right]\left(\frac{1}{\xi\, f} + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right]f\left[1-\xi-\xi'\right] + \frac{\beta}{f\xi'}\right)}{\dot{Q}^2\left[1-\xi-\xi'\right]^2}$

(b) et (c) impliquent :

$$\frac{1}{\xi^2\, f} = \frac{\beta}{f\xi'^2} \;\Rightarrow\; \xi' = \xi\sqrt{\beta} \tag{A5.54}$$

D'où, d'après (d) :

$$\xi = \frac{\phi}{1+\sqrt{\beta}} \text{ et } \xi' = \frac{\sqrt{\beta}\phi}{1+\sqrt{\beta}} \tag{II.66}$$

Finalement, à partir de (a), le facteur de forme « *f* » s'écrit :

$$\frac{-1}{\phi\, f^2}\left(1+\sqrt{\beta}\right)^2 + \frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right](1-\phi) \;\Rightarrow\; f = \frac{1+\sqrt{\beta}}{\sqrt{\frac{1}{4}\left[\tilde{\lambda}+\beta\tilde{k}\right](1-\phi)\phi}} \tag{II.67}$$

Annexe 6. Le couple réactif, $SrBr_2$ / H_2O

Le sel réactif utilisé au cours de cette thèse est un hydrate, le bromure de strontium ($SrBr_2$). Le bromure de strontium monohydrate réagit avec de la vapeur d'eau, pour donner du bromure de strontium hexa-hydrate, selon la réaction suivante :

$$<SrBr_2, 1H_2O> + 5(H_2O) \leftrightarrow <SrBr_2, 6H_2O> + \Delta h^0_r$$

Le sel réactif utilisé pour le prototype était initialement dans sa forme hexa-hydratée, avec une pureté massique de 99%. Il a été livré sous forme d'une poudre, dont les grains font environ 5 mm de diamètre. La Figure A6.1 (a) présente une photo de ses grains et la Figure A6.1 (b) présente une image réalisée au MEB (Microscope électronique à Balayage) de ces mêmes grains.

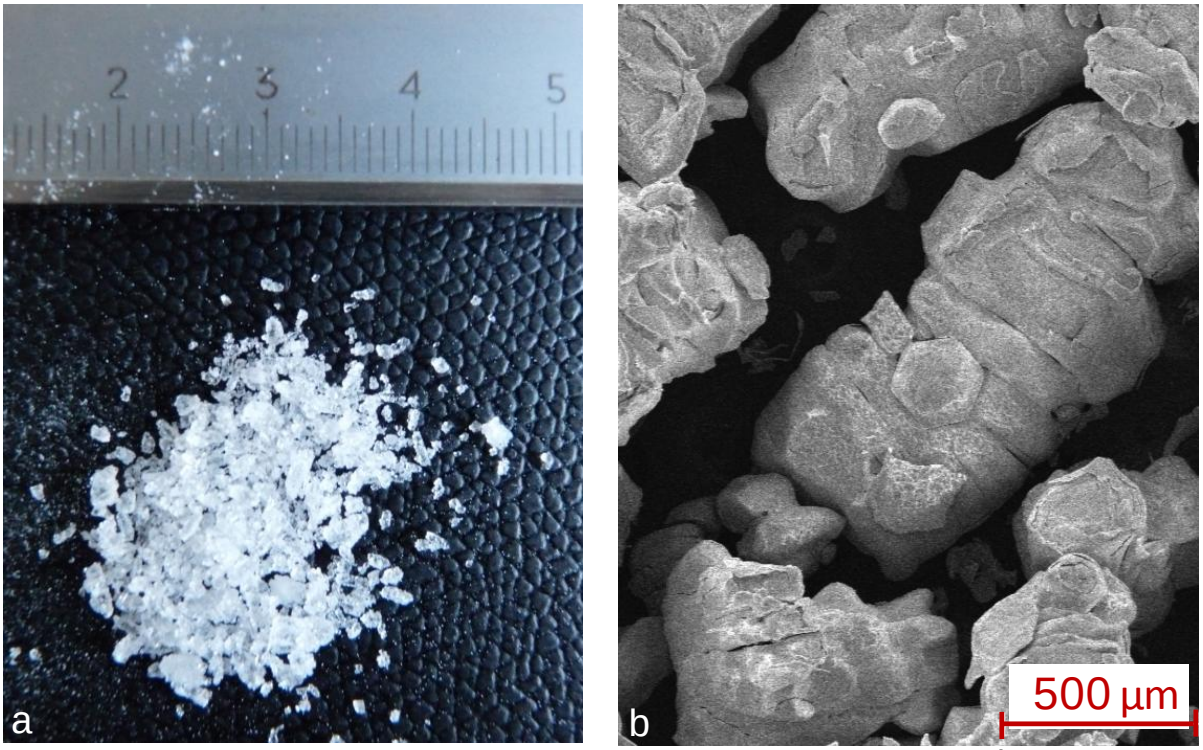

Figure A6.1 : a) photo de grains de bromure de strontium hexa-hydrate. b) photo de ces mêmes grains, réalisée au MEB (grossissement X50).

Les principales caractéristiques du sel réactif, dans ses formes, déshydratée, mono-hydratée et hexa-hydratée, sont résumées dans le Tableau A6.1.

		$SrBr_2$	$SrBr_2$, $1H_2O$	$SrBr_2$, $6H_2O$
Masse molaire ($kg.mol^{-1}$)		$0,2474^H$	$0,2654^H$	$0,3555^H$
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)		$3\ 700^H$ / $4\ 216^P$	3480^H	2390^H
Volume molaire ($m^3.mol^{-1}$)		$6,6865.10^{-5\ H}$	$7,6264.10^{-5\ H}$	$1,4874.10^{-4\ H}$
Capacité calorifique ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	Solide	$75,3^H$ / $79,55^P$	121^P	344^P
Enthalpie de réaction ($J.mol^{-1}{}_v$)			$67\ 400^L$ / $58\ 000^L$	
Enthalpie de formation ($J.mol^{-1}$)	Solide	$-718\ 000^N$ / $-716\ 000^P$	$-1\ 033\ 302^P$ / $-1\ 032\ 611^H$	$-2\ 530\ 502^P$ / $-2\ 531\ 002^H$
	Liquide	$-705\ 000^N$		
Enthalpie de fusion ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)		$20\ 100^P$		
Entropie de fusion ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)		22^P		
Entropie de formation ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	Solide	$135,1^H$ / 142^P		175^L
	Liquide	$154,84^N$		
Température de fusion (K)		$916,15^P$	618^P	361^P / $361,15^H$
Température d'ébullition (K)		1655^H		

Tableau A6.1 : Principales données thermodynamiques du sel réactif, d'après (Rambaud, 2009).
^{L}(Lahmidi, 2005), ^{H}(Handbook-78, 1997-1998), ^{N}(NIST), ^{P}(Pascal, 1958).

La Figure A6.2 présente dans un diagramme de Clausius-Clapeyron, les différents équilibres mis en jeu dans la réaction thermochimique du couple réactif $SrBr_2$/eau. La limite de la solution saturée sous-refroidie [H_2O, Sr^{2+}, $2Br^-$] a été déterminée de manière approximative, par interpolation entre deux points particuliers : le point de fusion du $SrBr_2$, $6H_2O$ (88 °C) et son eutectique (-28 °C).

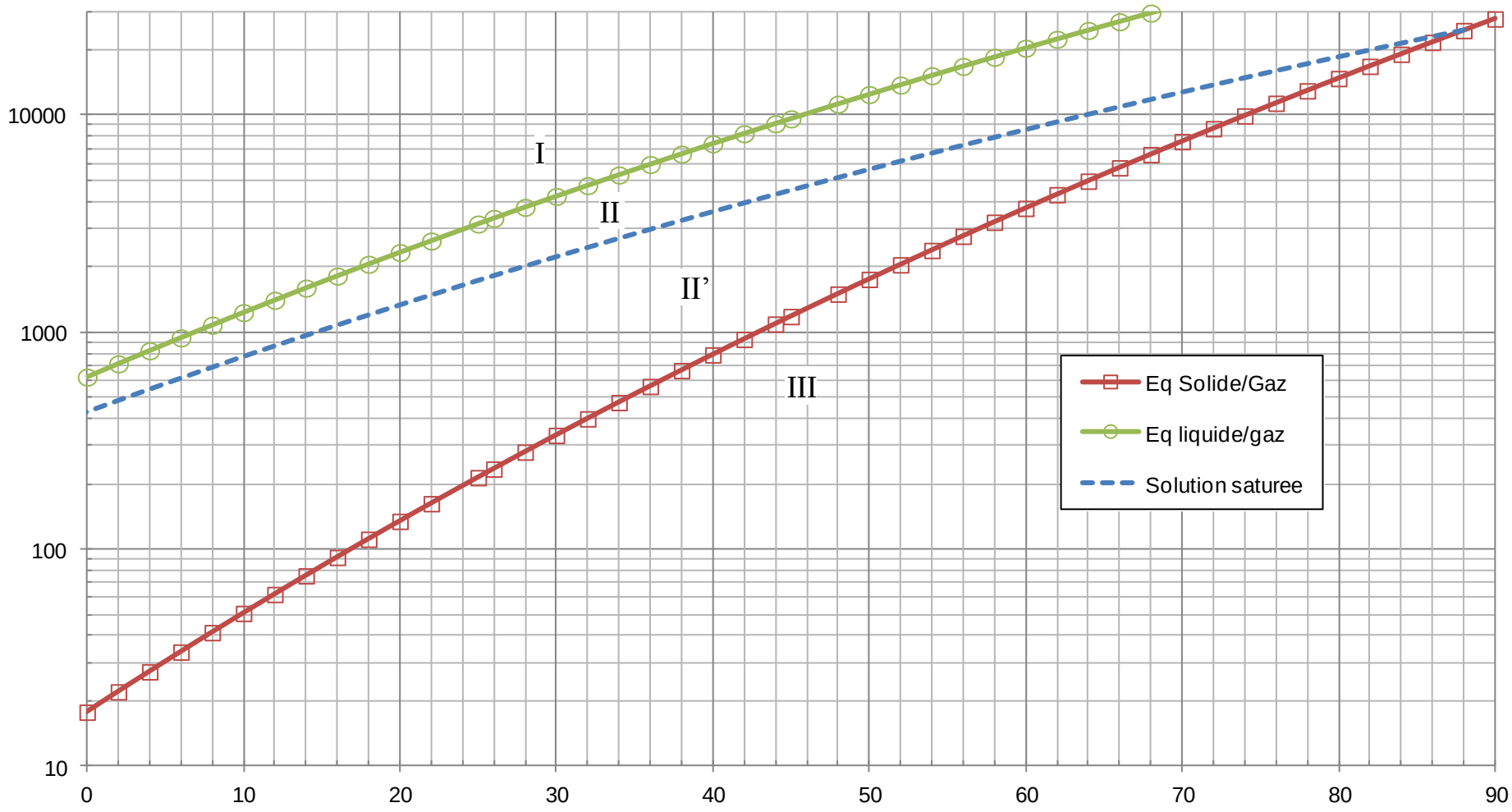

Figure A6.2 : Courbes d'équilibres de la réaction solide/gaz ($SrBr_2$/1-6H_2O) et du changement de phase liquide/vapeur de l'eau. Ligne en pointillé : limite approximative de la solution saturée de $SrBr_2$, 6H_2O.
Les zones I, II, II' et III sont respectivement les zones de stabilité : du liquide sous-refroidi [H_2O], de la solution saturée sous-refroidie [H_2O, Sr^{2+}, $2Br^-$] + <$SrBr_2$, 6H_2O>, du solide <SrBr2,6H_2O> et du solide <$SrBr_2$,1H_2O>. Le vapeur d'eau est surchauffée dans les zones II, II 'et III.

a) Fiche de sécurité du SrBr2

Fiche technique de sécurité
selon 91/155/CEE

Date d'impression : 02.01.2007 revue le : 02.01.2007

1 Désignation du produit, de la préparation et de la société

Identification de la substance ou de la préparation

Nom du produit ***Strontium bromide***

Code du produit 35717

Producteur/fournisseur : Alfa Aesar GmbH & Co.KG
Zeppelinstrsse 7
D-76185 Karlsruhe / Germany
E-mail: gcat@matthey.com
www.alfa-chemcat.com

Service chargé des renseignements : Département sécurité du produit
Département " sécurité des produits "

Renseignements en cas d'urgence : Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Center Mainz
www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon:+49(0)6131/19240

2 Composition/informations sur les composants

Nom chimique usuel (ou nom générique)
Désignation (No. CAS) Strontium bromide, anhydrous (CAS# 10476-81-0); 100%
Code(s) d'identification
No. EINECS : 233-969-5
Indications complémentaires Ampoulé sous argon

3 Identification des dangers

Principaux dangers: Xi Irritant

Indications particulières sur le danger pour l'homme et l'environnement: R 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

Système de classification :
HMIS-ratings (gamme 0-4)
(Hazardous Materials Identification System)

HEALTH	1	Santé (effets aiguës) = 1
FIRE	0	Inflammabilité = 0
REACTIVITY	0	Réactivité = 0

4 Premiers secours

après inhalation : Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si necessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin.
Demander immédiatement conseil à un médecin

après contact avec la peau : Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer.
Demander immédiatement conseil à un médecin

après contact avec les yeux : Lavage avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin.

après ingestion : Demander immédiatement conseil à un médecin

5 Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction: CO2, poudre d'extinction ou eau pulvérisée. Combattre les foyers importants par de l'eau pulvérisée ou de la mousse résistant à l'alcool.

Dangers particuliers dus au produit, à ses produits de combustion ou aux gaz dégagés : Peut être dégagé en cas d'incendie :
Bromure d'hydrogène (HBr)

Equipement spécial de sécurité : Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant
Porter un vêtement de protection totale

6 Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle:

Les précautions individuelles: Porter un équipement de sécurité. Eloigner les personnes non protégées.
Veiller à une aération suffisante

Mesures pour la protection de l'environnement : Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.

Méthodes de nettoyage/récupération : Assurer une aération suffisante.

Indications complémentaires : Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7
Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8
Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13

7 Manipulation et stockage

Manipulation :
Précautions à prendre pour la manipulation: Tenir les emballages hermétiquement fermés
Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés
Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail.

Préventions des incendies et des explosions: Aucune mesure particulière n'est requisé.

Stockage :
Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage : Aucune exigence particulière.

Indications concernant le stockage commun : Ne pas conserver avec les agents d'oxydation
Ne pas conserver avec de l'eau

Autres indications sur les conditions de stockage : Conserver dans le gaz inerte sec.
Protéger contre l'humidité de l'air et contre l'eau
Le produit est hygroscopique
Tenir les emballages hermétiquement fermés
Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés

8 Contrôle de l'expositon/protection individuelle

Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques : Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 33 mètres par minute.

Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail :
néant

Indications complémentaires : Aucune donnée

Equipement de protection individuel :
Mesures générales de protection et d'hygiène : Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques.

(suite page 2)
F

Fiche technique de sécurité
selon 91/155/CEE

Date d'impression : 02.01.2007 revue le : 02.01.2007

Nom du produit ***Strontium bromide***

(suite de la page 1)

	Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux. Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés. Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail. Eviter tout contact avec les yeux et avec la peau
Protection respiratoire :	Protection respiratoire en cas de fortes concentrations
Protection des yeux :	Lunettes de protection. Protection du visage
Protection du corps :	Vêtements de travail protecteurs.

9 Propriétés physiques et chimiques

Indications générales.	
Forme :	poudre
Couleur :	incolore blanc
Odeur :	inodore
Modification d'état	
Point de fusion :	643°C
Point d'ébullition :	non déterminé
Température et début de la sublimation :	non déterminé
Point d'éclair :	non applicable
Température d'inflammation :	Non déterminé
Température de décomposition :	Non déterminé
Danger d'explosion :	Le produit n'est pas explosif.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	Non déterminé
supérieure :	Non déterminé
Pression de vapeur :	Non déterminé
Densité à 20°C:	4,216 g/cm³
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 0°C:	2042 g/l

10 Stabilité et réactivité

Décomposition thermique / conditions à éviter :	Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.
Substances à éviter :	Agents d'oxydation Eau/humidité
Réactions dangereuses	Aucune réaction dangereuse connue
Produits de décomposition dangereux :	Bromure d'hydrogène

11 Informations toxicologiques

Toxicité aiguë :	
Effet primaire d'irritation :	
de la peau :	Irrite la peau et les muqueuses.
des yeux :	Effet d'irritation.
Sensibilisation :	Aucun effet de sensibilisation connu.
Indications toxicologiques complémentaires :	D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue. Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérigènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.

12 Informations écologiques

Indications générales :	Catégorie de pollution des eaux 1 (Classification propre) : peu polluant Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations. Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.

13 Considérations relatives à l'élimination

Produit :	
Recommandation :	Consulter les réglementations d'État, locales ou nationales pour une élimination appropriée. Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux. Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.
Emballages non nettoyés :	
Recommandation :	Evacuation conformément aux prescriptions légales.

14 Prescriptions de transport

Transport par terre ADR/RID et GGVS/GGVE (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) (transfrontalier/domestique) :	
Classe ADR/RID-GGVS/E (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) :	Aucun(e)
Transport maritime IMDG/GGVSee (ordonnance sur le transport de produits dangereux - mer) :	
Classe IMDG/GGVmer :	Aucun(e)
Transport aérien ICAO-TI et IATA-DGR :	
Classe ICAO/IATA :	Aucun(e)

Indications complémentaires de transport :
Pas de produit dangereux d'après les dispositions ci - dessus

15 Informations réglementaires

Marquage selon les directives CEE :

Lettre d'identification et caractérisation de danger du produit :

Xi Irritant

(suite page 3)

Fiche technique de sécurité
selon 91/155/CEE

Date d'impression : 02.01.2007 revue le : 02.01.2007

Nom du produit ***Strontium bromide***

(suite de la page 2)

Phrases R :	36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
Phrases S :	26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. 36 Porter un vêtement de protection approprié.
Prescriptions nationales :	
Indications sur les restrictions de travail :	Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.
Classe de pollution des eaux :	Classe de danger pour l'eau 1 (Classification propre) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant

16 Autres informations

Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.

Service établissant la fiche technique :	Département pour la Santé, la Sécurité et l'Environnement
Contact :	Darrell R. Sanders

F

b) Fiche de sécurité du $SrBr_2$, $6H_2O$

Fiche technique de sécurité
selon 91/155/CEE

Date d'impression : 02.01.2007 *revue le : 02.01.2007*

1 Désignation du produit, de la préparation et de la société

Identification de la substance ou de la préparation

Nom du produit	***Strontium bromide***
Code du produit	72105
Producteur/fournisseur :	Alfa Aesar GmbH & Co.KG Zeppelinstrsse 7 D-76185 Karlsruhe / Germany E-mail: gcat@matthey.com www.alfa-chemcat.com
Service chargé des renseignements :	Département sécurité du produit Département " sécurité des produits "
Renseignements en cas d'urgence :	Giftnotruf Universität Mainz / Poison Information Center Mainz www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon:+49(0)6131/19240

2 Composition/informations sur les composants

Nom chimique usuel (ou nom générique) **Désignation (No. CAS)**	Strontium bromide, hexahydrate (CAS# 7789-53-9); 100%
Code(s) d'identification **No. EINECS :**	233-969-5

3 Identification des dangers

Principaux dangers:	Xi Irritant
Indications particulières sur le danger pour l'homme et l'environnement:	R 36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
Système de classification : **HMIS-ratings (gamme 0-4)** **(Hazardous Materials Identification System)**	HEALTH 1 Santé (effets aiguës) = 1 FIRE 0 Inflammabilité = 0 REACTIVITY 0 Réactivité = 0

4 Premiers secours

après inhalation :	Donner de l'air frais. Assistance respiratoire si necessaire. Tenir le malade au chaud. Si les troubles persistent, consulter un médecin. Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec la peau :	Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer. Demander immédiatement conseil à un médecin
après contact avec les yeux :	Lavage avec de l'eau en écartant les paupières plusieurs minutes et consulter un médecin.
après ingestion :	Demander immédiatement conseil à un médecin

5 Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction:	CO2, poudre d'extinction ou eau pulvérisée. Combattre les foyers importants par de l'eau pulvérisée ou de la mousse résistant à l'alcool.
Dangers particuliers dus au produit, à ses produits de combustion ou aux gaz dégagés :	Peut être dégagé en cas d'incendie : Bromure d'hydrogène (HBr)
Equipement spécial de sécurité :	Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant Porter un vêtement de protection totale

6 Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle:

Les précautions individuelles:	Porter un équipement de sécurité. Eloigner les personnes non protégées. Veiller à une aération suffisante
Mesures pour la protection de l'environnement :	Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.
Méthodes de nettoyage/récupération :	Assurer une aération suffisante.
Indications complémentaires :	Afin d'obtenir des informations sur une manipulation sûre, consulter le chapitre 7 Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8 Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13

7 Manipulation et stockage

Manipulation : **Précautions à prendre pour la manipulation:**	Tenir les emballages hermétiquement fermés Conserver au frais et au sec en fûts très bien fermés Veiller à une bonne ventilation/aspiration du poste de travail.
Préventions des incendies et des explosions:	Aucune mesure particulière n'est requisé.
Stockage : **Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage :**	Aucune exigence particulière.
Indications concernant le stockage commun :	Ne pas conserver avec les agents d'oxydation Ne pas conserver avec de l'eau
Autres indications sur les conditions de stockage :	Protéger contre l'humidité de l'air et contre l'eau Le produit est hygroscopique Tenir les emballages hermétiquement fermés Stocker au frais et au sec dans des fûts bien fermés

8 Contrôle de l'expositon/protection individuelle

Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques :	Hotte de laboratoire fonctionnant correctement, conçue pour les produits chimiques dangereux, et ayant une vitesse moyenne d'aspiration de 33 mètres par minute.

Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail :
néant

Indications complémentaires :	Aucune donnée
Equipement de protection individuel : **Mesures générales de protection et d'hygiène :**	Respecter les mesures de sécurité usuelles pour l'utilisation de produits chimiques. Tenir à l'écart de produits alimentaires, de boissons et de nourriture pour animaux. Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés.

(suite page 2)
F

Fiche technique de sécurité
selon 91/155/CEE

Date d'impression : 02.01.2007 revue le : 02.01.2007

Nom du produit *Strontium bromide*

(suite de la page 1)

	Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail. Eviter tout contact avec les yeux et avec la peau
Protection respiratoire :	Protection respiratoire en cas de fortes concentrations
Protection des yeux :	Lunettes de protection. Protection du visage
Protection du corps :	Vêtements de travail protecteurs.

9 Propriétés physiques et chimiques

Indications générales.	
Forme :	cristallin
Couleur :	incolore
Odeur :	inodore
Modification d'état	
Point de fusion :	180℃ ((-6H2O))
Point d'ébullition :	non déterminé
Température et début de la sublimation :	non déterminé
Point d'éclair :	non applicable
Température d'inflammation :	Non déterminé
Température de décomposition :	Non déterminé
Danger d'explosion :	Le produit n'est pas explosif.
Limites d'explosivité :	
inférieure :	Non déterminé
supérieure :	Non déterminé
Pression de vapeur :	Non déterminé
Densité à 20℃:	2,386 g/cm³
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 0℃:	2042 g/l

10 Stabilité et réactivité

Décomposition thermique / conditions à éviter :	Pas de décomposition en cas de stockage et de manipulation conformes.
Substances à éviter :	Agents d'oxydation Eau/humidité
Réactions dangereuses	Aucune réaction dangereuse connue
Produits de décomposition dangereux :	Bromure d'hydrogène

11 Informations toxicologiques

Toxicité aiguë :	
Effet primaire d'irritation :	
de la peau :	Irrite la peau et les muqueuses.
des yeux :	Effet d'irritation.
Sensibilisation :	Aucun effet de sensibilisation connu.
Indications toxicologiques complémentaires :	D'après ce que nous savons, la toxicité aiguë et chronique de cette substance n'est pas complètement connue. Aucune donnée de classification disponible concernant les propriétés cancérigènes de cette matière de la part de EPA, IARC, NTP, OSHA et ACGIH.

12 Informations écologiques

Indications générales :	Catégorie de pollution des eaux 1 (Classification propre) : peu polluant Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations. Ne pas permettre à la matière de se libérer dans l'environnement sans autorisation gouvernementale réglementaire.

13 Considérations relatives à l'élimination

Produit :	
Recommandation :	Consulter les réglementations d'État, locales ou nationales pour une élimination appropriée. Remettre à la collecte de déchets toxiques ou apporter à la déchetterie pour déchets dangereux. Doit faire l'objet d'un traitement spécial conformément aux prescriptions légales.
Emballages non nettoyés :	
Recommandation :	Evacuation conformément aux prescriptions légales.

14 Prescriptions de transport

Transport par terre ADR/RID et GGVS/GGVE (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) (transfrontalier/domestique) :	
Classe ADR/RID-GGVS/E (ordonnance sur le transport de produits dangereux - route et train) :	Aucun(e)
Transport maritime IMDG/GGVSee (ordonnance sur le transport de produits dangereux - mer) :	
Classe IMDG/GGVmer :	Aucun(e)
Transport aérien ICAO-TI et IATA-DGR :	
Classe ICAO/IATA :	Aucun(e)

Indications complémentaires de transport :	Pas de produit dangereux d'après les dispositions ci - dessus

15 Informations réglementaires

Marquage selon les directives CEE :	
Lettre d'identification et caractérisation de danger du produit :	Xi Irritant
Phrases R :	36/37/38 Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

(suite page 3)

F

Fiche technique de sécurité
selon 91/155/CEE

Date d'impression : 02.01.2007 revue le : 02.01.2007

Nom du produit ***Strontium bromide***

(suite de la page 2)

Phrases S :	26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. 36 Porter un vêtement de protection approprié.
Prescriptions nationales :	
Indications sur les restrictions de travail :	Respecter les limitations d'emploi pour les jeunes Pour l'utilisation: seulement par des personnes techniquement qualifiées.
Classe de pollution des eaux :	Classe de danger pour l'eau 1 (Classification propre) (classe de pollution des eaux 1) : peu polluant

16 Autres informations

Les employeurs devraient considérer cette information seulement comme complément à leurs propres informations et devraient, de manière autonome, décider si cette information doit être appliquée afin d'assurer une utilisation correcte et de protéger la santé et la sécurité des employés. Cette information est fournie sans garantie et toute utilisation du produit non conforme à cette fiche de données de sécurité, ou en combinaison avec tout autre produit ou procédé, incombe à la responsabilité de l'utilisateur.

Service établissant la fiche technique :	Département pour la Santé, la Sécurité et l'Environnement
Contact :	Darrell R. Sanders

F

Bibliographie :

Handbook-78. *CRC Handbook of chemistry and physics*. Vol. 78th edition. CRC press Inc, 1997-1998.

Lahmidi, Hicham. *Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide/gaz: application au chauffage et à la climatisation*. université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2005.

NIST. *NIST*. s.d. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>.

Pascal, P. *Nouveau traité de chimie minérale, tome IV*. Masson et Cie, 1958.

Rambaud, Guillaume. *Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformables pour procécés de rafraîchissement solaire*. Université de Perpignan, France: Thèse de doctorat, 2009.

Annexe 7. Mise en place du sel et de l'instrumentation dans le réacteur de stockage thermochimique.

- Masse des différents tiroirs et du $SrBr_2,6H_2O$ qu'ils contiennent

Tiroir 1 : $m_{tiroir1}$ = 10,01 kg et $m_{s,tiroir1}$ = 50 kg.
Tiroir 2 : $m_{tiroir2}$ = 9,89 kg et $m_{s,tiroir2}$ = 50,02 kg.
Tiroir 3 : $m_{tiroir3}$ = 9,94 kg et $m_{s,tiroir3}$ = 50 kg.
Tiroir 4 : $m_{tiroir4}$ = 9,92 kg et $m_{s,tiroir4}$ = 50 kg.
Tiroir 5 : $m_{tiroir5}$ = 9,96 kg et $m_{s,tiroir5}$ = 49,94 kg.
Tiroir 6 : $m_{tiroir6}$ = 9,91 kg et $m_{s,tiroir6}$ = 50,02 kg.
Tiroir 7: $m_{tiroir7}$ = 9,90 kg et $m_{s,tiroir7}$ = 49,98 kg.
Tiroir 8 : $m_{tiroir8}$ = 9,98 kg et $m_{s,tiroir8}$ = 50,07 kg.

Masse totale de sel : m_s = 400,03 kg.

- Emplacement des thermocouples dans les tiroirs

Les emplacements des différents thermocouples (de T01 à T22) disposés dans l'ensemble des tiroirs du prototype sont indiqués dans cette annexe.
Les longueurs inscrites en noir sont en centimètres. Nous avons de plus, h'=8 cm, L'=65,1 cm et l'=69,4 cm, respectivement la hauteur la largeur et la longueur d'un tiroir. Rappelons aussi que l'épaisseur du lit de sel est Zs=7,5 cm.

Tiroir n° 1 :

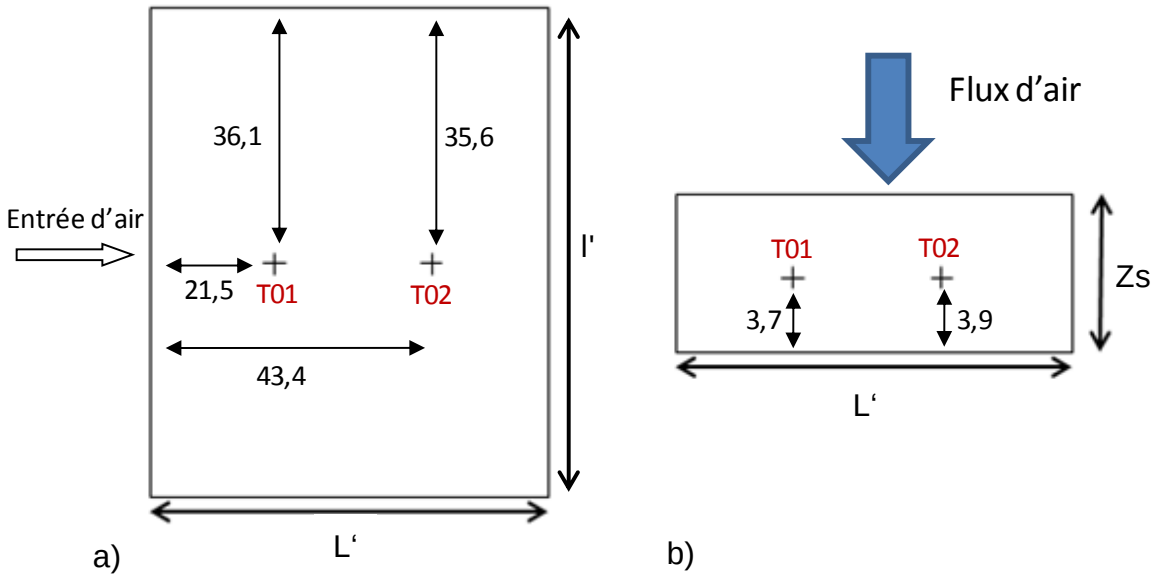

Figure A7.1 : Emplacement des thermocouples du tiroir 1, a) schéma d'une vue de dessus et b) schéma d'une vue en coupe.

Tiroir n° 3 :

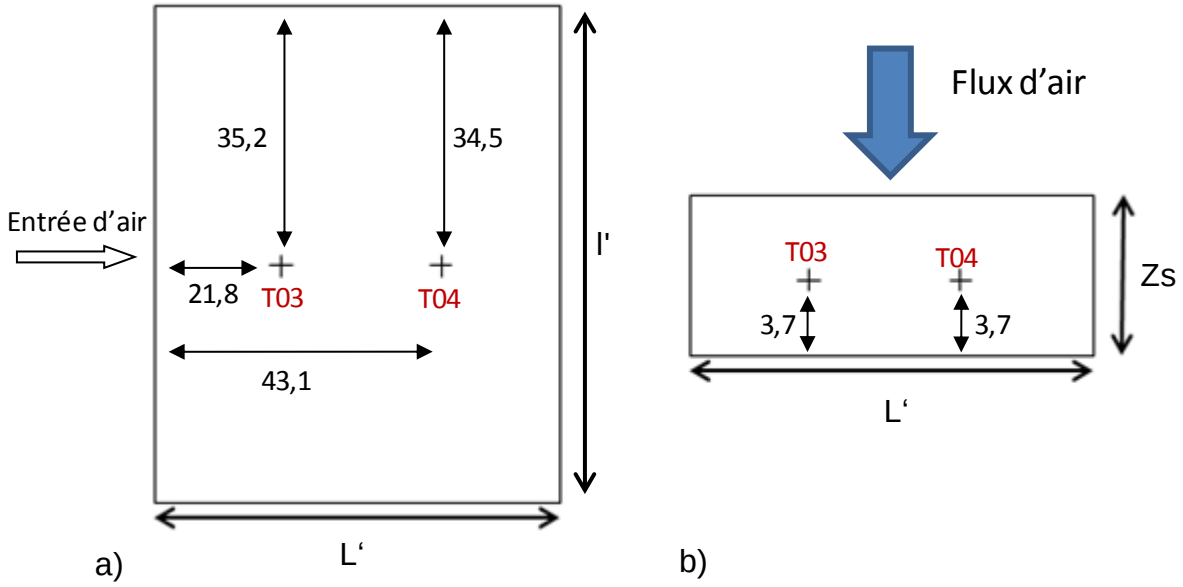

Figure A7.2 : Emplacement des thermocouples du tiroir 3, a) schéma d'une vue de dessus et b) schéma d'une vue en coupe.

Tiroir n° 6 :

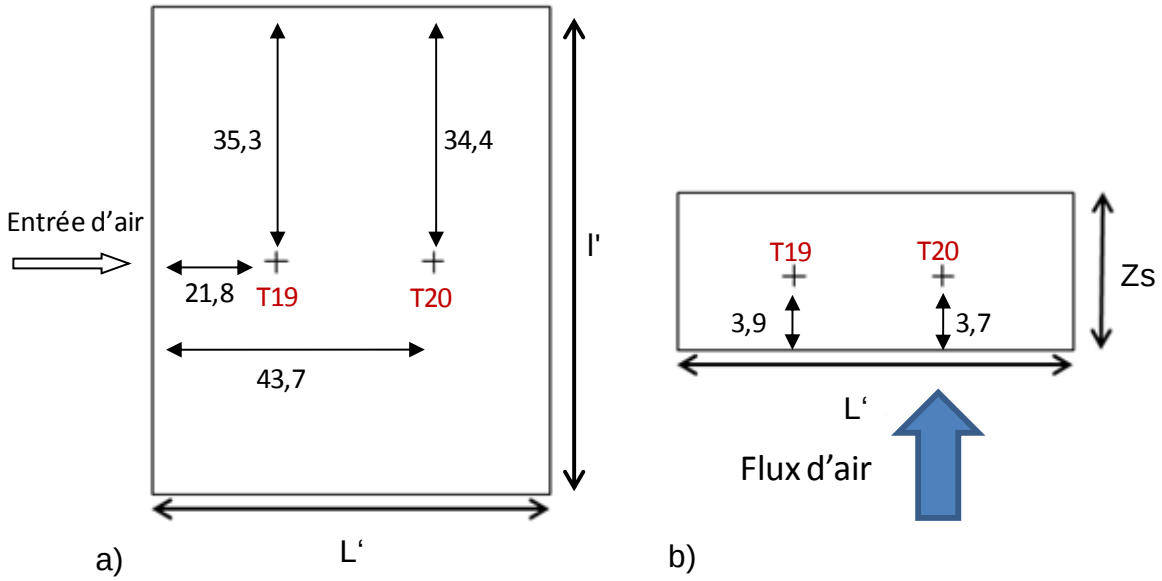

Figure A7.3 : Emplacement des thermocouples du tiroir 6, a) schéma d'une vue de dessus et b) schéma d'une vue en coupe.

Tiroir n°8 :

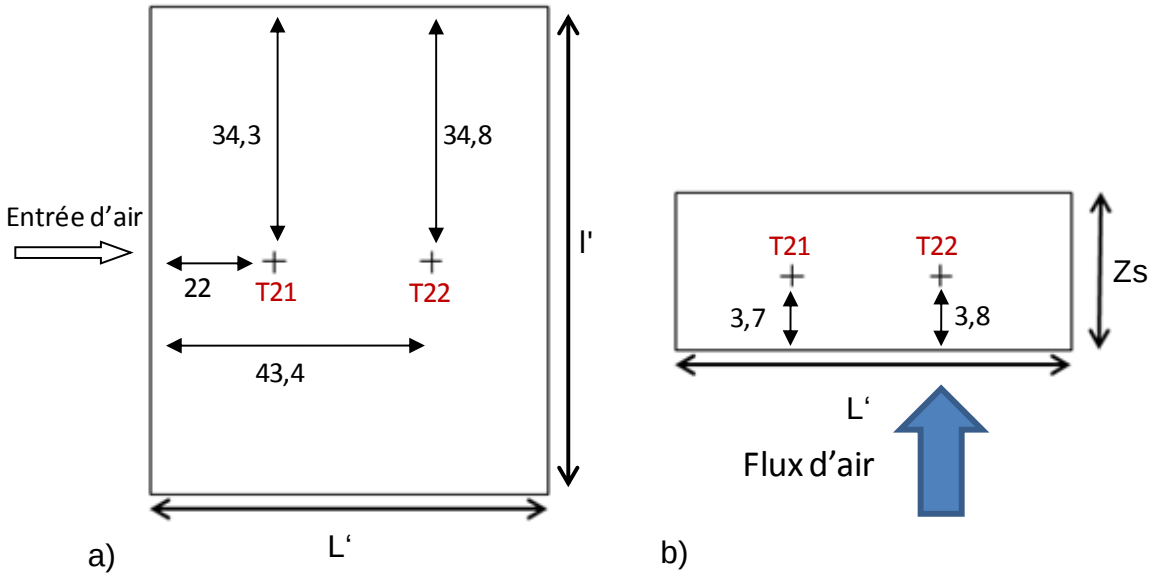

Figure A7.4 : Emplacement des thermocouples du tiroir 8, a) schéma d'une vue de dessus et b) schéma d'une vue en coupe.

Tiroir n°4 :

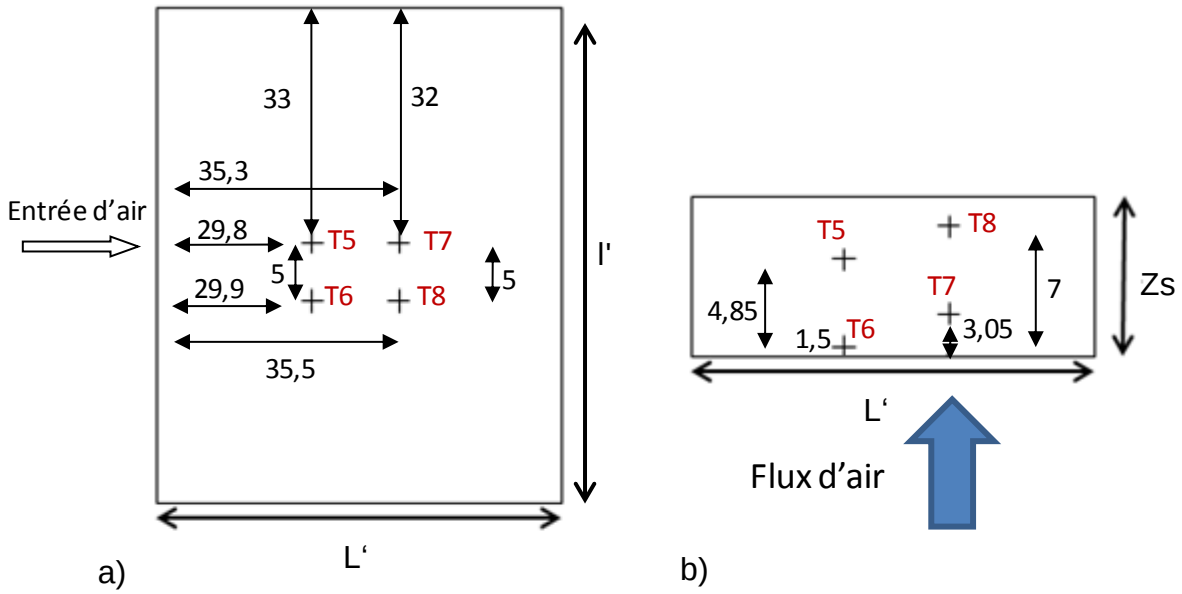

Figure A7.5 : Emplacement des thermocouples du tiroir 4, a) schéma d'une vue de dessus et b) schéma d'une vue en coupe.

Tiroir n°5 :

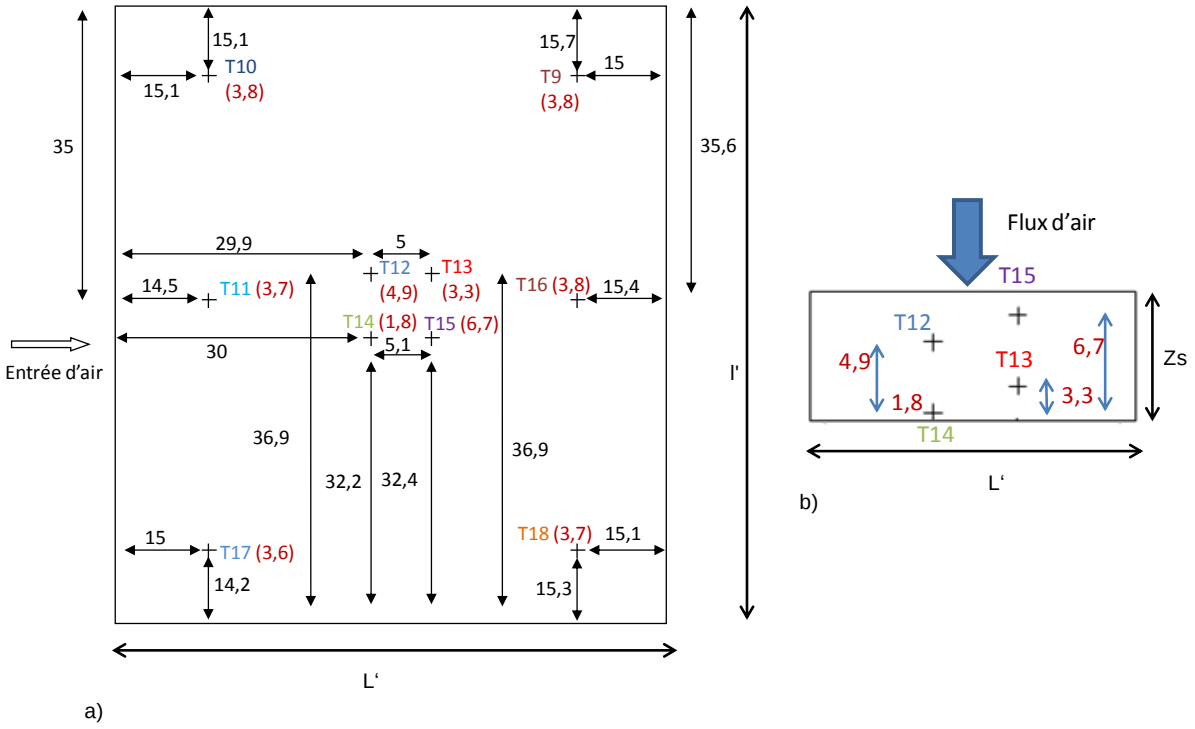

Figure A7.6 : Emplacement des thermocouples du tiroir 5, a) schéma d'une vue de dessus et b) schéma d'une vue en coupe.

Annexe 8. Caractéristiques de l'air humide calculées par Mather et incertitudes de différents capteurs

1. Caractéristiques de l'air humide

Le banc d'essai Mather permet de calculer les caractéristiques de l'air humide, à partir des mesures effectuées. Les variables mesurées sont les suivantes :

- Veine d'air en entrée du banc d'essai :
  - le débit volumique : $\dot{V}_{i,M}$,
  - l'humidité relative : HR_i,
  - la température de l'air : $T_{i,M}$,
  - la pression totale : $p_{ti,M}$,
- Veine d'air en sorite du banc d'essai :
  - le débit volumique : $\dot{V}_{j,M}$,
  - les humidités spécifiques et relatives : $w_{j,M}$, HR_j,
  - la température de l'air : $T_{j,M}$,
  - la pression totale : $p_{tj,M}$,
- Bornes du réacteur :
  - la température de l'air en entrée du réacteur : T_i,
  - la pression totale en entrée du réacteur : p_{ti},
  - la température de l'air en sortie du réacteur :T_j,
  - la différence de pression aux bornes du réacteur : Δp,
- Autres :
  - les températures des 24 thermocouples disposés dans le réacteur (voir l'annexe 7),
  - l'humidité relative ambiante : HR_{amb},
  - la température ambiante : T_{amb},
  - la pression ambiante : p_{amb}.

Les corrélations détaillées dans la suite sont issues, pour la plupart, de la norme NFX15-110 de juillet 1994, « paramètres hygrométriques ». Les enthalpies de l'air sec et de la vapeur d'eau sont issues de corrélations réalisées à l'INES, à partir du manuel technique de l'Ashrae Handbooks Fundamentals, chapitre « psychrometrics » et ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.

<u>Débit massique :</u>

$$\dot{M} = \dot{V}\rho \tag{A7.1}$$

<u>Masse volumique de l'air humide</u>

$$\rho_h = \frac{1+w}{\mathrm{v_h}} = \frac{(1+w)p_t}{287{,}055T(1+1{,}6078w)} \tag{A7.2}$$

avec v_h le volume spécifique de l'air humide :

$$v_h = \frac{287{,}055T(1+1{,}6078w)}{p_t} \quad \text{(A7.3)}$$

<u>Masse volumique d'air sec dans un m^3 d'air humide :</u>

$$\rho_a = \frac{p_t}{287{,}055T(1+1{,}6078w)} \quad \text{(A7.4)}$$

<u>Humidité spécifique :</u>

$$w = 0{,}62198\frac{p_v}{p_t - p_v} \quad \text{(A7.5)}$$

avec p_v la pression partielle d'eau.

- Celle-ci peut être calculée à partir de l'humidité relative :

$$p_v = HR.p_{v,sat} \quad \text{(A7.6)}$$

avec $p_{v,sat}$, la pression de vapeur saturante de l'air humide, donnée par la relation suivante :

$$p_{v,sat} = f_w(p,T)e_w(T) \quad \text{(A7.7)}$$

où f_w un facteur d'augmentation et e_w la pression de vapeur saturante en phase pure, par rapport à l'eau liquide.
Le facteur d'augmentation f_w est donné par la relation ci-dessous :

$$f_w(p,T) = 1 + \frac{e_w 10^{-6}}{T}\left[\left(38 + 0{,}301e^{\frac{-T}{43}}\right)\left(1 - \frac{e_w}{p_t}\right) + \left(6{,}39 + 0{,}333e^{\frac{-T}{107}}\right)\left(\frac{p_t}{e_w} - 1\right)\right] \quad \text{(A7.8)}$$

et la pression de vapeur saturante en phase pure par rapport à l'eau liquide est égale à :

$$e_w(T) = exp\begin{bmatrix}(-6096{,}9385T)^{-1} + 21{,}2409642 - 2{,}711193.10^{-2}T \\ +1{,}673952.10^{-5}T^2 + 2{,}433502\ ln(T)\end{bmatrix} \quad \text{(A7.9)}$$

- La pression partielle d'eau peut aussi être calculée à partir de la mesure de la température de rosée, T_d (mesurée par l'hygromètre à miroir) :

$$p_v = f_w(p,T_d)e_w(T_d) \quad \text{(A7.10)}$$

<u>Enthalpie de l'air humide :</u>

$$h_{h,m} = h_{a,m} + wh_{v,m} \quad \text{(A7.11)}$$

avec $h_{a,m}$ et $h_{v,m}$ respectivement les enthalpies spécifiques massique d'air sec et de vapeur d'eau, calculées à partir de corrélation issues de l'Ashrae Handbooks Fundamentals, chapitre « psychrometrics ». Leurs précisions sont respectivement de ±0,032% sur -25°C/+100°C et de ±0,022% sur -25°C/+90°C.
En base molaire, l'équation (A7.10) peut se réécrire :

$$h_h = \frac{h_a}{M_a} + w\frac{h_v}{M_v} \quad \text{(A7.12)}$$

Il faut noter, d'une part, que les débits massiques, ainsi que les humidités spécifiques ont été calculés à partir des mesures réalisées dans les veines d'air de sortie et d'entrée du banc d'essai. D'autre part, l'humidité spécifique et le débit massique sont considérés constants entre la veine d'air d'entrée du banc d'essai et l'entrée du réacteur.
En outre, les conduites reliant le prototype au banc d'essai Mather ne sont pas parfaitement étanches. Des fuites ont été observées, principalement au niveau du filtre se trouvant entre la sortie du réacteur et le ventilateur. Cette partie des conduites aérauliques est en dépression, de ce fait, de l'air humide provenant de l'extérieur pénètre dans le système aéraulique. L'humidité spécifique mesurée au niveau de la veine de sortie du banc d'essai est donc différente de l'humidité spécifique en sortie du réacteur.
Afin de tenir compte de ce phénomène, une correction a donc été introduite entre l'humidité spécifique mesurée au niveau de la veine de sortie du banc d'essai et celle extrapolée à la sortie du réacteur.
En considérant le débit massique constant entre l'entrée et la sortie du réacteur, il est possible de déterminer l'humidité spécifique en sortie du réacteur à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$w_j = w_{j,M} - \frac{\dot{M}_{v,fuite}}{\dot{M}_{aj}} \quad \text{(A7.13)}$$

avec $\dot{M}_{aj}$ le débit massique d'air sec en sortie du réacteur et $\dot{M}_{v,fuite}$, le débit massique d'eau pénétrant dans les conduites, calculé de la manière suivante :

$$\dot{M}_{v,fuite} = \left(\dot{M}_{aj} - \dot{M}_{ai}\right)w_{amb} \quad \text{(A7.14)}$$

2. Incertitudes des instruments de mesures

i) Incertitudes des instruments de mesures disposés sur le banc d'essai Mather

- Hygromètres (veines d'air en entrée et en sortie du banc d'essai) : ±0,80 % (HR)
- Hygromètre à miroir (veine d'air en sortie du banc d'essai) : ±0,20 °C sur le point de rosée
- Sondes de température (veines d'air en entrée et en sortie du banc d'essai) : ±0,15 °C
- Débitmètres (veines d'air en entrée et en sortie du banc d'essai) : ±0,80 %
- Capteurs de pression (veines d'air en entrée et en sortie du banc d'essai) : ±1,00 Pa

ii) Incertitudes des instruments de mesures disposés sur le prototype de stockage thermochimique

- Capteurs de pression absolue (veine d'air en entrée du réacteur) :
  de 0 à 50°C +/- 600 Pa
  de -10 à 80°C +/- 800 Pa
- Capteurs de pression différentielle (veine d'air aux bornes du réacteur) : +/- 20 Pa
- Thermocouples (dans le réacteur) : +/- 0,3 °C
- PT100 (veine d'air en entrée et sortie du réacteur) : +/- 0,2 °C

Annexe 9. Fluidisation des lits de sel contenus dans le prototype

Dans le Chapitre V une disparité des températures mesurées dans les tiroirs pairs et impairs du prototype a été mise en évidence. Une hypothèse émise afin d'expliquer cette disparité de profils de températures, est l'existence d'un phénomène de fluidisation des lits de sel soumis à un flux d'air humide ascendant (tiroirs pairs du réacteur).
Dans cette annexe, nous allons donc étudier le phénomène de fluidisation des lits réactifs contenus dans le réacteur thermochimique.

Lorsqu'un fluide traverse de bas en haut un lit de particules, la perte de pression due à la résistance de friction augmente avec le débit. A partir d'un certain débit, la force, dirigée vers le haut, exercée par le fluide sur les particules devient égale à la masse apparente de ces particules. Elles sont alors soulevées par le fluide, le lit est dit fluidisé (Rhodes, 1998).
Ce phénomène de fluidisation du lit de particules commence à partir d'une vitesse limite du gaz traversant le lit, u_{fl}. En supposant un lit de particules sphériques de même taille et pour des diamètres inférieurs à 100 µm, Wen et Yu (Wen, et al., 1966) ont introduit la corrélation empirique suivante :

$$Re_{fl} = 33{,}7[(1 + 3{,}59.10^{-5}Ar)^{0,5} - 1] \quad \text{(A9.1)}$$

Avec Re_{fl} le nombre de Reynolds à la limite de fluidisation :

$$Re_{fl} = \frac{u_{fl} d_{pa} \rho_G}{\mu} \quad \text{(A9.2)}$$

et Ar le nombre d'Archimède, donné d'après Wen et Yu, par la corrélation suivante :

$$Ar = 1060 Re_{fl} + 159 {Re_{fl}}^{1,687} \quad \text{(A9.3)}$$

Pour des particules sphériques, de diamètre supérieur à 100 µm, Baeyens et Geldart (Baeyens, et al., 1974), ont introduit la corrélation suivante :

$$u_{fl} = \frac{(\rho_{pa} - \rho_G)^{0,934} g^{0,934} d_{pa}^{1,8}}{1110 \mu^{0,87} \rho_G^{0,066}} \quad \text{(A9.4)}$$

La Figure A9.1 présente la vitesse limite de fluidisation en fonction de la taille des particules, pour un lit poreux de <$SrBr_2$, $6H_2O$>. On remarque que pour un débit d'air, traversant le prototype, de 290 m^3/h (soit une vitesse d'air traversant chaque lit de sel, de 0,022 m/s), la vitesse limite de fluidisation du lit est atteinte pour des particules de diamètre inférieur ou égal à 170 µm (en supposant une porosité interne des grains de sel nulle).

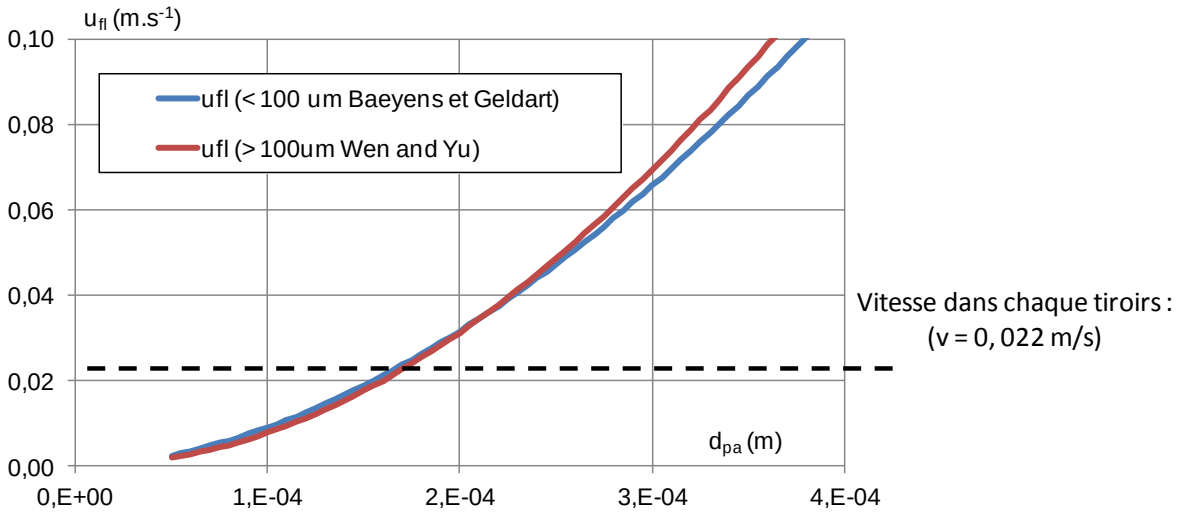

Figure A9.1 : Vitesse limite de fluidisation, en fonction du diamètre des particules.

Or, d'après la Figure A9.2 qui présente des photos réalisées au MEB d'un échantillon testé sur le banc de caractérisation des transferts de masse, dans des conditions similaires à celles du prototype, les tailles des particules de sel contenues dans le prototype de stockage thermochimique semblent en moyenne supérieures à 170 µm de diamètre. En effet, la Figure A9.2 (a), qui présente des particules de sel déshydraté qui ont subi plusieurs cycles hydratation/déshydratation et la Figure A9.2 (b), qui présente les particules de sel hydraté avant d'avoir été cyclées, montrent que les particules de sel mesures entre 50 et 500 µm de diamètre, cependant le diamètre moyen des particules de sel qui ont été cyclées semble plutôt de l'ordre de 200 à 300 µm.

Ces résultats tendent donc à indiquer que les lits de grains de sel contenus dans le réacteur et soumis à un flux d'air humide ascendant, n'ont pas pu se fluidiser lors de l'expérimentation du prototype.

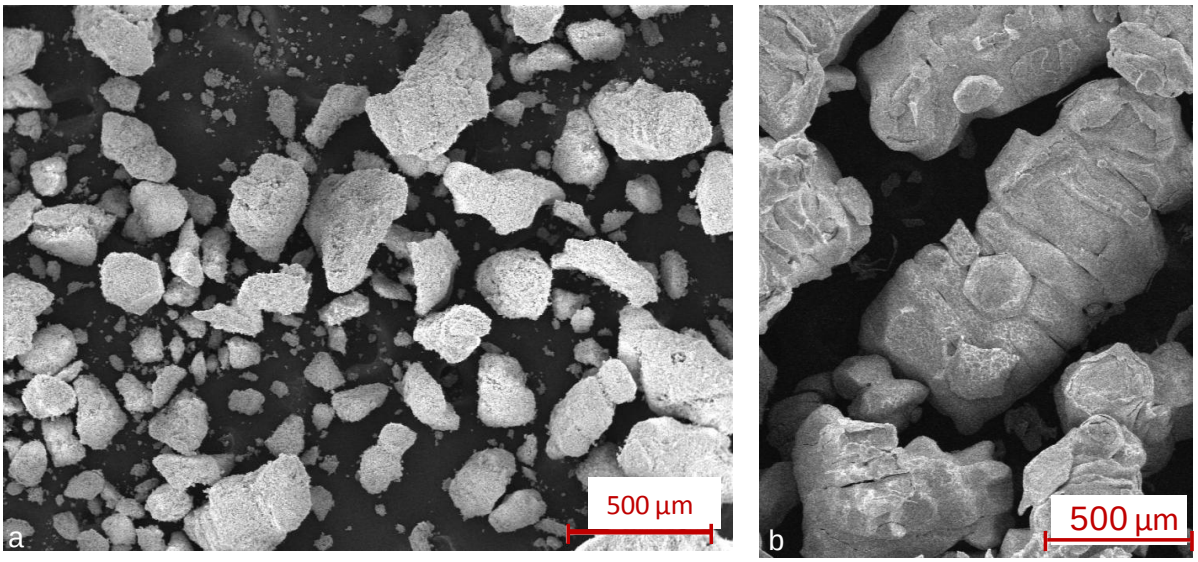

Figure A9.2 : Photos de grains de sels réalisées au MEB : a) déshydratés et après cyclage b) Hydraté et avant cyclage.

Bibliographie

Baeyens, J and D Geldart. "An investigation into slugging fluidized beds." *Chem. Eng. Sci.* 29 (1974): 255.

Rhodes, Martin. *Introduction to particule technology*. Monash University, Australia: JOHN WILEY & SONS, 1998.

Wen, C. Y et Y. H Yu. «A generalised method for predicting minimum fluidization velocity.» *A.I.Ch.E.J* 12 (1966): 610.

Annexe 10. Expérimentation du prototype : évolution des températures locales des lits réactifs au cours de différents cycles

Des résultats supplémentaires des profils de températures locaux, mesurés dans le prototype au cours de différents cycles réalisés avec un fort écart à l'équilibre, sont présentés dans cette annexe. Les conditions opératoires de ces expérimentations sont résumées dans le Tableau V.6.

1. 2ème déshydratation

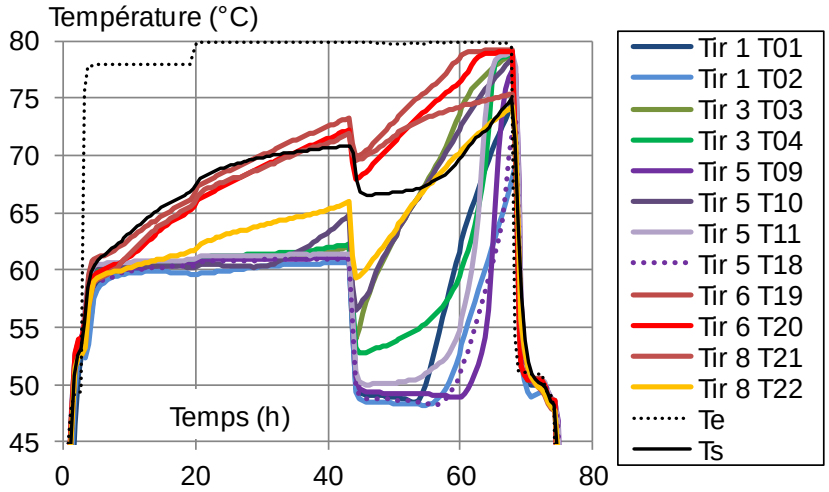

Figure A10.1 : Températures du sel réactif en fonction du temps, mesurées dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 2ème déshydratation.
Notons qu'en raison d'une panne du générateur de vapeur (44ème heure) la fin de réaction a été réalisée avec un flux d'air humide entrant contenant une très faible quantité d'eau (p_{vi} de l'ordre de 50 Pa), ceci explique les deux paliers de températures observés.

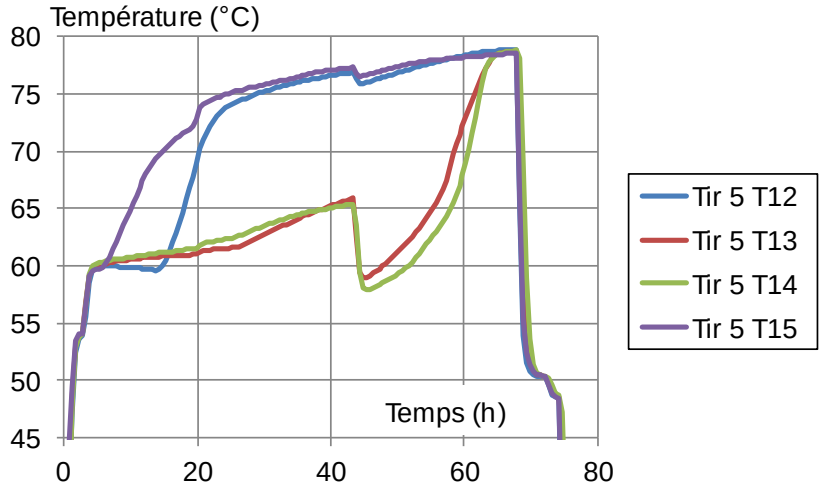

Figure A10.2 : Températures du sel en fonction du temps, mesurées par les thermocouples au centre du tiroir 5 (voir Figure V.13), à différentes hauteurs, au cours de la 2ème déshydratation.

2. 2ème hydratation

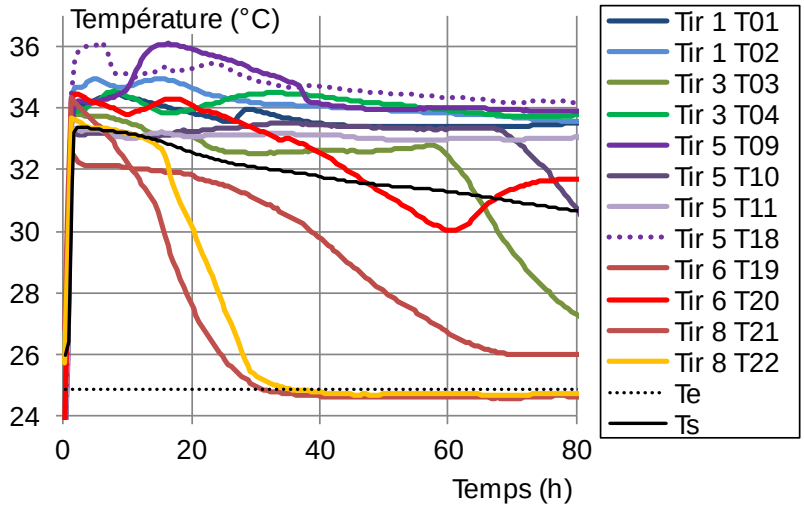

Figure A10.3 : Températures du sel réactif en fonction du temps, dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 2ème hydratation.

3. 3ème déshydratation

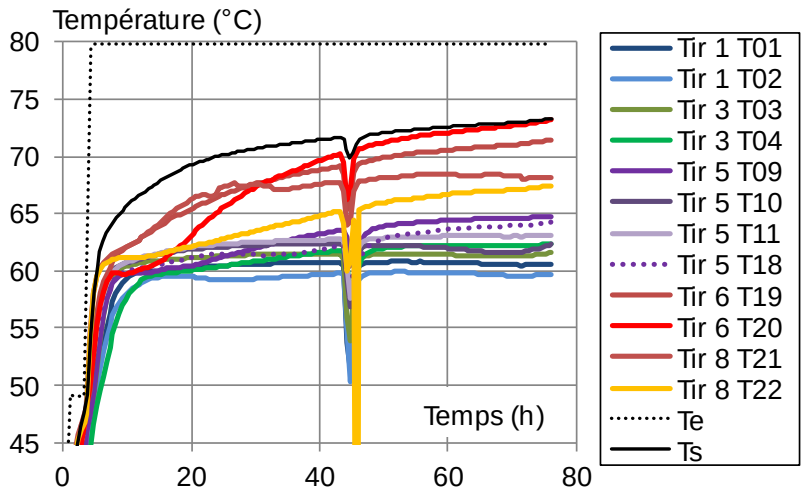

Figure A10.4 : Températures du sel réactif en fonction du temps, mesurées dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 3ème déshydratation.
Notons qu'une panne du générateur de vapeur est survenue environ à la 44ème heure.

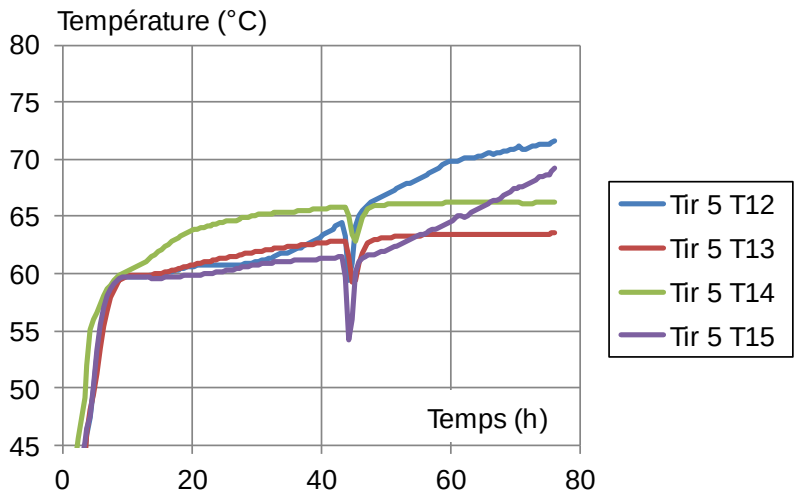

Figure A10.5 : Températures du sel en fonction du temps, mesurées par les thermocouples au centre du tiroir 5 (voir Figure V.13), à différentes hauteurs, au cours de la 3ème déshydratation.

4. 3ème hydratation

Au cours de la 3ème hydratation deux arrêts de la réaction, de plusieurs jours chacun, ont été réalisés (voir Chapitre V §3.3.2). Les températures locales du réacteur dans les différents tiroirs sont donc présentées en trois parties dans la suite de cette annexe.

1ère partie :

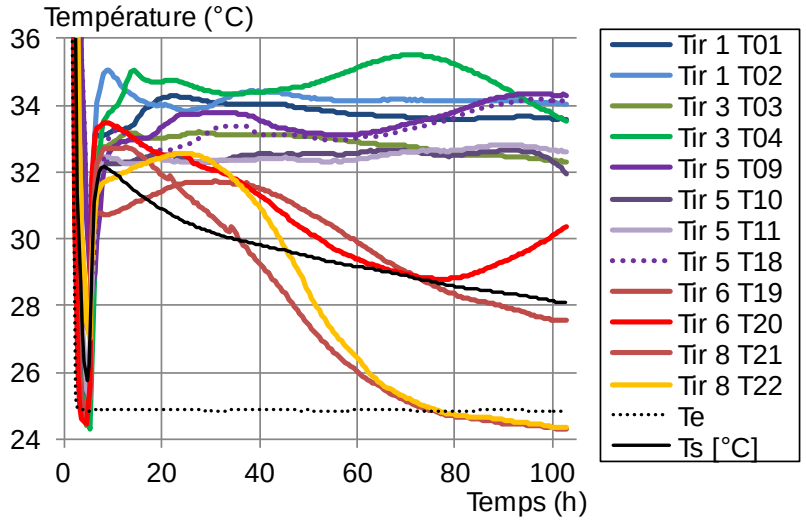

Figure A10.6 : Températures du sel réactif en fonction du temps, mesurées dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 1ère partie (avant le 1èr arrêt de longue durée) de la 3èmehydratation.

2ème partie :

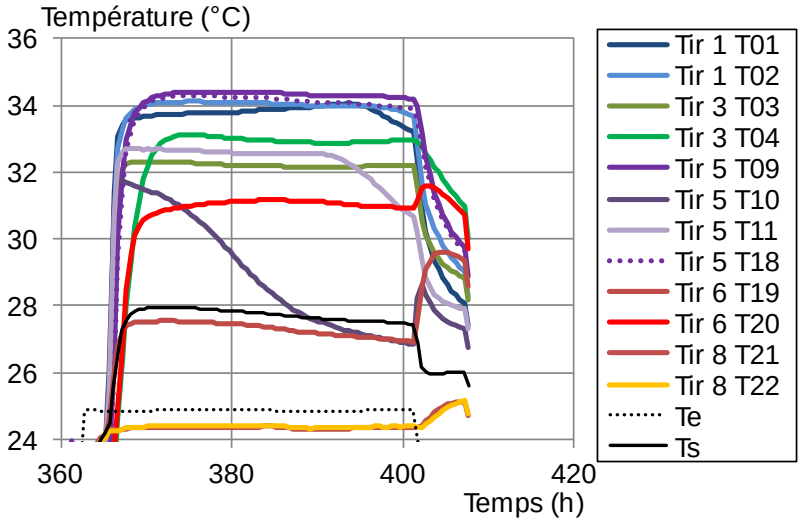

Figure A10.7 : Températures du sel réactif en fonction du temps, mesurées dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 2ème partie (entre le 1ér et le 2nd arrêt de longue durée) de la 3èmehydratation.

3ème partie :

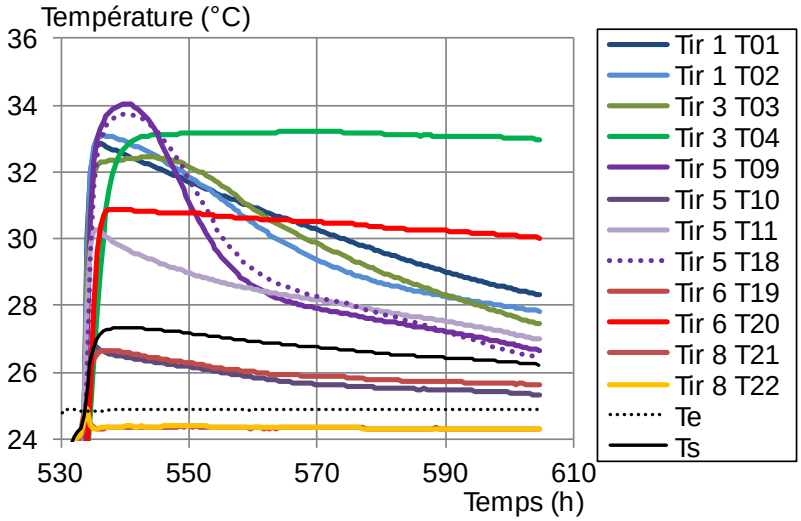

Figure A10.8 : Températures du sel réactif en fonction du temps, mesurées dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 3ème partie (après le 2ème arrêt de longue durée) de la 3èmehydratation.

5. 4ème hydratation

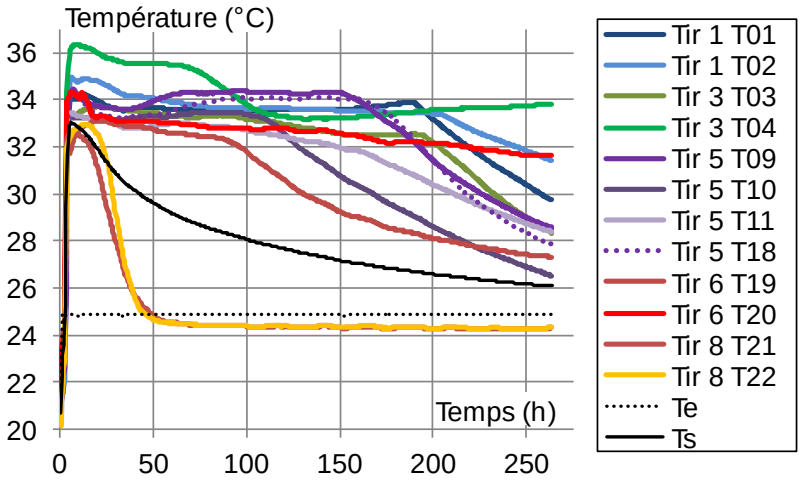

Figure A10.9 : Températures du sel réactif en fonction du temps, mesurées dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 4ème hydratation.

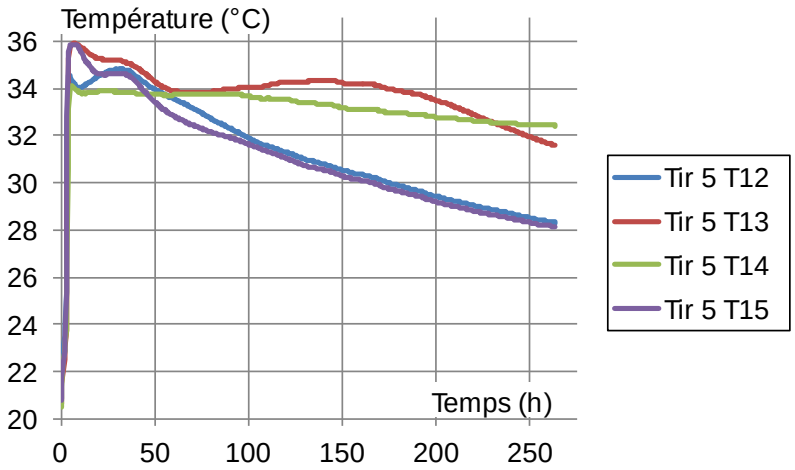

Figure A10.10 : Températures du sel en fonction du temps, mesurées par les thermocouples au centre du tiroir 5 (voir Figure V.13), à différentes hauteurs, au cours de la 4ème hydratation.

6. 7ème hydratation

Le début de la 7ème hydratation n'a pas été réalisé avec un fort écart à l'équilibre et un débit constant et n'est donc pas présenté dans la suite (seule l'hydratation entre X=0,55 et X=0,89 est présentée).

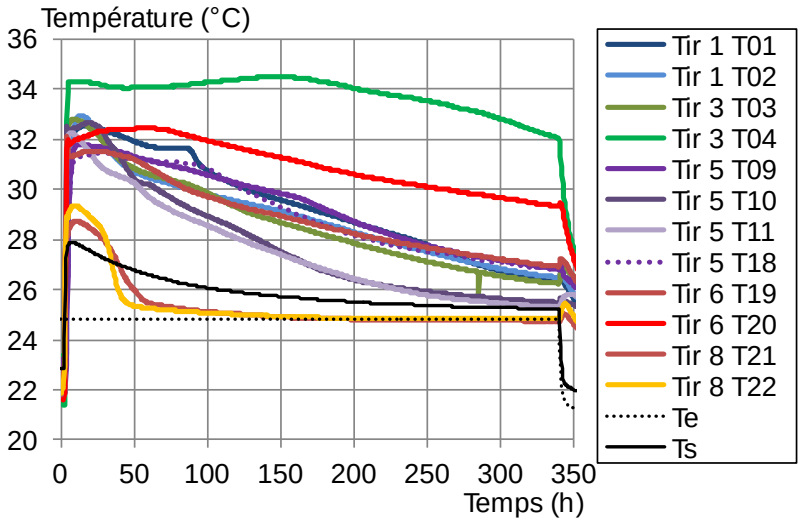

Figure A10.11 : Températures du sel réactif en fonction du temps, mesurées dans différents tiroirs, ainsi qu'en entrée et en sortie du prototype, pour la 7ème hydratation.

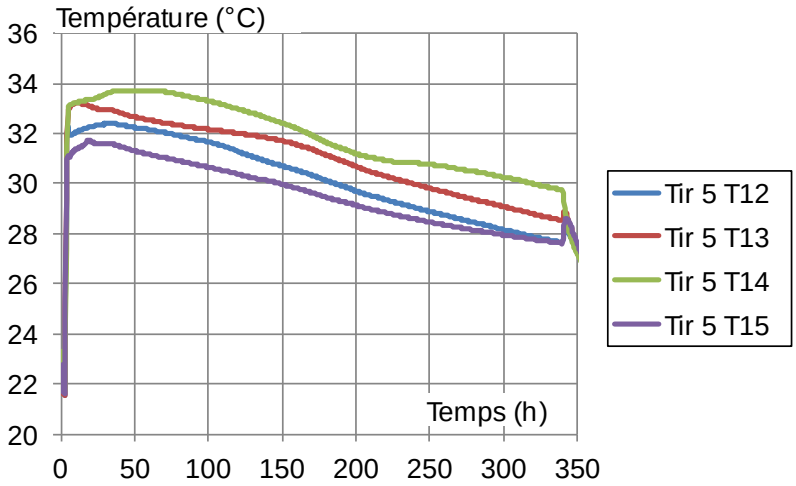

Figure A10.12 : Températures du sel en fonction du temps, mesurées par les thermocouples au centre du tiroir 5 (voir Figure V.13), à différentes hauteurs, au cours de la 7ème hydratation.

Annexe 11. Evaluation des pertes thermiques du réacteur

1. Pertes thermiques globales

Une expérimentation a été réalisée afin de déterminer les pertes thermiques du prototype. Celles-ci étant significatives lors de la phase de déshydratation, nous les avons déterminés pour des températures représentatives de cette phase (80 °C).

Pour cela, les températures des différents thermocouples présent dans le prototype (T01 à T22) ont été enregistrées pendant une phase de refroidissement de celui-ci : hors réaction (sel complètement déshydraté), à débit nul et avec un environnement à 20°C.

A partir de la température moyenne du prototype au cours du temps, en considérant une masse de sel déshydraté de 300 kg et une masse d'inerte (acier inoxydable) de 400 kg, de chaleurs spécifiques respectives de 456 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ et de 510 $J.kg^{-1}.K^{-1}$, il a été possible d'estimer les pertes thermiques moyennes du réacteur, soit : 67 W pour la gamme de température testée (entre 80 °C et 60 °C). La surface du réacteur étant d'environ 7 m^2 (voir le Chapitre V §2.4), le coefficient de pertes thermiques du réacteur est alors : h_{proto}=0,16 $W.m^{-2}.K^{-1}$.

2. Pertes thermiques d'un tiroir

Afin de tenir compte des pertes thermiques dans le modèle 2D air humide d'une couche réactive, un coefficient de pertes thermiques, h_{ech}, a été introduit au niveau des limites (3) et (4) (parois latérales du lit réactif, voir Figure A11.1) :

$$\boldsymbol{n} \cdot (-\lambda_s \nabla T) = h_{ech}(T - T_{ext}) \qquad \text{(II.12)}$$

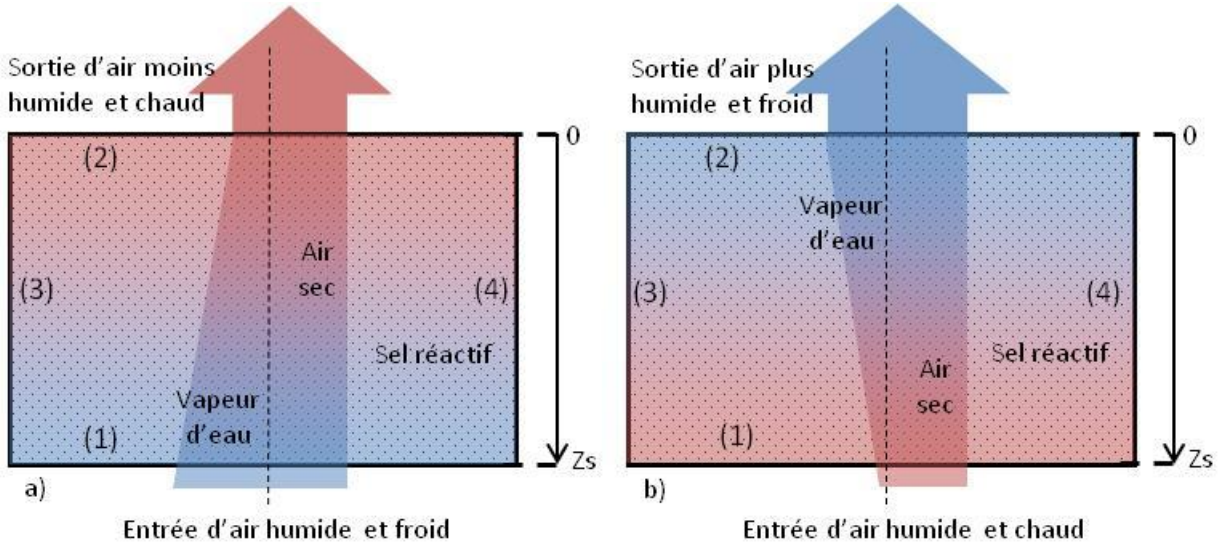

Figure A11.1 : Schéma de la géométrie du réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide, utilisée dans le modèle 2D, avec la numérotation de limites.
a) fonctionnement en hydratation,
b) fonctionnement en déshydratation. Entre parenthèses : limites du système.

Ce coefficient a été calculé de manière à représenter les pertes thermiques expérimentales moyennes des différents lits réactifs contenus dans le réacteur, à savoir 4,3 W/lit (celles-ci ont été calculées à partir de la variation au cours du temps des températures moyennes de chaque lit réactif).

Compte tenu des dimensions de parois (3) et (4) du modèle 2D air humide (cf. Figure A10.1) : 7,5 cm et pour une différence de température entre le lit réactif et l'extérieur, de 60 °C (environnement à 20 °C), il est possible de d'identifier un coefficient de pertes thermiques, permettant d'obtenir une puissance thermique perdue sur la couche réactive de 4,3 W. Celui-ci est égal à : h_{ech}=0,95 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

La Figure A11.2 présente la température moyenne des différents thermocouples (T01 à T22) au cours du temps pendant la phase de refroidissement, ainsi que la température moyenne d'une couche réactive simulée à l'aide du modèle 2D air humide. On remarque que bien que l'évolution de ces deux profils de températures ne soit pas identique, ceux-ci sont relativement proches. Leur écart maximal est de 3°C. Ceci permet donc de valider le coefficient de perte thermique (h_{ech}) utilisé dans le modèle 2D air humide.

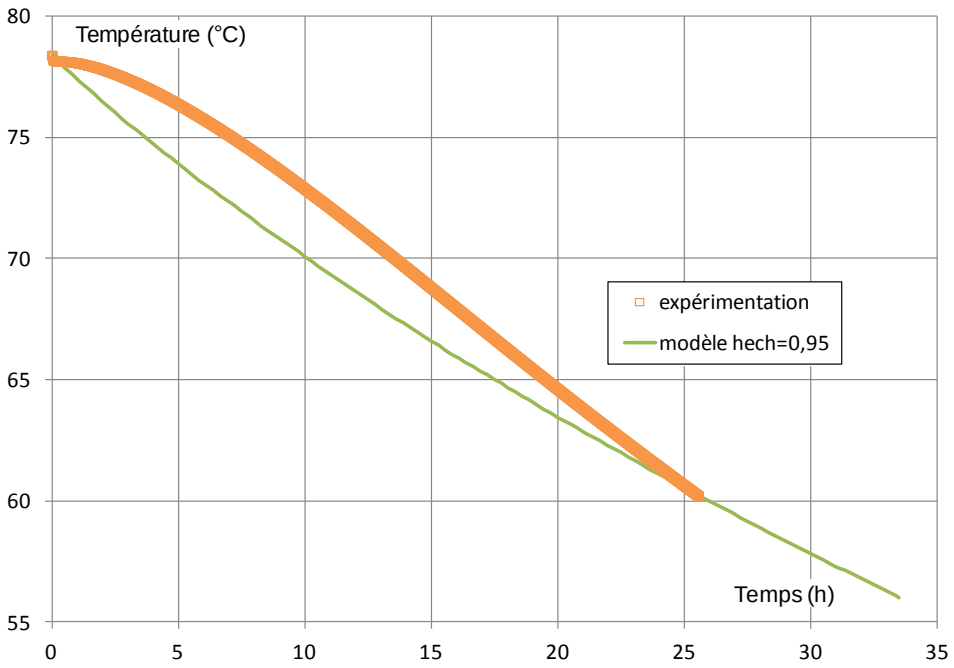

Figure A11.2 : Température moyenne du réacteur au cours du temps. Marqueurs : résultats expérimentaux et trait plein : résultats issues d'une simulation à l'aide du modèle 2D air humide.