



**HAL**  
open science

# Résolution et réduction d'un modèle non-linéaire de stockage d'énergie par adsorption sur des zéolithes

Marie Duquesne

► **To cite this version:**

Marie Duquesne. Résolution et réduction d'un modèle non-linéaire de stockage d'énergie par adsorption sur des zéolithes. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14750 . tel-00821894

**HAL Id: tel-00821894**

**<https://theses.hal.science/tel-00821894>**

Submitted on 13 May 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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE Á

## L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par Marie DUQUESNE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : MÉCANIQUE & INGÉNIERIE

**RÉSOLUTION ET RÉDUCTION D'UN MODÈLE NON-LINÉAIRE  
DE STOCKAGE D'ÉNERGIE PAR ADSORPTION SUR DES ZÉOLITHES**

Soutenu publiquement le : 11 Janvier 2013

Devant la commission formée de :

|                    |   |  |
|--------------------|---|--|
| <i>Rapporteurs</i> | F. KUZNIK<br>D. PETIT   | MCF (HDR) - INSA Lyon<br>Professeur - ENSMA  |
| <i>Examineurs</i>  | C. ALLERY<br>W. JOMAA<br>E. PALOMO DEL BARRIO<br>M. PONS<br>A. SEMPEY<br>E. WURTZ | MCF (HDR) - Université de La Rochelle<br>Professeur - Université Bordeaux 1<br>Professeur - Université Bordeaux 1<br>Directeur de Recherche - CNRS<br>MCF - Université Bordeaux 1<br>Directeur de Recherche - CNRS |
| <i>Invités</i>     | S. GINESTET<br>J. TOUTAIN   | MCF - INSA Toulouse<br>MCF - ENSCBP  |



# Résumé

Les sources d'énergies renouvelables représentent un gisement intéressant mais l'intermittence de leur production impose une meilleure anticipation des besoins et la mise en place d'un système de stockage d'énergie. Le stockage thermochimique par adsorption dans un système intégrant le couple zéolithe 13X/eau semble être une solution adaptée à un stockage de l'énergie à basse température pour une application aux bâtiments. Notre objectif consiste à reproduire le comportement de ce type de problèmes thermiques non-linéaires. En effet, une simulation précise et rapide du comportement du système sélectionné permettrait une régulation lors de son utilisation. Un modèle bidimensionnel de stockage d'énergie dans un adsorbent cylindrique a été développé. La résolution numérique de ce modèle, dit d'ordre élevé, implique l'intégration d'un système de quelques centaines à quelques milliers d'équations fortement non-linéaires et couplés. Les coûts de calculs générés pouvant être prohibitifs, l'application d'une méthode de réduction a ainsi été envisagée afin de conserver les caractéristiques, le couplage des transferts de chaleur et de masse ainsi que les non-linéarités de ce modèle tout en limitant le temps de calculs. La projection de Galerkin des équations de ce dernier sur la base, obtenue grâce à une décomposition orthogonale aux valeurs propres, permet de construire un système dynamique d'ordre faible. Sa résolution est moins coûteuse que celle du modèle d'ordre élevé et reproduit correctement la dynamique de l'adsorbent.

**Mots clés** : réduction de modèles, non-linéarités, décomposition orthogonale aux valeurs propres, stockage thermochimique par adsorption, zéolithe, transferts couplés.



# Resolution and reduction of a non-linear energy storage model by adsorption on zeolites

## Abstract

Renewable energy sources will play a key role in meeting future energy demand. One major criticism of those sources stands in their intermittency requiring both a more effective management of demand and efficient storage systems. We focus on thermo-chemical storage by adsorption-desorption mechanism. Eco friendly, economically viable and suitable with solar energy temperature range made the zeolite 13X - water pair ideal for buildings applications. We built an energy storage model in a cylindrical adsorber which contains the mentioned zeolite 13X - water pair. Energy storage has been modeled to present coupled heat and mass transfers thanks to a bi-dimensional model. The numerical simulations lead to the time-space evolution of the heating fluid and adsorbent temperatures and pressure. These knowledge models include typically a great amount of coupled differential equations to solve and strong non linearities. The originality of this study is to build a knowledge model of coupled heat and mass transfer in an adsorber and use the Proper Orthogonal Decomposition (POD) and Galerkin projection to build a minimal model of lower dimension without significant loose of accuracy.

**Keywords :** Model reduction, non linearity, Proper Orthogonal Decomposition, Thermo-chemical storage by adsorption, zeolite 13X, coupled transfers.



A Jean,  
à Fouzia  
et à Alex.

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du Laboratoire I2M-Département TREFLE au sein duquel j'ai effectué ma thèse ainsi que mes directeurs de thèse, Elena PALOMO DEL BARRIO, Alain SEMPEY, Jean TOUTAIN et Stéphane GINESTET pour m'avoir permis de réaliser cette thèse, pour leurs conseils avisés, leur présence et leur soutien durant ces trois dernières années.

Je remercie également Éric ARQUIS et Jean-Christophe BATSALE pour m'avoir accueilli au sein du Département TREFLE du Laboratoire I2M.

Je remercie Daniel PETIT et Frédéric KUZNIK pour avoir rapporté ma thèse, Etienne WURTZ pour avoir présidé le jury de ma thèse ainsi que Cyrille ALLERY, Michel PONS et Wahbi JOMAA pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Merci à Mumu, la Maman du Labo, qui nous chouchoute et nous soutient. Merci également à Sylviane pour ton accueil chaleureux, tes chocolats, tes plantes, tes tartes et ta gentillesse.

Merci à Cécile, Emilie, Marta, Sandra, Rim, Wafa, Audrey, Marian, Raphaël, Denis, Azita, Sandrine, Jean-Luc, Vlad et à tous les autres membres du Labo, d'y faire régner une bonne ambiance de travail, la bonne humeur et la convivialité.

Merci à Christophe de m'avoir soutenue, conseillée et aidée durant ma thèse.

Merci à Laurent pour ta gentillesse et pour avoir réussi à faire passer plus rapidement les 5 minutes précédant la soutenance.

Merci aux équipes des Départements HSE et GC de l'IUT de Bordeaux pour votre accueil chaleureux.

Merci à Stéphane et Alain pour m'avoir recrutée, fait confiance, donné l'opportunité d'enseigner dans ces Départements et m'avoir suivie durant toute ma thèse.

Merci à Alain pour ta gentillesse et pour avoir toujours été présent notamment aux étapes stressantes qu'étaient les premières conf, présentations... Merci d'avoir été patient malgré mes étourderies, de m'avoir guidée et rassurée, d'avoir tout mis en oeuvre pour que je puisse travailler dans des conditions optimales.

Merci également à Jean-Rodolphe pour tous ces échanges constructifs et vos conseils. Merci de m'avoir apporté un regard différent et toujours honnête saupoudré d'une pointe d'humour caustique.

Merci à Wahbi pour ta gentillesse et tes conseils. Merci également à Michel PONS de m'avoir conseillée et aidée dès le début de ma thèse.

---

Merci à Rania pour ta douceur et ton humour (télétubbies rouges) et pour l'organisation du voyage en Italie.

Merci à Fred, pour m'avoir sauvée plusieurs fois du néant et de tous les problèmes informatiques.

Merci à Alain Sommier de m'avoir sauvée à maintes reprises, d'avoir combattu les dragons et de n'avoir jamais reculé devant l'adversité (changement des piles de souris mangeuses d'hommes hautement sophistiquées...).

Merci à Patrick, Jérôme et Yann pour votre gentillesse et la bonne ambiance que vous mettez au Labo, j'aime beaucoup votre conception du travail.

Merci à Yannick, petit "gougnafier" farceur et attachant, pour toujours savoir dramatiser une situation stressante en me montrant tes "vêtements" toujours neufs pour les grandes occasions.

Merci à Jean-Luc, Arnaud et Sandra, Vincent, Essam, Alex pour ces fous rires, les courses et toutes les blagues que l'on a pu se faire, pour les petits-déjeuners et barbecues.

Je tiens également à remercier Pierre, Gi, Monique et Alain pour m'avoir toujours soutenue. Peu importe que la mer soit calme ou agitée, vous avez toujours été des phares pour moi et avez su me montrer la bonne direction. Merci pour votre accueil, votre patience, votre écoute, vos conseils, vos corrections d'orthographe durant toute ma thèse.

Merci à Steph et Guillaume, rois des gâteaux et des meringues. Merci de nous avoir donné le sourire et permis de nous changer les idées en fin de thèse. Vous avez été d'un grand secours contre les embûches (de Noël). Merci à tous les 2 et vive Toulouse!

Merci à Franck pour tes blagues, tes photos, ta gentillesse, Franck, tu es un grand homme.

Merci au quatuor de choc de l'AMM (Agence Matrimoniale Mobile) : Audrey, jeune femme classe en toute circonstance (même en rando), drôle et accueillante, Clem, cycliste accidenté faisant sécher ses habits mouillés par la pluie sur la porte "pour notre plus grand plaisir", inspecteur des fonds marins, tartineur de toasts, Manu, philosophe du dimanche, Sherlock Holmes du coeur, photographe d'instantanés "volés" (my love), coach sportif intraitable faisant la chasse aux kilos superflus et imposant des tests de l'été, et Vincent, un cuisto qui pense que les jolies formes arrondissent les angles, toujours présent et patient à coups de « va mourir morue », et toujours à l'écoute. Merci à tous les 4, dream team du TREFLE pour tous ces souvenirs, ces petits verres dans des grands verres, pour m'avoir soutenue, rassurée, m'avoir fait rire tout au long de cette thèse.

Merci à Jean-Luc, expérimentateur de l'espace pour m'avoir protégée de Monsieur Myrtille pendant nos courses dans le petit bois. Je pense que l'on doit tout ça à tes chaussettes à 8 euros 95. Chat, merci d'avoir égayé mes journées avec de multiples animaux, du petit lapin au phacochère. Merci pour ton soutien. En toute honnêteté, je me dois de dénoncer dans ces remerciements une injustice flagrante quant aux dons de points de thèse si mal distribués, tu mériterais qu'on te tire les oreilles (de lapin bien sûr). Merci à Claudia aussi pour ta gentillesse.

Merci à Mario et Manon, Andrea et Caro pour m'avoir réservé un accueil chaleureux,

---

merci pour votre douceur, pour m'avoir traitée comme un membre de la famille. Merci pour votre gentillesse, les longues discussions et les fous rires partagés.

Merci à Thomas pour tes blagues, ta générosité, les heures passées au Labo à travailler dans la bonne humeur, le vélo, le gang des sweets à capuches... Doux Jésus, comme nous nous sommes amusés avec toi sans écouter tous ceux qui nous disaient que nous étions « ravagés » ! Heureusement que tu étais là pour accueillir le bucheron au chômage, nous apprendre des chorés et les paroles des chansons sur la radio... J'essaierais de ne plus t'embêter à vouloir de la viande à l'ail.

Merci à Camille et Vincent pour les nombreux dimanche midi passés ensemble, les bonnes bouffes, les fous rires. On s'est toujours sentis bien avec vous, merci de nous avoir aussi bien accueillis et merci pour tous ces bons moments à différents endroits de la France (Bordeaux, La Rochelle, Thionville...).

Merci à Elena, extra-lucide capable d'engager des personnes qui plus jeunes voulaient être « rien », « chevalier de la table ronde » et « dame de cantine »... Merci de m'avoir suivie et conseillée, merci pour toutes ces discussions, pour ton humour et ta gentillesse.

MERCI à Jean, héros des temps modernes. Sans toi, je n'y serais jamais arrivée. Merci d'avoir été là pour moi dans toutes les phases de ma thèse quelles que soient les variables : quand j'avais la pression, quand j'étais à la masse, quand je doutais de mes capacités. Grâce à toi, j'ai adsorbé et absorbé plein de connaissances, merci d'avoir été patient malgré mon temps d'intégration parfois très long et de m'avoir aidée à garder un équilibre. Merci de n'avoir jamais manqué d'énergie et d'avoir été aussi présent et motivant. Une fois toutes les hypothèses citées, tu es comme l'adsorbat dans mon modèle.

Merci à Fouzia, surnommée la jumelle duracel. Merci pour tout, ça serait trop long à énumérer tellement tu es multipass (cordonnière, cuisinière, correctrice d'orthographe, copine de course et d'infortune, bureau des pleurs, artiste peintre, colocataire...). Merci d'avoir tant pris soin de moi et de m'avoir permis de ne jamais me sentir seule. Merci Zézette pour tout ce que tu as fait pour moi, tes beaux dessins et ta vision des choses. Merci également à Assia même si nous te désespérons.

Merci à mes parents de m'avoir permis d'en arriver là. Merci à tous les deux pour votre soutien.

Merci à Julie et Guillaume pour m'avoir soutenue et bienvenue à ma nièce qui, malgré elle, a assisté à ma soutenance... Et oui, avant même que tu arrives, je te saouïle déjà. On t'attend de pied ferme. Merci à Loys, mon petit Pivot. Merci pour tout, la thèse aurait été bien moins drôle sans toi. Rappelle-toi bien de ne jamais prendre les sens interdits, pas même à pied. Bon courage à toi maintenant !! Merci aussi à Aurélie.

Merci à la famille Godin pour m'avoir soutenue et supportée en période de rédaction, ce qui n'est pas une mince affaire. Merci aussi à toute l'équipe de La Rochelle.

Merci également à Nathalie, Cyril, Alicia, Bruce et Maylina pour votre soutien.

Merci aussi à Bérangère, Sandra, Xavier, Françoise du Laboratoire Phase pour m'avoir motivée durant le stage de M2 qui a précédé la thèse.

Enfin, le meilleur pour la fin, merci Alex. Merci de m'avoir soutenue, réconfortée, comprise, aidée à chaque instant.

---

Cette thèse m'aura vraiment beaucoup apportée aussi bien au niveau personnel que professionnel.

Merci à tous !

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| Résumé  | i         |
| Table des matières  | ix        |
| Table des figures   | xiii      |
| Liste des tableaux  | xix       |
| Nomenclature  | xxi       |
| Introduction  | 1         |
| <b>1 Stockages d'énergie pour une application aux bâtiments</b> | <b>3</b>  |
| 1.1 Types de stockage . . . . .                                 | 3         |
| 1.1.1 Stockage par chaleur sensible . . . . .                   | 4         |
| 1.1.2 Stockage par chaleur latente . . . . .                    | 5         |
| 1.1.3 Stockage thermochimique . . . . .                         | 6         |
| 1.1.4 Stockage chimique . . . . .                               | 7         |
| 1.1.5 Comparaison des différents types de stockage . . . . .    | 8         |
| 1.2 Systèmes et matériaux de stockage . . . . .                 | 11        |
| 1.2.1 Systèmes de stockage . . . . .                            | 11        |
| 1.2.2 Matériaux de stockage . . . . .                           | 12        |
| 1.3 Discussion . . . . .  | 24        |
| <b>2 Modélisation du stockage thermochimique par adsorption</b> | <b>29</b> |
| 2.1 Système de stockage . . . . .                               | 29        |
| 2.1.1 Description du système . . . . .                          | 29        |
| 2.1.2 Description de l'adsorbent . . . . .                      | 30        |
| 2.2 Problème physique . . . . .                                 | 34        |
| 2.2.1 Equilibre de sorption du couple zéolithe/eau . . . . .    | 34        |
| 2.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption . . . . .       | 39        |

## TABLE DES MATIÈRES

---

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.3      | Modélisation des transferts couplés . . . . .                        | 42        |
| 2.3.1    | Hypothèses . . . . .   | 43        |
| 2.3.2    | Formulation mathématique . . . . .                                   | 44        |
| 2.3.3    | Adimensionnement . . . . .   | 48        |
| 2.4      | Synthèse . . . . .   | 51        |
| <b>3</b> | <b>Stratégie numérique</b>   | <b>59</b> |
| 3.1      | Discrétisation spatiale . . . . .                                    | 60        |
| 3.1.1    | Schémas de discrétisation . . . . .                                  | 60        |
| 3.1.2    | Validation du schéma de discrétisation . . . . .                     | 62        |
| 3.1.3    | Influence du maillage . . . . .                                      | 68        |
| 3.2      | Méthodes d'intégration temporelle . . . . .                          | 73        |
| 3.2.1    | Formulation algébro-différentielle . . . . .                         | 74        |
| 3.2.2    | Formulation canonique . . . . .                                      | 76        |
| 3.2.3    | Comparaison des deux formulations . . . . .                          | 77        |
| 3.2.4    | Influence de la précision . . . . .                                  | 77        |
| 3.3      | Paramètres physiques . . . . .                                       | 78        |
| 3.3.1    | Propriétés de l'adsorbteur . . . . .                                 | 78        |
| 3.3.2    | Conditions opératoires . . . . .                                     | 78        |
| 3.4      | Résultats numériques . . . . .                                       | 79        |
| 3.4.1    | Cycles . . . . .   | 79        |
| 3.4.2    | Etude d'un cycle standard . . . . .                                  | 83        |
| 3.4.3    | Discussion . . . . .   | 92        |
| <b>4</b> | <b>Réduction du modèle</b>   | <b>95</b> |
| 4.1      | Réduction de la taille du problème . . . . .                         | 95        |
| 4.1.1    | Simplifications de la description des phénomènes physiques . . . . . | 96        |
| 4.1.2    | Méthodes de réduction usuelles . . . . .                             | 97        |
| 4.1.3    | Décomposition orthogonale aux valeurs propres . . . . .              | 100       |
| 4.2      | Construction de la base de projection . . . . .                      | 105       |
| 4.2.1    | Sélection des snapshots . . . . .                                    | 105       |
| 4.2.2    | Base de projection minimale . . . . .                                | 106       |
| 4.2.3    | Modes et Coefficient temporels . . . . .                             | 109       |
| 4.3      | Modèle d'ordre réduit . . . . .                                      | 115       |
| 4.3.1    | Construction du modèle d'ordre réduit . . . . .                      | 115       |
| 4.3.2    | Résultats du modèle réduit . . . . .                                 | 116       |
| 4.4      | Optimisation du modèle d'ordre réduit . . . . .                      | 127       |
| 4.4.1    | Nouvelles bases de projection . . . . .                              | 127       |
| 4.4.2    | Précision du solveur . . . . .                                       | 131       |
| 4.4.3    | Sollicitations . . . . .   | 133       |
| 4.5      | Synthèse . . . . .   | 134       |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Conclusion</b>   | <b>141</b> |
| <b>Annexes</b>  | <b>143</b> |
| <b>A Adimensionnement des équations</b>                               | <b>145</b> |
| <b>B Modélisation monodimensionnelle des phénomènes de désorption</b> | <b>151</b> |
| <b>C Modes et coefficients temporels</b>                              | <b>155</b> |
| C.1 Modes et coefficients temporels de référence . . . . .            | 155        |
| C.2 Coefficients temporels obtenus avec le MOR . . . . .              | 161        |



# Table des figures

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.1.1 | Volume requis pour le stockage de 6,7 MJ [Pinel, 2011] . . . . .   | 8  |
| 1.1.2 | Densités d'énergie et gamme de températures pour chaque type de stockage [Kuznik, 2009] . . . . .                | 9  |
| 1.1.3 | Adsorption-Désorption [Palomo, 2009] . . . . .   | 11 |
| 1.2.1 | Systèmes à adsorption ouverts et fermés [Hauer, 2001] . . . . .  | 12 |
| 1.2.2 | Densités d'énergie et gamme de températures des matériaux adsorbants [Aristov, 2011] et [Kuznik, 2010] . . . . . | 13 |
| 1.2.3 | Gels de silice schématisés, en vrac et en conditionnés sachet [Palomo, 2009] . . . . .                           | 16 |
| 1.2.4 | Schématisation des MCM-41 [Palomo, 2009] . . . . .   | 16 |
| 1.2.5 | Unité structurale des zéolithes de types A, X et Y [Palomo, 2009] . . . . .                                      | 18 |
| 1.2.6 | Cage Faujasite-unité structurale des zéolithe X [Hongois, 2011] . . . . .  | 19 |
| 1.2.7 | Photographie au MEB de l'ettringite synthétisée [Nishikawa, 1992] . . . . .                                      | 22 |
| 1.2.8 | Aluminophosphate [Aristov, 2011] . . . . .   | 23 |
| 1.2.9 | Metal-organic-frameworks [Aristov, 2011] . . . . .   | 24 |
| 2.1.1 | Fonctionnement simplifié d'un système à adsorption . . . . .   | 30 |
| 2.1.2 | Schéma de l'adsorbeur . . . . .  | 31 |
| 2.1.3 | Phase de chauffage isostérique . . . . .   | 32 |
| 2.1.4 | Phase de désorption . . . . .  | 32 |
| 2.1.5 | Phase de refroidissement isostérique . . . . .   | 33 |
| 2.1.6 | Phase d'adsorption . . . . .   | 34 |
| 2.2.1 | Allure générale des isothermes, isobares et isostères d'adsorption [Hongois, 2011] . . . . .                     | 35 |
| 2.2.2 | Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [Chekirou, 2008] . . . . .                                      | 36 |
| 2.2.3 | Isotherme d'adsorption de l'eau à 40°C sur quelques matériaux [Hadorn, 2005] . . . . .                           | 37 |
| 2.2.4 | Interprétation des différentes zones des isothermes d'adsorption [Hongois, 2011] . . . . .                       | 38 |
| 2.2.5 | Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité [Sun, 2003] . . . . .         | 39 |

TABLE DES FIGURES

---

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.2.6  | Comparaison des réponses dynamiques données par (a) les modèles LDF et de diffusion [Sun, 2003] et (b) les modèles de diffusion, LDF et d'équilibre [Ilis, 2010] . . . . .  | 41 |
| 2.3.1  | Modélisation du problème physique . . . . .   | 43 |
| 3.1.1  | Discrétisation de l'adsorbent . . . . .   | 60 |
| 3.1.2  | Solutions analytiques et numériques pour le premier cas simplifié avec la méthode utilisée par Sun et al [Sun, 1995] . . . . .  | 64 |
| 3.1.3  | Solutions analytiques et numériques : (a) température dans le fluide $T_f^*$ , (b) écart quadratique entre les solutions analytiques et numériques . .  | 65 |
| 3.1.4  | Solutions analytiques et numériques : (a) température dans le lit d'adsorbant $T^*$ , (b) écart quadratique entre les solutions analytiques et numériques . . . . .   | 66 |
| 3.1.5  | Solutions analytiques et numériques pour le deuxième cas simplifié avec la méthode utilisée par Sun et al [Sun, 1995] . . . . .   | 67 |
| 3.1.6  | Solutions analytiques et numériques : (a) température dans le fluide $T_f^*$ , (b) écart quadratique entre les solutions analytiques et numériques . .  | 67 |
| 3.1.7  | Ecarts relatifs entre les températures du fluide obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales . . . . .               | 69 |
| 3.1.8  | Ecarts relatifs entre les températures dans le lit d'adsorbant obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales . . . . . | 70 |
| 3.1.9  | Ecarts relatifs entre les pressions dans le lit d'adsorbant obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales . . . . .    | 70 |
| 3.1.10 | Energies obtenues avec différents maillages . . . . .   | 71 |
| 3.1.11 | Energies obtenues avec différents maillages . . . . .   | 72 |
| 3.1.12 | Ecarts relatifs entre les énergies obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales . . . . .                             | 73 |
| 3.2.1  | Visualisation de la structure interne de la matrice Jacobienne . . . . .  | 76 |
| 3.4.1  | Sollicitation thermique appliquée à l'extrémité gauche du tube métallique de l'adsorbent . . . . .  | 80 |
| 3.4.2  | Diagrammes de Clapeyron de plusieurs cycles successifs : (a) diagramme théorique, diagrammes issus de notre MOE au cours (b) de la mise en route et (c) des cycles suivants . . . . .   | 80 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 3.4.3  | Moyennes spatiales des variables au cours de la mise en fonctionnement du système et des 2 cycles suivants : (a) températures dans l'adsorbeur et (b) pression dans le lit d'adsorbant . . . . .  | 81  |
| 3.4.4  | Energie stockée dans le matériau (a) et moyenne spatiale de la quantité d'eau présente dans le matériau (b) durant la mise en fonctionnement du système et les 2 cycles suivants . . . . .  | 82  |
| 3.4.5  | Scénario standard pour un cycle issu de nos simulations . . . . .   | 83  |
| 3.4.6  | Répartition spatiale des variables à $t_2 = 10 s$ . . . . .   | 84  |
| 3.4.7  | Répartition spatiale des variables à $t_3 = 15,4 s$ . . . . .   | 85  |
| 3.4.8  | Répartition spatiale des variables à $t_4 = 17,0 s$ . . . . .   | 85  |
| 3.4.9  | Répartition spatiale des variables à $t_5 = 600 s$ . . . . .  | 86  |
| 3.4.10 | Répartition spatiale des variables à $t_6 = 14\,400 s$ . . . . .  | 87  |
| 3.4.11 | Répartition spatiale des variables à $t_7 = 14\,410 s$ . . . . .  | 88  |
| 3.4.12 | Répartition spatiale des variables à $t_8 = 14\,415,7 s$ . . . . .  | 88  |
| 3.4.13 | Répartition spatiale des variables à $t_9 = 14\,428,3 s$ . . . . .  | 89  |
| 3.4.14 | Répartition spatiale des variables à $t_{10} = 15\,000 s$ . . . . .   | 90  |
| 3.4.15 | Répartition spatiale des variables à $t_{11} = 16\,800 s$ . . . . .   | 91  |
| 3.4.16 | Répartition spatiale des variables à $t_{12} = 19\,200 s$ . . . . .   | 91  |
| 4.1.1  | Comparaison des moyennes spatiales des températures dans l'adsorbeur obtenues avec les coefficients non-linéaires (courbe bleue) et avec ceux moyennés (croix vertes) sur la durée de la désorption [Sun, 1993] et [Ilis, 2010] : (a) température dans le fluide et (b) température dans le lit d'adsorbant . . . . . | 97  |
| 4.1.2  | Représentation schématique des approches de la POD : (a) approche classique et (b) approche des snapshots . . . . .   | 102 |
| 4.1.3  | Synthèse pour les deux approches de la POD étudiées . . . . .   | 104 |
| 4.2.1  | Ecarts relatifs entre les moyennes spatiales des températures du fluide et du lit d'adsorbant issues du MOE et de celles reconstruites à l'aide de la POD en fonction du temps : (a) température du fluide et (b) température du lit d'adsorbant . . . . .  | 108 |
| 4.2.2  | Ecarts relatifs entre la moyenne spatiale de la pression du lit d'adsorbant issue du MOE et de celles reconstruites à l'aide de la POD en fonction du temps . . . . .   | 108 |
| 4.2.3  | Champs moyens (a) des températures dans l'adsorbeur et (b) de la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .   | 110 |
| 4.2.4  | Modes 1 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 1 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .  | 111 |

TABLE DES FIGURES

---

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 4.2.5  | Modes 2 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 2 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . . | 112 |
| 4.2.6  | Modes 3 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 3 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . . | 113 |
| 4.2.7  | Modes 4 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 4 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . . | 114 |
| 4.3.1  | Coefficients temporels 1 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .         | 117 |
| 4.3.2  | Coefficients temporels 2 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .         | 118 |
| 4.3.3  | Coefficients temporels 3 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .         | 119 |
| 4.3.4  | Coefficients temporels 4 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .         | 120 |
| 4.3.5  | Répartition spatiale des variables à $t_3 = 12,8 s$ . . . . .  | 121 |
| 4.3.6  | Répartition spatiale des variables à $t_4 = 15,1 s$ . . . . .  | 122 |
| 4.3.7  | Répartition spatiale des variables à $t_8 = 14415,4 s$ . . . . .   | 122 |
| 4.3.8  | Répartition spatiale des variables à $t_9 = 14428,1 s$ . . . . .   | 123 |
| 4.3.9  | Répartition spatiale des variables à $t_{10} = 15000 s$ . . . . .  | 123 |
| 4.3.10 | Répartition spatiale des variables à $t_{11} = 16800 s$ . . . . .  | 124 |
| 4.3.11 | Répartition spatiale des variables à $t_{12} = 19200 s$ . . . . .  | 124 |
| 4.3.12 | Ecart relatif entre les températures issues du MOE et du MOR avec 26 modes conservés par variable : (a) température du fluide (b) température du lit d'adsorbant . . . . .   | 125 |
| 4.3.13 | Comparaison des données issues du MOE et du MOR avec 26 modes conservés par variable : (a) énergie (b) écart relatifs . . . . .  | 126 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.4.1 | Ecarts relatifs entre les températures issues du MOE et du MOR avec différents nombres de modes conservés par variable : (a) température du fluide (22 modes) (b) température du lit d'adsorbant (26 modes) . . . .  | 128 |
| 4.4.2 | Ecarts relatifs entre les données issues du MOE et du MOR avec différents nombres de modes conservés : (a) pression dans le lit d'adsorbant (30 modes) (b) Energie . . . . .   | 129 |
| 4.4.3 | Energies obtenues avec le MOE et les MOR en fonction du temps . . .  | 130 |
| 4.4.4 | Ecarts relatifs entre les énergies obtenues avec le MOE et les MOR en fonction du temps . . . . .  | 130 |
| 4.4.5 | Energies issues des MOR à différentes précisions en fonction du temps .  | 132 |
| 4.4.6 | Ecarts relatifs entre les énergies issues des MOR à différentes précisions en fonction du temps . . . . .  | 132 |
| 4.4.7 | Ecart relatif entre les énergies obtenues avec le MOE et le MOR ( $T_0 = 293 K$ et $T_{in} = 483 K$ ) . . . . .  | 133 |
| 4.4.8 | Ecart relatif entre les énergies obtenues avec le MOE et le MOR ( $T_0 = 303 K$ et $T_{in} = 493 K$ ) . . . . .  | 134 |
| C.1   | Modes 5 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 5 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .   | 155 |
| C.2   | Modes 6 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 6 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .   | 156 |
| C.3   | Modes 7 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 7 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .   | 157 |
| C.4   | Modes 8 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 8 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .   | 158 |
| C.5   | Modes 9 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 9 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .   | 159 |
| C.6   | Modes 10 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 10 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant . . . . . | 160 |

TABLE DES FIGURES

---

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| C.1 | Coefficients temporels 5 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .  | 161 |
| C.2 | Coefficients temporels 6 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .  | 162 |
| C.3 | Coefficients temporels 7 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .  | 163 |
| C.4 | Coefficients temporels 8 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .  | 164 |
| C.5 | Coefficients temporels 9 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . .  | 165 |
| C.6 | Coefficients temporels 10 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant . . . . . | 166 |

# Liste des tableaux

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 1.1 | Avantages et inconvénients des MCP . . . . .   | 5   |
| 1.2 | Matériaux Adsorbants [Akgün, 2006] . . . . .   | 7   |
| 1.3 | Matériaux identifiés comme adaptés au stockage chimique au cours de la tâche 32 dans l'IEA [Pinel, 2011] . . . . .     | 7   |
| 1.4 | Principales caractéristiques physiques des adsorbants les plus connus . . . . .  | 14  |
| 1.5 | Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y [Hongois, 2011] . . . . .   | 19  |
| 1.6 | Caractéristiques de quelques matériaux de sorption [Hongois, 2011] . . . . .   | 20  |
| 1.7 | Comparaison de projets de stockage dans des systèmes fermés à adsorption de la tâche 32 de l'IEA [IEA, 2007] . . . . . | 21  |
| 2.1 | Tableau récapitulatif des équations de conservation . . . . .  | 46  |
| 2.2 | Tableau récapitulatif des conditions limites selon les phases du cycle étudié . . . . .                                | 48  |
| 2.3 | Tableau récapitulatif des équations de conservation adimensionnées . . . . .   | 49  |
| 2.4 | Coefficients regroupant les non-linéarités . . . . .   | 50  |
| 2.5 | Tableau récapitulatif des conditions limites adimensionnées selon les phases du cycle étudié . . . . .                 | 51  |
| 3.1 | Discrétisations du gradient et du laplacien [Hamdi, 2007] . . . . .  | 62  |
| 3.2 | Temps de calculs obtenus pour différents maillages . . . . .   | 68  |
| 3.3 | Temps de calcul obtenus pour différentes précisions . . . . .  | 77  |
| 3.4 | Paramètres de Langmuir (équation 2.2.3) . . . . .  | 78  |
| 3.5 | Propriétés thermiques de l'adsorbent . . . . .   | 78  |
| 4.1 | Mécanismes de transferts dans les équations 2.3.1 et 2.3.3 . . . . .   | 96  |
| 4.2 | Energies cumulées et valeurs propres pour chaque mode et chaque variable . . . . .                                     | 107 |
| 4.3 | Instants obtenus avec le MOR pour les différents événements . . . . .  | 121 |
| 4.4 | Temps de calcul obtenus pour différentes bases de projection . . . . .   | 128 |
| 4.5 | Temps de calculs obtenus pour différentes bases de projection . . . . .  | 131 |
| 4.6 | Temps de calcul obtenus pour différentes précisions . . . . .  | 133 |



# Nomenclature

## Lettres latines majuscules

|               |  |
|---------------|--|
| $A$           | Fraction volumique d'adsorbant dans le lit                             |
| $B$           | Fraction volumique d'adsorbant dans le lit                             |
| $E_k$         | Amplitude cumulée relative des valeurs propres pour les premiers modes |
| $E_n$         | Energie d'activation réduite, $K$                                      |
| $K$           | Perméabilité de l'adsorbant, $m^2$                                     |
| $L$           | Longueur du lit d'adsorbant, $m$                                       |
| $\mathcal{M}$ | Masse molaire, $kg.mol^{-1}$   |
| $R$           | Constante des gaz parfaits, $J.mol^{-1}.K^{-1}$                        |
| $T$           | Température, $K$   |
| $V$           | Mode de la base de projection issue de la POD                          |

## Lettres latines minuscules

|        |   |
|--------|---|
| $a$    | Coefficients temporels de la base de projection issue de la POD |
| $a_f$  | Diffusivité du fluide, $m^2.s^{-1}$                             |
| $b$    | Facteur pré-exponentiel   |
| $c$    | Chaleur massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$                            |
| $e$    | Ecart relatif   |
| $k$    | Nombre total de modes conservés                                 |
| $\ell$ | Chaleur massique latente, $J.kg^{-1}$                           |
| $nr$   | Nombre de mailles radiales                                      |
| $nz$   | Nombre de mailles longitudinales                                |
| $nt$   | Nombre de pas de temps  |
| $m$    | Masse, $kg$   |
| $p$    | Pression, $Pa$  |
| $q$    | Quantité d'eau présente dans le lit d'adsorbant, $kg.m^{-3}$    |

|     |  |
|-----|--|
| $r$ | Coordonnée radiale du repère cylindrique       |
| $s$ | Paramètre de Laplace                           |
| $t$ | Temps, $s$                                     |
| $u$ | Vitesse du gaz dans l'adsorbant, $m.s^{-1}$    |
| $v$ | Vitesse moyenne du fluide, $m.s^{-1}$          |
| $z$ | Coordonnée longitudinale du repère cylindrique |

### Lettres grecques majuscules

|            |  |
|------------|--|
| $\Delta E$ | Variation d'énergie stockée ou déstockée dans le lit d'adsorbant entre deux instants, $kWh.m^{-3}$ |
| $\Delta H$ | Chaleur d'adsorption, $J.kg^{-1}$  |
| $\Delta T$ | Différence de températures, $K$  |
| $\Omega$   | Volume, $m^3$  |

### Lettres grecques minuscules

|               |  |
|---------------|--|
| $\varepsilon$ | Porosité   |
| $\theta$      | Transformée de Laplace de la température         |
| $\lambda$     | Conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$        |
| $\mu$         | Viscosité dynamique, $Pa.s$                      |
| $\rho$        | Masse volumique, $kg.m^{-3}$                     |
| $\sigma$      | Valeur propre de la base de projection issue POD |
| $\psi$        | Constante suivant la loi d'Arrhénius             |

### Symboles Mathématiques

|                                    |                                  |
|------------------------------------|----------------------------------|
| $\nabla$                           | Gradient                         |
| $\Delta$                           | Laplacien                        |
| $\bullet$                          | Moyenne spatiale                 |
| $\bar{\bullet}$                    | Opérateur statistique de moyenne |
| $\langle \bullet, \bullet \rangle$ | Produit scalaire                 |

### Indices

|          |                      |
|----------|----------------------|
| $a$      | Phase adsorbée       |
| $b$      | Lit d'adsorbant      |
| $cond$   | Condenseur           |
| $e$      | Equilibre            |
| $e_{tr}$ | Erreur de troncature |

|             |  |
|-------------|--|
| <i>évap</i> | Evaporateur                                      |
| <i>f</i>    | Fluide   |
| <i>g</i>    | Phase gazeuse                                    |
| <i>in</i>   | Entrée   |
| <i>m</i>    | Tube métallique                                  |
| <i>p</i>    | Particules d'adsorbant                           |
| <i>POD</i>  | Reconstruite avec la POD                         |
| <i>ref</i>  | Référence  |
| <i>s</i>    | Adsorbant solide                                 |
| 0           | Initial  |
| $\Sigma$    | Du couple adsorbat-adsorbant, $J.kg^{-1}.K^{-1}$ |

## Exposants

|          |              |
|----------|--------------|
| *        | Adimensionné |
| <i>t</i> | Transposée   |

## Abréviations

|     |                                 |
|-----|---------------------------------|
| MOE | Modèle d'Ordre Elevé            |
| MOR | Modèle d'Ordre Réduit           |
| POD | Proper Orthogonal Decomposition |



# Introduction

La résolution numérique d'un problème de thermique non-linéaire, défini sur un domaine spatial continu, implique l'intégration temporelle d'un nombre d'équations différentielles égal au nombre de nœuds de discrétisation du maillage. Celui-ci augmentant avec la complexité et la dimension du système ainsi qu'avec la précision souhaitée, les coûts de calculs générés peuvent être considérables.

Afin de pallier ce problème, plusieurs options sont envisageables. Une première option consiste à réduire le nombre de paramètres intervenant dans le modèle par le biais d'analyses dimensionnelles menant à des hypothèses simplificatrices. Une deuxième approche fait appel à une discrétisation du système plus grossière. Une troisième serait de tenter de linéariser le problème étudié. Ces techniques induisent généralement une perte de précision nuisant à la qualité du modèle initial, appelé modèle d'ordre élevé. Ainsi, des techniques de réduction de modèles peuvent être utilisées pour conserver les caractéristiques et les non-linéarités de ce dernier.

L'objectif de ces travaux de thèse consiste à développer une méthode permettant la résolution de problèmes thermiques fortement non-linéaires dont les équations sont fortement couplées, en un temps raisonnable. Un de ces problèmes étant le stockage d'énergie, nous l'avons sélectionné pour tester notre méthode. Cet exemple d'application s'inscrit dans le contexte environnemental mondial actuel.

Le réchauffement climatique est reconnu en grande partie imputable à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre liées à la combustion des énergies fossiles [GIEC, 2001] et à l'épuisement de ces énergies. Pour y faire face, il faut consommer moins d'énergie et utiliser des sources faiblement émettrices de  $CO_2$ . En France, le secteur du bâtiment est responsable d'environ un quart des émissions de  $CO_2$  et de presque la moitié des consommations énergétiques [Grenelle 2007]. Les énergies renouvelables, notamment solaires, représentent un gisement intéressant d'énergie pauvre en carbone. Leur intermittence impose cependant une meilleure anticipation des besoins et la mise en place d'un système de stockage afin de contrôler leurs flux et de valoriser l'énergie solaire thermique dans le bâtiment. Pour une application à ce secteur, le stockage d'énergie est réalisé à basse température et constitue un enjeu à la hauteur de celui de la consommation énergétique car il représente une étape primordiale dans la rationalisation de la gestion des énergies. La modélisation de ce type de stockage consiste à résoudre des

systèmes de plusieurs milliers d'équations couplées fortement non linéaires. Le développement d'une méthode de réduction des problèmes thermiques fortement non linéaires peut donc s'appliquer, entre autre, à cette problématique actuelle.

Ces travaux de thèse s'articulent en quatre chapitres.

Tout d'abord, le chapitre 1 est dédié à la description de l'exemple d'application.

Dans le chapitre 2, nous présenterons le système de stockage d'énergie, le problème physique qui lui est associé, ses hypothèses et sa formulation.

Ensuite, dans le chapitre 3, nous détaillerons la stratégie numérique utilisée pour modéliser le système sélectionné ainsi que les résultats qui en découlent. Un soin particulier sera apporté à la résolution du modèle d'ordre élevé car les données utilisées dans le chapitre 4 en seront extraites pour construire le modèle d'ordre réduit. Il est donc essentiel que le choix du solveur du modèle d'ordre élevé soit approprié et que la résolution de ce modèle soit de qualité pour capter toute la dynamique du système physique étudié.

Nous expliquerons dans le chapitre 4, la nécessité d'appliquer une méthode de réduction pour l'exemple sélectionné. Nous aborderons succinctement les méthodes de réduction usuelles afin d'en sélectionner une adaptée aux problèmes thermiques fortement non-linéaires. Nous orienterons notre choix vers la décomposition orthogonale aux valeurs propres puis nous construirons un modèle d'ordre réduit et en présenterons les résultats. Enfin, nous aborderons la possibilité d'utiliser de nouvelles bases de projection, d'autres sollicitations et précisions pour optimiser notre modèle d'ordre réduit.

# Chapitre 1

## Stockages d'énergie pour une application aux bâtiments

L'épuisement progressif des énergies fossiles et leur impact sur l'environnement, combinés à une augmentation de la demande énergétique, soulève aujourd'hui des interrogations majeures. Des solutions comme le recours aux énergies renouvelables, immédiatement disponibles, en particulier l'énergie solaire, doivent être sérieusement envisagées. Variables dans le temps, ces énergies ne sont pas forcément synchrones avec les besoins, d'où la nécessité de moyens de stockage efficaces pour pallier cette intermittence.

Alors qu'en France presque la moitié des dépenses énergétiques concerne l'Habitat, une prise de conscience a conduit à des réglementations de plus en plus strictes (RT 2012 et RT 2020) afin de limiter la part revenant à la consommation des bâtiments. Ainsi, des démarches sont mises en place afin de réduire leurs impacts environnementaux et économiques tout en maintenant, voire améliorant, le confort des habitants. Pour une application aux bâtiments, le stockage d'énergie est réalisé à basse température et constitue un enjeu à la hauteur de celui de la consommation car il représente une étape primordiale dans la rationalisation de la gestion des énergies.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter et comparer les différents types de stockage pouvant être intégrés aux bâtiments afin de déterminer celui qui nous semble le plus adapté à l'application visée. Ensuite, nous décrirons les systèmes et matériaux associés au type de stockage sélectionné. Enfin, nous préciserons le système qui constituera notre exemple d'application et les raisons de notre choix.

### 1.1 Types de stockage

Le concept de « stockage d'énergie » est d'apporter de la flexibilité et de renforcer la fiabilité des systèmes énergétiques. Il s'agit d'équilibrer dans le temps l'offre et la

demande en énergie [CEA, 2012]. Les différents types de stockage ont donc été développés afin d'emmagasiner de l'énergie pendant une période où elle est abondante et/ou moins coûteuse (solaire, tarifs de nuit...) pour l'utiliser pendant une période durant laquelle elle est rare ou plus chère [Dumas, 2002]. Les types existants se différencient selon l'application visée (bâtiments, usages industriels, transports) mais aussi par les réactions physico-chimiques (stabilité chimique, absence de décomposition et corrosion...) et thermodynamiques (température de fusion, capacité calorifique, conductivité thermique...) inhérentes aux capacités des matériaux utilisés à cette fin. Les différents types de stockage appliqués aux bâtiments sont présentés dans la sous-section suivante afin de sélectionner ensuite le système de stockage à modéliser.

### 1.1.1 Stockage par chaleur sensible

Dans le stockage par chaleur sensible, l'énergie est emmagasinée sous la forme d'une élévation de température du matériau de stockage au sein d'un système fermé au sens thermodynamique, c'est-à-dire sans échange avec le milieu extérieur.

L'expression de la chaleur sensible pouvant être stockée découle du premier principe de la thermodynamique (équation 1.1.1) :

$$Q_{stockée} = m c \Delta T \quad (1.1.1)$$

avec  $Q_{stockée}$ , la chaleur sensible ( $J$ ),  $m$ , la masse du matériau de stockage ( $kg$ ),  $c$ , la chaleur massique du matériau ( $J.kg^{-1}K^{-1}$ ),  $\Delta T$ , la différence entre températures moyennes finale et initiale ( $K$ ).

La quantité d'énergie stockée est donc proportionnelle à la masse, à la capacité calorifique et à la différence de températures entre l'entrée et la sortie du matériau de stockage [Kuznik, 2010], [Van Berkel, 2000] et [Dincer, 2002].

Les matériaux de stockage par chaleur sensible se divisent en deux catégories : les liquides, comme l'eau, l'huile, les sels fondus etc., et les solides, tels que la pierre, la brique, le sable etc. [Dincer, 2002] et [Hasnain, 1998].

Par exemple, l'eau liquide à pression atmosphérique et à 20°C a une grande capacité calorifique ( $4185 J.kg^{-1}K^{-1}$ ). De plus, son accessibilité, la disponibilité immédiate d'eau chaude, son prix, sa fiabilité et sa non toxicité font du stockage par chaleur sensible de l'eau le plus répandu.

Cependant, des inconvénients majeurs interviennent en sa défaveur puisque ce type de stockage est limité par :

- la différence de températures disponibles,
- les déperditions thermiques entre l'intérieur et l'extérieur du système qui requiert une bonne isolation,

- l'apparition de problèmes de dilatation plus ou moins gérables selon le matériau considéré et les conditions imposées par les cahiers des charges des industriels (compatibilité avec les fluides caloporteurs et leur tenue dans le temps par exemple).

De nombreuses applications de ce type de stockage existent dans le secteur du bâtiment. Les matériaux entrant en jeu dans le stockage par chaleur sensible sont stockés dans des réservoirs de natures différentes comme des cuves de petites ou grandes tailles (notamment des ballons d'eau chaude), dans des systèmes de stockage souterrain, en aquifère artificiel, ou encore dans des matériaux spéciaux (comme la féolite [Baker, 2008] : matériau utilisé pour fabriquer des briques réfractaires à haut pouvoir d'accumulation).

### 1.1.2 Stockage par chaleur latente

Dans le stockage par chaleur latente, l'énergie est emmagasinée grâce au changement d'état d'un matériau de stockage. La chaleur latente est la quantité de chaleur absorbée ou restituée par un matériau lors de son changement de phase, à température et pression constantes. Elle s'exprime ainsi (équation 1.1.2) :

$$Q_{latent} = m \ell \quad (1.1.2)$$

avec  $m$ , la masse du matériau de stockage ( $kg$ ) et  $\ell$ , la chaleur massique de changement d'état du matériau ( $J.kg^{-1}$ ).

Un large choix de matériaux à changement de phase, notés MCP, est disponible. Ils se répartissent en deux familles : les MCP organiques, paraffine et non paraffine comme les acides gras et les MCP inorganiques tels que les hydrates de sel et les métaux.

Ils présentent des avantages et inconvénients différents selon chaque famille décrits dans le tableau 1.1) [Kuznik, 2010].

|              | Avantages   | Inconvénients  |
|--------------|---|--|
| Organiques   | Non corrosif<br>Peu ou pas de surfusion<br>Stabilités chimique et thermique | Changement de phase enthalpique peu avantageux<br>Faible conductivité thermique<br>Inflammabilité      |
| Inorganiques | Changement de phase enthalpique avantageux<br>Sous refroidissement          | Surfusion<br>Corrosion<br>Séparation de phase<br>Ségrégation de phase<br>Manque de stabilité thermique |

Tableau 1.1: Avantages et inconvénients des MCP

Les MCP peuvent subir quatre types de changement de phase :

- solide-solide (peu utilisé pour le stockage d'énergie), ce changement de phase se traduit par une transformation structurelle liée à une variation du volume molaire donc à une variation des distances inter-atomiques du matériau [Ensmp, 2012],
- liquide-gaz (grande chaleur de transformation mais associée à un changement de volume conséquent donc peu utilisé),
- liquide-solide (faible volume associé à une petite plage de températures et grande capacité de stockage donc le plus utilisé),
- solide-gaz (généralement développé dans le cas des systèmes d'air conditionné et de réfrigération).

Les applications possibles de MCP dans le secteur du bâtiment sont :

- le stockage de froid (température de changement de phase comprise entre 5°C et 18°C),
- les microcapsules de MCP incorporées dans les éléments de construction (température de changement de phase proche de 22°C), visant à améliorer l'inertie thermique des parois des bâtiments,
- le stockage de chaleur d'origine solaire permettant l'optimisation de fonctionnement de chaudières (température approximative de changement de phase de 60°C) [Kuznik, 2010],
- le refroidissement de l'air.

### 1.1.3 Stockage thermochimique

Le stockage thermochimique s'appuie sur un mécanisme physico-chimique réversible :



Le matériau AB absorbe de la chaleur ce qui engendre l'apparition des deux composants A et B, distincts, pouvant être stockés séparément. Ce phénomène endothermique est appelé la charge, phase de stockage de chaleur. Inversement, la mise en contact des composants A et B provoque la formation d'un composant AB et la libération de chaleur. Ce phénomène exothermique correspond à la décharge, phase de restitution de chaleur [NTsoukpoe, 2009]. Chaque système faisant appel au stockage thermochimique possède un cycle de fonctionnement s'articulant en ces deux étapes de charge et de décharge.

Les matériaux associés à ce type de stockage sont primordiaux car l'efficacité des systèmes en dépend. Ils peuvent être séparés en trois catégories, explicitées dans le tableau 1.2.

| Adsorbants organiques  | Adsorbants minéraux   | Autres adsorbants  |
|--|---|--|
| Charbons actifs<br>Tamis moléculaires carbonés<br>Nanomatériaux carbonés<br>Fullerènes et Hétéro-fullerènes<br>Micro-perles de mésocarbone | Gels de silice<br>Alumines activées<br>Zéolithes<br>Ettringite<br>Oxydes de métal | Polymères synthétiques<br>Heatsorp<br>Sulfure de Sodium<br>Matériaux nanoporeux hybrides |

Tableau 1.2: Matériaux Adsorbants [Akgün, 2006]

### 1.1.4 Stockage chimique

Le stockage d'énergie par réactions chimiques est un procédé lors duquel les molécules d'adsorbat sont fixées par liaison covalente à la surface de l'adsorbant provoquant l'irréversibilité du mécanisme [Van Berkel, 2000], [NTsoukpoe, 2009], [Gil, 2010] et [Marsteau, 2005]. Ce type de stockage consiste par exemple à utiliser l'énergie solaire pour initier une réaction chimique endothermique. La chaleur est stockée au sein du système et peut être restituée souvent à l'aide d'un catalyseur.

Un prototype faisant appel à ce type de réactions a été réalisé au cours de la tâche 32 du programme SHC de l'IEA, International Energy Agency, [Bales, 2007], de même que dans les travaux de thèse de S. Hongois [Hongois, 2011].

La tâche 32 a permis d'identifier des réactions chimiques adaptées à ce type de stockage dont certains exemples sont mentionnés dans le tableau 1.3

| Matériaux            | Réactions de dissociation                                  | Densité énergétique<br>$GJ/m^3$ | Température de réaction<br>(°C) |
|----------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| Sulfate de Magnésium | $MgSO_4 \cdot 7H_2O \longleftrightarrow MgSO_4(s) + 7H_2O$ | 2,8                             | 122                             |
| Oxyde de silicium    | $SiO_2 \longleftrightarrow Si + O_2$                       | 37,9                            | 4065                            |
| Carbonate de fer     | $FeCO_3 \longleftrightarrow FeO + CO_2$                    | 2,6                             | 180                             |
| Sulfate de Calcium   | $CaSO_4 \cdot 2H_2O \longleftrightarrow CaSO_4 + 2H_2O$    | 1,4                             | 89                              |

Tableau 1.3: Matériaux identifiés comme adaptés au stockage chimique au cours de la tâche 32 dans l'IEA [Pinel, 2011]

Les réactions précédentes présentent toutes des densités énergétiques intéressantes et peuvent être utilisées pour des applications aux bâtiments. Cependant, la partie endothermique est souvent assez complexe et peut nécessiter d'être réalisée dans un environnement industriel.

### 1.1.5 Comparaison des différents types de stockage

D'un point de vue économique, l'évaluation nécessite de prendre en compte le coût d'investissement mais aussi les coûts d'exploitation, de maintenance et de recyclage d'un système de stockage. Le volume de ce dernier est souvent la variable prépondérante de cette évaluation car il induit des coûts en termes d'isolation et en raison de la quantité de matériaux mobilisés [CEA, 2012].

Dans [Hadorn, 2008], les différents types de stockage ont été comparés grâce au calcul des volumes de stockage nécessaires pour emmagasiner une énergie de 6,7 MJ. La figure 1.1 illustre cette comparaison [Pinel, 2011]. Les densités entrant en jeu dans le stockage par chaleur sensible sont faibles. Les volumes sont donc grands comme le montre la figure 1.1 [Aristov, 2011]. Ceci est un inconvénient pour l'application visée.

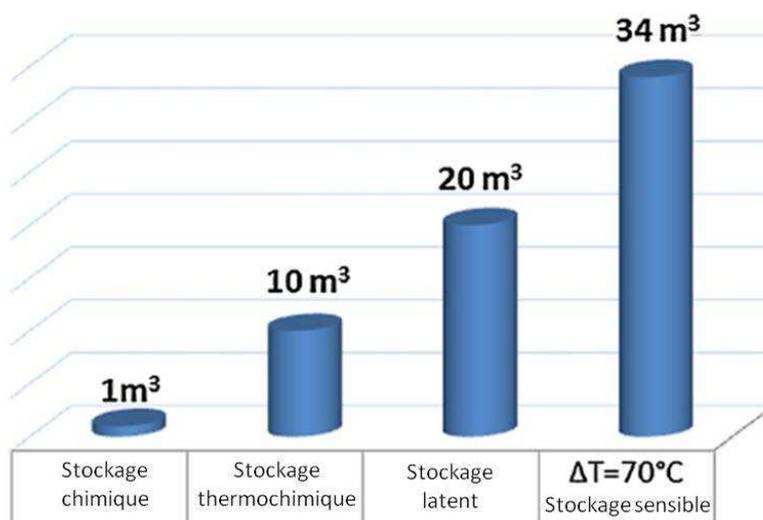


FIGURE 1.1.1: Volume requis pour le stockage de 6,7 MJ [Pinel, 2011]

Dans le stockage par chaleur latente, l'énergie emmagasinée dépend de la chaleur latente et de la masse du MCP. La forte densité de stockage d'énergie des MCP permet une réduction de leur poids et de leur volume offrant ainsi une compacité attractive [Hasnain,1998]. De plus, la température de décharge des MCP reste constante [Aristov, 2011].

Comparativement au stockage par chaleur sensible, la capacité de stockage de l'énergie thermique des MCP est plus grande donc nécessite moins de volume. Le stockage thermique par changement de phase est efficace pour des différences de températures faibles et si les périodes de charge et de décharge se succèdent à température constante. Par contre, il présente un coût d'investissement plus élevé. Par ailleurs, la faible conductivité thermique des matériaux implique des phases lentes de charge et de décharge, en

particulier pour les MCP organiques. Ils présentent également un risque de perte de stabilité de la solution [Kuznik, 2010].

La figure 1.1.2 présente la densité énergétique en fonction de la température pour les différents types de stockage existants. Ce graphe permet de corroborer nos propos précédents. En effet, les stockages par chaleur sensible et latente sont réversibles mais leurs densités de stockage sont inférieures à celles des stockages thermochimique et chimique.

Théoriquement, le stockage chimique est le plus performant en terme de densité énergétique de stockage. Cependant, il présente des inconvénients rédhibitoires pour une application aux bâtiments :

- les températures auxquelles se produisent les réactions sont trop élevées,
- les réactions sont peu réversibles, voire irréversibles car les liaisons formées entre les molécules sont covalentes,
- les matériaux utilisés sont généralement toxiques.

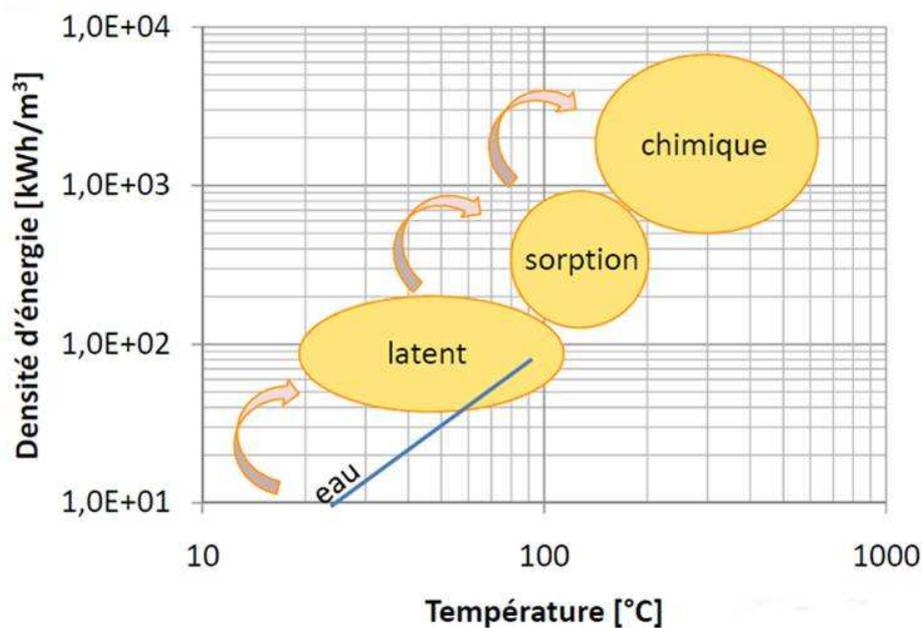


FIGURE 1.1.2: Densités d'énergie et gamme de températures pour chaque type de stockage [Kuznik, 2009]

Le stockage thermochimique donne accès à de grandes densités d'énergie pour de petits volumes (figure 1.1.1). De plus, pour une application au bâtiment, le stockage

d'énergie est réalisé à basse température ( $<120^{\circ}\text{C}$ ) et la figure 1.1.2 montre que le stockage thermochimique, bien que légèrement moins performant que le stockage chimique, se produit dans une gamme de températures appropriée. Enfin, de nombreux matériaux sont adaptés à ce type de stockage et facilement accessibles.

Notons pour terminer que lors de l'étude du besoin se pose également la question de la durée de stockage :

- de quelques heures à une journée pour la gestion des sources intermittentes productrices de chaleur en journée et restituée le soir,
- de plusieurs mois pour un stockage saisonnier du surplus de chaleur produit en été et restitué en hiver.

Le stockage saisonnier par chaleur sensible présente des pertes thermiques assez importantes du fait de la longue durée de stockage qui engendre un surcoût de l'énergie stockée. Le stockage thermochimique est alors plus particulièrement adapté au stockage saisonnier car il n'entraîne pas de perte avec le temps [CEA, 2012]. De plus, le système peut également stocker de l'énergie la journée et la restituer le soir et la nuit.

Finalement, cette étude nous permet de déduire que le stockage thermochimique aussi appelé stockage par sorption semble être la solution la plus adaptée au stockage d'énergie à basse température pour une application aux bâtiments. En effet, il présente les caractéristiques requises en termes de gamme de températures, de réversibilité et de sécurité.

Nous allons à présent définir le terme général de sorption. La sorption est un phénomène de capture ou de fixation d'une phase gazeuse ou liquide, appelé sorbat, par un matériau poreux solide ou liquide, le sorbant. Elle implique simultanément des mécanismes thermophysiques et thermochimiques. Le terme général de sorption englobe l'absorption et l'adsorption. L'absorption est un phénomène de volume au cours duquel un liquide ou un gaz pénètre dans un solide ou un liquide. L'absorption d'un gaz par un liquide, la plus répandue pour le stockage de l'énergie, ne pose aucun problème technique et sa densité de stockage est deux fois plus élevée que celle de l'eau ce qui explique l'utilisation de ce phénomène dans certains systèmes [NTsoukpoe, 2009], [Van Berkel, 2000]. L'adsorption correspond à la fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, appelé adsorbat, à la surface d'un matériau poreux solide ou celle d'un liquide, l'adsorbant. Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont de nature électrostatique, dues essentiellement aux forces de Van der Waals, donc elles sont faibles et réversibles [Marsteau, 2005]. La figure 1.1.3 illustre ce mécanisme. Bien que plus onéreux que le stockage par chaleur sensible de l'eau, ce procédé donne accès à une grande densité de stockage [Dincer, 2002], [Hasnain, 1998], [Van Berkel, 2000].

Nous avons donc choisi d'orienter nos travaux vers le stockage thermochimique par adsorption.

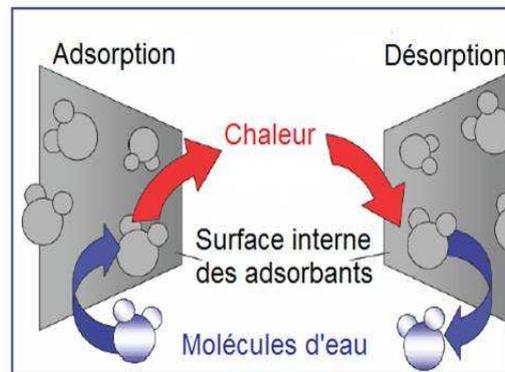


FIGURE 1.1.3: Adsorption-Désorption [Palomo, 2009]

L'adsorption libère une chaleur d'adsorption et comme toute réaction exothermique, elle est favorisée par les basses températures.

Lorsqu'un adsorbant atteint la saturation, on procède généralement à sa régénération. À l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par les hautes températures et les faibles concentrations. Elle nécessite un apport de chaleur et permet ensuite le stockage d'énergie au sein de l'adsorbant [Marsteau, 2005].

## 1.2 Systèmes et matériaux de stockage

Le stockage thermochimique par adsorption étant sélectionné, il s'agit maintenant d'étudier les systèmes et les matériaux appropriés parmi les nombreux choix existants.

### 1.2.1 Systèmes de stockage

Les systèmes à adsorption présentent comme avantages principaux :

- l'absence de compression mécanique donc la limitation des vibrations et du bruit,
- la possibilité d'utiliser une énergie calorifique disponible et d'éviter ainsi la consommation électrique du compresseur,
- la parfaite autonomie,
- le procédé classique des systèmes à adsorption [Marsteau, 2005] opère avec un seul adsorbant, il présente donc l'avantage d'être simple technologiquement, lui conférant des qualités de simplicité d'entretien et de fiabilité dans le temps,
- l'intermittence du cycle de base associé à ces systèmes représente une caractéristique utile dans les applications solaires où l'énergie n'est disponible que de manière discontinue. Ces systèmes sont donc adaptés à cette énergie.

- le fonctionnement intermittent permet de diminuer le nombre de composants du système, de réduire les coûts de fonctionnement et d'entretien, d'assurer une durée de vie de ces systèmes plus longue [COV, 2001].

Parmi les systèmes à adsorption, deux types de configurations sont possibles : le système est dit ouvert si l'adsorbat est libéré dans l'environnement, fermé si le fluide adsorbé circule en circuit fermé.

Dans un système ouvert en phase de décharge, le matériau de stockage adsorbe la vapeur d'eau contenue dans l'air humide et libère la chaleur d'adsorption. La vapeur d'eau est libérée pendant la phase de désorption, qui s'accompagne d'une production de chaleur s'il y a condensation. L'eau est directement libérée dans l'environnement d'où l'appellation de système ouvert.

Contrairement aux systèmes ouverts, les systèmes fermés ne mettent en jeu aucun échange de matière avec l'environnement. En mode de décharge, un système fermé se comporte comme une pompe à chaleur, c'est-à-dire que la chaleur utile produite provient à la fois du milieu de stockage et de l'air ambiant ou d'une source de chaleur auxiliaire. Les échanges de matières y sont plus aisés à contrôler [Hongois, 2011]. Nous orienterons donc nos travaux vers un système fermé.

Le principe de ces systèmes est illustré à la figure 1.2.1.

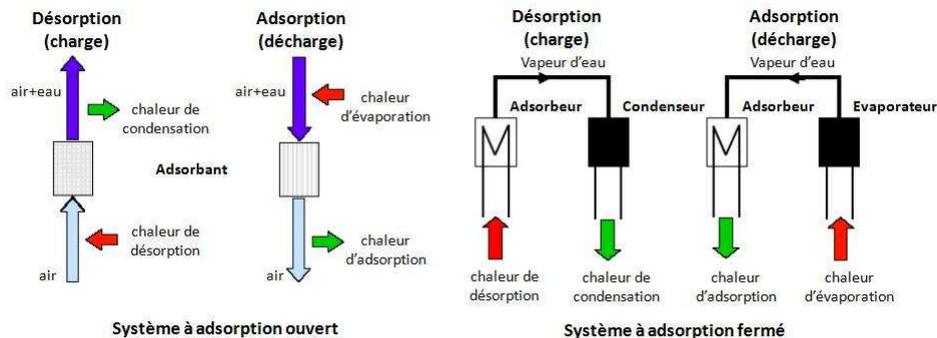


FIGURE 1.2.1: Systèmes à adsorption ouverts et fermés [Hauer, 2001]

## 1.2.2 Matériaux de stockage

A la lumière de tout ce qui précède, le choix du couple adsorbant/adsorbat constituant le système de stockage apparaît primordial puisque l'efficacité du système en dépend. Ce choix repose sur les critères suivants [Hongois, 2011] :

- la densité de stockage d'énergie du matériau, correspondant à l'énergie stockée par unité de masse ou de volume, facteur indispensable pour assurer la compacité du système de stockage,
- la tenue au cyclage, déterminant la durée de vie du système,

- la non toxicité,
- le coût,
- la capacité d'autodécharge liée à la stabilité chimique et mécanique du matériau.

La figure 1.2.2 permet de comparer les différentes densités énergétiques de la plupart des adsorbants que nous allons présenter par la suite ainsi que leurs gammes de températures de fonctionnement.

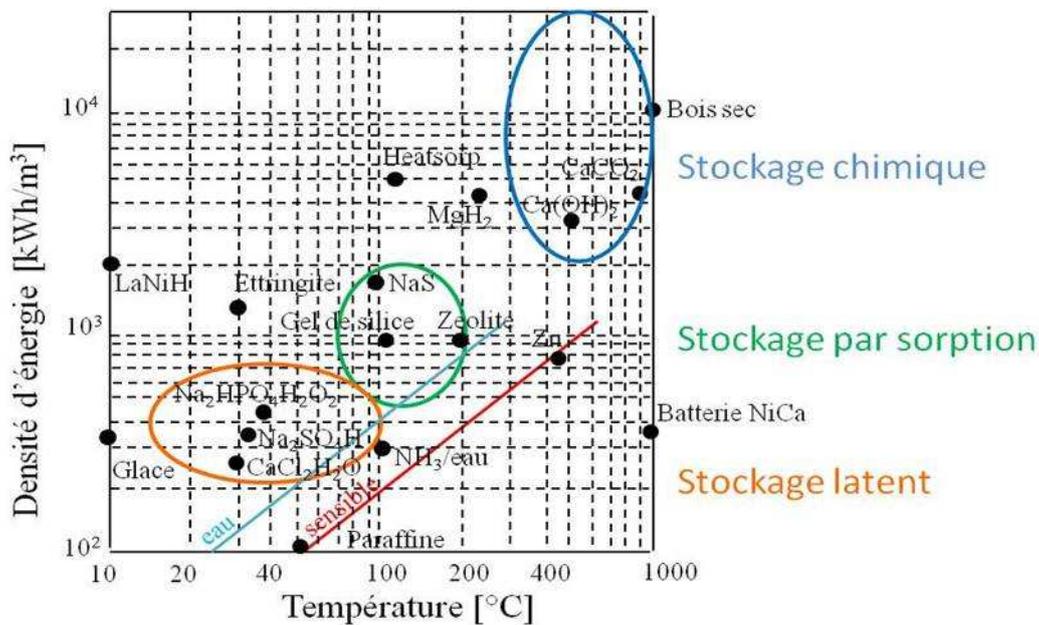


FIGURE 1.2.2: Densités d'énergie et gamme de températures des matériaux adsorbants [Aristov, 2011] et [Kuznik, 2010]

Le choix d'un adsorbant relève évidemment d'autres propriétés physiques et chimiques intrinsèques [Marsteau, 2005] telles que : sa forme (poudres, granulés...), sa surface spécifique, la distribution des diamètres de pores et son volume poreux, ses masses volumiques (apparente, réelle...), ses tenues mécanique et en température, ses affinités polaires (hydrophile ou hydrophobe), sa capacité d'adsorption, sa compatibilité chimique avec l'adsorbat etc. La surface spécifique désigne la superficie réelle de la surface d'un objet. Cela a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption. Elle s'exprime en général en surface par unité de masse, ( $m^2.g^{-1}$ ). Concernant les aspects écologiques et économiques, le choix de l'adsorbant doit être motivé par certains critères (sans toxicité, sans caractère corrosif, une détérioration limitée face au temps et à l'usage, un coût abordable et une large disponibilité etc).

Quant au choix d'un adsorbat, celui-ci est régi aussi par ses propriétés physico-chimiques [Marsteau, 2005] et [Chekirou 2008] : sa chaleur latente d'évaporation et d'ad-

sorption, sa chaleur d'adsorption, sa conductivité thermique, sa masse et sa structure moléculaire (s'il est constitué de petites molécules facilement adsorbables), sa réactivité chimique, son inflammabilité, ses limites d'explosivité, son caractère corrosif etc. L'utilisation et la fabrication des adsorbats doivent également respecter l'environnement. Certains adsorbats respectent un nombre élevé des conditions précédentes, notamment l'ammoniac, le méthanol ou encore l'eau. Cette dernière étant parfaitement sûre pour l'Homme et disponible, elle apparaît comme l'adsorbat idéal pour une application aux bâtiments. Elle a de bonnes propriétés thermiques et une pression de fonctionnement faible dans les pompes à chaleur à adsorption (20mbar-80mbar) [Chekirou 2008].

Dans les matériaux adsorbants les plus courants, le tableau comparatif 1.5 nous permet de déduire que les charbons actifs, les gels de silice et les zéolithes sont ceux présentant les plus grandes surfaces spécifiques et par conséquent, les plus susceptibles d'emmagasiner le plus d'adsorbat. Nous allons donc présenter de manière non exhaustive et succinctes les différents adsorbants existant dans la littérature.

| Adsorbants                     | Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ) | Tailles des pores ( $nm$ ) | Porosité interne | Masse volumique apparente ( $kg.m^{-3}$ ) |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------|---|
| Adsorbants à base de polymères | 100 - 700                           | 4 - 20                     | 0.4 - 0.6        | 400 - 700                                 |
| Alumines activées              | 200 - 400                           | 1 - 6                      | 0.3 - 0.6        | 800 - 950                                 |
| Charbons actifs                | 400 - 2000                          | 1 - 4                      | 0.4 - 0.8        | 300 - 600                                 |
| Gels de silice                 | 600 - 800                           | 2 - 5                      | 0.4 - 0.5        | 700 - 800                                 |
| Tamis moléculaires carbonés    | 300 - 600                           | 0.3 - 0.8                  | 0.35 - 0.5       | 500 - 700                                 |
| zéolithes                      | 500 - 800                           | 0.3 - 0.8                  | 0.3 - 0.4        | 600 - 750                                 |

Tableau 1.4: Principales caractéristiques physiques des adsorbants les plus connus

### Adsorbants organiques

Les charbons actifs font partie des adsorbants organiques et sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation dûment contrôlés. Ils sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores ( $<2 nm$ ) aux mésopores (2 à 50  $nm$ ) et aux macropores ( $> 50 nm$ ). Les charbons actifs utilisés pour la séparation

en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures.

La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface. En conséquence, ils n'ont pas besoin de séchage préalable sévère et adsorbent de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, etc. Du fait de leur distribution assez large de tailles de pores, les charbons actifs ont des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes.

Pour augmenter les sélectivités, il est possible de préparer des charbons actifs avec une distribution de pores très étroite par des processus d'activation spécifiques, en utilisant par exemple un post-traitement des charbons actifs par le craquage ou la polymérisation de certaines espèces comme le benzène ou l'acétylène sur la surface. Les charbons actifs ainsi obtenus sont appelés tamis moléculaires carbonés. Ce type de charbons actifs est utilisé pour la production de  $N_2$  à partir de l'air avec un procédé de séparation basé sur des sélectivités cinétiques. Les tailles effectives des micropores dans les tamis moléculaires carbonés peuvent varier entre 0,3 et 0,8 nm [Sun, 2003].

D'une façon générale, malgré la grande surface spécifique des charbons actifs, les adsorbants lui correspondant, c'est-à-dire l'ammoniac et le méthanol, ne semblent pas adaptés à une application aux bâtiments pour des raisons d'hygiène et de sécurité. En effet, l'ammoniac est toxique et dangereux car il présente des risques d'inflammation au contact de l'air mais aussi de détérioration des constituants des systèmes étudiés. De même, le méthanol est toxique et inflammable [Van Berkel, 2000]. Ainsi les couples charbons actifs/méthanol et charbons actifs/ammoniac ne sont pas retenus. Par la suite, nous décrivons les différents adsorbants envisageables et choisissons de les éliminer si leur affinité pour l'eau est restreinte.

## Adsorbants minéraux

### Gels de silice

Les gels de silice ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel etc [Sun, 2003].

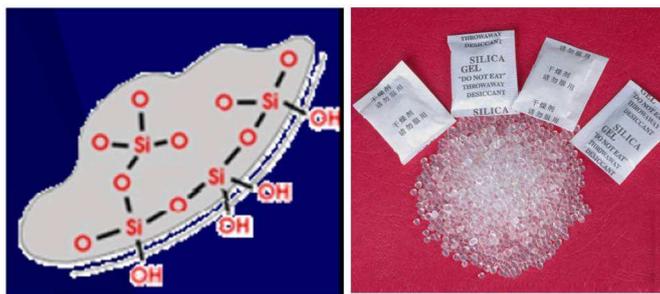


FIGURE 1.2.3: Gels de silice schématisés, en vrac et en conditionnés sachet [Palomo, 2009]

### **MCM**

Une famille de silicates mésoporeux, les MCM (Mobil Crystalline Materials), a également été découverte en 1992 [Beck, 1992]. Ces matériaux, schématisés sur la figure 1.2.4, sont amorphes mais présentent une méso-porosité uniforme.

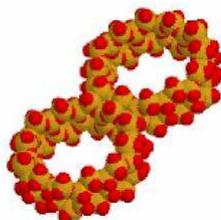


FIGURE 1.2.4: Schématisation des MCM-41 [Palomo, 2009]

Ils sont synthétisés par formation en solution aqueuse de gels de silice en présence de surfactants, généralement des ammoniums quaternaires [Yang, 2003]. Les surfactants s'assemblent pour former des micelles organisées en structures tubulaires. Les précurseurs silicates se condensent sur les parois de ces tubes. La matière organique est éliminée par calcination dans l'air. Il ne reste alors qu'une structure silicate. La possibilité de contrôler les propriétés de structure et de surface à partir des paramètres de synthèse est l'un des atouts de ces matériaux. Par exemple, le choix de surfactant peut faire varier la taille des pores de 2 à 10 nm [Hongois, 2011]. Les MCM ne sont pas retenus dans le cadre de notre étude car ils présentent une affinité restreinte pour l'eau.

### **SAPO et Aérogels de silice**

D'autres adsorbants sont également composés de silice comme le SAPO ainsi que les aérogels de silice. Le SAPO est un aluminophosphate microporeux modifié par incorporation de silice [Jänchen, 2002] et [Jänchen, 2005]. Il possède des propriétés d'adsorption

intéressantes. Plusieurs catégories d'aérogels ont également été synthétisés. A ce jour, il existe : les aérogels d'oxyde simple qui sont les plus communs, les aérogels d'oxyde mixte ou d'ordre supérieur, les aérogels organiques, les aérogels hybrides organique/minéraux ou à base de métalloïdes, les aérogels dopés, essentiellement par des atomes métalliques, les aérogels densifiés et les composites. Tous proviennent d'un même procédé de fabrication mais ont des propriétés physiques différentes. Les aérogels de silice font partie des aérogels d'oxyde simple [Spagnol, 2007]. Ils ont une grande surface spécifique et un volume de pore important mais leur stabilité mécanique et leur masse volumique sont faibles [Aristov, 2011]. Ces adsorbants ne sont donc pas adaptés à l'application visée.

### **Alumines activées**

On peut aussi citer les alumines activées, obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Très hydrophiles, elles sont couramment utilisées pour le séchage et comme agents dessiccateurs de substances organiques polaires. Très peu de systèmes de stockage thermique utilisent l'adsorption sur les alumines activées. Cependant, son emploi est à l'essai dans des composites alumine/sel hygroscopique [Hongois, 2011].

### **Zéolithes**

Les zéolithes sont des minéraux microporeux, naturels ou synthétiques appartenant à la famille des aluminosilicates. Leur structure et leurs propriétés leur confèrent une grande capacité d'adsorption des composés à l'état gazeux ou liquide. Leur développement et leur utilisation sont en plein essor dans l'industrie, en particulier dans la pétrochimie et dans la protection de l'environnement, comme dans le cas du lave-vaisselle proposé dans [Hauer, 2011] où les propriétés des zéolithes sont utilisées pour faire des économies d'énergie. Une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux mis en jeu au cours du processus d'adsorption s'avère par conséquent indispensable dans tout contexte d'application [Bales, 2008]. Elles sont synthétisées industriellement pour un prix tout à fait abordable (200 à 600 US \$/tonne selon les types de zéolithes soit 150 à 460 euros/tonne). Leur température de régénération et leur compacité en font un matériau utilisable pour une application aux bâtiments [Van Berkel, 2000]. Les caractéristiques communes aux différents types de zéolithes sont [Plee, 2003] : une faible densité et des volumes poreux importants, une stabilité cristalline à l'état déshydraté, des propriétés d'échanges cationiques, une taille de pores uniforme, des propriétés d'adsorption de gaz et de vapeurs, des propriétés catalytiques.

La structure zéolithique repose sur un enchaînement de tétraèdres d'atomes d'oxygène au centre desquels se trouvent des ions  $Al^{3+}$  et  $Si^{4+}$ . Les tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  sont liés entre eux par un échange d'ions oxygène. Cette structure est semblable à celle des MCM, dont la description a été réalisée dans le paragraphe précédent, sauf qu'elle contient des cations compensateurs de charge. En effet, chaque tétraèdre  $AlO_4^-$  présent est compensé par des cations échangeables, tels que le sodium ( $Na^+$ ), le potassium ( $K^+$ ), le calcium

( $Ca^{2+}$ ), le lithium ( $Li^+$ ). Leur nature et leur positionnement dans les zéolithes ont une grande influence sur les propriétés d'adsorption qu'ils affectent tant par obstruction partielle des micropores que par interactions spécifiques avec les molécules adsorbées. La possibilité de remplacer des ions dans les zéolithes par d'autres types d'ions permet de modifier leurs propriétés d'adsorption pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques [Sun, 2003]. Le rapport  $Si/Al$  dans les zéolithes est toujours supérieur ou égal à 1 (pour des raisons de répulsion électrostatique : règle de Loewenstein [Plee, 2003]) mais n'a pas de limite supérieure. En règle générale, une zéolithe riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires, tandis qu'une zéolithe pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe de préférence les hydrocarbures [Ruthven, 1984]. Les possibilités d'arrangements des  $SiO_4$  et  $AlO_4$  sont multiples : parmi les 800 structures cristallines possibles, environ 40 ont été découvertes à l'état naturel. Les premiers travaux de synthèse de zéolithes datent des années 1940. Depuis, la chimie a permis de synthétiser en laboratoire près de 200 types différents. La particularité de ces matériaux réside dans l'uniformité de la porosité. Elles se distinguent des adsorbants traditionnels par leur structure cristalline conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme [Sun, 2003] et [Ruthven, 1984].

Bien qu'un très grand nombre de structures cristallines soient connues, seules quelques-unes ont une application industrielle. Parmi celles-ci, on citera [Sun, 2003] :

- en adsorption : zéolithes A, X, Y, chabazite,
- en catalyse : zéolithes ZSM5, USY, mordenite, L, béta,
- en échange d'ions : zéolithe A (détergence), clinoptilolite.

Les trois types de zéolithes principalement commercialisés sont les zéolithes de types A, X et Y, schématisées sur la figure 1.2.5.

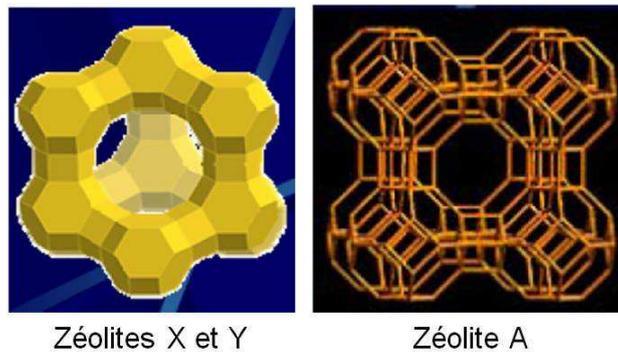


FIGURE 1.2.5: Unité structurale des zéolithes de types A, X et Y [Palomo, 2009]

Les zéolithes présentent une structure régulière constituée d'unités structurales interconnectées, appelées cages. L'élément structurel de base est commun aux trois types de zéolithe. Il s'agit d'un octaèdre tronqué, appelé cage sodalite, ou cage béta. L'assemblage de ces cages donne naissance à des polyèdres secondaires tels que des cubes, des prismes

ou des octaèdres. Il en résulte un réseau cristallin régulier tridimensionnel. La taille des fenêtres à l'intérieur des cages des zéolithes peut être contrôlée en fixant le nombre de cations compensateurs et varie de 0,3 à 1,4 nm. La grande sélectivité de l'adsorption provient de la taille de ces pores. Les pores de la zéolithe A sont formés par des anneaux de 8 ions oxygène, tandis que ceux des zéolithes X et Y sont formés par des anneaux de 12 ions oxygène, ce qui correspond à la plus grande taille de pores pour cette famille de matériaux. Le tableau 1.5 fournit quelques caractéristiques des zéolithes de types A, X et Y.

| Famille de zéolithe | zéolithe naturelle correspondante | Ratio $Si/Al$ | Types de zéolithe       | Cation compensateur    | Diamètre des pores |
|---------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------|------------------------|--------------------|
| A                   | Sodalite                          | 1             | 3A                      | $K^+$                  | 0.3 nm             |
|                     |                                   |               | 4A                      | $Na^+$                 | 0.4 nm             |
| X                   | Faujasite                         | 1 à 1.5       | 13X                     | $Na^+$ majoritairement | 1.0 nm             |
| Y                   | Faujasite                         | 1.5 à 3       | Y                       | $Na^+, K^+, Ca^{2+}$   | 0.7 nm             |
|                     |                                   | > 3           | USY<br>(Ultra Stable Y) | $Na^+, K^+, Ca^{2+}$   | 1.4 nm             |

Tableau 1.5: Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y [Hongois, 2011]

Les zéolithes sont reconnues non toxiques. Aucun effet négatif n'a été décelé sur le traitement biologique de l'eau, ni de toxicité aiguë sur les algues, les invertébrés ou les poissons. L'ingestion par les rats de  $5 g.kg^{-1}$  de poids pendant sept jours n'a produit aucun effet secondaire. Enfin, les risques d'explosion et d'incendie sont sans objet concernant les zéolithes n'ayant adsorbé aucune substance [Plee, 2003].

Parmi les zéolithes, les zéolithes synthétiques de type X présentent une structure cristalline identique à celle de la zéolithe naturelle faujasite. L'unité structurale de la zéolithe 13 X porte donc le nom de cette zéolithe naturelle. La cage faujasite, composée de 192 tétraèdres de  $(Si, Al)O_4$ , est formée par 8 octaèdres tronqués (cages sodalites) reliés entre eux par des ponts de 6 ions oxygène  $O^{2-}$ , comme illustré à la figure 1.2.6.

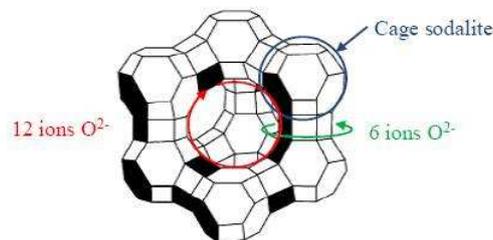


FIGURE 1.2.6: Cage Faujasite-unité structurale des zéolithe X [Hongois, 2011]

Le nombre d'ions aluminium par unité structurale peut varier de 96 à 77, ce qui correspond à un rapport  $Si/Al$  de 1 à 1.5. La structure des zéolithes X présente la plus grande porosité de toutes les zéolithes : le diamètre de la cavité centrale de la cage, formées par des anneaux de 12 ions oxygène, s'élève à 13.7 Å [Yang, 2003]. Lorsque le matériau est saturé en vapeur d'eau, une cage faujasite peut contenir environ 235 molécules d'eau. La nature et la distribution des cations compensateurs dans la structure cristalline détermine l'appellation de la zéolithe : par exemple, une majorité d'ions calcium  $Ca^+$  caractérise la zéolithe 10X, tandis que la zéolithe 13X est définie par une majorité d'ions sodium  $Na^+$ .

Le tableau 1.6 permet également de comparer les densités énergétiques des zéolithes de type X à celles des gels de silice et des SAPO présentés précédemment.

| Matériau       | Température de désorption (°C) | Quantité d'eau sorbée $kg.kg^{-1}$ de sorbant | Densité d'énergie $Wh.kg^{-1}$ | Température maximale dans le milieu de stockage (°C) |
|----------------|--------------------------------|---|--------------------------------|--|
| LiLSX          | 200                            | 0.24  | 225                            | 107  |
| NaLSX          | 200                            | 0.23  | 185                            | 97   |
| Gels de silice | 120                            | 0.18  | 123                            | 62   |
| SAPO           | 100-150                        | 0.23  | 154                            | 72   |

Tableau 1.6: Caractéristiques de quelques matériaux de sorption [Hongois, 2011]

De 2003 à 2007, l'IEA a coordonné la tâche 32, évoquée précédemment, portant sur les concepts de stockage innovants pour les bâtiments solaires et à basse consommation (Advanced Storage Concepts for Solar and Low Energy Buildings). La sous-tâche B, dédiée au stockage chimique et à sorption (Chemical and Sorption Storage) fait état de six projets dont deux sur le stockage thermique dans un système fermé à adsorption : le projet SPF (Solartechnik Prüfung Forschung) et le projet Modestore orchestré par l'AEE-Intec (Arbeitsgemeinschaft Erneuerbare Energie-Institut für Nachhaltige Technologien).

Le projet SPF a porté sur l'étude du couple zéolithe 13X/eau et celui Modestore sur celui gels de silice/eau. La densité énergétique du matériau figurant dans le tableau 1.7 représente l'énergie stockée par unité de volume de substance active, à l'état saturé en eau, grandeur calculée dans les conditions opératoires. La densité énergétique du système quant à elle, rend compte du volume de tous les éléments du prototype, autrement dit, les différents containers, les canalisations et les échangeurs de chaleur. L'étude s'est achevée par une comparaison de ces procédés dans le cas de stockage de petites capacités (70  $kWh$ ) et de grandes capacités (1000  $kWh$ ) associés à une maison individuelle [Hongois, 2011].

| Projets                            | Couple                 | Température de charge | Puissance de décharge | Taille du stockage  | Densité énergétique                    |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|---|--|
| Modestore<br>AEE-Intec<br>Autriche | Gel de silice<br>eau   | 88°C                  | 0.5 – 1kW             | de 70kWh<br>1.7m <sup>3</sup><br>de 1000kWh<br>23m <sup>3</sup> | matériau<br>50kWh<br>système<br>33kWh  |
| SPF<br>Suisse                      | zéolithe<br>13X<br>eau | 180°C                 | 0.8 – 1.8kW           | de 70kWh<br>1.2m <sup>3</sup><br>de 1000kWh<br>17m <sup>3</sup> | matériau<br>180kWh<br>système<br>50kWh |

Tableau 1.7: Comparaison de projets de stockage dans des systèmes fermés à adsorption de la tâche 32 de l'IEA [IEA, 2007]

Le projet Modestore a montré qu'au-delà de 13% d'humidité, l'élévation de température au cours de l'adsorption devient insuffisante. Par ailleurs, lors de la désorption, le niveau de température à disposition ne permet pas à l'humidité de descendre en dessous de 3%. Ainsi, les gels de silice ne peuvent utiliser tout leur pouvoir de stockage, puisqu'en pratique, ils ne peuvent être utilisés que dans une plage d'humidité comprise entre 3 et 13% [Kuznik, 2010].

Les tableaux 1.6 et 1.7 montrent que le couple zéolithe 13X/eau semble donc être la solution la plus adaptée à un stockage de l'énergie à basse température pour une application aux bâtiments. Le choix s'est porté sur ce couple pour ses propriétés remarquables, notamment sa grande porosité et sa chaleur d'adsorption élevée. De plus, sa mise en forme en billes permet une plus grande maniabilité du matériau de stockage. Nous allons néanmoins poursuivre succinctement notre démarche afin de confirmer la pertinence de notre choix en éliminant les autres adsorbants potentiels.

### **Ettringite**

L'ettringite est une espèce minérale composée de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté, de formule :  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$ . La figure 1.2.7 représente une photographie au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de l'ettringite synthétisée par Nishikawa et al [Nishikawa, 1992]. Cet hydrate de ciment Portland est formé lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique  $Ca_3Al_2O_6$  (C3A en notation cimentaire) en présence des sulfates de calcium  $CaSO_4$  sous forme de gypse. L'ettringite est principalement connue pour son rôle de régulateur de prise, afin d'éviter la fausse prise de la pâte de ciment due à réaction rapide des aluminates tricalciques avec l'eau ce qui a pour effet de diminuer le degré d'hydratation de la pâte de ciment, donc de diminuer sa résistance mécanique à long terme.

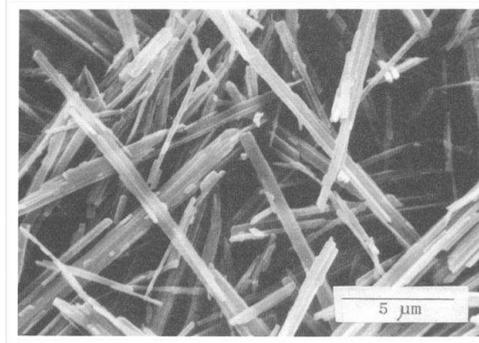


FIGURE 1.2.7: Photographie au MEB de l'ettringite synthétisée [Nishikawa, 1992]

Cependant, dans le cadre de notre étude, certaines de ses caractéristiques peuvent s'avérer intéressantes. En effet, elle peut subir des cycles d'une part d'adsorption/désorption d'autre part d'hydratation et déshydratation et possède des qualités non négligeables pour le stockage d'énergie. Sa densité est de  $1780 \text{ kg.m}^{-3}$  et sa chaleur massique est élevée  $C_p = 1,3 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . De plus, une variation d'enthalpie importante est engendrée par son hydratation  $\Delta H = 0,4 \text{ à } 0,8 \text{ kJ.g}^{-1}$  et elle possède des températures de réactions d'hydratation basses (30 à 55°C) à pression atmosphérique. Enfin, les réactions hydratation/déshydratation que l'ettringite subit sont réversibles [Struble, 1986]. Son utilisation est limitée, notamment par le phénomène de carbonatation au contact du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Cet adsorbant n'est donc pas retenu dans le cadre de notre étude.

## Autres adsorbants

### Matériau Heatsorp

Le matériau Heatsorp est un matériau composite de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  (et/ou  $\text{LiBr}$ ) combinant les effets d'un MCP avec un phénomène d'adsorption. Sa température de régénération est de 110°C, température aisément atteinte avec des collecteurs d'énergie solaire. Il a été développé en 1996 en Russie à l'institut BIC (Boreskov Institute of Catalysis) à Novosibirsk (BIC) par le Professeur Valentin N. Parmon et le Docteur Yuri I. Aristov. Ce matériau a été utilisé pour le stockage d'énergie solaire par l'entreprise allemande SAKIA-solar GmbH, à Ilmenau, en collaboration avec l'Université de Technologie de Ilmenau et l'entreprise SESOL GmbH à Langewiesen. D'après leurs études, un volume de stockage de  $4 \text{ m}^3$  pour un stockage saisonnier d'énergie solaire suffirait à alimenter une maison individuelle. Avec un stockage par chaleur sensible, pour le même résultat, il faudrait  $20 \text{ m}^3$  d'eau stockée dans un système de  $110 \text{ m}^3$  de volume. Le prix des matériaux et les éventuels inconvénients ne sont pas spécifiés. Suite à des tests à Mittelbach, en 2000, sa densité énergétique a été évaluée à  $680 \text{ MJ/m}^3$  et sa grande affinité pour l'eau a été mise en évidence. Le Heatsorp semble être une solution très prometteuse par rapport aux autres adsorbants comme le montre la figure 1.2.2 mais coûteuse et ses propriétés

physiques sont encore peu connues [Van Berkel, 2000]. Ceci explique pourquoi nous ne l'avons pas retenu pour cette étude.

### **Sulfure de sodium**

Le sulfure de sodium est un composé chimique de formule  $Na_2S$  couramment répandu sous la forme nonahydratée  $Na_2S \cdot 9H_2O$ . Les batteries constituées de sulfure de sodium sont utilisées pour stocker de l'énergie et impliquent des températures élevées, de l'ordre de  $300^\circ\text{C}$ . Cette technologie a été développée il y a plus de 30 ans. Un système, appelé Tepidus, basé sur l'utilisation du sulfure de Sodium a été développé en Suisse dans les années 70. Il a été abandonné car l'intégration de sulfure de sodium au système était à l'origine de problèmes techniques [Solpros, 1996]. Selon les développeurs de  $Na_2S$  système SWEAT, ces problèmes étaient liés à la corrosion des matériaux constituant le condenseur et l'évaporateur lors de la formation de gaz non condensables. Le sulfure de sodium n'est donc pas non plus retenu dans le cadre de notre étude car il semble dégrader les composants du système auquel il est intégré [Van Berkel, 2000].

### **Matériaux nanoporeux hybrides**

Les matériaux nanoporeux hybrides sont à présent brièvement abordés. Ils associent des métaux à des molécules organiques [Snurr, 2004].

Dans les années 80, les aluminophosphate et les métal-aluminophosphate sont apparus. Ils représentent la première famille de structure d'oxydes synthétisées sans silice. La taille de leurs pores est de  $0.3$  à  $0.8\text{ nm}$  et ils sont formés de 6, 10, 12 ou 18 canaux annulaires. Ces matériaux ne sont pas sélectionnés dans le cadre de ces travaux car ils ne sont pas fiables à long terme et possèdent des capacités d'adsorption et de régénération moyennes par rapport aux autres adsorbants [Aristov, 2011].

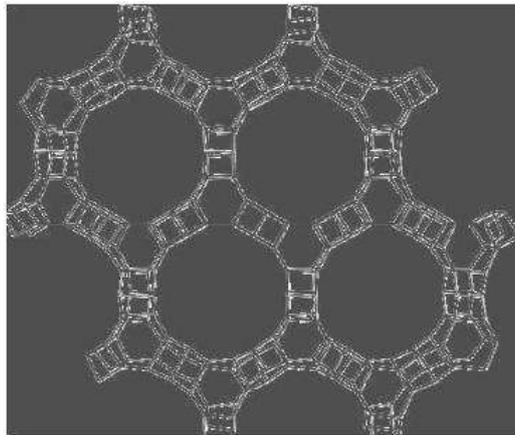


FIGURE 1.2.8: Aluminophosphate [Aristov, 2011]

Dans les années 90, de nouveaux matériaux nanoporeux hybrides sont synthétisés. Les MOFs, Metal-Organic Frameworks, sont constitués d'une matrice rigide, souvent des molécules organiques, et d'ions métalliques ou d'agrégats formant des structures cristallines, mono, bi ou tridimensionnelle.

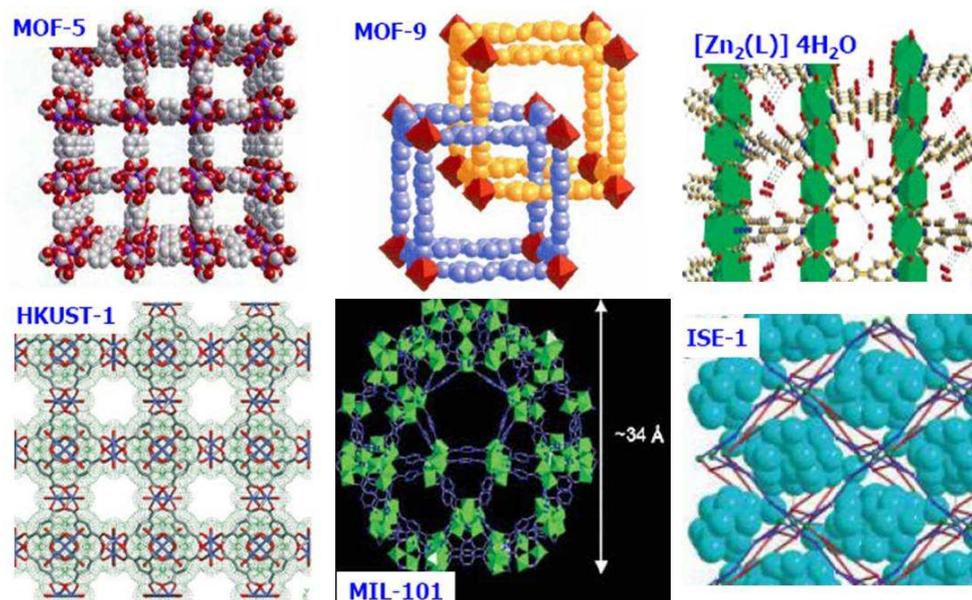


FIGURE 1.2.9: Metal-organic-frameworks [Aristov, 2011]

Dans certaines applications, les pores des MOFs servent à éliminer des molécules (comme des solvants), dans d'autres, à stocker des gaz, comme l'hydrogène ou de l'énergie. Cependant, ils présentent une affinité restreintes pour l'eau et ne sont par conséquent pas retenus dans le cadre de notre étude.

### 1.3 Discussion

Ce premier chapitre permet de situer l'application visée relative au stockage d'énergie. Nous y avons rappelé les différents types de stockage faisant appel à la chaleur sensible, la chaleur latente de changement de phase, les voies thermochimiques et chimiques. Nous avons comparé ces différents types de stockage notamment en termes de densité de stockage et de volume requis, éléments importants pour une application au bâtiment. Si le stockage chimique est à ce titre des plus intéressants, en revanche, les niveaux de température nécessaires, la complexité des réactions, pouvant être non réversibles, et la toxicité des matériaux utilisés sont des arguments qui font que cette approche ne peut pas être retenue pour une application au bâtiment. La voie thermochimique reposant sur le principe d'adsorption-désorption a donc été retenue. Après avoir comparé les divers

systèmes et matériaux associé à ce type de stockage, nous avons sélectionné le couple zéolithe 13 X/eau intégré à un système fermé de stockage.

Pinel et al réalisent dans [Pinel, 2011] un état de l'art sur le stockage d'énergie dans le secteur du bâtiment. L'une de leurs conclusions est que les modélisations numériques des transferts de chaleur et de masse survenant dans les matériaux de stockage restent relativement basiques (souvent monodimensionnelle et faisant appel à de nombreuses hypothèses simplificatrices). Dans le tableau 1.7, la différence entre la densité énergétique du matériau et celle du système montre la nécessité d'améliorer la modélisation de ces phénomènes pour mieux comprendre et optimiser le fonctionnement des systèmes de stockage. Nous allons donc dans les chapitres suivants proposer une modélisation bidimensionnelle de ces transferts au sein du système.

## Bibliographie

[Akgün, 2006] Akgün U., **Prediction of Adsorption Equilibria of Gases**, Genehmigten Dissertation, Technischen Universität München, 2006.

[Aristov, 2011] Aristov, Y.I., **Challenging offers of material science for adsorption storage of thermal energy**, Eurotherm Seminar n°93, 16-18 Novembre 2011.

[Baker, 2008] Baker, J., **New technology and possible advances in energy storage**, *Energy Policy*, 36, 4368-4373, 2008.

[Bales, 2007] Bales, C., Gantenbein P, Jaenig D, Weber R., **Laboratory prototypes of thermo-chemical and sorption storage units**, Report B3, IEA SHC-Task 32, 2007.

[Bales, 2008] Bales C., Gantenbein P., Jaenig D., Kerskes H., Vissher K., **Final report of subtask B-chemical and sorption storage**, Report B7, IEA SHC-Task 32, 2008.

[Beck, 1992] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., Mcgullen, S. B., Higgins, J. B. & Schlenker, J. L., **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834-10843, 1992.

[CEA, 2012] Laeser, T., **Le stockage stationnaire de l'énergie, Technologies disponibles et recherches du CEA**, Jeudi 18 octobre 2012.

[Chekirou, 2008] Chekirou, W., **Etude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption**, Thèse de Doctorat en Sciences en Physique, Université de Mentouri-Constantine, 2008.

[COV, 2001] Dossier COV, **Récupération par adsorption**, *Revue professionnelle de la maîtrise de l'énergie*, 2001.

[Dincer, 2002] Dincer, I., **On thermal energy storage systems and applications in buildings**, *Energy and Buildings*, 34, 377-388, 2002.

[Dumas, 2002] Dumas, J-P., **Stockage du froid par chaleur latente**, *Sciences et Techniques de l'Ingénieur*, Référence BE9775, 2002.

[Ensm, 2012] **Mécanique et changement de phase à l'état solide**, dernière connexion au site internet le 24 octobre 2012.

mms2.ensmp.fr/mmc\_paris/annales/examen2010.pdf,

[Gil, 2010] Gil, A., Medrano, M., Martorell, I., Lázaro, A., Dolado, P., Zalba, B., **State micromaterials and modellization**, *Renewable and sustainable energy reviews*, 14, 31-55, 2010.

[Hadorn, 2008] Hadorn J-C., **Advanced storage concepts for active solar energy-IEA SHC Task 32 2003–2007**. In : Eurosun-1st international conference on solar heating, cooling and buildings, 2008.

[Hasnain, 1998] Hasnain, S. M., **Review on sustainable thermal energy storage technologies, part 1 : heat storage materials and techniques**, *Energy Conver. Mgmt*, 39(11), 1127-1138, 1998.

[Hauer, 2001] Hauer, A., Mehling, H., Schossig, P., Yamaha, M., Cabeza, L., Martin, V., Setterwall, F., **Implementing Agreement on Energy Conservation through Energy Storage**, IEA, Annex 17, Final Report, 2001.

[Hauer, 2011] Hauer, A., Fischer, F., **Open Adsorption System for an Energy Efficient Dishwasher**, *Chemie Ingenieur Technik*, 83 (1-2), 61-66, 2011.

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

[IEA,2007] International Energy Agency, site internet de la Task 32, <http://www.iea-shc.org/task32/publications/index.html>.

[Jänchen, 2002] Jänchen, J., Ackermann, D., Weiler, E., Stach, H. & Brösicke, W., **Microporous aluminophosphates - Materials for thermochemical storage between zeolites and silica gel**, 3rd Workshop of IEA/ECES, annex 17, 2002.

[Jänchen, 2005] Jänchen, J., Ackermann, D., Weiler, E., Stach, H. & Brösicke, W., **Calorimetric investigation on zeolites, AlPO<sub>4</sub>'s and CaCl<sub>2</sub> impregnated at-tapulgit for thermochemical storage of heat**, *Thermochimica Acta*, 434, 37-41, 2005.

[Kuznik, 2009] Kuznik, F., **Stockage de chaleur dans les bâtiments basse consommation**, Journées de stockage de l'énergie dans l'habitat, 2009.

[Kuznik, 2010] Kuznik, F., **Etude d'un matériau composite zéolithe/MgSO<sub>4</sub> pour le stockage intersaisonnier**, Projet de fin d'étude, CEMTIL, 2010.

[Marsteau, 2005] Marsteau, S., **Adsorption**, ED 4263, INRS, 29(39), 2005.

[Mauran, 2008] Mauran, S., Lahmidi, H., Goetz, V., **Solar heating and cooling by a thermochemical process-first experiments of a prototype storing 60 kWh by a solid/gas reaction**, *Solar Energy*, 82(7), 623-36.

[Nishikawa, 1992] Nishikawa, T., Suzuki, K., Ito, S., Sato, K., Takebe, T., **Decomposition of synthesized ettringite by carbonatation**, *Cement and Concrete Research*, 22, 6-14, 1992.

[NTsoukpoe, 2009] N'Tsoukpoe, K. E., Liu, H., Le Pierrès, N., Luo, L., **A review on long-term sorption solar energy storage**, *Renewable and sustainable energy*, 13, 2385-2396, 2009.

[Pinel, 2011] Pinel P., Cruickshank C.A., Beausoleil-Morrison I., Wills A., **A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(7), 3341-3359, 2011.

[Plee, 2003] Plee, D., **Zéolithes**, *Techniques de l'Ingénieur*, J 6 675, 2003.

[Ruthven, 1984] Ruthven, D. M., **Principles of adsorption and adsorption processes**, New York, Wiley Interscience, 1984.

[Snurr, 2004] Snurr, R.Q., Hupp, J.T., Nguyen, S.T., **Prospects for nanoporous metal-organic materials in advanced separation processes**, *AIChE J.*, 50, 1090-1095, 2004.

[Spagnol, 2007] Spagnol, S., **Transferts conductifs dans les aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires**, Thèse de Doctorat, INSA Toulouse, 2007.

[Solpros, 1996] Solpros, **State-of-the-art report on advanced solar thermal storage systems**, Finland, August 1996.

[Struble, 1986] Struble, L. J., Brown, P.W., **Heats of dehydration and specific heats of compounds found in concrete and their potential for thermal energy storage**, *Solar Energy Materials*, 14(1), 1-12, August-September 1986.

[Sun, 2003] Sun, L.M., Meunier, F., **Adsorption : Aspects théoriques**, *Techniques de l'Ingénieur*, J2730, 2003.

[Van Berkel, 2000] Van Berkel, J., **Solar thermal storage techniques**, Research commissioned by The Netherlands Agency for Energy and the Environment NOVEM, project # 143.620-935.8, Octobre 2000.

[Yang, 2003] Yang, R. T., **Adsorbents : Fundamentals and Applications**, New York, Wiley-Interscience, 2003.

## Chapitre 2

# Modélisation du stockage thermochimique par adsorption

Dans un premier temps, nous présenterons le système de stockage sélectionné au chapitre précédent. Nous déterminerons le problème physique étudié et définirons les notions d'équilibre de sorption, puis d'isotherme d'adsorption ainsi que les différents modèles élaborés pour décrire la cinétique d'adsorption afin d'en sélectionner un adapté à notre système. Nous aborderons ensuite les hypothèses utilisées pour modéliser le comportement de l'adsorbeur au cours de cycles désorption-adsorption. Enfin, nous présenterons la traduction des phénomènes physiques en formulation mathématique dimensionnée et les adimensionnerons en vue du développement du modèle bidimensionnel, appelé modèle d'ordre élevé (MOE), reproduisant la dynamique de l'adsorbeur.

## 2.1 Système de stockage

### 2.1.1 Description du système

Les systèmes à adsorption ont fait l'objet de nombreuses études [Lemmini, 1992], [Marmottant, 1992], [Cacciola, 1995], [Szarzynski, 1998], [Pons, 1999], [Pons, 2000], [Yong, 2002], [Chahbani, 2004], [Hildbrand, 2004], [Yong, 2004]. Ils sont constitués d'un ou deux adsorbeurs [Szarzynski, 1997]. Nous choisissons d'étudier un système fermé à un adsorbeur comme l'illustre le schéma 2.1.1 en nous basant sur les travaux de Pons et al. [Pons, 1999]. Ce système est également composé d'un système alternatif de chauffage, par exemple un capteur solaire pendant la journée, et de refroidissement, comme l'eau froide du réseau, d'un évaporateur et d'un condenseur. Les deux derniers étant des échangeurs diphasiques classiques largement étudiés dans la littérature, nous nous sommes focalisés sur la modélisation bidimensionnelle du stockage de l'énergie dans l'adsorbeur, élément clé de la machine à adsorption. En effet, celui-ci contient le milieu poreux où se produisent les transferts couplés de chaleur et de masse. L'évaporateur et

le condenseur ne sont donc pas modélisés dans notre étude. Cependant, pour respecter la physique du système, ces deux composants sont pris en compte dans la modélisation de l'adsorbeur, tout comme le système alternatif, au niveau des conditions limites du système d'équations.

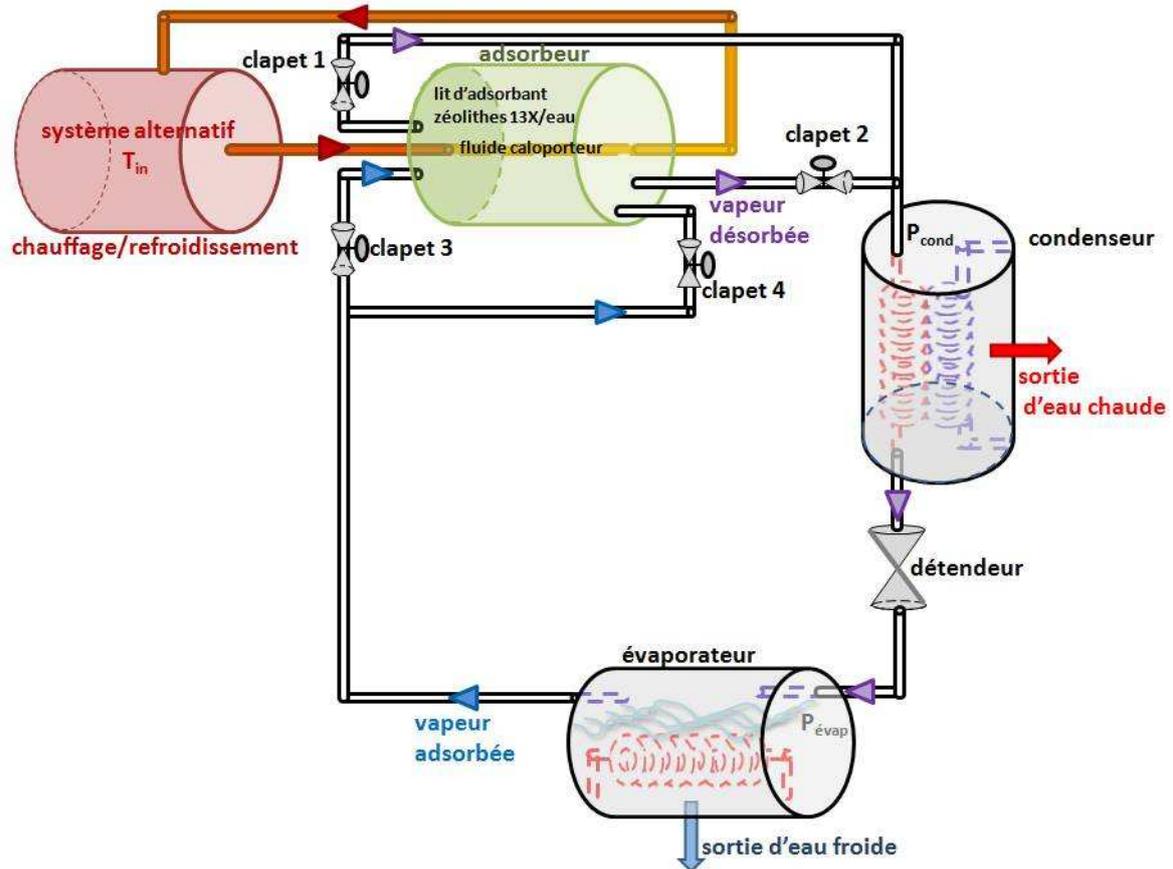


FIGURE 2.1.1: Fonctionnement simplifié d'un système à adsorption

De nombreux travaux portant uniquement sur l'adsorbeur peuvent être cités [Mhimid, 1997], [Fedorov, 1999], [Zhang, 1999], [Zhang, 2000], [Pei-Zhi, 2009].

### 2.1.2 Description de l'adsorbeur

L'adsorbeur étudié est classique. Il est constitué d'un fluide caloporteur qui circule dans un tube métallique entouré par un lit de zéolithes 13X cylindrique comme l'illustre la figure 2.1.2. Ses parois internes, c'est-à-dire en  $r = R_2$ , et externes, c'est-à-dire en  $r = R_3$ , du lit d'adsorbant sont imperméables.

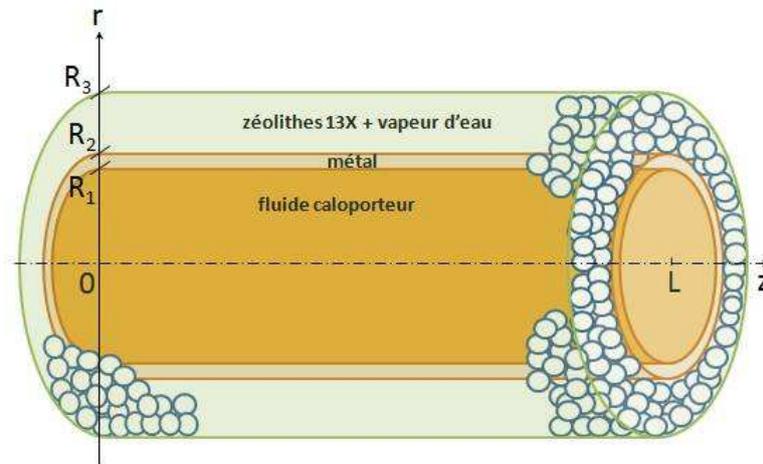


FIGURE 2.1.2: Schéma de l'adsorbeur

Un cycle à adsorption fonctionne de manière similaire à un cycle thermique ordinaire. Il s'articule habituellement en quatre phases : une phase de chauffage isostérique, une phase de désorption, une phase de refroidissement isostérique et une phase d'adsorption décrites ci-après [Pons, 1999]. Les phases de chauffage et de désorption permettent le stockage d'énergie au sein de l'adsorbeur quand cette dernière est disponible. Le refroidissement et l'adsorption permettent la restitution de l'énergie en fonction des besoins. La quantité d'énergie stockée (ou déstockée) dans le lit d'adsorbant, grandeur d'intérêt nous concernant, dépend de la quantité d'eau présente en son sein.

Lors de la mise en route du système de stockage d'énergie, les quatre clapets présentés sur la figure 2.1.1 sont fermés et le lit d'adsorbant est saturé en vapeur d'eau. Il est en équilibre thermodynamique avec son environnement, c'est-à-dire à la température ambiante au démarrage du système. Sa température  $T$  et sa pression  $p$  sont considérées uniformes.

Au cours du chauffage isostérique, le fluide caloporteur provenant du système alternatif en mode de chauffage entre dans le tube métallique par son extrémité gauche et s'écoule vers son extrémité droite, chauffant ainsi le lit d'adsorbant comme l'illustre la figure 2.1.3. La température et la pression augmentent plus rapidement à l'extrémité gauche du lit d'adsorbant qu'à l'extrémité droite, ce qui correspond au temps de séjour du fluide. Durant cette phase, tous les clapets restent fermés. La pression  $p$  et la température  $T$  du lit d'adsorbant, initialement basses, augmentent contrairement à la quantité d'eau présente dans le lit d'adsorbant qui reste constante.

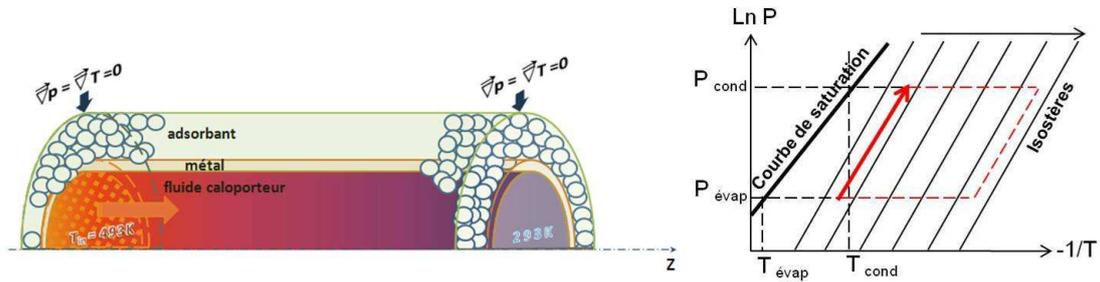


FIGURE 2.1.3: Phase de chauffage isostérique

Lorsque la pression de l'extrémité gauche du lit d'adsorbant dépasse légèrement la pression du condenseur, le clapet 1 s'ouvre, ce qui initie la désorption au niveau de cette extrémité. Les clapets 2, 3 et 4 sont alors fermés. Quand la pression de l'extrémité droite dépasse légèrement la pression du condenseur, le clapet 2 s'ouvre, initiant la désorption au niveau de cette extrémité du lit d'adsorbant. Les clapet 3 et 4 restent fermés. La vapeur d'eau est désorbée et s'écoule vers le condenseur comme le représente la figure 2.1.4. Tant que la pression des extrémités de l'adsorbeur est égale à celle du condenseur, les clapets 1 et 2 restent ouverts. Le lit d'adsorbant est alors connecté au condenseur. La pression de ce dernier, notée  $p_{cond}$  est donc imposée aux deux extrémités du lit d'adsorbant. Le fluide continue à chauffer le lit d'adsorbant pour entretenir le processus de désorption. Dans le condenseur, la vapeur d'eau désorbée est refroidie et se condense. L'eau liquide traverse un détendeur dans lequel elle passe de haute à basse pression puis vient remplir l'évaporateur sans changer d'état. La totalité de la vapeur d'eau n'a pu être désorbée. Une quantité « résiduelle » de vapeur d'eau subsiste donc dans le lit d'adsorbant à la fin de cette phase. A ce moment, les clapets 1 et 2 sont ouverts contrairement aux clapets 3 et 4, toujours fermés.

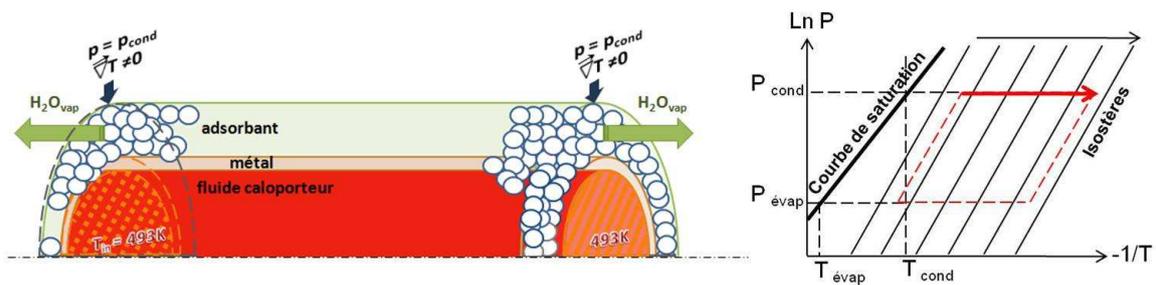


FIGURE 2.1.4: Phase de désorption

Quand les besoins en énergie le requièrent, un liquide froid provenant du système alternatif en mode de refroidissement entre dans le tube métallique par son extrémité gauche et refroidit le lit d'adsorbant comme le montre la figure 2.1.5. Dès le début de cette phase, la diminution de pression est à l'origine de la fermeture des clapets. Le mécanisme étant réversible, la température et la pression diminuent plus rapidement à l'extrémité gauche du lit d'adsorbant qu'à l'extrémité droite, ce qui est lié au temps de séjour du fluide. Durant cette phase, la pression  $p$  et la température  $T$  du lit d'adsorbant, initialement hautes, diminuent contrairement à la quantité d'eau présente dans le matériau qui reste constante.

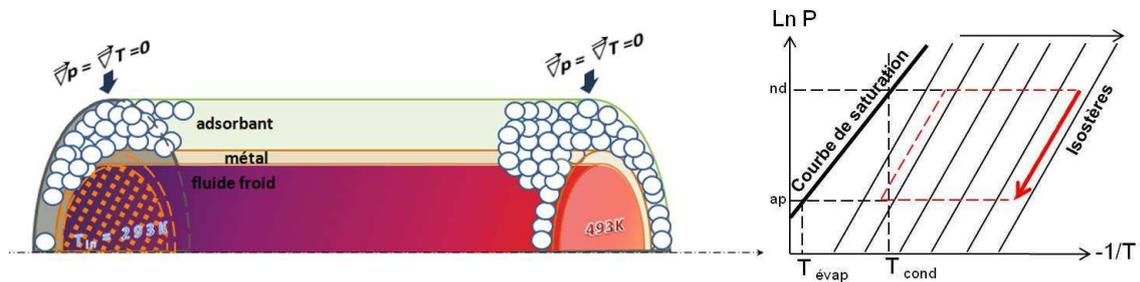


FIGURE 2.1.5: Phase de refroidissement isostérique

Lorsque la pression de l'extrémité gauche du lit d'adsorbant devient légèrement inférieure à la pression de l'évaporateur, le clapet 3 s'ouvre, ce qui initie l'adsorption au niveau de cette extrémité. Les clapets 1, 2 et 4 sont alors fermés. Quand la pression de l'extrémité droite devient légèrement inférieure à la pression de l'évaporateur, le clapet 4 s'ouvre, initiant l'adsorption au niveau de cette autre extrémité du lit d'adsorbant. Les clapets 1 et 2 restent fermés. Dans l'évaporateur, l'eau liquide est vaporisée puis s'écoule de l'évaporateur vers l'adsorbeur, comme le représente la figure 2.1.6, où elle est adsorbée. Tant que la pression des extrémités de l'adsorbeur est égale à celle de l'évaporateur, les clapets 3 et 4 restent ouverts. Le lit d'adsorbant est alors connecté à l'évaporateur. La pression de ce dernier, notée  $p_{\text{évap}}$  est donc imposée aux extrémités du lit d'adsorbant. Le fluide froid provenant du système de refroidissement continue à entretenir le processus d'adsorption, donc de restitution de l'énergie, jusqu'à saturation du lit d'adsorbant en vapeur d'eau.

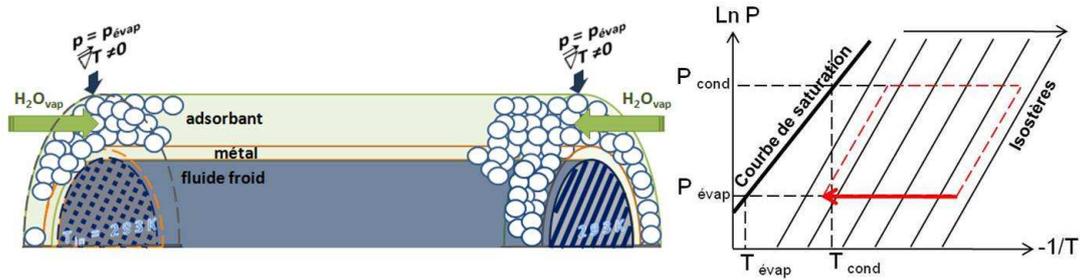


FIGURE 2.1.6: Phase d'adsorption

A la fin de cette phase, le lit d'adsorbant est saturé et à l'équilibre thermodynamique. Sa pression et sa température sont basses.

Pour une explication plus approfondie du fonctionnement des cycles à adsorption, le lecteur peut se référer à [Pons, 2000], [Hildbrand, 2004].

## 2.2 Problème physique

La grandeur d'intérêt dans notre problème physique est la variation d'énergie entre deux instants que nous définissons de la manière suivante :

$$\Delta E = -B |\Delta H| [\bar{q}(t_1) - \bar{q}(t_0)] \quad (2.2.1)$$

avec  $\Omega$ , le domaine représentant le lit d'adsorbant,  $\bar{q}(t) = \frac{\int_{\Omega} q(t) d\Omega}{\int_{\Omega} d\Omega}$ , la moyenne spatiale de la quantité d'eau adsorbée,  $\Delta H$ , la chaleur d'adsorption,  $B$ , une constante traduisant les porosités du lit d'adsorbant étudié et  $\Delta E$ , la variation d'énergie au sein du lit d'adsorbant entre deux instants, exprimée en  $J.m^{-3}$ .

Ainsi, l'énergie stockée (respectivement restituée) se calcule en fonction de l'évolution de la quantité d'eau désorbée (respectivement adsorbée) par le lit d'adsorbant. La cinétique d'adsorption représente l'évolution temporelle de cette quantité d'eau adsorbée par les zéolithes entre deux états d'équilibre, initial et final. Nous allons donc dans un premier temps définir la notion d'équilibre de sorption puis celle de cinétique d'adsorption pour le couple zéolithe 13X/eau intégré au système de stockage.

### 2.2.1 Equilibre de sorption du couple zéolithe/eau

Dans les zéolithes, les molécules sont adsorbées d'abord sur les parois des micropores, avant de s'accumuler dans le volume du cœur des cavités ou canaux [Thibault, 2004]. Une surface spécifique équivalente est cependant définie pour les zéolithes en dépit du

caractère volumique du phénomène, permettant d'y transposer aisément les théories de l'adsorption surfacique.

D'un point de vue thermodynamique, la zéolithe est constituée d'une part du squelette zéolitique, d'autre part des molécules de fluide adsorbées [Hongois, 2011]. Puisque l'équilibre entre un constituant adsorbable et un matériau adsorbant est déterminé par le triplet Pression-Température-Quantité adsorbée, l'équilibre d'adsorption peut être étudié de trois manières :

- en conditions isobares (pression constante), où la quantité adsorbée est étudiée en fonction de la température,
- en conditions isothermes (température constante), où la quantité adsorbée est étudiée en fonction de la pression,
- en conditions isostériques (quantité adsorbée constante), où la pression est suivie en fonction de la température.

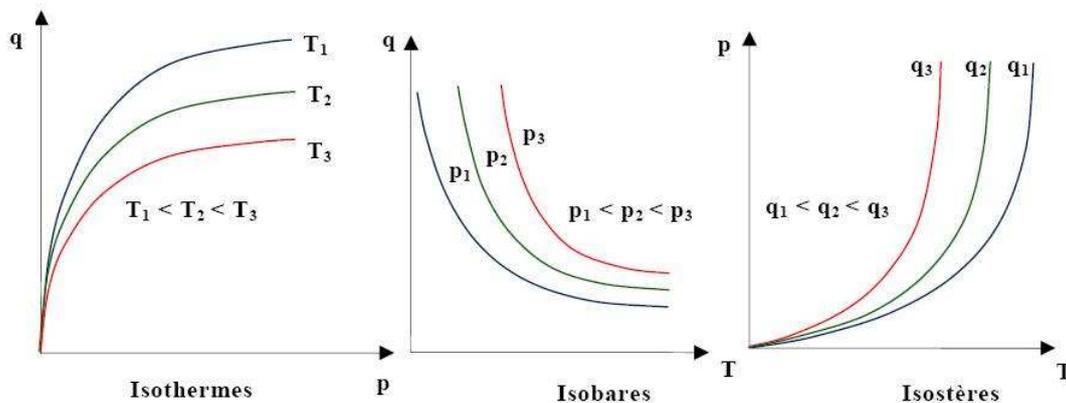


FIGURE 2.2.1: Allure générale des isothermes, isobares et isostères d'adsorption [Hongois, 2011]

Les matériaux d'adsorption sont largement utilisés dans les procédés de séparation des gaz, impliquant des colonnes d'adsorption sous conditions isothermes. De ce fait, les travaux les plus répandus concernent ce type d'équilibres d'adsorption [Hongois, 2011]. L'équilibre d'adsorption est alors décrit par des isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption correspondent à la loi de variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la pression d'espèce adsorbable en phase fluide à température constante. Elles sont répertoriées en six catégories d'après la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme l'illustre la figure 2.2.2. Cependant, les isothermes expérimentales et la formulation de nouveaux matériaux font toujours apparaître des types ne correspondant pas parfaitement, voire pas du tout, à ceux répertoriés.

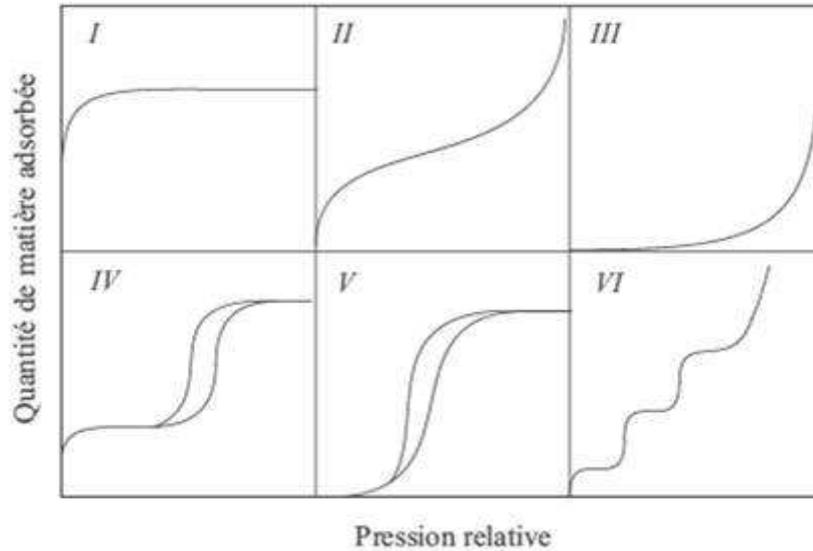


FIGURE 2.2.2: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [Chekirou, 2008]

- Les isothermes de type I, réversibles, sont caractéristiques d'une adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre des pores inférieur à 2 nm). La partie concave par rapport à l'axe des pressions relatives traduit des interactions adsorbant/adsorbant fortes. La quantité maximale adsorbée est limitée par le volume microporeux car aucune adsorption supplémentaire n'est observée après le palier.
- Les isothermes de types II et III, réversibles, sont représentatives de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores supérieur à 50 nm). Elles sont caractérisées par une adsorption monocouche/multicouche illimitée à saturation. Dans le cas de l'isotherme de type II, le point d'inflexion de l'isotherme à basse pression relative correspond à l'achèvement de la première monocouche. L'isotherme de type III peu répandue, est caractérisée par des interactions adsorbant/adsorbant faibles par rapport aux interactions adsorbant/adsorbant.
- Les isothermes de types IV et V sont représentatives de l'adsorption sur des solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm), voire de certains solides microporeux (type V). À saturation, le processus d'adsorption est limité. Elles présentent une boucle d'hystérèse, associée à la condensation capillaire de l'adsorbant dans les mésopores. Les isothermes de types IV et V, comparables aux isothermes de types II et III, présentent les mêmes parties initiales et sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbant respectivement fortes et faibles.
- Les isothermes de type VI rendent compte d'une adsorption multicouche par paliers, sur une surface uniforme non-poreuse. La hauteur des paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées.

L'allure de l'isotherme d'adsorption est étroitement liée à la porosité et à la nature des interactions adsorbat/adsorbant. De ce fait, le type des isothermes d'adsorption des systèmes zéolithes/vapeur d'eau varie naturellement selon la nature de l'adsorbat et le type de zéolithe. Par exemple, la courbe d'équilibre de l'adsorption d'un gaz rare sur une zéolithe Y présente généralement un point d'inflexion, caractéristique d'une isotherme de type V, tandis que les couples zéolithes/vapeur d'eau correspondent à des isothermes de type I, caractéristiques des phénomènes d'adsorption monocouche, ou de type II, traduisant une adsorption multicouche [Hongois, 2011]. La figure 2.2.2 montre que pour le type II, la quantité d'eau adsorbée augmente moins rapidement aux faibles pressions relatives et n'est pas constante aux pressions relatives élevées par rapport au cas des isothermes de type I. Pour illustration, les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 40°C sur différents matériaux, dont les zéolithes 13X, de type A (*Na5A*) et une zéolithe de type Y (UOP SC Y 1/16) sont représentées sur la figure 2.2.3.

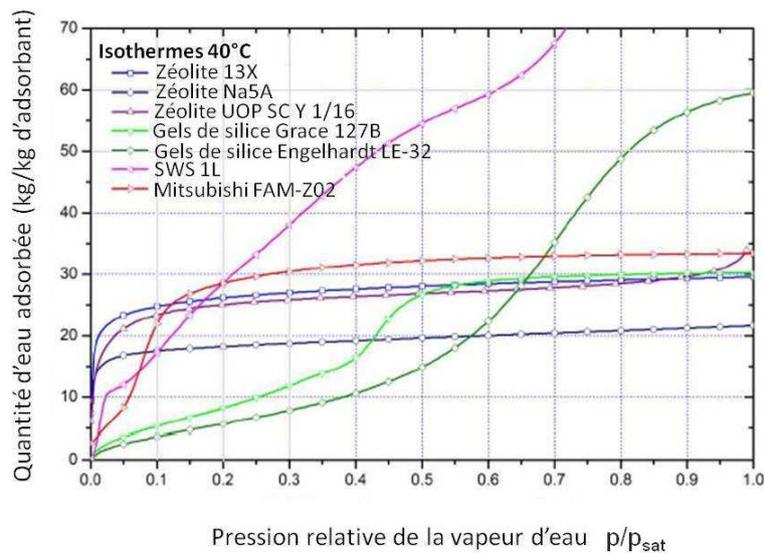


FIGURE 2.2.3: Isotherme d'adsorption de l'eau à 40°C sur quelques matériaux [Hadorn, 2005]

La figure 2.2.3 montre que l'isotherme du couple zéolithes 13X/vapeur d'eau correspond dans notre cas à une isotherme de type II, traduisant une adsorption multicouche. En règle générale, trois domaines peuvent être distingués sur les isothermes de type II comme l'illustre la figure 2.2.4. Chaque domaine est associé à un mode de fixation particulier de l'espèce adsorbée sur le matériau. Dans la région des faibles pressions (zone 1), les molécules sont adsorbées progressivement jusqu'à formation d'une monocouche recouvrant la totalité de la surface des pores de l'adsorbant. Lorsque cette monocouche

est saturée, il y a transition vers la phase suivante (zone 2), où l'isotherme est linéaire : les molécules sont adsorbées sur la première couche d'adsorbat. Chez certains matériaux à pores de grande dimension, de diamètre de pore largement supérieur à 2 nm, l'adsorption multicouche peut conduire jusqu'à la condensation capillaire (zone 3) [Hongois, 2011].

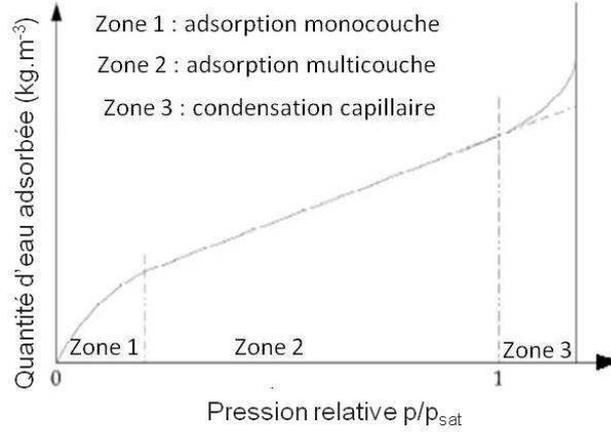


FIGURE 2.2.4: Interprétation des différentes zones des isothermes d'adsorption [Hongois, 2011]

La quantité d'eau adsorbée dans des conditions d'équilibre peut donc être représentée par un ensemble d'isothermes. Afin de pouvoir modéliser le système, elle sera en réalité décrite par une expression paramétrique 2.2.2 en pression et en température. Le modèle cinétique étudié dans nos travaux (équation 2.2.3) s'appuie sur le modèle de Langmuir généralisé associé au type II [Chekirou, 2008] et s'écrit :

$$q_e = \frac{q_{s,1}b_1p}{1 + b_1p} + \frac{q_{s,2}b_2p}{1 + b_2p} + \frac{q_{s,3}b_3p}{1 + b_3p} \quad (2.2.2)$$

$$\text{avec } \begin{cases} q_{s,n} = a_{0,n} + \frac{a_{1,n}}{T} + \frac{a_{2,n}}{T^2} + \frac{a_{3,n}}{T^3} \\ b_n = b_{0,n} \exp(E_n/T) \quad (n = 1, 2, 3) \end{cases}$$

Toutefois, ceci est insuffisant pour décrire le fonctionnement dynamique du système. En effet, il nous faut aussi connaître son comportement entre deux états d'équilibre, c'est-à-dire, sa cinétique d'adsorption.

### 2.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un gaz par un solide poreux, aussi appelée cinétique de transfert de masse, joue un rôle prépondérant dans le fonctionnement d'un système de stockage à adsorption. Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories [Sun, 2003] :

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle du grain donnent lieu à une diffusion interne résultant de différents phénomènes de migration (diffusion moléculaire, de Knudsen et de surface). Les molécules d'adsorbat se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide. Les coefficients de diffusion effectifs pouvant dépendre des différents mécanismes de transfert permettent de décrire les transferts de masse macroporeux à l'échelle macroscopique d'un grain d'adsorbant.
- Les adsorbants hétérogènes à double porosité sont issus de l'agglomération de cristaux ou de microparticules comme les zéolithes. La cinétique d'adsorption dans ces derniers se déroule à plusieurs échelles, comme l'illustre la figure 2.2.5, faisant ainsi intervenir non seulement des transferts de masse internes micro- et macroscopiques mais également des transferts de masse externes.

Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Les molécules devant traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour atteindre leur surface, on parle alors de résistance de surface.

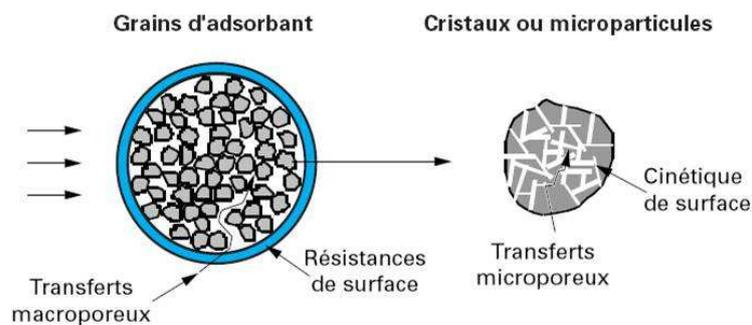


FIGURE 2.2.5: Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité [Sun, 2003]

L'exploitation de ces différents transferts de masse a entraîné le développement d'un grand nombre de modèles afin de tenter de les décrire. Notre cas d'étude porte sur une adsorption multicouche et nous avons vu à la sous-section précédente que le type d'isotherme correspondant était le deuxième de la classification de l'IUPAC.

Dans la suite, nous décrirons trois de ces modèles :

- le modèle de diffusion,
- le modèle LDF,
- le modèle d'équilibre.

Dans le cas du modèle de diffusion, la littérature est peu prolifique [Yong, 2002], [Inaba, 2004]. Dans les travaux [Madrau, 1999], les équations y décrivent le transfert de matière d'un gaz s'écoulant dans un capillaire qui possède une géométrie bien définie. La détermination des modes de transfert dominants, de leur coefficient de diffusion et des paramètres intervenant dans ces équations est difficile du fait de la géométrie complexe de l'adsorbant. De ce fait, le modèle de diffusion sera écarté dans notre étude.

Afin de pallier les difficultés numériques liées au modèle précédent, Gleuckauf et Coates ont proposé en 1947 un modèle de diffusion simplifié appelé le modèle LDF (Linear Driving Force). Ce modèle est utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption dans les grains d'adsorbant. L'évolution temporelle de la quantité adsorbée  $y$  est définie de la manière suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \psi (q - q_e) \quad (2.2.3)$$

avec  $q_e$  la quantité d'eau à l'équilibre, donnée par l'isotherme de sorption,  $q$ , la quantité d'eau adsorbée et  $\psi$ , une constante suivant la loi d'Arrhénius dépendant du coefficient de diffusion de l'adsorbant et du rayon d'une particule d'adsorbant. La figure 2.2.6.a permet de comparer les modèles de diffusion et LDF obtenus par [Sun, 2003]. La figure 2.2.6.b quant à elle nous permet d'une part de constater que les modèles d'équilibre et LDF donnent les mêmes résultats, d'autre part de comparer ceux-ci avec ceux du modèle de diffusion [Ilis, 2010].

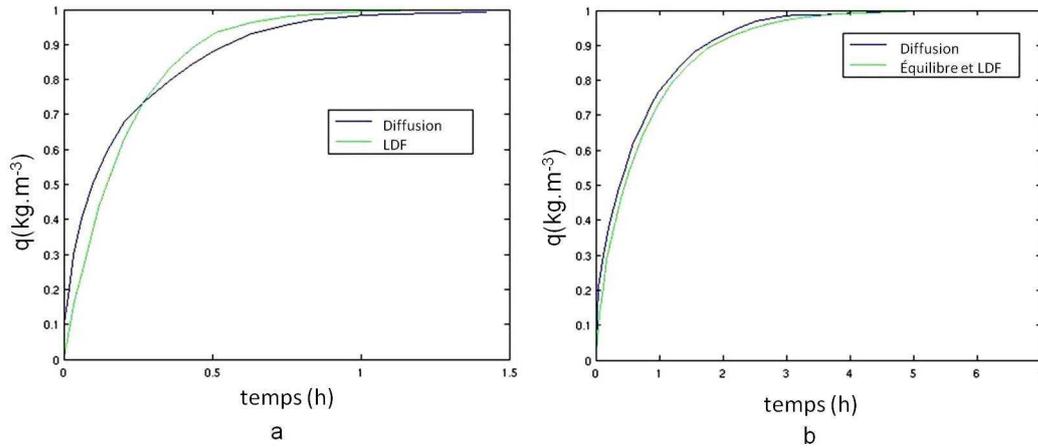


FIGURE 2.2.6: Comparaison des réponses dynamiques données par (a) les modèles LDF et de diffusion [Sun, 2003] et (b) les modèles de diffusion, LDF et d'équilibre [Ilis, 2010]

La figure 2.2.6.a montre que ce type de modèles LDF sous-estime les quantités de matières transférées aux temps courts et donnent des résultats acceptables aux temps suffisamment longs. Malgré ces imprécisions, les modèles LDF donnent généralement des résultats satisfaisants pour les simulations des procédés d'adsorption. Ceci peut s'expliquer par la prépondérance des transferts thermiques face aux impacts des cinétiques d'adsorption. Sicar et al. [Sicar, 2000] et Ilis et al. [Ilis, 2010] ont comparé les modèles LDF et ceux de diffusion et assurent leur validité. Bien que son emploi doive être remis en cause pour les simulations des procédés d'adsorption très rapides [Sun, 2003], ce modèle reste largement utilisé par différents auteurs [Passos, 1986], [Zhang, 1999], [Zhang, 2000], [Dai, 2003], [Leong, 2004], [Liu, 2005], [Wang, 2005], [Aristov, 2009], [Wu, 2009].

Le modèle d'équilibre est utilisé quand la vitesse de diffusion de la matière dans les pores est suffisamment grande pour qu'à chaque instant  $t$ , la quantité de matière en phase adsorbée  $q(t)$  soit celle donnée par l'isotherme  $q_e$  [Chekirou, 2008] :

$$q(t) = q_e(p(t), T(t)) \quad (2.2.4)$$

Contrairement aux études menées sur les modèle de diffusion, de nombreux auteurs ont réalisé, de manière assidue, des études d'adsorption basées sur ce modèle pour différentes applications, [Chang, 1981], [Adell, 1984], [Adell, 1986], [Douss, 1988], [Lemmini, 1992], [Marmottant, 1992], [Bentayeb, 1994], [Bentayeb, 1995], [Sun, 1995], [Ben Amar, 1996], [Mhimid, 1997], [Leite, 1998], [Caulibaly, 1998], [Vasiliev, 1999], [Poyelle, 1999], [Bakkas, 2001], [Anyanwu, 2001], [Zhang, 2002], [Li, 2003], [Yong, 2004], [Maggio, 2006],

[Kwapinski, 2010]. La figure 2.2.6.b montre d'ailleurs que les modèles d'équilibre et LDF donnent les mêmes résultats.

Les trois modèles précédents sont comparés dans [Chahbani, 2002]. Le modèle d'équilibre est utilisé quand la résistance de transfert de masse définie dans le modèle de diffusion peut être négligée. Les différents travaux réalisés sur les machines frigorifiques solaires à adsorption ont démontré que cette hypothèse s'applique aux systèmes soumis aux puissances thermiques modérées [Leite, 2000]. Les travaux [Kargiorgas, 1986] ont permis de valider cette hypothèse dans le cas du couple zéolithe/eau. Pour la modélisation du processus d'adsorption lié aux faibles sources d'énergie comme celle de l'énergie solaire, le modèle d'équilibre semble donc suffisant pour décrire la cinétique d'adsorption [Chekirou, 2008]. De plus les temps caractéristiques associés à notre problème physique nous permettent également de déduire qu'un modèle d'équilibre peut s'avérer suffisant. En effet, compte tenu des grandeurs caractéristiques des zéolithes 13X et des conditions d'utilisation, le temps caractéristique de la cinétique de transfert de masse de notre problème est de l'ordre de la microseconde. Ainsi, nous pouvons considérer que le système étudié est à l'équilibre thermodynamique à tout instant. Par ailleurs, nous avons testé les modèles LDF et d'équilibre dans nos travaux. Les résultats obtenus sont identiques mais le modèle d'équilibre permet de réduire le temps de calcul, nous allons donc l'utiliser dans le cadre de notre étude. Nous allons à présent aborder la modélisation des transferts de chaleur et de masse survenant au sein de l'adsorbent afin de déterminer la pression et la température dans l'adsorbent à chaque instant.

## 2.3 Modélisation des transferts couplés

De nombreux auteurs ont traité la modélisation du même type de systèmes [Sun, 1995], [Ben Amar, 1996], [Federov, 1999], [Poyelle, 1999], [Zhang, 1999], [Zhang, 2000], [Maggio, 2006], [Wu, 2009], [Ilis, 2010], [Kwapinski, 2010], [Zegnani, 2010]. Notre modèle bidimensionnel permet de reproduire le comportement dynamique de l'adsorbent décrit dans la première section de ce chapitre. Les évolutions spatio-temporelles des variables d'état sont simulées permettant ainsi l'analyse du comportement dynamique de l'adsorbent. Nous travaillons en coordonnées cylindriques donc le modèle bidimensionnel transitoire réalisé, appelé modèle d'ordre élevé, MOE, a pour variables la température dans le fluide,  $T_f(r, z, \Theta, t)$ , la température  $T(r, z, \Theta, t)$  et la pression  $p(r, z, \Theta, t)$  dans le lit d'adsorbent. La géométrie de notre problème peut être simplifiée en tenant compte de la symétrie de révolution autour de l'axe  $Oz$  comme l'illustre le schéma 2.3.1. Le MOE a donc pour variables la température dans le fluide,  $T_f(r, z, t)$ , la température  $T(r, z, t)$  et la pression  $p(r, z, t)$  dans le lit d'adsorbent. Pour élaborer notre MOE, nous nous sommes inspirés du modèle monodimensionnel présenté dans l'annexe B [Sun, 1995].

Quelques hypothèses sont maintenant définies avant d'aborder la modélisation de notre problème physique.

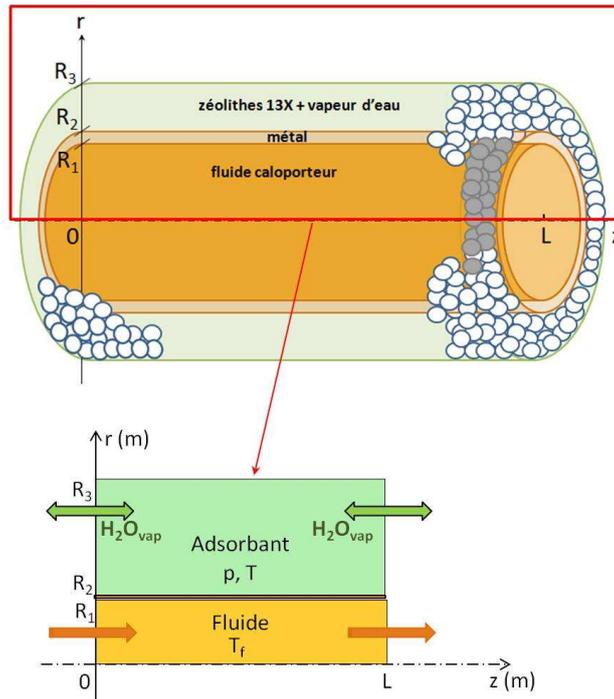


FIGURE 2.3.1: Modélisation du problème physique

### 2.3.1 Hypothèses

La formulation mathématique du problème physique énoncé ci-après repose sur les conditions et hypothèses suivantes :

1. les grains d'adsorbant sont supposés être de propriétés identiques et distribués uniformément dans le lit [Sun, 1995],
2. les trois phases (solide, adsorbée et gazeuse) sont considérées à l'équilibre thermodynamique en chaque point, ce qui permet de supposer le lit d'adsorbant comme un milieu continu équivalent [Sun, 1995],
3. la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait,  $\rho = \frac{Mp}{RT}$ , avec  $\rho$ , la masse volumique du gaz,  $M$ , sa masse molaire,  $p$  sa pression,  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , sa température [Sun, 1995],
4. la vitesse  $u$  du gaz dans le lit d'adsorbant est déterminée par la loi de Darcy,  $u = -\frac{K}{\mu}\nabla p$ , avec  $K$ , la perméabilité du gaz,  $\mu$ , sa viscosité dynamique,  $p$ , sa pression,
5. les propriétés physiques de l'adsorbant, du fluide et du métal sont supposés constants et homogènes [Sun, 1995],

6. le fluide caloporteur est supposé suivre un écoulement de Poiseuille,
7. le métal étant très conducteur et fin, sa capacité thermique est négligeable. L'interface fluide-adsorbant est modélisée par une continuité des flux car il n'y a pas d'accumulation d'énergie significative dans le métal,
8. le système étudié est à l'équilibre thermodynamique à tout instant, le modèle d'équilibre a donc été sélectionné pour modéliser l'adsorption dans le lit d'adsorbant,
9. les parois externes de l'adsorbent sont supposées adiabatiques.

### 2.3.2 Formulation mathématique

Le modèle d'adsorbent mis en place comprend des équations aux dérivées partielles qui expriment :

- les bilans de masse et d'énergie au cours du temps et dans le domaine spatial défini par la géométrie de l'adsorbent,
- des conditions initiales traduisant l'état d'équilibre de l'adsorbent avec son environnement,
- des conditions limites représentant les sollicitations auquel l'adsorbent est soumis, provenant notamment des autres composants du système de stockage défini précédemment.

Les équations régissant ces bilans sont détaillées dans les paragraphes suivants, l'objectif étant de pouvoir observer l'évolution temporelle de la température dans le fluide, de la température et de la pression dans le lit d'adsorbant.

La description des transferts couplés de chaleur et de masse dans l'adsorbent débute par l'écriture des équations de conservation :

- l'hypothèse 6 permet d'écrire l'équation de conservation de l'énergie du fluide s'écoulant à une vitesse moyenne  $v$  dans un tube de rayon  $R_1$  de la manière suivante,

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} + v \cdot \nabla T_f - a_f \Delta T_f = 0 \quad (2.3.1)$$

avec  $v \cdot \nabla T_f = 2v \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_1} \right)^2 \right] \frac{\partial T_f}{\partial z}$ ,

- l'équation de conservation de la masse dans le lit d'adsorbant,

$$A \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho u) = -B \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.3.2)$$

avec  $A = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p$ , la fraction volumique d'adsorbant dans le lit,  $B = (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_p)$ , la fraction volumique d'adsorbant dans le lit et  $\rho = \frac{M_p}{RT}$ , la masse volumique de la vapeur d'eau.

et d'après l'hypothèse 8,  $q(r, z, t) = q_e(p(r, z, t), T(r, z, t))$  avec  $q_e$ , la quantité d'eau adsorbée dans des conditions d'équilibre (équation 2.2.2).

Le modèle d'équilibre nous donne donc  $\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q_e}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial q_e}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}$ .

– l'équation de conservation de l'énergie dans le lit d'adsorbant,

$$\frac{\partial c_\Sigma T}{\partial t} + \nabla(\rho u c_g T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = B|\Delta H| \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.3.3)$$

avec  $c_\Sigma = A\rho c_g + B(\rho_s c_s + q c_a)$

De plus, conformément à l'hypothèse 7, il n'y a pas d'accumulation d'énergie dans le métal, la condition de raccordement du flux entre l'interface fluide/métal et celle métal/adsorbant s'exprime donc :

$$\frac{\partial T_f}{\partial r}(R_1, z, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda_f} \frac{1}{R_1} \frac{T_f(R_1, z, t) - T(R_2, z, t)}{\ln(R_1/R_2)} \quad (2.3.4)$$

et

$$\frac{\partial T}{\partial r}(R_2, z, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda} \frac{1}{R_2} \frac{T_f(R_1, z, t) - T(R_2, z, t)}{\ln(R_1/R_2)} \quad (2.3.5)$$

Nous présentons un tableau récapitulatif contenant les équations de conservation décrites ci-dessus.

Nous allons maintenant écrire les conditions initiales et les conditions limites correspondant à un cycle de fonctionnement de l'adsorbant décrit à la sous-section 2.1.2.

Les conditions initiales lors de la mise en route du système de stockage d'énergie représentent l'état d'équilibre de l'adsorbant avec son environnement :

$$T_f(r, z, 0) = T(r, z, 0) = T_0 \quad (2.3.6)$$

$$p(r, z, 0) = p_0 \quad (2.3.7)$$

avec  $T_0 = 293 K$ , la température ambiante au démarrage du système et  $p_0 = 600 Pa$ , la pression de l'adsorbant à l'instant initial.

Les parois internes et externes du lit d'adsorbant sont imperméables :

$$\frac{\partial p}{\partial r}(R_2, z, t) = \frac{\partial p}{\partial r}(R_3, z, t) = 0 \quad (2.3.8)$$

De plus, les parois externes de l'adsorbant sont adiabatiques :

$$\frac{\partial T}{\partial r}(R_3, z, t) = 0 \quad (2.3.9)$$

et les conditions de symétrie imposent :

| FLUIDE          |  |
|-----------------|--|
| Energie         | $\frac{\partial T_f}{\partial t} + v \cdot \nabla T_f - a_f \Delta T_f = 0$  |
| Raccordement    | $\frac{\partial T_f}{\partial r}(R_1, z, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda_f} \frac{1}{R_1} \frac{T_f(R_1, z, t) - T(R_2, z, t)}{\ln(R_1/R_2)}$      |
| LIT D'ADSORBANT |  |
| Energie         | $\frac{\partial c_{\Sigma} T}{\partial t} + \nabla(\rho u c_g T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = B  \Delta H  \frac{\partial q}{\partial t}$ |
| Raccordement    | $\frac{\partial T}{\partial r}(R_2, z, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda} \frac{1}{R_2} \frac{T_f(R_1, z, t) - T(R_2, z, t)}{\ln(R_1/R_2)}$          |
| Masse           | $A \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho u) = -B \frac{\partial q}{\partial t}$   |

Tableau 2.1: Tableau récapitulatif des équations de conservation

$$\frac{\partial T_f}{\partial r}(0, z, t) = 0 \quad (2.3.10)$$

De plus, quelle que soit la phase étudiée, la température du fluide à l'entrée du tube métallique est imposée par le système alternatif,  $T_f(r, 0, t) = T_{in}$  alors que sa température de sortie  $T_f(r, L, t)$  est libre.

Certaines conditions limites diffèrent selon les phases des cycles adsorption-désorption décrites dans la première section de ce chapitre.

– Lors de la phase de chauffage :

$$T_f(r, 0, t) = T_{in} \text{ avec } T_{in} = 493 \text{ K et } T_f(r, L, t) \text{ libre}$$

et les clapets 1, 2, 3 et 4 sont fermés se traduisant par les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant :

$$\frac{\partial p}{\partial r}(r, 0, t) = \frac{\partial p}{\partial z}(r, L, t) = 0 \quad (2.3.11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(r, 0, t) = \frac{\partial T}{\partial z}(r, L, t) = 0 \quad (2.3.12)$$

– Lors de la phase de désorption :

$T_f(r, 0, t) = T_{in}$  avec  $T_{in} = 493 K$  et  $T_f(r, L, t)$  libre

et l'ouverture du clapet 1, en  $z = 0$ , modifient les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant de la manière suivante :

$$p(r, 0, t) = p_{cond} \quad (2.3.13)$$

de même pour l'ouverture du clapet 2, en  $z = L$ ,

$$p(r, L, t) = p_{cond} \quad (2.3.14)$$

et la température de l'adsorbant  $T(r, 0, t)$  en  $z = 0$  et  $T(r, L, t)$  en  $z = L$  est imposée par ce qu'il se passe au sein de l'adsorbant.

– Lors de la phase de refroidissement :

$T_f(r, 0, t) = T_{in}$  avec  $T_{in} = 293 K$  et  $T_f(r, L, t)$  libre

et les clapets 1, 2, 3 et 4 sont fermés se traduisant par les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant :

$$\frac{\partial p}{\partial r}(r, 0, t) = \frac{\partial p}{\partial z}(r, L, t) = 0 \quad (2.3.15)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(r, 0, t) = \frac{\partial T}{\partial z}(r, L, t) = 0 \quad (2.3.16)$$

– Lors de la phase d'adsorption :

$T_f(r, 0, t) = T_{in}$  avec  $T_{in} = 293 K$  et  $T_f(r, L, t)$  libre

et l'ouverture du clapet 1, en  $z = 0$ , modifient les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant de la manière suivante :

$$p(r, 0, t) = p_{\text{évap}} \quad (2.3.17)$$

de même pour l'ouverture du clapet 2, en  $z = L$ ,

$$p(r, L, t) = p_{\text{évap}} \quad (2.3.18)$$

et la température de l'adsorbant  $T(r, 0, t)$  en  $z = 0$  et  $T(r, L, t)$  en  $z = L$  est égale à la température de la vapeur surchauffée arrivant de l'évaporateur.

Nous présentons un tableau récapitulatif contenant les changements de conditions limites lors des différentes phases du cycles.

|                             | Chauffage  | Désorption   | Refroidissement  | Adsorption   |
|-----------------------------|--|--|--|--|
| Type de CL dans l'adsorbant | Neumann  | Dirichlet  | Neumann  | Dirichlet  |
| $z = 0$                     | $T_{in} = 493 \text{ K}$<br>$\frac{\partial p}{\partial z}(r, 0, t) = 0$<br>$\frac{\partial T}{\partial z}(r, 0, t) = 0$ | $T_{in} = 493 \text{ K}$<br>$p(r, 0, t) = p_{cond}$<br>Température imposée | $T_{in} = 293 \text{ K}$<br>$\frac{\partial p}{\partial z}(r, 0, t) = 0$<br>$\frac{\partial T}{\partial z}(r, 0, t) = 0$ | $T_{in} = 293 \text{ K}$<br>$p(r, 0, t) = p_{évap}$<br>Température imposée |
| $z = L$                     | $T_f(r, L, t)$ libre<br>$\frac{\partial p}{\partial z}(r, L, t) = 0$<br>$\frac{\partial T}{\partial z}(r, L, t) = 0$     | $T_f(r, L, t)$ libre<br>$p(r, L, t) = p_{cond}$<br>Température imposée     | $T_f(r, L, t)$ libre<br>$\frac{\partial p}{\partial z}(r, L, t) = 0$<br>$\frac{\partial T}{\partial z}(r, L, t) = 0$     | $T_f(r, L, t)$ libre<br>$p(r, L, t) = p_{évap}$<br>Température imposée     |

Tableau 2.2: Tableau récapitulatif des conditions limites selon les phases du cycle étudié

Nous verrons dans le chapitre 3 en quoi le choix du schéma de discrétisation est déterminant pour implémenter les conditions limites en  $z = 0$  et en  $z = L$  en température lors de la désorption et de l'adsorption.

### 2.3.3 Adimensionnement

Les équations précédentes sont adimensionnées afin de faciliter l'écriture matricielle des équations, donc leur résolution numérique, décrite dans le chapitre 3. Pour cela, les variables adimensionnelles sont tout d'abord définies :

$$t^* = \frac{vt}{L}, \text{ le temps adimensionné,}$$

$$z^* = \frac{z}{L}, \text{ la longueur adimensionnée,}$$

$r^* = \frac{r}{R_1^*}$ , le rayon adimensionné dans le fluide et  $r^* = \frac{r}{R_3^* - R_2^*}$ , le rayon adimensionné dans le lit d'adsorbant,

$$p^* = \frac{p - p_0}{\Delta p} \text{ la pression adimensionnée, avec } \Delta p = p_{cond} - p_0$$

$T^* = \frac{T - T_0}{\Delta T}$  et  $T_f^* = \frac{T_f - T_0}{\Delta T}$  les températures respectives de l'adsorbant, du fluide et du métal adimensionnées,

$$\text{avec } \Delta T = T_{in} - T_0$$

$q^* = \frac{q_e R \Delta T}{\Delta p}$ , la quantité d'eau adsorbée adimensionnée.

Les paramètres d'adimensionnement sont les suivants :

$$\begin{aligned} u_d &= \frac{k_d \Delta p}{\mu L} & p_R &= \frac{p_0}{\Delta p} & T_R &= \frac{T_0}{\Delta T} \\ Pe_f &= \frac{vL}{a_f} & Pe &= \frac{vL C_M}{\lambda} & C_M &= \frac{\Delta p}{R \Delta T} \end{aligned}$$

En appliquant ce changement de variables aux équations de conservation, cela permet d'obtenir les équations adimensionnées, rassemblées dans tableau 2.3 :

| FLUIDE          |  |
|-----------------|--|
| Energie         | $\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} = -2 \left[ 1 - r^{*2} \right] \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_f} \Delta_f T_f^*$ <p>avec <math>\Delta_f T_f^* = \frac{L^2}{R_1^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T_f^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 T_f^*}{\partial z^{*2}}</math></p>   |
| Raccordement    | $\frac{\partial T_f^*}{\partial r^*} (R_1^*, z^*, t^*) = \frac{\lambda_m}{\lambda_f} \frac{1}{R_1^*} \frac{T_f^*(R_1^*, z^*, t) - T^*(R_2^*, z^*, t^*)}{\ln(R_1/R_2)}$ <p>avec <math>R_1^* = \frac{R_1}{R_1} = 1</math> et <math>R_2^* = \frac{R_2}{R_3 - R_2}</math></p>  |
| LIT D'ADSORBANT |  |
| Energie         | $B_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + B_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \nabla_a \cdot (D_T \vec{\nabla} p^*) + \frac{1}{Pe} \Delta_a T^*$ <p>avec <math>\Delta_a T^* = \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) \right] + \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}}</math></p>             |
| et              | $\text{et } \nabla_a \cdot (D_T \vec{\nabla} p^*) = \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( D_T \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_T \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right)$   |
| Raccordement    | $\frac{\partial T^*}{\partial r^*} (R_2^*, z^*, t^*) = \frac{\lambda_m}{\lambda} \frac{1}{R_2^*} \frac{T_f^*(R_1^*, z^*, t) - T^*(R_2^*, z^*, t^*)}{\ln(R_1/R_2)}$   |
| Masse           | $A_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + A_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \nabla_a \cdot (D_p \vec{\nabla} p^*)$ <p>avec <math>\nabla_a \cdot (D_p \vec{\nabla} p^*) = \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( D_p \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_p \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right)</math></p> |

Tableau 2.3: Tableau récapitulatif des équations de conservation adimensionnées

Les non-linéarités du système d'équations sont alors regroupées dans les coefficients  $A_p$ ,  $A_T$ ,  $B_p$ ,  $B_T$ ,  $D_p$  et  $D_T$ , comme le présente le tableau 2.4.

| LIT D'ADSORBANT |   |
|-----------------|---|
| Energie         | $D_T = \frac{u_d}{v} (p^* + p_R)$ $B_p = A + B \left( \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) - \frac{\Delta H}{c_g \Delta T} \right) \left( \frac{\partial q_e^*}{\partial p^*} \right)_{T^*}$ $B_T = B \left[ \frac{\rho_s c_s R \Delta T}{\Delta p c_g} + \left( \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) - \frac{\Delta H}{c_g \Delta T} \right) \left( \frac{\partial q_e^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} + q_e^* \frac{c_a}{c_g} \right]$ |
| Masse           | $D_p = \left( \frac{p^* + p_R}{T^* + T_R} \right) \frac{u_D}{v}$ $A_p = \frac{A}{(T^* + T_R)} + B \left( \frac{\partial q_e^*}{\partial p^*} \right)_{T^*}$ $A_T = - \left( \frac{A(p^* + p_R)}{(T^* + T_R)^2} \right) + B \left( \frac{\partial q_e^*}{\partial T^*} \right)_{p^*}$  |

Tableau 2.4: Coefficients regroupant les non-linéarités

Les conditions initiales lors de la mise en route du système de stockage d'énergie représentent l'état d'équilibre de l'adsorbent avec son environnement :

$$T_f^*(r^*, z^*, 0) = T^*(r^*, z^*, 0) = 0 \quad (2.3.19)$$

$$p^*(r^*, z^*, 0) = 0 \quad (2.3.20)$$

Les parois internes et externes du lit d'adsorbant sont imperméables :

$$\frac{\partial p^*}{\partial r^*}(R_2^*, z^*, t^*) = \frac{\partial p^*}{\partial r^*}(R_3^*, z^*, t^*) = 0 \quad (2.3.21)$$

De plus, les parois externes de l'adsorbent sont adiabatiques :

$$\frac{\partial T^*}{\partial r^*}(R_3^*, z^*, t^*) = 0 \quad (2.3.22)$$

et les conditions de symétrie imposent :

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial r^*}(0, z^*, t^*) = 0 \quad (2.3.23)$$

Le tableau 2.5 contient les changements de conditions limites adimensionnées lors des différentes phases du cycles.

|                             | Chauffage  | Désorption  | Refroidissement  | Adsorption  |
|-----------------------------|--|---|--|---|
| Type de CL dans l'adsorbant | Neumann  | Dirichlet   | Neumann  | Dirichlet   |
| $z^* = 0$                   | $\frac{\partial p^*}{\partial z^*}(r^*, 0, t^*) = 0$ $\frac{\partial T^*}{\partial z^*}(r^*, 0, t^*) = 0$                                    | $p^*(r^*, 0, t^*) = p_{cond}^*$<br>Température adimensionnée imposée                                  | $\frac{\partial p^*}{\partial z^*}(r^*, 0, t^*) = 0$ $\frac{\partial T^*}{\partial z^*}(r^*, 0, t^*) = 0$                                    | $p^*(r^*, 0, t^*) = p_{evap}^*$<br>Température adimensionnée imposée                                    |
| $z^* = 1$                   | $T_f^*(r^*, 1, t^*) \text{ libre}$ $\frac{\partial p^*}{\partial z^*}(r^*, 1, t^*) = 0$ $\frac{\partial T^*}{\partial z^*}(r^*, 1, t^*) = 0$ | $T_f^*(r^*, 1, t^*) \text{ libre}$ $p(r^*, 1, t^*) = p_{cond}^*$<br>Température adimensionnée imposée | $T_f^*(r^*, 1, t^*) \text{ libre}$ $\frac{\partial p^*}{\partial z^*}(r^*, 1, t^*) = 0$ $\frac{\partial T^*}{\partial z^*}(r^*, 1, t^*) = 0$ | $T_f^*(r^*, 1, t^*) \text{ libre}$ $p^*(r^*, 1, t^*) = p_{evap}^*$<br>Température adimensionnée imposée |

Tableau 2.5: Tableau récapitulatif des conditions limites adimensionnées selon les phases du cycle étudié

Cet adimensionnement est détaillé dans l'annexe A.

## 2.4 Synthèse

Ce chapitre porte sur la modélisation du stockage par adsorption. Après avoir décrit le fonctionnement d'un adsorbant au sein d'un système, nous avons présenté un aspect thermodynamique qualitatif du fonctionnement d'un adsorbant (isothermes, isobares et isostères). Nous avons ciblé notre analyse sur le phénomène d'adsorption zéolithe-eau et sur l'isotherme associé à ce système. Les modèles permettant d'accéder à la quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression pour une température donnée existent en régime stationnaire. En revanche, ils ne permettent pas de décrire le comportement dynamique, notamment entre deux états d'équilibre. Il faut donc adjoindre un modèle dynamique. Pour calculer l'évolution de la quantité d'eau adsorbée, plusieurs modèles peuvent être utilisés, notamment le modèle LDF, modèle simplifié comportant une équation différentielle d'ordre 1 par rapport au temps, ou un modèle quasi-statique dit modèle d'équilibre. Ce dernier est retenu et utilisé pour résoudre le modèle associé à l'adsorbant étudié. Ce modèle comporte trois équations fortement couplées : deux équations

de conservation de l'énergie (une dans le fluide et une dans l'adsorbant où les variables d'état sont homogénéisées par l'intermédiaire de la porosité connue) et une équation de conservation de la masse d'eau dans le lit d'adsorbant. La géométrie étudiée est bidimensionnelle. A ces équations sont associées les conditions aux limites correspondant aux différentes phases de fonctionnement du système.

Nous allons dans le chapitre suivant détailler la stratégie numérique mise en oeuvre pour résoudre ce système d'équations fortement non-linéaires et couplées.

## Bibliographie

[Adell, 1984], Adell, A., **Distribution des températures dans un capteur solaire à adsorption solide destiné à la réfrigération : Résultats expérimentaux en climat équatorial**, *Rev. Gén. de thermique*, 266, 1984.

[Adell, 1986], Adell, A., Gromb, S., **Etude par simulation de la stabilité des performances d'une machine frigorifique solaire à adsorption solide**, *Int Journal of Refrigeration*, 9, 310-314, 1986.

[Anyanwu, 2001], Anyanwu, E., Oteh, U. U., Ogucke, N. N., **Simulation of a solid adsorption solar refrigerator using activated carbon / methanol adsorbant / refrigerant**, *Energy conv., manag.*, 42, 899-915, 2001.

[Aristov, 2009] Aristov, Y.I., **Optimal adsorbent for adsorptive heat transformers : Dynamic considerations**, *International Journal of Refrigeration*, 32 (4), 675-686, 2009.

[Bakkas, 2001], Bakkas, M., Mada, M., Tahri, M., **Modélisation et simulation du transfert de chaleur et de masse à l'intérieur d'un réacteur de charbon actif réagissant avec de l'ammoniac couplé à un caloduc annulaire à eau**, *Rev. Energ. Ren.*, Journées de thermique, 19-24, 2001.

[Bejan, 2003], Bejan, A., Kraus, A. D. , **Heat transfer handbook**, John wiley and Sons, New York, 2003.

[Ben Amar, 1996], Ben Amar, N., Sun, L.M., Meunier, F., **Numerical analysis of adsorptive temperature wave regenerative heat pump**, *Applied Thermal Engineering*, 16(5), 405-418, 1996.

[Bentayeb, 1994], Bentayeb, F. , Lemmini, F., Guilleminot, J. J., **Simulation numérique d'une machine frigorifique solaire à adsorption dans deux climats marocains différents, Rabat et Marrakech**, *Rev. Gen. Ther*, 386,106-117, 1994.

[Bentayeb, 1995] Bentayeb, F., Lemmini, F., Guilleminot, J. J., **Adaptation of an adsorptive solar refrigerator to Moroccan climates**, *Renewable Energy*. 6(7), 867-882, 1995.

[Cacciola, 1995], Cacciola, G., Restuccia, G., **Reversible adsorption heat pump : a thermodynamic model**, *Int. Journal of Refrigeration*, 18(2), 100-106, 1995.

[Caulibaly, 1998], Caulibaly, Y., Teguh, Miny, P. B. , Boussehain, R., Feidt, M., **Comportement thermique d'un réfrigérateur à sorption solide**, *Rev. Gen. Gen. Ther.*, 37, 818-826, 1998.

[Chahbani, 2002], Chahbani, M. H., Labidi, J., Paris, J., **Effect of mass transfer kinetics on the performance of adsorptive heat pump systems**, *Applied thermal engineering*, 22, 23-40, 2002.

[Chahbani, 2004], Chahbani, M. H., Labidi, J., Paris, J., **Modeling of adsorption heat pumps with heat regeneration**, *Applied Thermal Engineering*, 24 (2-3), 431-447, 2004.

[Chang, 1981], Chang, Y. N. I., Hill, F. B., **Equilibrium theory for PSA process**, *Chem. Eng. Sci.*, 36, 243-251, 1981.

[Chekirou, 2008] Chekirou, W., **Etude et analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption**, Thèse de Doctorat en Energétique, Université Mentouri, 2008.

[Dai, 2003], Dai, Y. J., Sumathy, K., **Heat and mass transfer in the adsorbent of a solar adsorption cooling system with glass tube insulation**, *Energy*, 28, 1511-1527, 2003.

[Douss, 1988], Douss, N., Meunier, F., Sun, L.M., **Predictive Model and Experimental Results for a Two-Adsorber Solid Adsorption Heat Pump**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 310-316, 1988.

[Fedorov, 1999], Fedorov, A.G., Viskanta, R., **Analysis of transient heat/mass transfer and adsorption/desorption interactions**, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42(5), 803-819, 1999.

[Follin, 1996], Follin, S., **Approche de Dubinin pour la caractérisation de charbons actifs et évaluation des performances des cycles frigorifiques à adsorption. Application à la production de froid par le couple charbon actif/dioxyde de carbone**, Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, 1996.

---

[Hadorn, 2005] Hadorn, J-C., **Thermal energy storage for solar and low energy buildings**, state of art by IEA Solar Heating and Cooling Programme, Task 32, 2005.

[Hildbrand, 2004], Hildbrand C., Dind P., Pons M. and Buchter F., **A new solar powered adsorption refrigerator with high performance**, *Solar Energy*, 77, 311-318, 2004.

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

[Ilis, 2010], Ilis, G.G., Mobedi, M., Ülkü, S., **A parametric study on isobaric adsorption process in a closed adsorbent bed**, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37(5), 540-547, 2010.

[Inaba, 2004], Inaba, H., Seo, J. K., Horibe, A., **Numerical study on adsorption enhancement of rectangular adsorption bed**, *Heat Mass transfer*, 41, 133-146, 2004.

[Kargiorgas, 1986], Kargiorgas, M., Meunier, F., **Etude de relaxation d'un réacteur à zéolithe pendant la désorption éclair provoquée par un échelon de pression**, *Chemical Engineering Journal*, 32, 171-192, 1986.

[Kwapinski, 2010], Kwapinski, W., Salem, K., Mewes, D., Tsotsas, E. **Thermal and flow effects during adsorption in conventional, diluted and annular packed beds**, *Chemical Engineering Science* 65, 4250-4260, 2010.

[Leite, 2000] Leite, A. P. F. , Daguinet, M., **Performance of a new solid adsorption ice maker with solar energy regeneration**, *Energy Conversion and Management*, 41 (15), 1625-1647, 2000.

[Lemmini, 1992], Lemmini, F., Buret-Bahraoui, J., Pons, M., Meunier, F., **Simulation des performances d'un réfrigérateur solaire à adsorption : 1. Comparaison des performances pour deux types de charbon actif**, *Rev. Int. Froid.* 15(3), 159-167, 1992.

[Leong, 2004], Leong, K. C., Liu, Y., **Numerical modeling of combined heat and mass transfer in the adsorbent bed of a zeolite/water cooling system**, *Applied thermal engineering*, 24, 1359-2374, 2004.

[Li, 2003], Li, M., Wang, R. Z., Yun, F., Shi, F., Wang, L. L., Luo, H. L., **An effective flat plate solar heating and cooling hybrid system**, *Adsorption and technology*, 21(5), 487-499, 2003.

[Liu, 2005], Liu Y., Leong, K. C., **The effect of operating conditions on the performance of the zeolite/water adsorption cooling systems**, *Applied Thermal Engineering*, 25, 1403-1418, 2005.

[Madrau, 1999] Madrau, S., **Caractérisation des adsorbants pour purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression**, Thèse de Doctorat, INPL Nancy, 1999.

[Maggio, 2006], Maggio, G., Freni, A., Restuccia, G., **A dynamic model of heat and mass transfer in a double-bed adsorption machine with internal heat recovery**, *International Journal of Refrigeration*, 29(4), 589-600, 2006.

[Marmottant, 1992], Marmottant, B., Mhimid, A., El Golli S., Grenier, P., **Installation de réfrigérateur solaire à adsorption : expérimentation et modélisation**, *Rev. Gen. Therm.*, 362, 97-104, 1992.

[Mhimid, 1997], Mhimid, A., Jemni, A., Ben Nasrallah, S., **Étude théorique des transferts couplés de chaleur et de masse lors de la désorption du couple zéolithe 13X-eau**, *Revue Générale de Thermique*, 36(9), 697-706, 1997.

[Passos, 1986], Passos, E., Meunier, F., Gianola, J. C., **Thermodynamic performance improvement of an intermittent solar-powered refrigeration cycle using adsorption of methanol on activated carbon**, *Heat Recov. Sys.*, 6(3), 259-264, 1986.

[Pei-zhi, 2009], Pei-zhi, Y., **Heat and mass transfer in adsorbent bed with consideration of non-equilibrium adsorption**, *Applied Thermal Engineering*, 29(14), 3198-3203, 2009.

[Pons, 1999], Pons, M., Meunier, F., Cacciola, G., Critoph, R.E, Groll, M., Puigjaner, L., Spinner, B., Ziegler, F., **Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping : Comparaison des performances thermodynamiques des systèmes de pompes à chaleur à sorption dans des applications de refroidissement et de chauffage**, *International Journal of Refrigeration*, 22, 5-17, 1999.

[Pons, 2000], Pons, M., Szarzynski, S., **Accounting for the real properties of the heat transfer fluid in heat-regenerative adsorption cycles for refrigeration**, *International Journal of Refrigeration*, 23(4), 284-291, 2000.

[Poyelle, 1999], Poyelle, F., Guilleminot, J.J., Meunier, F., **“Experimental tests and predictive model of an adsorptive air conditioning unit.”**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 298-309, 1999.

[Sircar, 2000], Sircar, S., Hufton, J.R., **Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work ?**, *Adsorption*, 6(2), 137-147, 2000.

[Sun, 1995], Sun, L.M., Ben Amar, N., Meunier, F., **Numerical study on coupled heat and mass transfers in an absorber with external fluid heating**, *Heat Recovery Systems and CHP*, 15(1), 19-29, 1995.

[Sun, 2003] Sun, L.M., Meunier, F., **Adsorption : Aspects théoriques**, *Techniques de l'Ingénieur*, J2730, 2003.

[Szarzynski, 1997] Szarzynski, S., Feng, Y., Pons, M., **Study of different internal vapour transports for adsorption cycles with heat regeneration. Etude de différents transferts de vapeur internes pour les cycles à régénération de chaleur**, *International Journal of Refrigeration*, 20 (6), 390-401, 1997.

[Szarzynski, 1998] Szarzynski, S., Pons, M., **A novel experimental unit for adsorptive refrigeration with heat regeneration (non-uniform temperature)**, FOA 6, 1998.

[Thibault, 2004] Thibault-Starzyk, F., **Les matériaux micro et mésoporeux- Caractérisation**, EDP Sciences.

[Vasiliev, 1999], Vasiliev, L. L. , Mishkinis, D. A., Antukh, A. A., Vasiliev, L. L. Jr, **A solar and electrical solid sorption refrigerator**, *Int. J. Therm. Sci.*, 38, 220-227, 1999.

[Wang, 2005] Wang, W., Wang, R., **Investigation of non equilibrium adsorption character in solid adsorption refrigerating cycle**, *Heat and Mass Transfer*, 41, 680-684, 2005.

[Wu, 2009], Wu, W.D., Zhang, H., Sun, D.W., **Mathematical simulation and experimental study of a modified zeolite 13X–water adsorption refrigeration module**, *Applied Thermal Engineering*, 29(4), 645-651, 2009.

[Yong, 2002], Yong, L., Sumathy, K., **Review of mathematical investigation on the closed adsorption heat pump and cooling systems**, *Renewable and Sustainable energy reviews*, 6, 305-337, 2002.

[Yong, 2004], Yong, L., Sumathy, K., **Modeling and simulation of a solar powered two bed adsorption air conditioning system**, *Energy convers. Manag.*, 45, 2761-2775, 2004.

[Zegnani, 2010], Zegnani, A., Mhimid, A., Dhahri, H., Slimi, K., **New Modeling Approach for Heat and Mass Transfers during Sorption Phenomena in a Plane Adsorber**, *Journal of Porous Media*, 13(12), 1087-1100, 2010.

[Zhang, 1999], Zhang, L.Z., Wang, L., **Momentum and heat transfer in the adsorbent of a waste-heat adsorption cooling system**, *Energy*, 24(7) , 605-624, 1999.

[Zhang, 2000], Zhang, L.Z., **A three-dimensional non-equilibrium model for an intermittent adsorption cooling system**, *Solar Energy*, 69(1), 27-35, 2000.

[Zhang, 2002], Zhang, X. J., Wang, R. Z., **A new combined adsorption-ejection refrigeration and heating hybrid system powered by solar energy**, *Applied thermal engineering*, 22, 1245-1258, 2002.

# Chapitre 3

## Stratégie numérique

Notre stratégie numérique peut être adaptée à différentes applications. Les matrices entrant en jeu sont génériques ce qui permet la réutilisation de la même structure algorithmique quel que soit le problème aux dérivées partielles étudié. Ainsi, la modélisation d'un problème quelconque est considérablement simplifiée car il suffit d'y insérer les nouvelles matrices ainsi que les propriétés et le dimensionnement associés au système étudié.

La première étape de construction d'un modèle d'ordre réduit, objet du chapitre 4, consiste à obtenir l'ensemble des snapshots, aussi appelés réalisations, c'est-à-dire dans notre cas à effectuer l'échantillonnage temporel caractéristique de la distribution de températures dans le fluide, de températures et de pressions dans le lit d'adsorbant. Pour obtenir un modèle d'ordre réduit représentatif du comportement de l'adsorbant étudié, les snapshots doivent capturer sa dynamique. Leur choix est donc crucial pour introduire toute l'information nécessaire aux applications futures de la base réduite (procédure d'optimisation par exemple). Un soin particulier doit être apporté à la résolution du modèle d'ordre élevé car les snapshots sélectionnés pour construire le modèle d'ordre réduit en sont issus. Il est donc essentiel que le choix du solveur du modèle d'ordre élevé soit approprié pour capturer la dynamique du système physique étudié.

Notre système présente les caractéristiques suivantes :

- système de quelques centaines à plusieurs milliers d'équations selon la finesse du maillage,
- forte non-linéarité des équations, due notamment aux termes relatifs aux transferts de masse et de chaleur ainsi qu'aux phénomènes d'adsorption,
- couplage d'équations : fort couplage entre la température et la pression au sein du lit d'adsorbant,
- raideur du système : les équations ont des temps caractéristiques très différents (cinétiques différentes entre transferts de masse, de chaleur et sorption).

Notre schéma numérique fait appel à une méthode d'intégration temporelle de prédiction-correction basée sur la méthode de Gear [Gear, 1971] et [Gear, 1984]. Notre choix s'est porté sur cette méthode car elle autorise :

- un traitement global du système sans discrimination entre les équations, les variables différentielles et algébriques,
- un traitement du modèle physique sous sa forme originelle (sans mise sous forme canonique par exemple),
- l'utilisation d'intégrateurs numériques robustes et fiables pour l'intégration temporelle incorporant un contrôle de l'erreur par ajustement du pas de temps.

Le modèle mathématique associé au problème physique présenté dans le chapitre 2 est constitué d'équations aux dérivées partielles continues. Elles sont converties en un système d'équations algébriques de dimension finie grâce à un schéma de discrétisation que nous décrirons et validerons dans la première section de ce chapitre. Nous détaillerons ensuite la méthode utilisée pour réaliser l'intégration temporelle permettant la résolution du système d'équations étudié. Enfin, après avoir précisé les caractéristiques et les conditions opératoires de l'adsorbeur, nous présenterons les résultats numériques du modèle d'ordre élevé.

## 3.1 Discrétisation spatiale

### 3.1.1 Schémas de discrétisation

Les équations théoriques présentées dans la sous-section formulation mathématique du chapitre 2 sont continues. Pour les modéliser, nous les discrétisons spatialement comme l'illustre la figure 3.1.1.

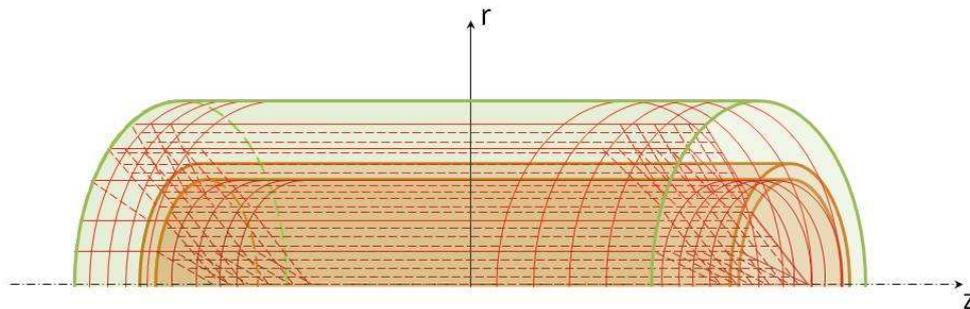


FIGURE 3.1.1: Discrétisation de l'adsorbeur

L'adsorbant  $y$  est représenté en vert, le tube métallique et son contenu en orange. La discrétisation est schématisée en rouge et comporte dans notre cas  $n_z$  mailles longitudinales, en  $nr_f$  et  $nr_b$  mailles radiales respectives dans le fluide et le lit d'adsorbant.

Ces trois nombres de mailles ainsi que leurs influences sur les résultats seront abordés ultérieurement. Par souci de clarté, toutes les mailles ne sont pas représentées.

Un schéma de discrétisation UPWIND, schéma décentré d'ordre 1 [Patankar, 1980], est utilisé dans le tube métallique pour tenir compte de l'écoulement du fluide de l'extrémité gauche vers l'extrémité droite. Le fluide n'étant pas l'élément le plus important dans notre problème, nous considérons que ce schéma d'ordre 1 suffit. De plus, il est stable et aucune oscillation intempestive ne peut se développer. Il n'y a pas de diffusion numérique donc la propagation du front de températures conduit à des résultats corrects physiquement ne tenant compte que des mailles en amont.

Le lit d'adsorbant, où se déroule le stockage-déstockage d'énergie, nécessite une attention particulière. Le schéma de discrétisation spatiale en son sein est précis, centré et stable. Il s'appuie sur une méthode d'ordre 4 basée sur les différences finies [Hamdi, 2007]. Nous avons sélectionné cette méthode car elle est relativement précise et aisée à mettre en oeuvre. Le tableau 3.1 décrit le schéma de discrétisation du gradient et du Laplacien :

- dans le domaine pour  $3 \leq i \leq n - 2$ ,
- sur les bords du domaine en  $i = 1$  et  $i = n$ ,
- et pour les mailles proches des bords  $i = 2$  et  $i = n - 1$ ,

avec  $n$ , le nombre de mailles du domaine étudié. Dans notre cas,  $x$  représente les coordonnées  $z$  ou  $r$  et  $n$  correspond à  $nz$ ,  $nr_f$  ou  $nr_b$ .

| Gradient              |   |
|-----------------------|---|
| $3 \leq i \leq n - 2$ | $\frac{\partial u_i}{\partial x} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)} [u_{i-2} - 8u_{i-1} + 8u_{i+1} - u_{i+2}]$  |
| $i = 1$               | $\frac{\partial u_i}{\partial x} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)} [-25u_i + 48u_{i+1} - 36u_{i+2} + 16u_{i+3} - 3u_{i+4}]$  |
| $i = n$               | $\frac{\partial u_i}{\partial x} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)} [3u_{i-4} - 16u_{i-3} + 36u_{i-2} - 48u_{i-1} + 25u_i]$   |
| $i = 2$               | $\frac{\partial u_i}{\partial x} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)} [-3u_{i-1} - 10u_i + 18u_{i+1} - 6u_{i+2} + u_{i+3}]$   |
| $i = n - 1$           | $\frac{\partial u_i}{\partial x} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)} [-u_{i-3} + 6u_{i-2} - 18u_{i-1} + 10u_i + 3u_{i+1}]$   |
| Laplacien             |   |
| $3 \leq i \leq n - 2$ | $\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)^2} [-u_{i-2} + 16u_{i-1} - 30u_i + 16u_{i+1} - u_{i+2}]$   |
| $i = 1$               | si les conditions limites du côté gauche sont de type Neumann<br>$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)^2} [-\frac{415}{6}u_i + 96u_{i+1} - 36u_{i+2} + \frac{32}{3}u_{i+3} - \frac{3}{2}u_{i+4} + 50\frac{\partial u_i}{\partial x} dx]$ |
|                       | si les conditions limites du côté gauche sont de type Dirichlet<br>$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)^2} [-45u_i - 154u_{i+1} + 214u_{i+2} - 156u_{i+3} + 61u_{i+4} - 10u_{i+5}]$   |
| $i = n$               | si les conditions limites du côté droit sont de type Neumann<br>$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)^2} [-\frac{415}{6}u_i + 96u_{i-1} - 36u_{i-2} + \frac{32}{3}u_{i-3} - \frac{3}{2}u_{i-4} + 50\frac{\partial u_i}{\partial x} dx]$  |
|                       | si les conditions limites du côté droit sont de type Dirichlet<br>$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)^2} [-45u_i - 154u_{i-1} + 214u_{i-2} - 156u_{i-3} + 61u_{i-4} - 10u_{i-5}]$  |
| $i = 2$               | $\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)^2} [10u_{i-1} - 15u_i - 4u_{i+1} + 14u_{i+3} - 6u_{i+4} + u_{i+5}]$  |
| $i = n - 1$           | $\frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} = \frac{1}{12(\Delta x + \varepsilon)^2} [10u_{i+1} - 15u_i - 4u_{i-1} + 14u_{i-2} - 6u_{i-3} + u_{i-4}]$  |

Tableau 3.1: Discrétisations du gradient et du laplacien [Hamdi, 2007]

En Dirichlet, la connaissance du profil de température au sein de l'adsorbant suffit à décrire les dérivées d'ordres 1 et 2, sans avoir besoin d'explicitier la condition limite en température imposée.

### 3.1.2 Validation du schéma de discrétisation

Dans leurs travaux, Sun et al [Sun, 1995] utilisent une méthode d'ordre 3 (Schéma QUDS de Leonard [Leonard, 1979]) pour discrétiser spatialement un problème monodimensionnel dont les équations sont détaillées dans l'annexe B. Dans cette sous-section, nous allons utiliser les résultats issus des travaux de Sun et al ainsi que les solutions analytiques de cas simplifiés pour ce problème monodimensionnel afin de valider notre schéma de discrétisation. Une fois validé, ce schéma sera utilisé dans les deux directions (r et z) pour résoudre le problème bidimensionnel présenté dans le chapitre précédent.

Les équations de conservation adimensionnées s'écrivent :

– l'équation de conservation de l'énergie dans le fluide,

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} + \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_f} \frac{\partial^2 T_f^*}{\partial z^{*2}} + NTU_f(T_f^* - T_m^*) \quad (3.1.1)$$

– l'équation de conservation de l'énergie dans le tube métallique,

$$\frac{\partial T_m^*}{\partial t^*} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 T_m^*}{\partial z^{*2}} + \beta NTU_f (T_f^* - T_m^*) + \gamma H (T^* - T_m^*) \quad (3.1.2)$$

– l'équation de conservation de la masse dans le lit d'adsorbant,

$$A_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + A_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_P \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right) \quad (3.1.3)$$

– l'équation de conservation de l'énergie dans le lit d'adsorbant,

$$B_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + B_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_T \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left( \frac{1}{Pe} \frac{\partial T^*}{\partial z^*} \right) + H (T_m^* - T^*) \quad (3.1.4)$$

avec  $NTU_f = \frac{Lh_{fm}A_{fm}}{vV_f\rho_f c_f}$ ,  $H = \frac{Lh_{ms}A_{ms}}{vV_s C_M}$ ,  $\beta = \frac{V_f \rho_f c_f}{V_m \rho_m c_m}$  et  $\gamma = \frac{V_s C_M}{V_m \rho_m c_m}$ .

les conditions initiales sont alors,

$$T_f^*(z^*, 0) = T_m^*(z^*, 0) = T^*(z^*, 0) = 0 \quad (3.1.5)$$

et les conditions limites sont :

$$T_f^*(0, t^*) = 1 \quad \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*}(1, t^*) = 0 \quad \frac{\partial T_m^*}{\partial z^*}(0, t^*) = \frac{\partial T_m^*}{\partial z^*}(1, t^*) = 0 \quad (3.1.6)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial z^*}(0, t^*) = \frac{\partial T^*}{\partial z^*}(1, t^*) = 0 \quad (3.1.7)$$

Sun et al. valident leur schéma de discrétisation en comparant les résultats issus de leurs simulations numériques avec les solutions analytiques correspondant à deux cas simplifiés. Dans cette sous-section, nous adoptons la même démarche en utilisant le schéma de discrétisation présenté précédemment dans le cas du modèle monodimensionnel de Sun et al [Sun, 1995] et confrontons nos résultats à ceux de Sun et al [Sun, 1995] ainsi qu'aux solutions analytiques précédemment citées.

Les équations adimensionnées de conservation de la masse et de l'énergie dans le lit d'adsorbant, la température et la pression sont découplées :  $B_p = D_T = 0$ .

### Echange parfait fluide/métal ou métal/adsorbant

Le premier cas considéré est celui d'un échange parfait entre le fluide et le métal ou entre le métal et l'adsorbant :  $Pe = Pe_f = Pe_m = \infty$ .

Les équations 3.1.1 et 3.1.4 deviennent :

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} + w \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} + \Gamma \kappa (T_f^* - T^*) = 0 \quad (3.1.8)$$

et

$$\kappa(T_f^* - T^*) = \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \quad (3.1.9)$$

avec

– pour  $NTU_f = \infty$  et  $H < \infty$ ,

$$w = \frac{\beta}{1+\beta}, \quad \Gamma = \frac{\gamma B_T}{1+\beta}, \quad \kappa = \frac{H}{B_T} \quad (\text{échange parfait fluide/métal : } T_f^* \sim T_m^*)$$

– pour  $NTU_f < \infty$  et  $H = \infty$ ,

$$w = 1, \quad \Gamma = \frac{1+\gamma B_T}{\beta}, \quad \kappa = \frac{\beta NTU_f}{1+\gamma B_T} \quad (\text{échange parfait métal/adsorbant : } T_m^* \sim T^*)$$

Les transformées de Laplace des solutions analytiques associées à la température du fluide et de ce cas simplifié sont :

$$\begin{cases} \theta_{T_f^*}(s) = \frac{1}{s} e^{-\frac{s}{w} [1 + \frac{\kappa \Gamma}{\kappa + s}] z^*} \\ \theta_{T^*}(s) = \frac{\kappa \theta_{T_f^*}(s)}{\kappa + s} \end{cases} \quad (3.1.10)$$

avec  $\theta_X$  la transformée de Laplace de la variable  $X$  :  $\theta_X(s) = \int_0^{+\infty} e^{-st} X(t) dt$  et  $s$ , le paramètre de Laplace.

Dans leurs travaux, Sun et al [Sun, 1995] simulent un cas avec les valeurs  $w = 0.79$ ;  $\Gamma = 1.47$ ;  $\kappa = 3.35$  et obtiennent les résultats numériques présentés sur la figure 3.1.2 pour le cas étudié.

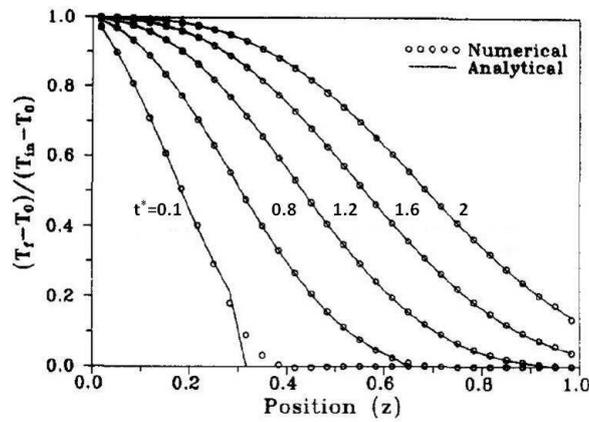


FIGURE 3.1.2: Solutions analytiques et numériques pour le premier cas simplifié avec la méthode utilisée par Sun et al [Sun, 1995]

D'une part, nous proposons d'utiliser la méthode d'ordre 4 basée sur un schéma compact, centré, précis et stable évoqué à la section précédente. D'autre part, pour tracer la solution analytique, nous utilisons l'algorithme de Den Iseger qui permet d'obtenir

une approximation de cette solution à la précision machine [Den Iseger, 2006], [Toutain, 2011].

La résolution de ces équations fait appel à une méthode d'intégration temporelle qui sera décrite à la section suivante. Pour comparer les solutions analytiques et numérique, nous utilisons l'écart quadratique suivant :

$$\Delta(X) = \sqrt{(X_{analytique}^* - X_{numérique}^*)^2} \quad (3.1.11)$$

avec  $X^* = T_f^*$  ou  $T^*$ ,  $X_{analytique}^*$ , la solution analytique et  $X_{numérique}^*$ , la solution numérique.

La figure 3.1.3 montre une bonne concordance des résultats issus de nos simulations avec les solutions analytiques. De plus, notre schéma semble plus précis pour  $\tau = 0.1$  que celui d'ordre 3 [Sun, 1995].

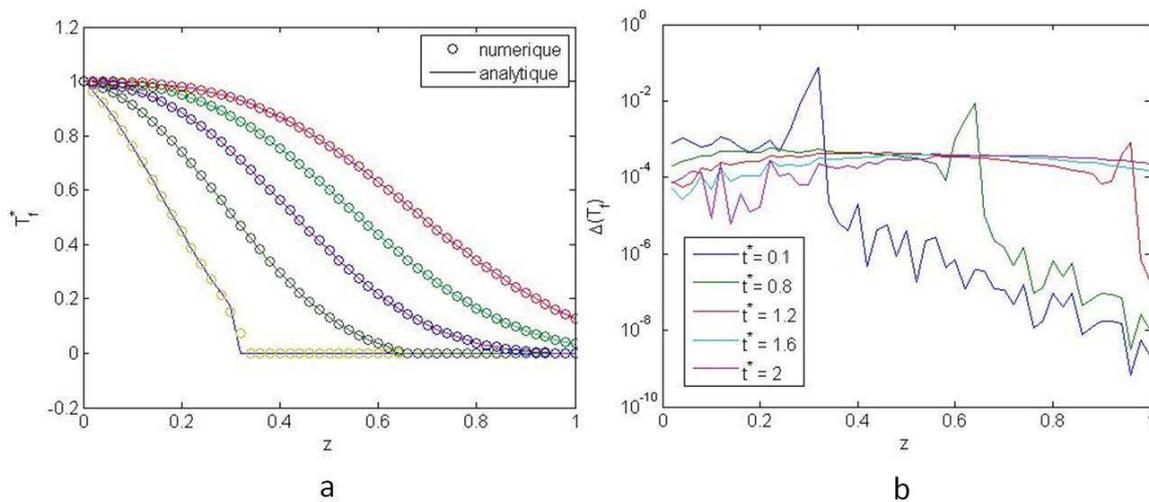


FIGURE 3.1.3: Solutions analytiques et numériques : (a) température dans le fluide  $T_f^*$ , (b) écart quadratique entre les solutions analytiques et numériques

Nous comparons également la solution analytique associée à la température du lit d'adsorbant avec celle obtenue avec notre schéma de discrétisation sur la figure 3.1.4.

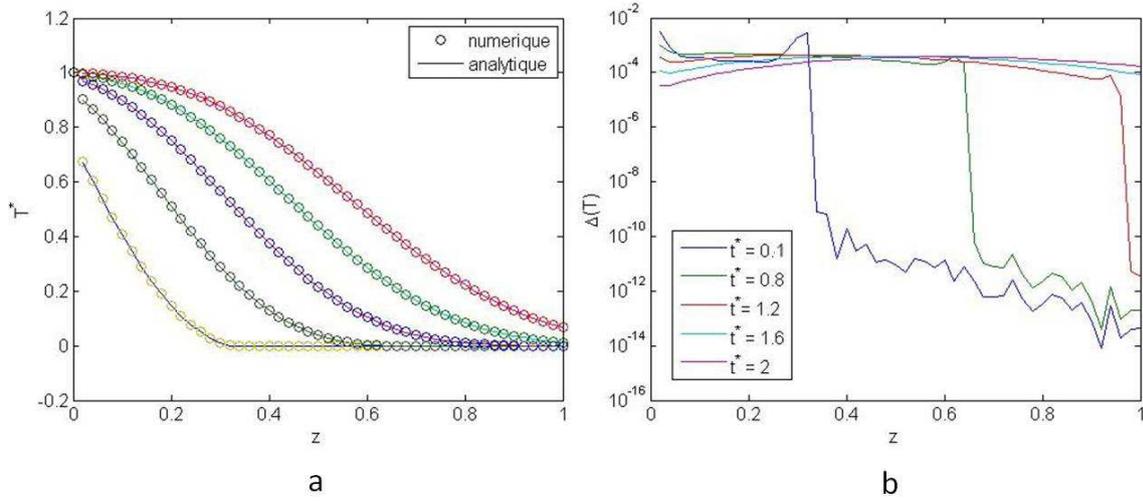


FIGURE 3.1.4: Solutions analytiques et numériques : (a) température dans le lit d'adsorbant  $T^*$ , (b) écart quadratique entre les solutions analytiques et numériques

### Echange parfait fluide/adsorbant

Le deuxième cas considéré est celui d'un échange parfait entre le fluide, le métal et l'adsorbant :  $NTU_f = H = \infty$  et  $T_f^* \sim T_m^* \sim T^*$ .

Les équations 3.1.1 et 3.1.4 deviennent une seule et même équation :

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} + w \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} + D_L \frac{\partial^2 T_f^*}{\partial z^{*2}} = 0 \quad (3.1.12)$$

avec  $w = \frac{\beta}{1+\beta+\gamma B_T}$  et  $D_L = \frac{\frac{\beta}{Pe_f} + \frac{1}{Pe_m} + \frac{\gamma}{Pe}}{1+\beta+\gamma B_T}$ .

La solution analytique dans le cas d'un lit d'adsorbant infiniment long est :

$$T_f^*(r^*, z^*, t^*) = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{z^* - wt^*}{\sqrt{4D_L t^*}} \right) + \exp\left(\frac{wz^*}{D_L}\right) \operatorname{erfc} \left( \frac{z^* + wt^*}{\sqrt{4D_L t^*}} \right) \right] \quad (3.1.13)$$

Dans leurs travaux, Sun et al [Sun, 1995] utilisent les valeurs  $w = 0.79$ ;  $D_L = 1,7 \cdot 10^{-3}$  pour résoudre ce deuxième cas et obtiennent les résultats numériques présentés sur la figure 3.1.5 pour le cas étudié.

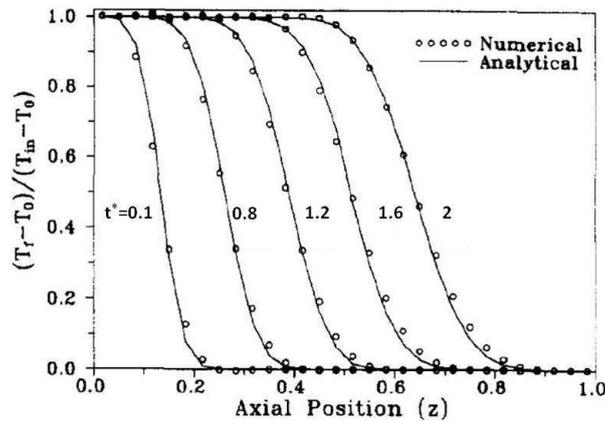


FIGURE 3.1.5: Solutions analytiques et numériques pour le deuxième cas simplifié avec la méthode utilisée par Sun et al [Sun, 1995]

La figure 3.1.6 montre une bonne concordance des résultats issus de nos simulations avec les solutions analytiques. Nous avons opté pour ce schéma de discrétisation car comme l'illustre la figure 3.1.6.

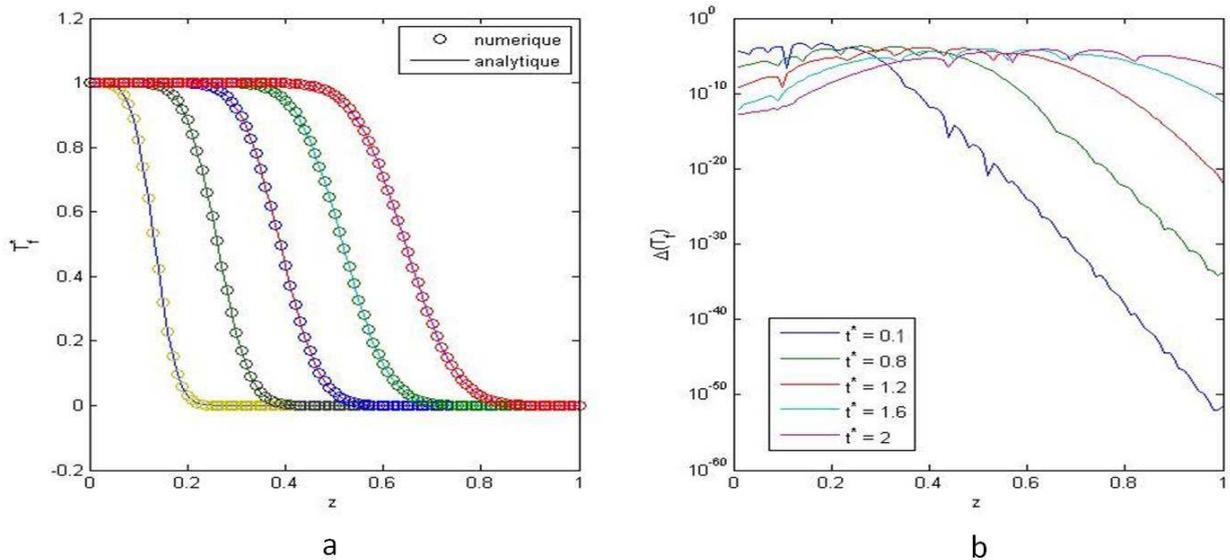


FIGURE 3.1.6: Solutions analytiques et numériques : (a) température dans le fluide  $T_f^*$ , (b) écart quadratique entre les solutions analytiques et numériques

Pour les deux cas étudiés, les solutions numériques issues de nos simulations sont fidèles aux solutions analytiques à une erreur maximale de l'ordre de  $10^{-3}$  ce qui nous permet de valider notre schéma de discrétisation.

Après avoir testé un schéma de discrétisation d'ordre 1 basé sur les volumes finis, observé les résultats de Sun et al [Sun, 1995], nous déduisons qu'il est nécessaire de « pousser » jusqu'à l'ordre 4 spatialement pour obtenir des temps courts plus proches de la solution analytique.

### 3.1.3 Influence du maillage

Nous devons résoudre un système de plusieurs centaines à quelques milliers d'équations (nombre qui dépend de la finesse du maillage) fortement non linéaires et couplées. L'étude de l'influence du maillage sur la résolution des équations étudiées est primordiale pour l'obtention de solutions physiques. Nous allons donc comparer les amplitudes des variables obtenues avec différents maillages afin de déterminer un seuil de convergence pour notre problème. De plus, la grandeur d'intérêt nous concernant est la quantité d'énergie stockée dans le lit d'adsorbant lors de la désorption, période de charge du système, puis déstockée pendant l'adsorption, période de décharge. Nous allons donc également comparer les énergies obtenues avec différents maillages. Le processeur sollicité pour le calcul est un Intel Core i7-975 cadence à 3.33 GHz.

Le tableau 3.2 donne les temps de calcul obtenus pour les différents maillages étudiés.

| $nz$ | $nr_f$ | $nr_b$ | Temps de calcul (CPU) |
|------|--------|--------|-----------------------|
| 30   | 10     | 10     | 685 s                 |
| 40   | 10     | 10     | 1172 s                |
| 50   | 10     | 10     | 1961 s                |
| 40   | 6      | 6      | 554 s                 |
| 40   | 14     | 14     | 2153 s                |

Tableau 3.2: Temps de calculs obtenus pour différents maillages

Nous souhaitons utiliser un critère quantitatif afin d'évaluer la finesse du maillage et de déterminer le plus adapté à la résolution du problème étudié. Pour cela, nous définissons l'écart relatif  $e_X$  entre les variables obtenues avec le maillage  $i$  ( $i = 1, 2$  ou  $3$ ) et celui de référence, c'est-à-dire le plus fin :

$$e_X = \frac{\sqrt{(X_{ref} - X_i)^2}}{\Delta X_{max}} \quad (3.1.14)$$

avec la variable  $X_i$ , pouvant être  $T_f$ ,  $T$  ou  $p$  obtenues avec le maillage  $i$ ,  $X_{ref}$ , l'amplitude de la variable de référence,  $\Delta X_{max}$ , la variation maximale d'amplitude de la variable  $X$  dans l'adsorbent .

Dans un premier temps, nous faisons varier  $nz$  à  $nr_f$  et  $nr_b$  fixés afin d'étudier son influence sur la précision de l'amplitude obtenue pour différents maillages. Dans ce cas,

le maillage de référence est  $nz = 50$ ,  $nr_f = 10$  et  $nr_b = 10$ . De même, nous faisons varier  $nr_f$  et  $nr_b$  à  $nz$  fixé, le maillage de référence est alors  $nz = 40$ ,  $nr_f = 14$  et  $nr_b = 14$ . La figure 3.1.7.a (respectivement 3.1.7.b) illustre les écarts relatifs entre les températures du fluide obtenues pour 3 maillages différents à  $nr_f$  et  $nr_b$  fixés (respectivement  $nz$  fixé). Elles nous permettent de comparer quantitativement leurs amplitudes.

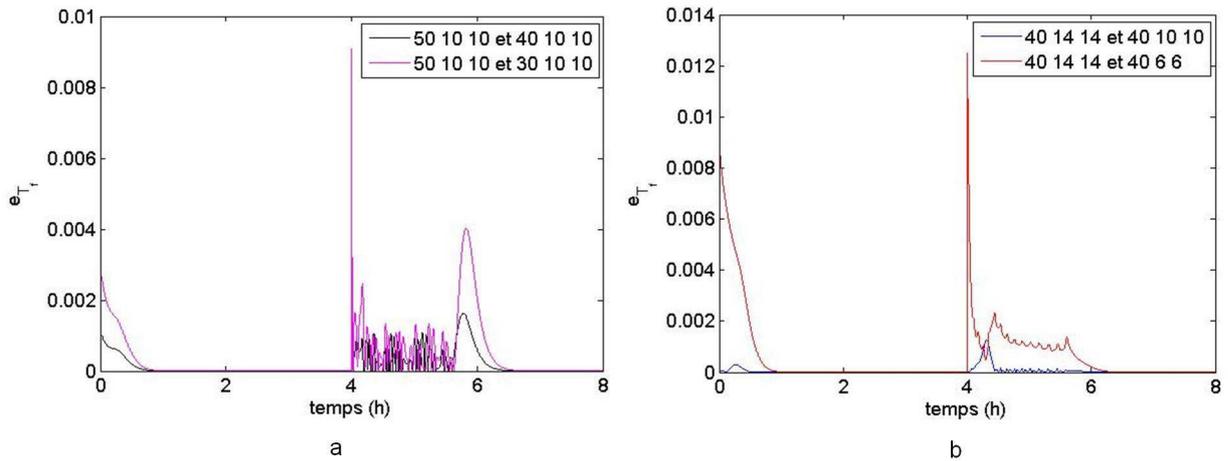


FIGURE 3.1.7: Ecarts relatifs entre les températures du fluide obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales

La figure 3.1.8 (respectivement 3.1.9) illustre les écarts relatifs entre les amplitudes températures (respectivement les pressions), dans le lit d'adsorbant obtenues pour 5 maillages différents, nous permettant de les comparer quantitativement.

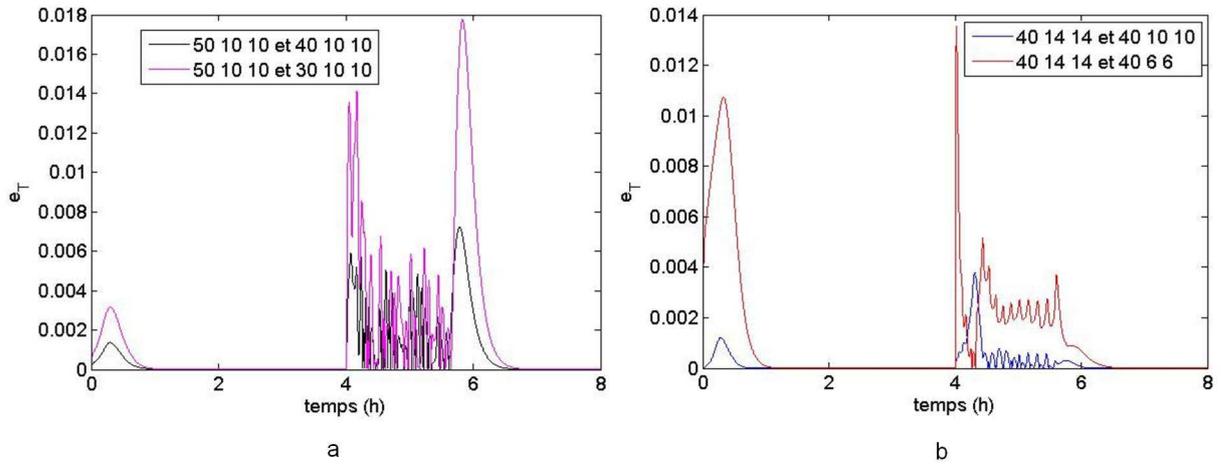


FIGURE 3.1.8: Ecarts relatifs entre les températures dans le lit d'adsorbant obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales

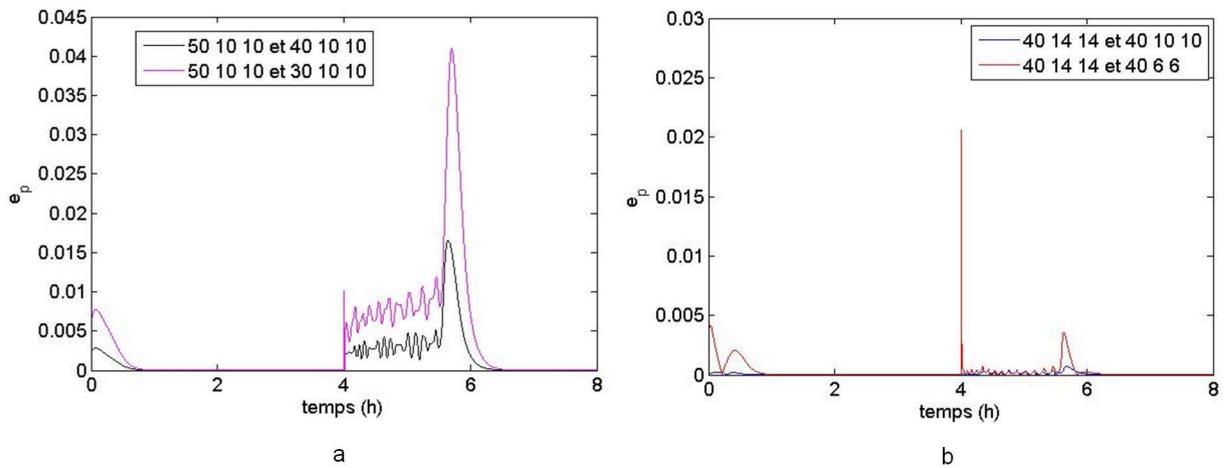


FIGURE 3.1.9: Ecarts relatifs entre les pressions dans le lit d'adsorbant obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales

Nous constatons sur les figures 3.1.7, 3.1.8 et 3.1.9 que la précision est de moins bonne qualité au tout début du cycle ce qui s'explique par le fait que la dynamique y est très forte au départ. Nous observons également que la précision est également de

moins bonne qualité au début de l'adsorption au passage du front de pression évoqué au chapitre précédent. L'écart relatif maximal entre les deux maillages de référence (celui pour  $nz$  et celui pour  $nr_f$  et  $nr_b$ ) et celui du maillage  $nz = 40$ ,  $nr_f = 10$  et  $nr_b = 10$  est faible (de l'ordre de  $10^{-2}$ ). Par contre la résolution du problème est presque 2 fois plus longue pour les maillages de référence que pour ce maillage. Nous considérons donc que le maillage  $nz = 40$ ,  $nr_f = 10$  et  $nr_b = 10$  présente un meilleur rapport qualité de résolution/coût en temps de calcul.

La grandeur d'intérêt nous concernant est la quantité d'énergie stockée ou déstockée au sein du matériau. Une comparaison qualitative des énergies obtenues avec différents maillage est donc réalisée sur la figure 3.1.10. Pour cela, nous utilisons l'expression 2.2.1 de l'énergie définie dans le chapitre 2.

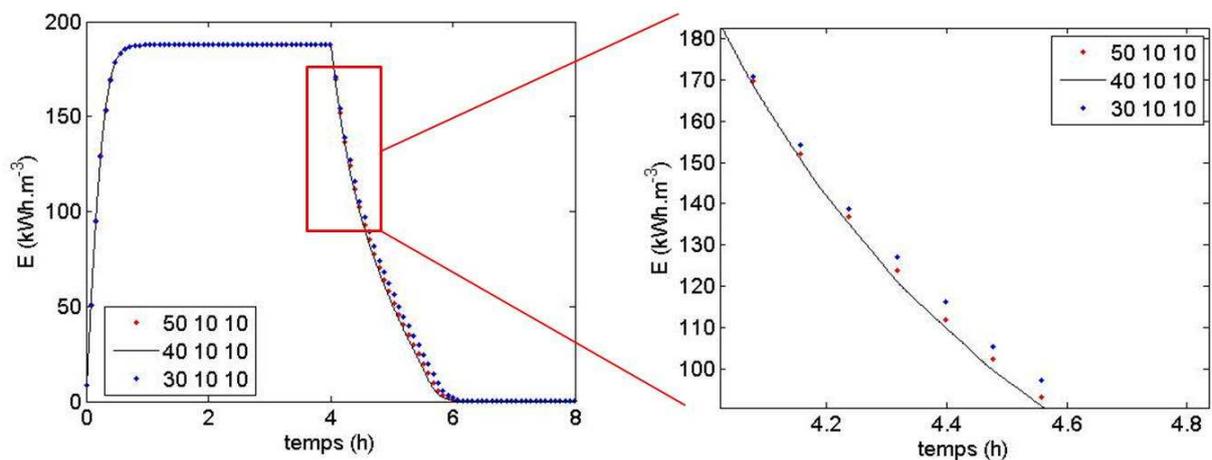


FIGURE 3.1.10: Energies obtenues avec différents maillages

De même, nous faisons varier  $nr_f$  et  $nr_b$  à  $nz$  fixé afin d'étudier leur influence sur la précision de l'énergie obtenue pour les différents maillages. Une comparaison qualitative est réalisée sur la figure 3.1.11.

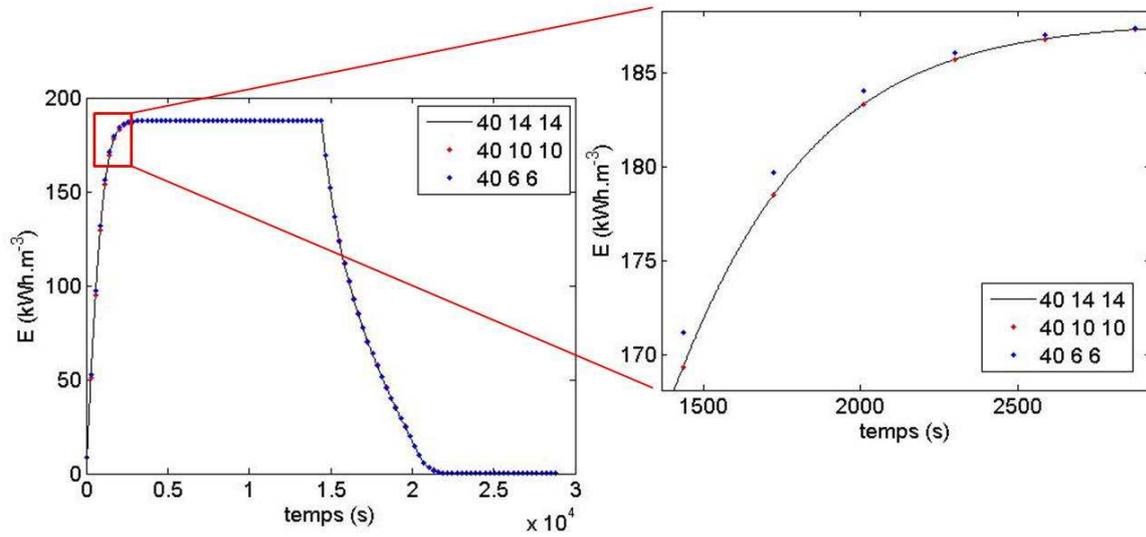


FIGURE 3.1.11: Energies obtenues avec différents maillages

Nous souhaitons à présent utiliser un critère quantitatif afin d'évaluer plus rigoureusement la finesse du maillage et de déterminer le plus adapté à la résolution du problème étudié. Nous définissons l'écart relatif  $e_E$  entre les énergies obtenues avec le maillage  $i$  ( $i = 1, 2$  ou  $3$ ) et celui de référence :

$$e_E = \frac{\sqrt{(E_{ref} - E_i)^2}}{\Delta E_{max}} \quad (3.1.15)$$

avec  $E_{ref}$ , l'énergie de référence,  $E_i$ , l'énergie obtenue avec le maillage  $i$  et  $\Delta E_{max}$ , la variation maximale d'énergie au sein du lit d'adsorbant.

La figure 3.1.12 illustre les écarts relatifs obtenus pour 5 maillages différents et nous permet de comparer quantitativement les énergies issues des différentes simulations.

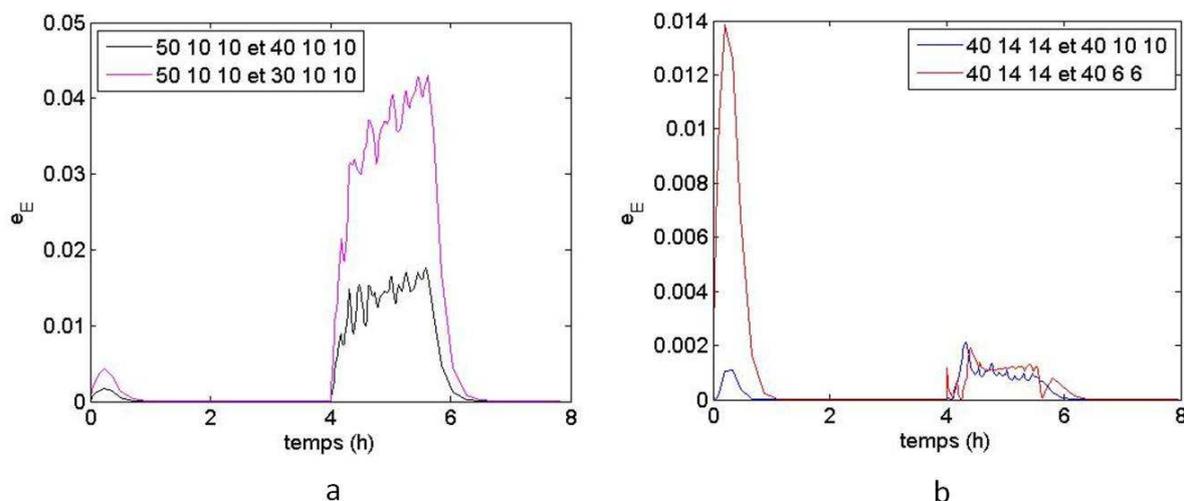


FIGURE 3.1.12: Ecarts relatifs entre les énergies obtenues avec différents maillages : (a) différents nombres de mailles longitudinales avec un nombre fixe de mailles radiales, (b) différents nombre de mailles radiales avec un nombre fixe de mailles longitudinales

L'écart relatif maximal entre les deux maillages de référence (celui pour  $nz$  et celui pour  $nr_f$  et  $nr_b$ ) et celui du maillage  $nz = 40$ ,  $nr_f = 10$  et  $nr_b = 10$  est faible (maximum  $10^{-2}$ ). Ces dernières figures nous confortent dans notre choix du maillage  $nz = 40$ ,  $nr_f = 10$  et  $nr_b = 10$ . Les mailles ainsi obtenues ont des dimensions raisonnables ( $2,5 \text{ mm} \times 0,3 \text{ mm}$  dans le tube métallique et  $2,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$  dans le lit d'adsorbant) pour un adsorbant de longueur  $L = 0,1 \text{ m}$  et de rayon  $R_3 = 8 \text{ mm}$ .

## 3.2 Méthodes d'intégration temporelle

La résolution en régime dynamique de notre modèle requiert un outil d'intégration robuste et efficace. L'intégration du système est réalisée via une méthode de type Gear à ordre et pas adaptatif de type prédicteur-correcteur [Shampine, 1999]. Nous utilisons le solveur ode15s de MATLAB comme méthode d'intégration temporelle car ils permettent la résolution de notre système algébro-différentiel à chaque pas de temps pourvu que les conditions initiales soient fournies. En effet, le pas de temps s'adapte à la dynamique la plus raide à un instant donné, plus la dynamique est rapide plus le pas de temps qui lui est associé est petit. Deux méthodes de résolution numérique ont été envisagées dans ces travaux de thèse : une s'appuyant sur la formulation algébro-différentielle du problème étudié, l'autre sur sa formulation canonique.

### 3.2.1 Formulation algébro-différentielle

Toutes les équations du système sont à présent discrétisées puis mises les unes à la suite des autres permettant l'écriture sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{A}_p & \mathbf{A}_T \\ 0 & \mathbf{B}_p & \mathbf{B}_T \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t^*} \begin{bmatrix} \mathbf{T}_f^* \\ \mathbf{p}^* \\ \mathbf{T}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_{T_f^*} \\ \mathbf{R}_{p^*} \\ \mathbf{R}_{T^*} \end{bmatrix} \quad (3.2.1)$$

$$\text{où } \begin{cases} R_{T_f^*} = -2 [1 - r^{*2}] \nabla T_f - \frac{1}{P_{ef}} \Delta_f T_f^* \\ R_{p^*} = \nabla_a \cdot (D_p \vec{\nabla}_{p^*}) \\ R_{T^*} = \nabla_a \cdot (D_T \vec{\nabla}_{p^*}) + \frac{1}{P_e} \Delta_a T^* \end{cases}$$

Le nombre de mailles dans le fluide, noté  $N_f$ , est :

$$N_f = nz \times nr_f \quad (3.2.2)$$

Le nombre de mailles dans l'adsorbant, noté  $N_b$ , est :

$$N_b = nz \times nr_b \quad (3.2.3)$$

Le nombre total de mailles dans l'adsorbant, noté  $N$ , est :

$$N = nz \times (nr_f + 2nr_b) \quad (3.2.4)$$

La matrice identité  $I$  est de taille  $N_f \times N_f$

et  $A_p$ ,  $A_T$ ,  $B_p$  et  $B_T$  sont des matrices diagonales de taille  $N_b \times N_b$ .

La formulation algébro-différentielle est usuelle en Génie des Procédés. Par exemple, les travaux [Toutain, 1998], [Toutain 2, 1998] et [Sargousse, 1999] portent sur la résolution de problèmes fortement couplés à grande échelle grâce à cette formulation algébro-différentielle. De même, certaines recherches portent sur le développement de méthodes de type prédiction-correction pour discrétiser les équations différentielles partielles [Lim, 2000] et [Lim, 2001]. Si cette formulation est utilisée, le problème à résoudre peut se ramener à l'expression suivante :

$$\mathbf{M}(\mathbf{Z}^*) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{Z}^* = \mathbf{R}(\mathbf{Z}^*, t^*) \quad (3.2.5)$$

avec  $\mathbf{Z}^*$ , le vecteur des variables,  $\mathbf{Z}^* = \begin{bmatrix} \mathbf{T}_f^* \\ \mathbf{p}^* \\ \mathbf{T}^* \end{bmatrix}$ ,  $t^*$ , la variable de temps adimensionnée,

le second membre  $\mathbf{R}(\mathbf{Z}^*, t^*) = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_{T_f^*} \\ \mathbf{R}_{p^*} \\ \mathbf{R}_{T^*} \end{bmatrix}$ , appelé vecteur des résidus, notons que  $\mathbf{R}^*(\mathbf{Z}^*, t^*)$  dépend du temps car il contient les conditions limites,

et  $M$ , la matrice des coefficients des termes différentiels,  $\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{A}_p & \mathbf{A}_T \\ 0 & \mathbf{B}_p & \mathbf{B}_T \end{bmatrix}$ .

A partir du point courant connu  $(t_m, Z_m)$ , une phase de prédiction reposant sur un schéma explicite permet d'initialiser la phase de correction.

Dans cette phase dite de correction, une estimation de la dérivée au point que l'on veut calculer  $(t_{m+1}, Z_{m+1})$  est donnée par :

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{1}{h\beta}(Z - \Psi) \quad (3.2.6)$$

où  $h$  est le pas de temps,  $\beta$ , un paramètre de la méthode dépendant de l'ordre courant (pouvant aller jusqu'à 5),  $\psi$  une fonction des états précédents, c'est-à-dire, des points  $(t_{m-k}, Z_{m-k})$  avec  $k$  variant de 1 à l'ordre courant. Ainsi, la phase de correction consiste à résoudre par une méthode de type Newton-Raphson le problème algébrique suivant :

$$G(Z, t) = R(Z, t) - \frac{1}{h\beta}M(Z, t)(Z - \Psi) \quad (3.2.7)$$

La résolution de ce système fait, notamment, intervenir le Jacobien  $J$  des résidus :

$$J(T_f^*, p^*, T^*) = \begin{bmatrix} \frac{\partial R_{T_f^*}}{\partial T_f^*} & \frac{\partial R_{T_f^*}}{\partial p^*} & \frac{\partial R_{T_f^*}}{\partial T^*} \\ \frac{\partial R_{p^*}}{\partial T_f^*} & \frac{\partial R_{p^*}}{\partial p^*} & \frac{\partial R_{p^*}}{\partial T^*} \\ \frac{\partial R_{T^*}}{\partial T_f^*} & \frac{\partial R_{T^*}}{\partial p^*} & \frac{\partial R_{T^*}}{\partial T^*} \end{bmatrix} \quad (3.2.8)$$

avec  $R_{T_f^*}$  la matrice des résidus de l'équation de conservation de l'énergie dans le fluide,  $R_{p^*}$ , respectivement  $R_{T^*}$ , la matrice des résidus de l'équation de conservation de la masse, respectivement de l'énergie, dans le lit d'adsorbant (le contenu de ces matrices est détaillé dans le chapitre 2).

Dans un souci d'efficacité pour la mise en place de la résolution du problème, il est absolument nécessaire de fournir la structure de  $J$ , cette matrice étant essentiellement constituée de zéros (à plus de 98%). Ainsi, lors de la phase de correction, seuls les éléments non-nuls sont réactualisés, ce qui procure un gain en performance non-négligeable se traduisant par une forte diminution du temps de calcul et une économie dans l'utilisation de la mémoire vive de la machine à notre disposition. La structuration de chacun des blocs de la matrice Jacobienne, présentée sur la figure 3.2.1.a, est parfaitement connue, compte tenu des schémas de discrétisation spatiale utilisés. Cette structure peut donc

être construite automatiquement à partir de sous-blocs élémentaires comme le montrent les figures 3.2.1.b et 3.2.1.c, zooms de la figure 3.2.1.a.

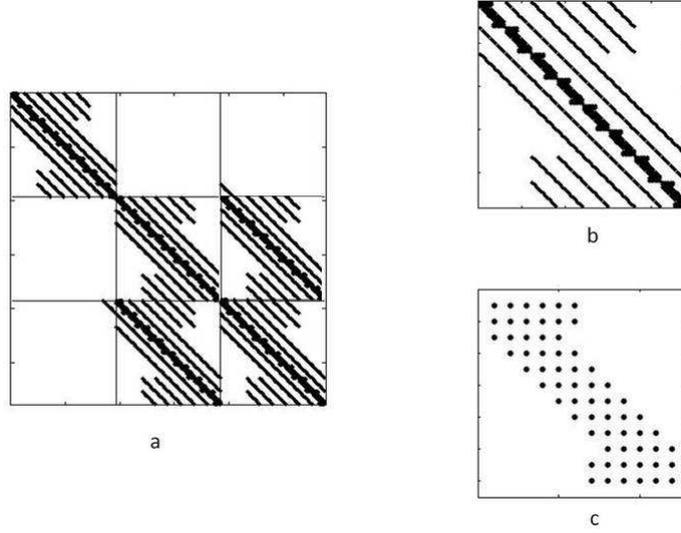


FIGURE 3.2.1: Visualisation de la structure interne de la matrice Jacobienne

### 3.2.2 Formulation canonique

Si la méthode d'intégration temporelle s'appuie sur une formulation canonique, très employée par les mécaniciens, le problème à résoudre diffère du précédent et s'exprime alors de la manière suivante :

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = M^{-1}(Z) R(Z, t) \quad (3.2.9)$$

avec  $s$  le vecteur des variables,  $Z = \begin{bmatrix} T_f^* \\ p^* \\ T^* \end{bmatrix}$ ,  $t$ , la variable de temps,

$$M^{-1}(Z) R(Z, t) = \begin{bmatrix} R_{T_f^*} \\ \Lambda p^* / \Lambda \\ \Lambda T^* / \Lambda \end{bmatrix} \text{ où } \begin{cases} \Lambda p^* = B_T R_{p^*} - A_T R_{T^*} \\ \Lambda T^* = A_p R_{T^*} - B_p R_{p^*} \\ \Lambda = A_p B_T - A_T B_p \end{cases}$$

$$\text{et } \begin{cases} R_{T_f^*} = -2 \left[ 1 - r^{*2} \right] \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} - \frac{1}{P_{ef}} \Delta_f T_f^* \\ R_{p^*} = \nabla_a \cdot (D_p \vec{\nabla}_{p^*}) \\ R_{T^*} = \nabla_a \cdot (D_T \vec{\nabla}_{p^*}) + \frac{1}{P_e} \Delta_a T^* \end{cases}$$

Nous intégrons en temps cette dernière formulation avec un solveur de type Gear afin

de pouvoir comparer les résultats numériques de cette formulation et de celle présentée dans la section précédente.

### 3.2.3 Comparaison des deux formulations

La comparaison des résultats issus de la résolution du modèle en formulation canonique et de ceux obtenus avec la formulation algébro-différentielle montre que la différence entre les deux solutions numériques est de l'ordre de grandeur de la précision demandée, soit usuellement de  $10^{-12}$ , ce qui est tout à fait normal, puisque fondamentalement, les deux problèmes sont les mêmes. Par contre, l'écart est plus manifeste sur le temps de calcul car la résolution de la formulation algébro-différentielle est au moins 20 fois plus rapide et ce quel que soit le scénario envisagé. De plus, lorsque la matrice des coefficients des termes différentiels  $M(Z, t)$  est mal conditionnée, notamment lors de la simulation de la phase d'adsorption présentée à la dernière section de ce chapitre, l'obtention d'un résultat avec la formulation canonique n'est pas garantie car la plupart du temps, l'intégration échoue. Ainsi, pour ces raisons, nous utilisons la formulation algébro-différentielle dans la suite de nos travaux.

### 3.2.4 Influence de la précision

Le solveur utilisé permet à l'utilisateur de choisir une précision de résolution notée  $\varepsilon$ . Une fois sélectionnée, ce solveur ajuste automatiquement l'ordre et le pas de temps pour conserver cette précision. Les sollicitations imposées au système sont très raides. Il est donc essentiel de faire une étude de l'influence du critère de convergence afin de s'assurer que nous approximons correctement les solutions et discernons toutes les dynamiques. Le choix de cette précision est essentiel dans notre cas. Le tableau 3.3 permet de comparer les temps de calcul obtenus pour différentes précisions. Prendre une précision petite est indispensable pour approximer correctement la solution même si cela est très coûteux en terme de temps de calcul. Diviser la précision par 100 revient approximativement à doubler le nombre de pas de temps  $nt$  et le temps de calcul. Nous choisissons une précision de  $10^{-12}$  car elle offre un bon rapport qualité de résolution/coût de calcul pour le modèle d'ordre élevé.

| Précision  | $nt$  | Temps de calcul (CPU) |
|------------|-------|-----------------------|
| $10^{-4}$  | 4030  | 179 s                 |
| $10^{-6}$  | 4776  | 268 s                 |
| $10^{-8}$  | 6527  | 382 s                 |
| $10^{-10}$ | 10145 | 614 s                 |
| $10^{-12}$ | 18023 | 1172 s                |
| $10^{-14}$ | 38694 | 2877 s                |

Tableau 3.3: Temps de calcul obtenus pour différentes précisions

### 3.3 Paramètres physiques

#### 3.3.1 Propriétés de l'adsorbent

Les propriétés des zéolithes constituant le lit d'adsorbant sont :

- $d_p$ , le diamètre des grains des zéolithes 13X,  $d_p = 0,2\text{ mm}$ ,  $\mu$ , la viscosité dynamique de la vapeur d'eau,  $\mu = 10^{-5}\text{ N.s.m}^{-2}$ ,
- $\varepsilon_b$ , la porosité totale du lit d'adsorbant,  $\varepsilon_b = 0.38$  et  $\varepsilon_p$ , la porosité intra-particulaire,  $\varepsilon_p = 0.32$ ,
- $c_g$  et  $c_a$  les chaleurs spécifiques du gaz, de la phase adsorbée,  $c_g = 2\text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1}$  et  $c_a = 4,18\text{ J.kg}^{-1}.K^{-1}$ .

Les constantes d'équilibre associées au couple zéolithe 13X/eau sont précisées dans le tableau 3.4.

|                             |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $a_{0,1} = 98,31$           | $a_{0,2} = -962,2$          | $a_{0,3} = 374,1$           |
| $a_{1,1} = -1,679\ 10^5$    | $a_{1,2} = 1,086\ 10^6$     | $a_{1,3} = 0$               |
| $a_{2,1} = 8,916\ 10^7$     | $a_{2,2} = -3,559\ 10^8$    | $a_{2,3} = 0$               |
| $a_{3,1} = -1,183\ 10^{10}$ | $a_{3,2} = 3,886\ 10^{10}$  | $a_{2,3} = 0$               |
| $b_{0,1} = 1,508\ 10^{-10}$ | $b_{0,2} = 5,417\ 10^{-10}$ | $b_{0,3} = 1,708\ 10^{-10}$ |
| $E_1 = 7726$                | $E_2 = 6075$                | $E_3 = 5392$                |

Tableau 3.4: Paramètres de Langmuir (équation 2.2.3)

Les propriétés thermiques de l'adsorbent sont mentionnées dans le tableau 3.5 :

|   | Fluide | Tube métallique | Lit d'adsorbant |
|---|--------|-----------------|-----------------|
| Conductivité ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )          | 0,1    | 15,6            | 0,2             |
| Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )             | 800    | 7850            | 620             |
| Capacité calorifique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ) | 2090   | 460             | 836             |

Tableau 3.5: Propriétés thermiques de l'adsorbent

Les dimensions caractéristiques de l'adsorbent sont :

- $R_1, R_2, R_3$ , respectivement les rayons interne et externe du tube métallique et celui du lit d'adsorbant :  $R_1 = 2,9\text{ mm}$ ,  $R_2 = 3\text{ mm}$  et  $R_3 = 8\text{ mm}$ ,
- $L$ , la longueur de l'adsorbent,  $L = 0,1\text{ m}$ ,
- $\Delta H$ , la chaleur d'adsorption,  $\Delta H = -3,2\ 10^6\text{ J.kg}^{-1}$ .

#### 3.3.2 Conditions opératoires

Les conditions opératoires du fonctionnement du système sont régies par les grandeurs d'action suivantes.

Les sollicitations en températures et en pressions font partie de ces conditions :

- $T_0$ , la température initiale  $T_0 = 293 K$ ,
  - $T_{in}$ , la condition limite de la température dans le fluide en  $z=0$ ,  $T_{in} = 493 K$ , et  $v = 0,01 m.s^{-1}$ , sa vitesse dans le tube métallique,
  - $p_0$ , la pression initiale,  $p_0 = 600 Pa$ ,  $p_{cond}$ , la pression du condenseur,  $p_{cond} = 8.10^3 Pa$  et  $p_{évap}$  la pression de l'évaporateur,  $p_{évap} = 2.10^3 Pa$ .
- de même que la durée du cycle :  $t = 28\,800 s$  soit  $8 h$ .

Notre modèle permet d'étudier le comportement du système sélectionné et d'optimiser la régulation lors de son utilisation en modifiant les conditions opératoires précédentes.

## 3.4 Résultats numériques

Le système est discrétisé en 40 mailles longitudinales, 10 mailles radiales dans le fluide et 10 dans le lit d'adsorbant. Ainsi, 400 équations sont à résoudre pour chaque variable, soit un système de 1200 équations au total. La précision du calcul est  $10^{-12}$ .

L'une des options du solveur permet de détecter des événements précis lors de la résolution d'un problème en localisant les transitions vers, depuis ou à travers des zéros de fonctions définies par l'utilisateur. Cette détection d'événements nous permet de simuler l'ouverture des quatre clapets présentés sur la figure 2.1.1, donc de reproduire le comportement du système réel au cours des cycles de charge et décharge d'énergie.

### 3.4.1 Cycles

Le modèle d'ordre élevé développé permet d'étudier l'évolution de l'adsorbeur, non seulement au cours de cycles successifs mais également lors de sa mise en route. Lors de cette dernière, l'adsorbeur est à l'équilibre à la température  $T_0$  et à la pression  $p_0$ . Les conditions finales de la phase de mise en route sont utilisées comme conditions initiales du cycle suivant. Ainsi, à chaque début de cycle, la température de l'adsorbeur est  $T = 293 K$  et sa pression,  $p_{évap}$ . Chaque cycle dure 28 800 secondes soit 8 heures. Une sollicitation sous forme d'échelon de température, représentée sur la figure 3.4.1, est appliquée à l'extrémité gauche du tube métallique de l'adsorbeur. Son amplitude est alternativement égale à  $T_{in} = 493 K$  puis à  $T_{in} = 293 K$  afin de simuler le comportement des systèmes de chauffage et de refroidissement.

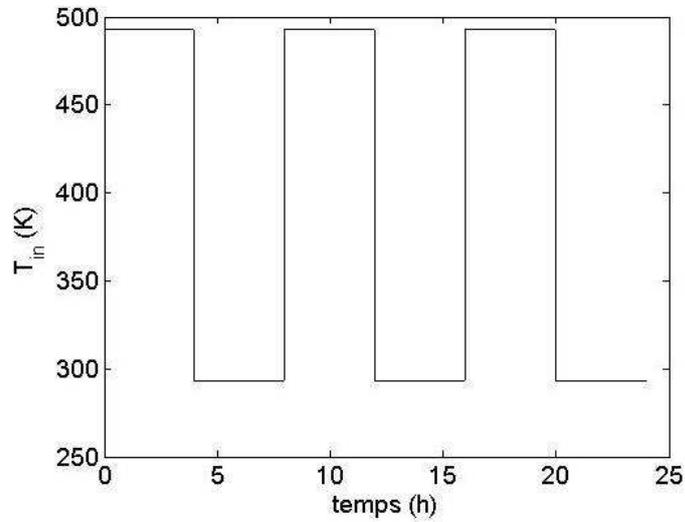


FIGURE 3.4.1: Sollicitation thermique appliquée à l'extrémité gauche du tube métallique de l'adsorbueur

La figure 3.4.2 montre le diagramme de Clapeyron présenté au chapitre 2 et ceux issus de la résolution de notre modèle d'ordre élevé. Les cycles suivant la mise en route se superposent parfaitement, nous n'en avons donc tracé qu'un seul.

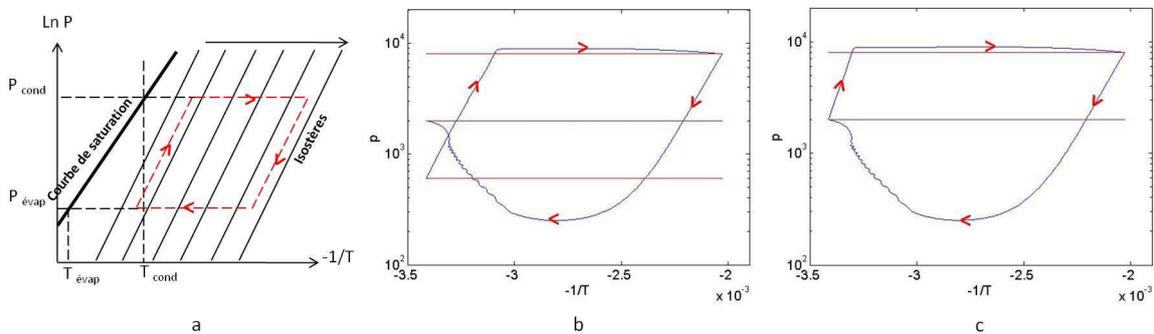


FIGURE 3.4.2: Diagrammes de Clapeyron de plusieurs cycles successifs : (a) diagramme théorique, diagrammes issus de notre MOE au cours (b) de la mise en route et (c) des cycles suivants

Le diagramme issu de notre modèle d'ordre élevé est en adéquation avec le diagramme théorique pour les trois premières phases. Par contre, la phase d'adsorption diffère. Lors des phases de désorption et d'adsorption, une compétition entre les dynamiques apparaît. Ce phénomène est d'autant plus marqué lors de l'adsorption car les niveaux de pression sont très faibles donc la diffusion moins rapide que lors de la désorption. Nous détaillerons ces phénomènes dans la sous-section suivante.

La figure 3.4.3 présente l'évolution temporelle des moyennes spatiales de la température dans le fluide, de la température et de la pression dans le lit d'adsorbant au cours de plusieurs cycles successifs.

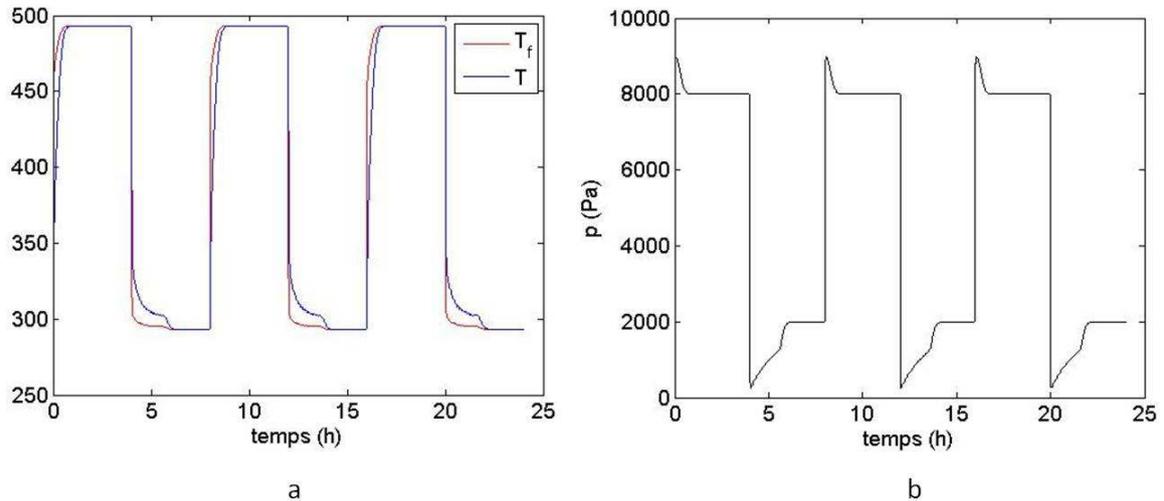


FIGURE 3.4.3: Moyennes spatiales des variables au cours de la mise en fonctionnement du système et des 2 cycles suivants : (a) températures dans l'adsorbent et (b) pression dans le lit d'adsorbant

Le retard entre l'élévation des températures au sein du fluide et du lit d'adsorbant apparaissant sur la figure 3.4.3.a est lié au temps de séjour du fluide. Nous aborderons cette notion de manière plus approfondie dans la sous-section suivante. La répercussion de la sollicitation thermique illustrée sur la figure 3.4.1 apparaît également sur cette figure. De plus, la désorption est un phénomène endothermique, elle constitue donc un frein à l'élévation de température dans le lit d'adsorbant et engendre une diminution de pression, observable sur la figure 3.4.3.b. Lors de cette phase, il y a donc une compétition entre la réaction de désorption et la diffusion de vapeur. Ces phénomènes antagonistes s'équilibrent, la pression devient donc constante, égale à celle du condenseur ( $p_{cond} = 8000 Pa$ ). A l'inverse, l'adsorption est un phénomène exothermique, elle constitue donc un frein à la diminution de température dans le lit d'adsorbant et engendre une augmentation de pression. Lors de cette phase, il y a également une compétition entre la réaction d'adsorption et la diffusion de vapeur. Cependant, sur la figure 3.4.3.b, on remarque que les niveaux de pression sont quasiment nuls lors de l'adsorption, ce qui n'était pas le cas lors de la désorption. Ceci est à l'origine d'une différence entre les dynamiques de désorption et d'adsorption. En effet, le régime permanent s'établit plus rapidement au cours de la désorption (environ 40 minutes) que lors de l'adsorption (environ 2 heures). Quand il est atteint, la pression devient égale à celle de l'évaporateur ( $p_{évap} = 2000 Pa$ ).

La grandeur d'intérêt nous concernant est la quantité d'énergie stockée ou déstockée au sein du matériau. Son évolution au cours des cycles est illustrée sur la figure 3.4.4.a et celle de la quantité d'eau présente dans le lit d'adsorbant, sur la figure 3.4.4.b.

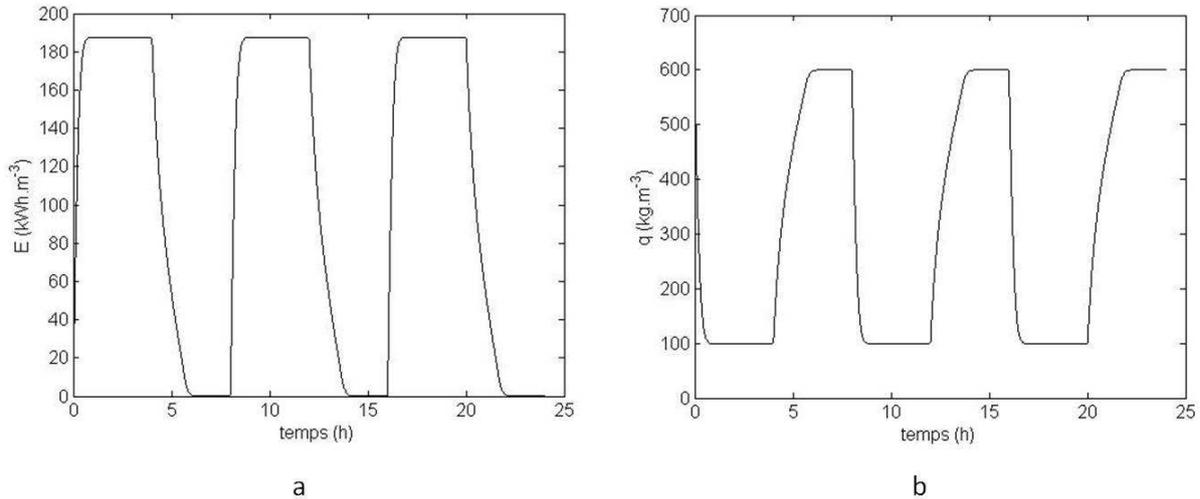


FIGURE 3.4.4: Energie stockée dans le matériau (a) et moyenne spatiale de la quantité d'eau présente dans le matériau (b) durant la mise en fonctionnement du système et les 2 cycles suivants

La figure 3.4.4 confirme que quand le système se charge en énergie, la vapeur d'eau est évacuée (désorption) et durant l'adsorption, le système libère de l'énergie. De plus, nos résultats semblent cohérents car la densité énergétique obtenue en fin de charge est de l'ordre de  $187 \text{ kWh.m}^{-3}$ , c'est-à-dire, du même ordre de grandeur que les  $180 \text{ kWh.m}^{-3}$  annoncés par le constructeur pour les zéolithes 13X. Enfin, ces deux figures confirment la remarque précédente concernant la différence entre les dynamique de désorption et d'adsorption. Comme on peut l'observer sur la figure 3.4.4.b, le lit d'adsorbant se vide plus rapidement qu'il ne se remplit en vapeur d'eau, par conséquent le temps de charge en énergie est inférieur à celui de décharge, ce qui apparaît nettement sur la figure 3.4.4.a.

Les évolutions des grandeurs précédentes restent identiques d'un cycle à l'autre confirmant numériquement la réversibilité du phénomène annoncée dans le chapitre 1. Il est évident que la densité énergétique et la réversibilité obtenues avec ce modèle numérique représente un système « parfait » avec une durée de vie infinie ce qui ne représente pas le comportement d'une application réelle. Afin de mieux comprendre le fonctionnement de ce système de stockage à adsorption, nous allons à présent nous concentrer sur l'étude d'un cycle standard.

### 3.4.2 Etude d'un cycle standard

La figure 3.4.5 représente le scénario d'un cycle standard issu de la résolution du modèle d'ordre élevé. Nous déterminons treize instants nous permettant de décrire l'évolution du système sur un cycle de 28 800 secondes soit 8 heures.

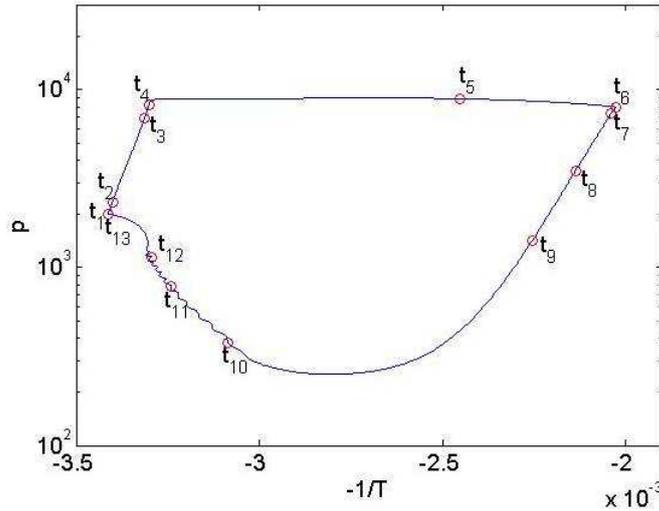


FIGURE 3.4.5: Scénario standard pour un cycle issu de nos simulations

L'instant  $t_1$  représente l'instant initial. L'instant  $t_2$  correspond au temps de séjour du fluide caloporteur dans le tube métallique. Il dépend de la vitesse  $v$  de l'écoulement. Si cette vitesse augmente, le temps de séjour diminue. Avec de grandes vitesses, les températures du fluide et du lit d'adsorbant deviennent quasiment uniformes selon la coordonnée longitudinale  $z$ . Ce n'est pas notre cas car  $v = 0,01 m.s^{-1}$  donc le temps de séjour est de 10 secondes. L'instant  $t_3$  (respectivement  $t_4$ ), déterminé grâce à une détection d'événement, est associé à l'ouverture du clapet 1 (respectivement 2). L'instant  $t_5$  survient lors de la désorption. L'instant  $t_6$  correspond à la fin du premier demi-cycle donc à la fin de la phase de stockage d'énergie.

Le mécanisme de désorption/adsorption étant réversible, les mêmes instants sont définis pour la phase d'adsorption. Les instants  $t_7$  et  $t_8$  sont associés à l'ouverture des clapets 3 et 4. L'instant  $t_9$  correspond au temps de séjour du fluide froid dans le tube métallique. Les instants  $t_{10}$ ,  $t_{11}$  et  $t_{12}$  surviennent lors de l'adsorption. L'instant  $t_{13}$  représente l'instant final du cycle étudié, donc l'instant initial du cycle suivant.

Les figures 3.4.6 à 3.4.16 illustrent la répartition spatiale des trois variables dans l'adsorbeur aux instants étudiés. Nous remarquons sur ces figures que quelle que soit la phase étudiée, la pression dans le lit d'adsorbant est quasiment uniforme selon la coordonnée radiale  $r$ .

A l'instant  $t_1$ , les quatre clapets sont fermés, le lit d'adsorbant est saturé en vapeur d'eau et l'adsorbeur est en équilibre thermodynamique. Sa température,  $T = 293\text{ K}$  et sa pression  $p = p_{\text{évap}}$  sont uniformes.

La figure 3.4.6 illustre la répartition spatiale des trois variables au temps de séjour du fluide dans le tube métallique.

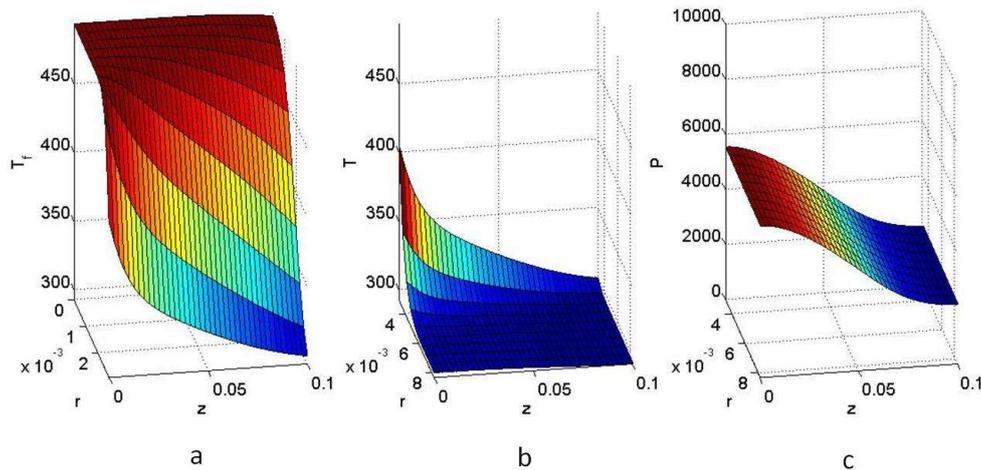
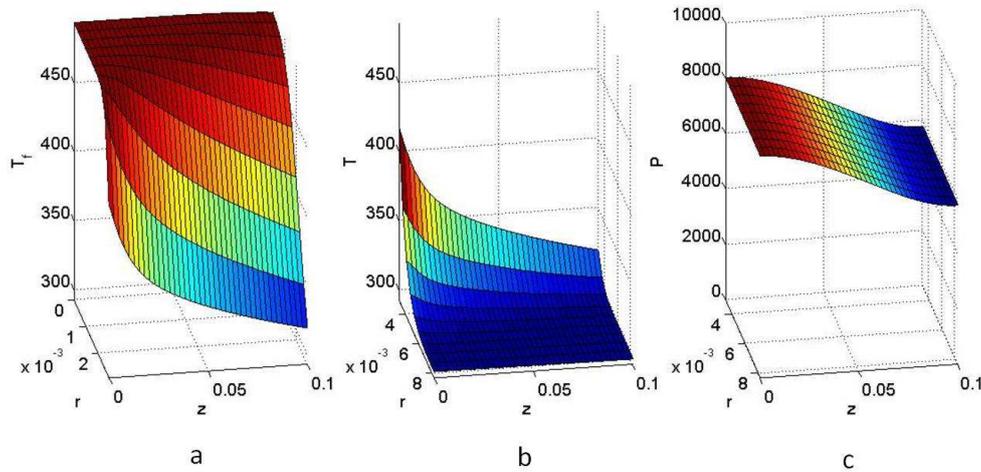


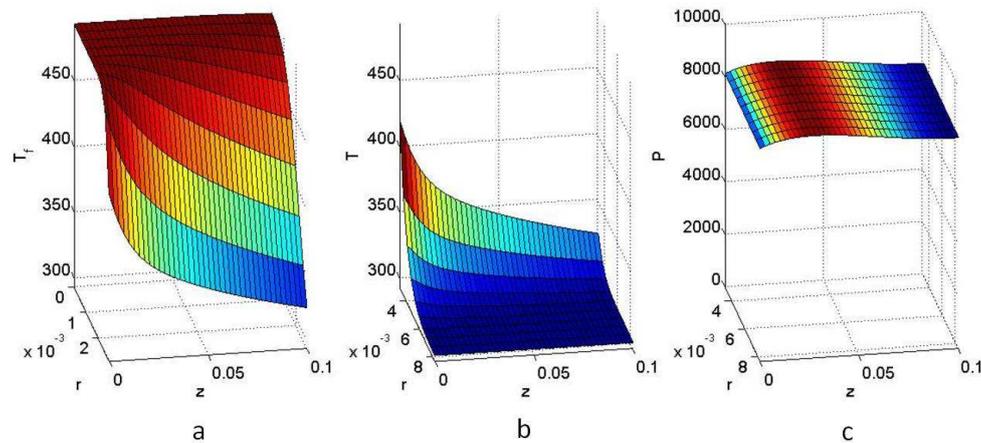
FIGURE 3.4.6: Répartition spatiale des variables à  $t_2 = 10\text{ s}$

Cette figure permet de confirmer l'évolution brutale des températures et de la pression dans l'adsorbeur lors de la phase de chauffage. Le temps de séjour du fluide se traduit sur les figures 3.4.6 par une asymétrie entre les températures des extrémités gauche et droite de l'adsorbeur. Cette asymétrie apparaît également sur la figure 3.4.6.c car les clapets étant fermés, la pression dans le lit d'adsorbant n'est liée qu'à l'augmentation de température en son sein. La phase de chauffage s'étend de l'instant  $t_1$  à l'instant  $t_3$  (respectivement  $t_4$ ) pour l'extrémité gauche (respectivement droite) du lit d'adsorbant.

La figure 3.4.7 (respectivement 3.4.8) représente la répartition des variables lors de l'ouverture du clapet 1 (respectivement 2). Ainsi, l'instant  $t_3$  marque donc le début de la désorption du côté gauche de l'adsorbeur, de même, deux secondes plus tard, c'est-à-dire à l'instant  $t_4$ , du côté droit. Une augmentation (respectivement une diminution) de la vitesse du fluide réduirait (respectivement allongerait) le laps de temps séparant les instants  $t_3$  et  $t_4$ . L'évacuation de la vapeur d'eau à l'extrémité gauche (respectivement droite) du lit d'adsorbant débute donc à l'instant  $t_3$  (respectivement  $t_4$ ).

FIGURE 3.4.7: Répartition spatiale des variables à  $t_3 = 15,4 s$ 

La figure 3.4.7.c montre que la pression de l'extrémité gauche du lit d'adsorbant a atteint la pression du condenseur, ce qui n'est pas encore le cas de l'extrémité droite à cet instant. Cette figure met donc également en évidence l'asymétrie entre les extrémités de l'adsorbant.

FIGURE 3.4.8: Répartition spatiale des variables à  $t_4 = 17,0 s$ 

Le fluide caloporteur continue à chauffer le lit d'adsorbant. Sa pression et sa température augmentent ce qui permet d'entretenir le processus de désorption. De plus, les gradients de pression sont élevés au début de la phase de désorption. Ceci favorise l'écoulement de la vapeur d'eau vers les extrémités du tube.

A partir de l'instant  $t_4$ , les clapets 1 et 2 sont ouverts, le lit d'adsorbant est alors connecté au condenseur. La pression de ce dernier est donc imposée aux deux extrémités

du lit d'adsorbant. Il y a une accumulation de vapeur d'eau au centre du lit d'adsorbant, c'est-à-dire à l'endroit le plus éloigné des deux extrémités par lesquels s'évacue la vapeur d'eau ce qui apparaît nettement sur la figure 3.4.9.c représentant la répartition spatiale de la pression dans le lit d'adsorbant à l'instant  $t_5$ . La pression au centre du lit d'adsorbant est donc plus élevée qu'à ses extrémités.

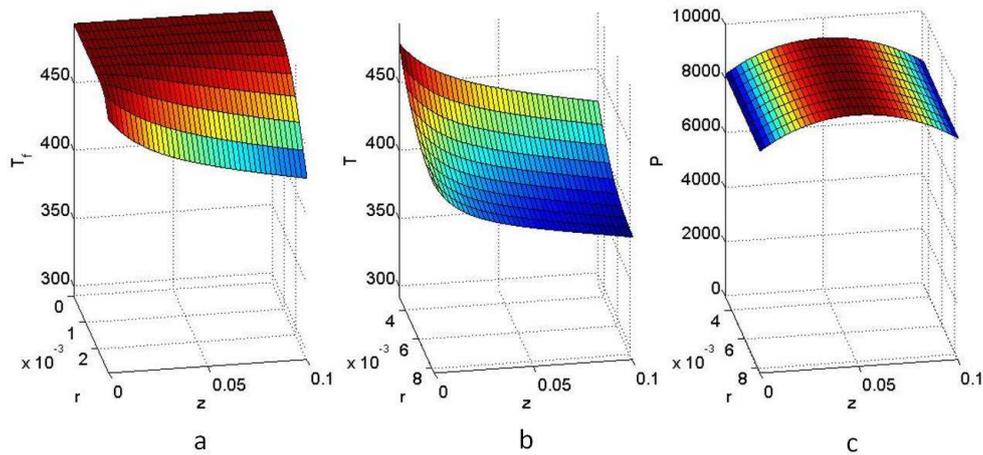
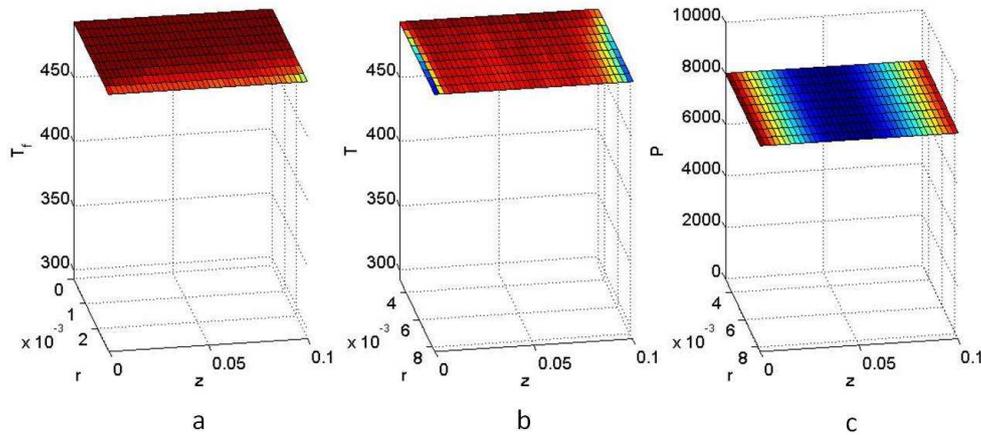


FIGURE 3.4.9: Répartition spatiale des variables à  $t_5 = 600 s$

La pression s'homogénéise au fur et à mesure que le lit d'adsorbant se vide. Ensuite, les températures du fluide et de la vapeur d'eau dans le lit d'adsorbant finissent par atteindre la température de régénération des zéolithes,  $T = 493K$ , et s'équilibrer. Le régime permanent s'établit, il n'y a plus d'échange thermique entre le fluide caloporteur et le lit d'adsorbant. La pression est constante, égale à celle du condenseur. La figure 3.4.10 représentant la répartition spatiale des variables à l'instant  $t_6$  permet d'observer ces derniers phénomènes.

FIGURE 3.4.10: Répartition spatiale des variables à  $t_6 = 14400$  s

La totalité de la vapeur d'eau n'a pu être désorbée. Une quantité « résiduelle » de vapeur d'eau subsiste donc dans le lit d'adsorbant à la fin de cette phase. L'instant  $t_6$  marque la transition de la phase de charge à la phase de décharge.

Le mécanisme de désorption/adsorption étant réversible, la phase de décharge présente les mêmes caractéristiques que celle de charge :

- l'asymétrie liée au temps de séjour du fluide lors du refroidissement comme le montre la figure 3.4.11,
- l'ouverture des clapets 3 puis 4 à l'origine de l'initiation de l'adsorption au niveau des extrémités gauche puis droite,
- l'apparition d'une compétition entre la diffusion de la vapeur et la réaction de l'adsorption ainsi que la mise en évidence d'hétérogénéité au début de la phase d'adsorption,
- l'homogénéisation progressive des variables puis l'établissement du régime permanent à la fin de la phase d'adsorption.

Contrairement à la désorption pouvant être considérée comme volumique, c'est-à-dire, se produisant en tout point du lit d'adsorbant, l'adsorption se produit le long d'un front de diffusion, expliquant la différence entre leurs dynamiques.

A partir de l'établissement du nouveau régime permanent, un liquide froid provenant du système de refroidissement entre dans le tube métallique. Il refroidit le lit d'adsorbant engendrant des diminutions de température et de pression. Ces dernières apparaissent nettement sur la figure 3.4.11 qui illustre la répartition spatiale des variables à l'instant  $t_7$ . La diminution de pression engendre la fermeture des clapets 1 et 2. L'instant  $t_7$ , symétrique de l'instant  $t_2$ , correspond au temps de séjour du fluide froid dans le tube métallique et engendre une asymétrie observable sur la figure 3.4.11.

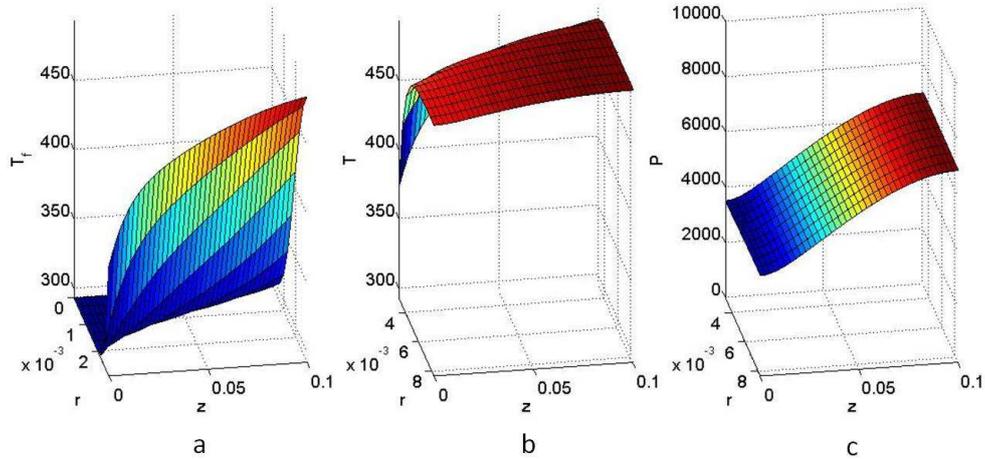


FIGURE 3.4.11: Répartition spatiale des variables à  $t_7 = 14410$  s

Les figures 3.4.11a. et 3.4.11.b permettent d’observer la diminution brusque des températures dans l’adsorbent. Celle-ci favorise l’adsorption de la vapeur résiduelle présente dans le lit d’adsorbant. La figure 3.4.11.c illustre la diminution de pression qui en découle. La phase de refroidissement s’étend de l’instant  $t_6$  à l’instant  $t_8$  (respectivement  $t_9$ ) pour l’extrémité gauche (respectivement droite) du lit d’adsorbant.

A l’instant  $t_8$ , la pression de l’extrémité gauche du lit d’adsorbant atteint la pression de l’évaporateur provoquant l’ouverture du clapet 3. Ceci initie l’adsorption au niveau de l’extrémité gauche du lit d’adsorbant. La répartition spatiale des variables à cet instant est représentée sur la figure 3.4.12.

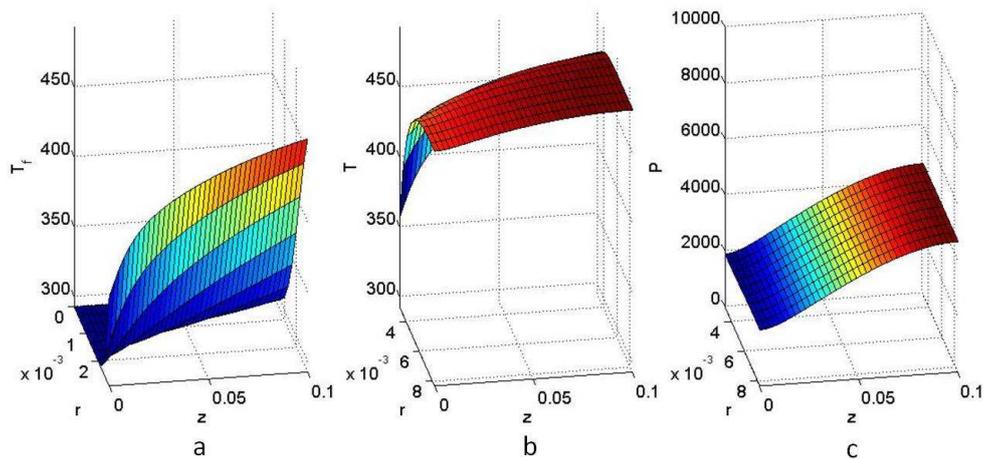


FIGURE 3.4.12: Répartition spatiale des variables à  $t_8 = 14415,7$  s

De même, à l'instant  $t_9$ , la pression de l'extrémité droite atteint également la pression de l'évaporateur provoquant l'ouverture du clapet 4. Ceci est à l'origine de l'initiation de l'adsorption au niveau de l'extrémité droite du lit d'adsorbant. La répartition spatiale des variables à cet instant apparaît sur la figure 3.4.13.

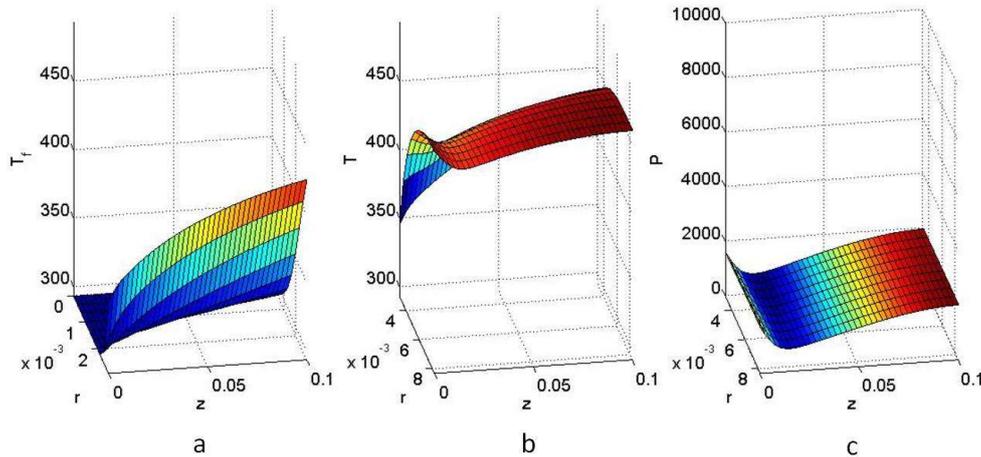


FIGURE 3.4.13: Répartition spatiale des variables à  $t_9 = 14\,428,3$  s

Les tendances des répartitions des variables observées aux instants  $t_8$  et  $t_9$  sont comparables. Toutefois, le laps de temps séparant les instants  $t_8$  et  $t_9$  est de l'ordre de 13 secondes alors que celui séparant les instants  $t_3$  et  $t_4$  est de l'ordre de 2 secondes. Ce laps de temps est lié au temps de séjour du fluide dans le tube métallique. Les mêmes conditions sont appliquées au système lors de la phase de chauffage et de refroidissement (vitesse, différence de températures). Les 11 secondes d'écart traduisent l'adsorption de la vapeur « résiduelle » dans le lit d'adsorbant. Cette réaction exothermique engendre une augmentation locale de température ce qui freine le refroidissement du lit d'adsorbant.

La phase d'adsorption s'étend de l'instant  $t_8$  (respectivement  $t_9$ ) pour l'extrémité gauche (respectivement droite) du lit d'adsorbant à l'instant final  $t_{13}$ . A l'instant  $t_9$ , les clapets 3 et 4 sont ouverts, le lit d'adsorbant est alors connecté à l'évaporateur. La pression de ce dernier est donc imposée aux deux extrémités du lit d'adsorbant. Ceci apparaît nettement sur la figure 3.4.14.c représentant la répartition spatiale de la pression dans le lit d'adsorbant à l'instant  $t_{10}$ . Comme lors de la phase de désorption, au début de la phase d'adsorption, une compétition apparaît entre la diffusion de vapeur et l'adsorption. L'écoulement de la vapeur d'eau suit un écoulement de Darcy favorisant sa diffusion des parois vers le centre. Cependant, excepté aux extrémités où elle est légèrement inférieure à celle de l'évaporateur, la pression dans le lit d'adsorbant est quasiment nulle. Par conséquent, la diffusion de vapeur est très lente. A l'instant  $t_{11}$ , c'est-à-dire, au début de cette phase, la dynamique d'adsorption est donc beaucoup plus

rapide que celle de la diffusion de vapeur à travers le milieu poreux. La vapeur est donc adsorbée au niveau des extrémités du lit d'adsorbant et sans avoir le temps d'accéder au centre du lit d'adsorbant, c'est-à-dire à l'endroit le plus éloigné des deux extrémités. L'adsorption étant exothermique, elle engendre un dégagement de chaleur localisé. Ce dégagement est évacué par la paroi du tube métallique et transmise au fluide. Le fluide froid provenant du système de refroidissement continue à refroidir le lit d'adsorbant pour entretenir le processus d'adsorption. Les figures 3.4.14.a et 3.4.14.b montrent que l'amplitude de ces hétérogénéités est plus faible à gauche qu'à droite rendant compte de l'écoulement de Poiseuille dans le fluide. Un front de pression, illustré sur la figure 3.4.14.c, se propage donc de chaque extrémité vers le centre du lit d'adsorbant favorisant l'adsorption.

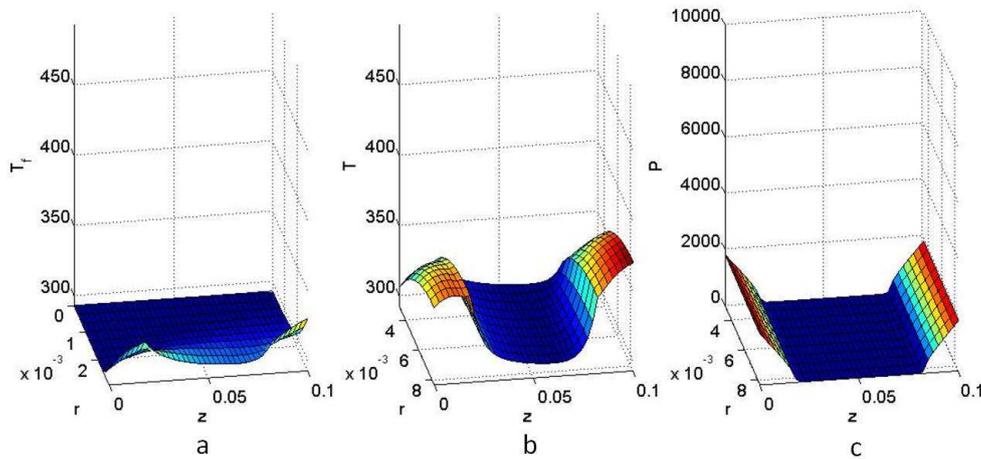
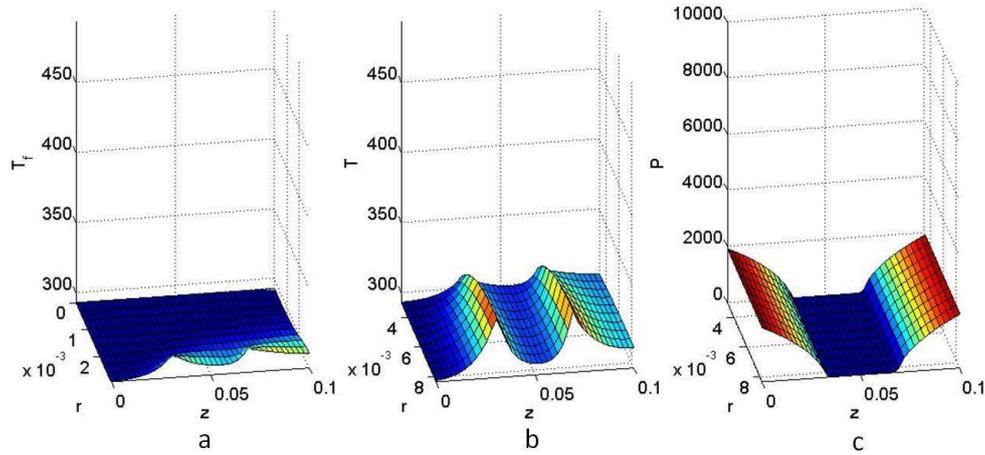
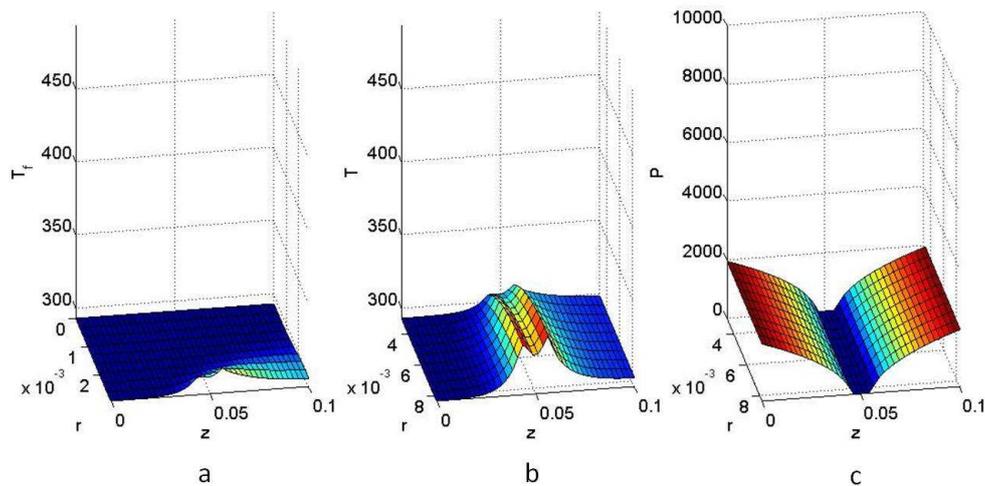


FIGURE 3.4.14: Répartition spatiale des variables à  $t_{10} = 15\,000\text{ s}$

Au fur et à mesure que le lit d'adsorbant se remplit, les front de pression se rapprochent du centre du lit d'adsorbant, comme le montre la figure 3.4.15.c, illustrant la répartition spatiale de la pression, se répercutant sur les températures dans l'adsorbeur (figures 3.4.15.a et 3.4.15.b).

FIGURE 3.4.15: Répartition spatiale des variables à  $t_{11} = 16\,800\text{ s}$ 

La figure 3.4.16 illustre la répartition des variables à l'instant  $t_{12}$ .

FIGURE 3.4.16: Répartition spatiale des variables à  $t_{12} = 19\,200\text{ s}$ 

Comme le montre la figure 3.4.16.c, les fronts de pression finissent par se rejoindre. La pression s'homogénéise quand le lit d'adsorbant arrive à saturation, elle est alors égale à celle de l'évaporateur. Les figures 3.4.16.a et 3.4.16.b permettent d'observer que les températures du fluide et du lit d'adsorbant s'équilibrent. A l'instant final, le lit d'adsorbant est saturé en vapeur d'eau, il n'y a plus d'échange thermique entre le fluide caloporteur et le lit d'adsorbant. L'instant final correspond bien au retour aux conditions initiales, marquant la fin du cycle.

### 3.4.3 Discussion

Le modèle mathématique associé au problème physique présenté au chapitre 2 est constitué d'équations aux dérivées partielles continues. Nous les avons discrétisées afin de les convertir en un système d'équations algébriques de dimension finie. Pour cela, un schéma de discrétisation UPWIND, schéma décentré d'ordre 1, est utilisé dans le tube métallique pour approximer le gradient afin de tenir compte de l'écoulement du fluide de l'extrémité gauche vers l'extrémité droite. Le lit d'adsorbant, où se déroule le stockage-déstockage d'énergie, nécessite une attention particulière. Le schéma de discrétisation spatiale en son sein est centré et s'appuie sur une méthode d'ordre 4 basée sur les différences finies et permet d'approximer le gradient. Ce même schéma est utilisé pour approximer les laplaciens dans tout l'adsorbant. Après avoir validé le schéma de discrétisation utilisé pour des cas simplifiés, nous l'avons utilisé pour résoudre notre problème bidimensionnel. Une étude de sensibilité au maillage a ensuite été menée pour évaluer la qualité des résultats du maillage par rapport à un maillage dit de référence, différent selon la direction (longitudinale ou radiale).

Le problème à résoudre pouvait s'exprimer grâce à une formulation algèbro-différentielle. La résolution en régime dynamique de notre modèle nécessitant un outil d'intégration robuste et efficace, elle a été réalisée via une méthode d'intégration temporelle de prédiction-correction basée sur la méthode de Gear à ordre et pas adaptatif.

Nous avons enfin terminé ce chapitre par une analyse physique des simulations obtenues nous permettant d'observer l'évolution temporelle de la répartition spatiale des différents champs de températures et de pression lors d'un cycle de fonctionnement. Nous notons que la résolution du modèle d'ordre élevé du premier demi-cycle est nettement moins coûteuse en temps que celle du demi-cycle suivant. De plus, suite à de nombreuses simulations, nous avons déduit que la longueur de l'adsorbant et le temps de cycle influencent de manière considérable le rendement du système. En effet, si la longueur de l'adsorbant est agrandie, le temps de cycle doit être allongé. Des cycles trop courts ne laissent pas le temps au lit d'adsorbant de se recharger complètement ce qui réduit la quantité d'énergie libérée. Ainsi, les temps caractéristiques des phénomènes intervenant doivent être pris en compte afin de capter toute la physique et de comprendre le fonctionnement de l'adsorbant, donc du système de stockage. Cette conclusion pourrait notamment expliquer en partie la différence entre la densité énergétique du matériau et celle du système présentées dans le tableau 1.7 au chapitre 1. Ainsi un soin particulier doit être apporté à la résolution du modèle d'ordre élevé afin de ne pas manquer des phénomènes influençant considérablement le rendement de l'adsorbant. Ceci est primordial pour la précision de la résolution du deuxième demi-cycle durant lequel le couplage entre les variables est le plus fort et lors duquel une compétition apparaît entre les dynamiques d'adsorption et de diffusion de vapeur.

## Bibliographie

[Den Iseger, 2006] Den Iseger, P., **Numerical Transform Inversion Using Gaussian Quadrature**, *Probability in the Engineering and Informational Sciences*, 20, 1–44, 2006.

[Gear, 1971] Gear, C.W., **The automatic integration of ordinary differential equations**, *Commun. Of the ACM*, 14(3), 176, 1971.

[Gear, 1984] Gear, C.W., Petzold L.R., **ODE methods for the solution of Differential/Algebraic systems**, *SIAM J. Numer. Anal.*, 21(4), 716, 1984

[Hamdi, 2007] Hamdi, S., Method of lines/example implementation/dss044, Scholarpedia, [http://www.scholarpedia.org/article/Method\\_of\\_lines](http://www.scholarpedia.org/article/Method_of_lines), 2007.

[Leonard, 1979] Leonard, B.P, **A stable and accurate convective modelling procedure based on quadratic upstream interpolation**, *Comp. Meth. App. Mech. Eng*, 19, 59-98, 1979.

[Lim, 2000] Lim, Y.I., Jeong, S.H., Le Lann, J.M., Joulia, X., **Moving finite difference method for tracking a shock or steep moving front**, *Original Research Article Computer Aided Chemical Engineering*, 8, 55-60, 2000.

[Lim, 2001] Lim, Y.I. , Le Lann, J.M., Joulia, X., **Accuracy, temporal performance and stability comparisons of discretization methods for the numerical solution of Partial Differential Equations (PDEs) in the presence of steep moving fronts**, *Original Research Article Computers & Chemical Engineering*, 25(11–12), 1483-1492, 2001.

[Patankar, 1980] Patankar, S.V., **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**, Ed. Mcgraw edition

[Sargousse, 1999] Sargousse, A., Le Lann, J. M., Joulia, X., Jourda, L., **DISCo : Un nouvel environnement de simulation orienté – objet. MOSIM’99**, 61- 66 (SCS International), Annecy, 6-8 octobre 1999.

[Shampine, 1999] Shampine, L.F. , Reichelt, M.W., Kierzenka, J.A., **Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink**, *SIAM Review*, 41, 538-552, 1999.

[Sun, 1995], Sun, L.M., Ben Amar, N., Meunier, F., **Numerical study on coupled heat and mass transfers in an absorber with external fluid heating**, *Heat Recovery Systems and CHP*, 15(1), 19-29, 1995.

[Toutain, 1998] Toutain, J., **Approche Maxwell-Stefan couplée à un modèle de population de gouttes pour la simulation dynamique d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide**, Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, INP Toulouse, 1998.

[Toutain 2, 1998] Toutain, J., Le Lann, J.M., Gourdon, C., Joulia, X., **Maxwell-Stefan approach coupled drop population model for the dynamic simulation of liquid-liquid extraction pulsed column**, *Computers & Chemical Engineering*, 22, 1998, 379-386, 1998.

[Toutain, 2011] Toutain, J. , Battaglia, J.-L., Pradere, C., Pailhes, J., Kusiak, A., Aregba, W., Batsale, J.-C., **Numerical Inversion of Laplace Transform for Time Resolved Thermal Characterization Experiment**, *J. Heat Transfer*, 133(4), ref044504, 2011.

# Chapitre 4

## Réduction du modèle

Dans ce chapitre, nous justifierons la nécessité d'utiliser des méthodes de réduction de modèle et présenterons les méthodes de réduction usuelles. Nous focaliserons ensuite notre attention sur la décomposition orthogonale aux valeurs propres. Après une brève présentation de cette méthode et de ses différentes approches, nous l'appliquerons aux résultats du modèle d'ordre élevé afin d'obtenir une base de projection. Enfin nous construirons un système dynamique d'ordre faible par projection du modèle d'ordre élevé sur cette base et en présenterons les résultats.

### 4.1 Réduction de la taille du problème

La résolution numérique du problème thermique non-linéaire obtenue au chapitre précédent peut générer des temps de calcul conséquents. Afin de pallier ce problème, plusieurs options sont envisageables. Une première option consiste à simplifier la description physique du problème étudié en réduisant le nombre de paramètres intervenant dans le modèle d'ordre élevé notamment par : le biais d'analyses dimensionnelles menant à des hypothèses simplificatrices, une linéarisation du problème étudié en moyennant spatialement les coefficients non-linéaires ou encore en moyennant radialement la pression dans le lit d'adsorbant (les résultats du chapitre précédent ont montré qu'elle évolue peu dans cette direction).

Une deuxième option consiste à appliquer à notre modèle d'ordre élevé une méthode de réduction mathématique. Une dernière possibilité serait d'envisager une discrétisation du système plus grossière. Nous avons vu au chapitre précédent dans la sous-section 3.1.3 qu'un maillage plus grossier est certes moins coûteux mais que c'est au détriment de la qualité de résolution. Cette option n'est donc pas envisageable dans notre cas.

### 4.1.1 Simplifications de la description des phénomènes physiques

Tout d'abord, les poids relatifs des différents mécanismes de transfert, présentés dans le tableau 4.1 et intervenant dans les équations 2.3.1 et 2.3.3, ont été évalués puis comparés.

|                           | FLUIDE                            | LIT D'ADSORBANT                               |
|---------------------------|-----------------------------------|---|
| Accumulation de l'énergie | $\frac{\partial T_f}{\partial t}$ | $\frac{\partial c_s T}{\partial t}$           |
| Transport                 | $v \cdot \nabla T_f$              | $\nabla(\rho u c_g T)$                        |
| Diffusion                 | $-a_f \Delta T_f$                 | $-\nabla \cdot (\lambda \nabla T)$            |
| Production d'énergie      |                                   | $-B  \Delta H  \frac{\partial q}{\partial t}$ |

Tableau 4.1: Mécanismes de transferts dans les équations 2.3.1 et 2.3.3

L'importance relative de chaque mécanisme de transfert ne permet raisonnablement pas de simplifier physiquement les équations.

Nous avons ensuite réitéré les mêmes calculs qu'au chapitre 3 en remplaçant les coefficients non-linéaires par leur moyenne temporelle sur la durée de la désorption. La figure 4.1.1 permet de comparer l'évolution temporelle des moyennes spatiales des températures adimensionnées dans l'adsorbant avec les coefficients non-linéaires et ceux moyennés sur la durée d'une désorption. Certes, remplacer les coefficients non-linéaires par leur moyenne temporelle diminue considérablement le temps de calcul, mais cela nuit gravement aux résultats des simulations et ne constitue donc pas une solution envisageable pour le type de problème étudié.

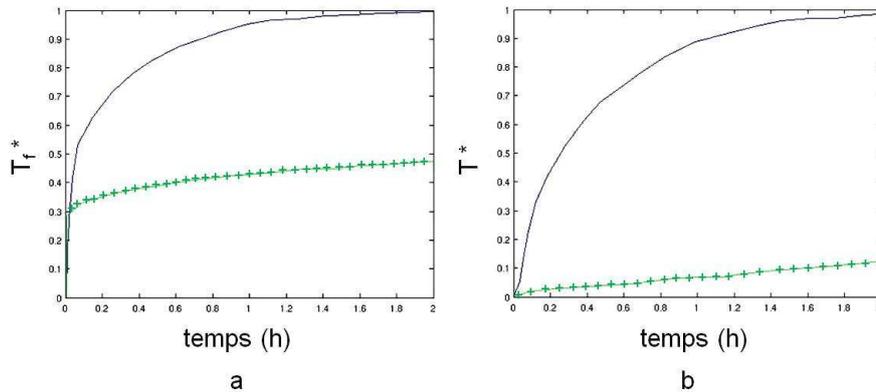


FIGURE 4.1.1: Comparaison des moyennes spatiales des températures dans l'adsorbent obtenues avec les coefficients non-linéaires (courbe bleue) et avec ceux moyennés (croix vertes) sur la durée de la désorption [Sun, 1993] et [Ilis, 2010] : (a) température dans le fluide et (b) température dans le lit d'adsorbant

Nous avons signalé au chapitre précédent que la pression semble peu varier radialement. Une autre simplification envisageable consiste donc à transformer la pression bidimensionnelle  $p(r,z,t)$  en monodimensionnelle  $p(z,t)$  en moyennant radialement la pression pour n'observer que l'évolution selon l'axe longitudinal  $z$ . Cette simplification dégrade peu la précision du modèle mais l'intégration spatiale (basée sur une méthode d'ordre 2 adaptée aux pas de temps variables) liée à cette transformation engendre un calcul supplémentaire coûteux en temps (environ 20% du temps de calcul en plus). Ainsi, même si les résultats numériques présentés montrent une pression évoluant peu radialement, sa modélisation bidimensionnelle est conservée.

Les deux premières tentatives induisent une perte de précision nuisant à la qualité du modèle d'ordre élevé. La dernière augmente le temps de calcul. Ces tentatives n'ayant pas permis de simplifier physiquement les équations sans perte de précision notable ni de limiter les temps de calculs, l'application d'une méthode de réduction est donc envisagée. Cette dernière permet de conserver les caractéristiques et les non-linéarités de ce dernier tout en résolvant le modèle à moindre coût.

#### 4.1.2 Méthodes de réduction usuelles

Il existe une multitude de méthodes de réduction des systèmes linéaires sachant que dans certains problèmes thermiques, l'hypothèse de linéarité peut être appliquée. Certaines méthodes reposent sur la troncature d'une base modale, sur celle de la réalisation équilibrée ou sur celle de la base singulière. D'autres sont basées sur des réductions par

minimisation ou par sous-structuration etc. Une étude détaillée sur le sujet est notamment réalisée dans [Palomo, 2000] et [Dauvergne, 2008].

Par contre, le nombre de méthodes de réduction permettant le traitement de problèmes thermiques non-linéaires, ce qui demeure le cas de nombreux problèmes thermiques réels, reste encore limité. Ces non-linéarités peuvent être de natures très différentes : des propriétés thermophysiques variant avec la température ou la pression, des effets de rayonnements faisant intervenir la loi de Stefan Boltzmann par exemple. Les difficultés rencontrées lors de la résolution de ces problèmes sont inhérentes à chaque problème, ainsi ces problèmes doivent être traités individuellement. D'une part, le principe de superposition n'est plus valable, d'autre part, les solutions analytiques sont extrêmement rares et d'utilité restreinte. Différentes techniques ont tout de même été proposées, nous les présentons succinctement dans les paragraphes suivants. Pour une description plus approfondie de certaines d'entre elles, le lecteur peut se reporter à [Palomo, 2000].

Les méthodes de type transformation intégrale, comme les transformées de Kirchhoff ou de Boltzmann, permettent de transformer certains problèmes non-linéaires en problèmes linéaires ou quasi-linéaires. Néanmoins, leur application est restreinte aux problèmes dont les linéarités sont soit internes, soit aux limites [Ozisik, 1980].

La linéarisation est également un moyen classique d'aborder l'étude de systèmes non-linéaires. Les techniques de linéarisation permettent de contourner la résolution du problème non-linéaire. Leur utilisation est cependant limitée aux problèmes faiblement non-linéaires [Palomo, 1999]. Nous avons vérifié qu'appliquer certaines linéarisations à notre problème nuisait considérablement à la qualité de la résolution.

Un problème de réduction non-linéaire peut aussi être abordé par le biais des méthodes asymptotiques de type perturbations régulières. Elles reposent sur la transformation du problème initial en une cascade de problèmes linéaires qui se réalimentent les uns les autres. Pour ce faire, les non-linéarités sont considérées comme étant des perturbations sur un modèle linéaire « équivalent ». Cette approche est cependant limitée par les difficultés propres à l'identification du paramètre de perturbation. Elle est également d'efficacité réduite dans le cas de fortes non-linéarités [Palomo, 2000].

Les techniques de réduction par découpage du système et modélisation par sous-structuration sont utilisées pour des systèmes thermiques susceptibles d'être décomposés en un nombre fini de sous-domaines linéaires couplés par l'intermédiaire de phénomènes d'échanges non-linéaires qui se développent sur leurs frontières. Elles permettent d'isoler et de réduire les modèles des sous-systèmes linéaires d'un système non-linéaire. Ces méthodes peuvent donc se révéler efficaces pour des non-linéarités situées aux frontières mais elle sont inadaptées à des problèmes thermiques dont les non-linéarités sont internes au système [Palomo, 1992], [El Khoury, 1994]. Ce concept a également été utilisé dans [Xie, 2011] et [Buffoni, 2009]. Dans un premier temps, la décomposition orthogonale

aux valeurs propres associée à la projection de Galerkin, qui seront détaillées ultérieurement, sont utilisées pour construire un modèle réduit précis d'un modèle d'ordre élevé non-linéaire de grande échelle en sous-systèmes linéaires. De plus, les méthodes TPWL (Trajectory Piecewise-Linear) développées dans [Xie, 2011], permettent la construction d'un modèle linéaire par « morceaux » à partir de modèles réduits non-linéaires.

Grepl [Grepl, 2012] présente une méthode de réduction de modèles des équations non-linéaires de réaction-diffusion régissant le phénomène d'auto-inflammation d'un stock de charbon. Il propose de paramétrer les termes non-linéaires et d'utiliser l'EIM (Empirical Interpolation Method) détaillée dans [Barrault, 2004] pour approximer ces termes par des coefficients linéaires.

Les techniques de type spectral, tel que le formalisme des modes de branche ou celui des fonctions singulières proposent de contourner les problèmes rencontrés précédemment en cherchant une nouvelle base de projection permettant le traitement des non-linéarités. La base des modes de branche, issue de la mécanique et exploitée en thermique par Neveu et al. [Neveu 1999] et [Neveu, 2003], permet de décomposer le champ de température sur ses fonctions propres. Afin de pouvoir traiter des cas où apparaissent des discontinuités dans le champ de température, une méthode de réduction par décomposition de domaine a également été développée [Laffay, 2007]. Cette méthode permet de résoudre un problème thermique non-linéaire en construisant une base modale pour chaque sous-domaine puis en couplant les modèles réduits. Les tentatives de réduction par amalgame modal [Oulefki, 1993] et [Quemener, 2007] se sont avérées difficiles à mettre en oeuvre sans la décomposition de domaine. Ainsi, cette dernière a été adaptée à la formulation modale et a permis la réduction d'un cas tridimensionnel de conduction thermique avec des conditions limites non-linéaires et des sources volumiques variables dans le temps [Quemener, 2007].

La méthode d'identification modale a été développée dans [Petit, 1997] puis appliquée à des problèmes non-linéaires de conduction de chaleur [Girault, 2005]. Elle consiste à identifier un modèle d'ordre réduit par la minimisation d'une fonctionnelle d'écart entre le modèle d'ordre élevé étudié et le modèle d'ordre réduit sélectionné. De plus, Favennec et al. ont développé une procédure de minimisation basée sur une méthode de programmation non-linéaire dans laquelle le calcul du gradient de la fonctionnelle d'écart fait appel à une méthode adjointe. Ces deux approches combinées permettent la réduction de modèles non-linéaires [Favennec, 2006].

Une méthode de séparation des variables appelée PGD (Proper Generalised Decomposition) consiste à rechercher la solution du problème sous forme séparée, c'est-à-dire comme la somme de couples de fonctions spatiales et temporelles. Elle permet de construire cette représentation séparée sans connaître de solution *a priori*. A chaque itération, l'algorithme construit un nouveau couple à partir des couples déjà calculés. Les travaux [Dumon, 2011] présentent la résolution des équations Navier-Stokes et Burger

par cette méthode. Le couplage de la méthode PGD avec la BEM (Boundary Element Method) permet de résoudre l'équation de la chaleur non-linéaire avec la méthode des éléments de frontière en utilisant uniquement le noyau de Green de l'équation de Poisson. La méthode résultante, nommée PGD-BEM, est appliquée à la résolution de l'équation de la chaleur non-linéaire pour laquelle le coefficient de conductivité thermique dépend de la température. Des travaux en cours portent d'une part sur l'optimisation de cet algorithme, d'autre part sur une nouvelle version intégrant les avantages de la transformée de Kirchhoff [Joyot, 2011]. Cependant, ces travaux sont pour l'instant limités au cas des conditions aux limites homogènes.

Videcoq et Petit [Videcoq, 2001] précisent que beaucoup de méthodes de réduction reposent sur un problème aux valeurs propres de grandes dimensions et donc très coûteux en temps de calcul. La Décomposition Orthogonale aux valeurs Propres ou Proper Orthogonal Decomposition, notée POD, permet de contourner cette difficulté car elle permet de réduire la taille de ce problème aux valeurs propres. Nous allons donc présenter cette méthode puis l'appliquer à notre problème dans les sections suivantes.

### 4.1.3 Décomposition orthogonale aux valeurs propres

La POD est une technique élégante et très efficace d'analyse de données, qui permet d'approximer un système de dimension élevée par un autre de dimension nettement plus faible [Antoulas, 2001]. Introduite par Lumley dans le cadre de l'étude d'écoulements turbulents, la POD est aussi appelée décomposition de Karhunen-Loève, analyse aux composantes principales ou encore décomposition aux valeurs singulières selon les domaines d'utilisation.

Elle est exploitée dans de nombreuses disciplines telles que :

- la mécanique des fluides, [Amabilia, 2007], [Burkardta, 2006], [Dickinson, 2007], [Holmes, 1996], [Allery, 2002], [Willcox, 2002], [Yuan, 2003], [Allery, 2005],
- le traitement d'images [Sirovich, Mars 1987], la compression de données [Kho 2002], [Ruana, 2006],
- le traitement du signal [Khalil, 2007],
- ou encore le contrôle d'écoulement [Bergmann, 2005] et [Bergmann, 2007], de systèmes [Sempey, 2008].

La POD est d'une part une technique performante de post-traitement, permettant d'extraire les données provenant de simulations numériques ou d'expériences. D'autre part, elle permet de fournir des fonctions de base qui peuvent être utilisées pour définir un sous-espace de faible dimension sur lequel les équations d'état peuvent être projetées.

La POD peut être définie comme une technique statistique de calcul des fonctions physiques qui sont le mieux corrélées en moyenne avec un champ donné [Lumley, 1967].

Considérons  $X(x, t)$  un ensemble de réalisations, aussi appelées snapshots, d'un processus physique, obtenues en  $nt$  instants différents sur le domaine étudié  $\Omega$ . Ces réalisations peuvent être issues de données expérimentales ou numériques correspondant à des champs de vitesse, de vorticité, de température etc. Dans notre cas, la réalisation  $X$  peut représenter la température du fluide  $T_f$ , celle du lit d'adsorbant  $T$ , ou la pression dans le lit d'adsorbant  $p$ . Elle est assimilée à la variable spatiale  $x = (r, z)$  définie sur tout le domaine  $\Omega$  et à la variable temporelle  $t$  définie sur une période de temps suffisamment longue sur laquelle les réalisations  $X(x, t)$  sont connues.

Nous cherchons une fonction  $V$  qui possède, au sens des moindres carrés, la plus grande projection sur les réalisations, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \overline{\langle X, V \rangle} = \max_{U \in \mathcal{L}_2(\Omega)} \overline{\langle X, U \rangle} \\ \langle V, V \rangle = 1 \end{cases} \quad (4.1.1)$$

avec :

- $\mathcal{L}_2(\Omega)$ , l'espace de Hilbert des fonctions de carré intégrable à valeurs complexes dans le domaine  $\Omega$ ,
- $\overline{\bullet}$ , l'opérateur statistique de moyenne,
- $\langle \bullet, \bullet \rangle$ , le produit scalaire de  $\mathcal{L}_2(\Omega)$  défini par  $\langle V, U \rangle = \int_{\Omega} V(x)^t U(x) d\Omega$ .

Il a été démontré que cela revient à résoudre un problème aux valeurs propres défini par une matrice de corrélation à laquelle on applique une décomposition aux valeurs singulières ou Singular Value Decomposition, notée SVD (méthode détaillée dans [Allery, 2002]).

Les deux approches de la POD les plus répandues sont l'approche classique et celle des snapshots. La figure 4.1.2 présente une représentation schématique de ces deux approches.

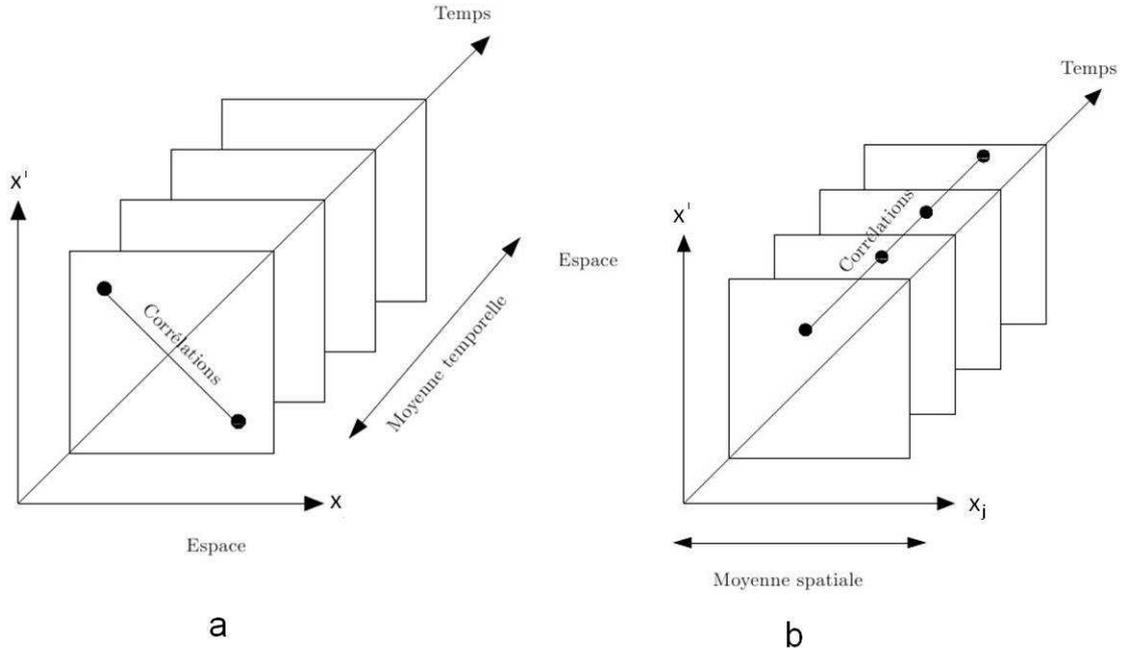


FIGURE 4.1.2: Représentation schématique des approches de la POD : (a) approche classique et (b) approche des snapshots

Elles sont équivalentes [Sirovich 1987] mais diffèrent par le choix des produits scalaires et de l'opérateur moyen.

Dans l'approche classique, l'opérateur de moyenne correspond à la moyenne temporelle. Les modes propres orthonormaux dépendent de la variable  $X$ , assimilée à la variable spatiale  $x$  définie sur tout le domaine  $\Omega$ . La matrice de corrélation dans ce cas s'exprime :

$$R(x, x') = \overline{\overline{X(x, t), X(x', t)^t}} \quad (4.1.2)$$

La résolution du problème aux valeurs propres permet d'obtenir les solutions  $V_{m_X}(x)$  associées à la réalisation  $X(x, t)$ . Elles sont communément appelées fonctions propres empiriques, modes propres ou modes principaux. Ces derniers forment une famille orthonormale et satisfont à l'équation suivante :

$$\langle V_{m_X}(x), V_{k_X}(x) \rangle_{\Omega} \equiv \int_{\Omega} V_{m_X}(x) V_{k_X}^t(x) d\Omega = \delta_{mk} \quad (4.1.3)$$

avec  $\delta$ , le symbole de Kronecker et  $\Omega$ , le domaine étudié.

avec  $a_{m_X}(t)$ , les coefficients temporels non corrélés entre eux, s'exprimant

$$a_{m_X}(t) = \langle X(x, t), V_{m_X}(x) \rangle_{\Omega} \quad (4.1.4)$$

Les coefficients temporels associés à la réalisation  $X(x, t)$ , notés  $a_{m_X}(t)$ , forment une famille orthogonale :

$$\overline{a_{m_X}(t)a_{k_X}(t)^t} = \delta_{mk}\sigma_m \quad (4.1.5)$$

Toutes les valeurs propres  $\sigma_m$  sont réelles et non négatives. Elles peuvent donc être ordonnées de la manière suivante :  $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_{nt} \geq 0$ .

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^{nt} \sigma_i \quad (4.1.6)$$

Dans l'approche des snapshots, l'opérateur de moyenne correspond quant à lui, à une moyenne spatiale évaluée sur tout le domaine  $\Omega$  et la variable  $X$  est assimilée à la variable temporelle  $t$ . La matrice de corrélation dans ce cas s'exprime :

$$C(t, t') = \frac{1}{t_{final} - t_{initial}} \int_{\Omega} X(x, t)^t X(x, t') d\Omega \quad (4.1.7)$$

La résolution du problème aux valeurs propres permet d'obtenir les solutions  $a_{m_X}(t)$  associées à la réalisation  $X$ .

Les modes  $V_{m_X}(x)$  peuvent donc s'écrire comme combinaison linéaire des réalisations  $X(x, t)$  :

$$V_{m_X}(x) = \sum_{m_X=1}^{nt} X(x, t) a_{m_X}(t) \quad (4.1.8)$$

Toutes les valeurs propres  $\sigma_m$  sont également réelles et non négatives. Elles peuvent donc être ordonnées de la manière suivante :  $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_N \geq 0$ .

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (4.1.9)$$

Du fait de l'orthonormalité de la base ainsi constituée, toute réalisation  $X(x, t)$  peut s'écrire dans le cas des deux approches :

$$\forall(x, t) \quad X(x, t) = \sum_{m_X=1}^{N_X} V_{m_X}(x) a_{m_X}(t) \quad (4.1.10)$$

avec  $N_X = nt$  ou  $N_X = N$  selon l'approche considérée.

La POD semble adaptée aux problèmes fortement non-linéaires dont les équations sont fortement couplées. Nous allons donc l'appliquer aux résultats de notre modèle d'ordre élevé. L'approche des snapshots permet de réduire de manière considérable le coût numérique associé à la résolution du problème POD, lorsque  $N$ , le nombre de mailles

est plus grand que  $nt$ , le nombre d'échantillons temporels. Dans notre cas,  $N \ll nt$  ( $nt = 18023$  et  $N = 400$ ), nous choisissons donc de ne pas utiliser cette approche.

Après troncature de la base, l'expression 4.1.10 devient :

$$\forall(x, t) \quad X_{POD}^k(x, t) \simeq \sum_{m_X=1}^k V_{m_X}(x) a_{m_X}(t) \quad (4.1.11)$$

avec  $X_{POD}^k$ , la variable reconstruite avec  $k$  modes. Si tous les modes sont conservés,  $k = N$ , avec  $N$ , le nombre total de mailles défini au chapitre précédent (3.2.4) et l'erreur de troncature est nulle. Le premier mode de la décomposition 4.1.11 est proche du champ moyen de la réalisation  $X(x, t)$ . Toute réalisation  $X(x, t)$  peut également se décomposer sur son champ fluctuant, obtenu par soustraction du champ moyen au champ total.

$$\forall(x, t) \quad X_{POD}^k(x, t) = X_{moy}(x) + \sum_{m_X=1}^k V_{m_X}(x) a_{m_X}(t) \quad (4.1.12)$$

avec  $X_{moy}(x) = \overline{\overline{X(x, t)}}$ .

L'écart entre le premier mode et les autres est alors plus faible. Van Dorel et al. [Van Dorel, 2006] estiment que cette étape améliore la qualité du modèle réduit issu de la projection des équations du modèle d'ordre élevé sur cette base, en particulier dans le cas de snapshots proches, ce qui est notre cas. Nous choisissons donc d'appliquer cette dernière démarche.

La figure 4.1.3 synthétise la démarche utilisée dans le cas des deux approches.

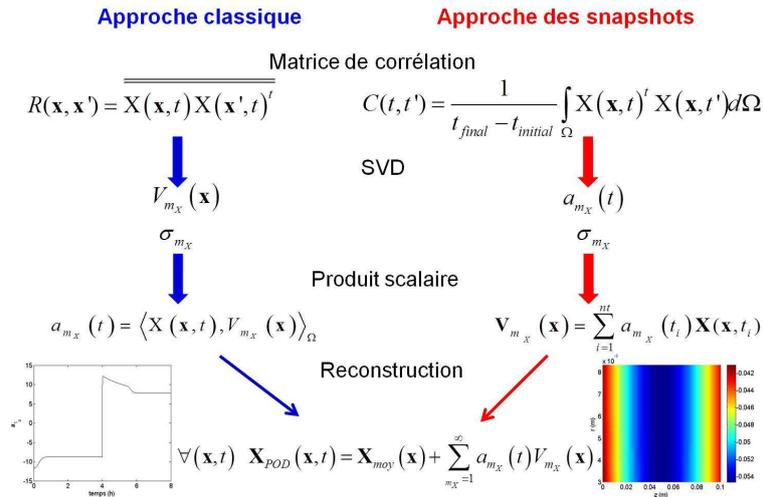


FIGURE 4.1.3: Synthèse pour les deux approches de la POD étudiées

Les modes orthonormaux sont optimaux au sens de la représentation énergétique, c'est-à-dire qu'aucune autre base n'est capable de capturer une aussi grande quantité d'« énergie » avec le même nombre de modes [Sirovich, 1987]. Cette notion d'énergie ne représente pas forcément une énergie physique. En mécanique des fluides, les réalisations étudiées sont des champs de vitesse, dans ce cas là cette notion est à rapprocher de l'énergie cinétique de l'écoulement. Dans nos travaux, les réalisations étudiées sont des températures et des pressions, cette notion représente alors plutôt une quantité d'informations contenue dans le mode [Sempey, 2009]. La base de projection est ensuite tronquée afin de déterminer une base minimale de projection contenant uniquement les modes les plus « énergétiques ». Pour déterminer le nombre de modes à conserver, noté  $k$ , dans cette dernière base, Sirovich et Deane dans [Sirovich, 1991] proposent le calcul de l'amplitude cumulée relative  $E_i$  des valeurs propres  $\sigma_i$  associée à chaque mode  $i$  :

$$E_i = \frac{\sum_{i=1}^k \sigma_i}{E} \quad (4.1.13)$$

avec  $E$  définie par 4.1.6 ou 4.1.9 selon l'approche considérée.

Cette amplitude permet d'évaluer le pourcentage d'« énergie » contenue dans les  $i$  premiers modes. Le critère pour déterminer ce nombre de modes à conserver de Sirovich et Deane consiste à imposer une amplitude cumulée relative supérieure à 99% ( $E_i > 0.99$ ). De plus, la valeur propre associée au dernier mode conservé doit être inférieure au centième de la valeur propre associée au premier mode ( $\frac{\sigma_i}{\sigma_1} < 10^{-2}$ ). La dernière condition permet de garantir que le premier mode exclu représente une amplitude inférieure au centième de celle du premier mode conservé [Sempey, 2009].

Pour une description plus approfondie de la POD et de ses fondements théoriques, le lecteur peut se référer à [Allery, 2002] et [Bergmann, 2005].

## 4.2 Construction de la base de projection

L'approche classique est utilisée pour identifier les modes énergétiques dominants permettant de représenter précisément la dynamique de l'adsorbent. Par application de la POD aux résultats du modèle d'ordre élevé, une base de projection est obtenue. Les modes les plus énergétiques de cette base seront alors utilisés pour déterminer un modèle dynamique d'ordre réduit par projection du modèle d'ordre élevé sur ces modes.

### 4.2.1 Sélection des snapshots

La POD est une méthode de compression d'informations. En tant que telle, une base POD est incapable de représenter une information qui n'était pas contenue initialement dans la base de données utilisée pour la déterminer. Bien qu'il n'existe pas de règle générale pour construire l'ensemble des données servant à la construction de la base

POD, Singh et al. [Singh, 2001] proposent le respect d'un principe pour ce choix : la réussite d'une telle méthode repose sur la capacité des modèles issus de la POD à capturer la dynamique des équations avec une bonne précision. La base POD doit donc être construite à partir de données suffisamment riches grâce à une excitation adéquate des modes pour capturer la majeure partie de l' « énergie » [Sempey, 2009].

Les snapshots sélectionnés sont extraits à partir d'un ensemble de données issues de la résolution numérique du modèle d'ordre élevé. Le soin apporté à cette étape a été détaillé dans le chapitre 3 et nous assure de la qualité des simulations réalisées. Notre échantillonnage temporel est défini à une précision élevée (précision de  $10^{-12}$ ) grâce au solveur défini au chapitre 3 adapté aux problèmes non-linéaires raides. Celui-ci nous assure un nombre de pas de temps  $n_t$  optimal pour une précision de résolution donnée. En effet, les étapes de prédiction-corrrection effectuées par ce dernier nous garantissent l'extraction de snapshots capturant correctement la dynamique de l'adsorbeur. De même, une attention particulière a été apportée au choix du maillage. Ainsi, le nombre de snapshots sélectionnés est égal au nombre de pas de temps issus du MOE. Cela nous permettra d'obtenir une base de projection pertinente destinée à la construction d'un modèle d'ordre réduit représentatif du comportement de l'adsorbeur.

#### 4.2.2 Base de projection minimale

Un faible nombre de modes pour chaque variable est alors suffisant pour décrire correctement l'évolution dynamique de l'adsorbeur. Afin de déterminer les nombres de modes à conserver  $k_{T_f}$ ,  $k_T$  et  $k_p$ , respectivement pour la température du fluide, celle dans le lit d'adsorbant et la pression dans ce dernier, nous avons considéré plusieurs critères : ceux de Sirovich évoqués précédemment (« énergie » et amplitude de la dernière valeur propre conservée) et la qualité de reconstruction des variables. Dans cette sous-section, nous considérons que les trois nombres précédents sont égaux et que le nombre total de modes conservés, noté  $k$ , est égal à leur somme.

Comme le montre le tableau 4.2, le premier mode est largement dominant et capture plus de 90% de l'énergie. Conserver les 4 premiers modes nous assure le respect des critères de Sirovich pour les trois variables étudiées.

| Modes | $E_{k_{T_f}}$ | $\sigma_{k_{T_f}} \times 10^{-4}$ | $E_{k_T}$ | $\sigma_{k_T} \times 10^{-4}$ | $E_{k_p}$ | $\sigma_{k_p} \times 10^{-4}$ |
|-------|---------------|-----------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| 1     | 88,27         | 136,71                            | 97,41     | 128,43                        | 98,36     | 167,90                        |
| 2     | 97,35         | 14,06                             | 98,94     | 2,02                          | 99,48     | 1,92                          |
| 3     | 99,16         | 2,80                              | 99,62     | 0,90                          | 99,86     | 0,66                          |
| 4     | 99,72         | 0,87                              | 99,79     | 0,23                          | 99,95     | 0,16                          |
| 5     | 99,88         | 0,25                              | 99,86     | 0,09                          | 99,97     | 0,03                          |
| 6     | 99,94         | 0,09                              | 99,91     | 0,07                          | 99,997    | 0,01                          |

Tableau 4.2: Energies cumulées et valeurs propres pour chaque mode et chaque variable

La qualité de la reconstruction des variables à partir de la combinaison linéaire des modes propres et des coefficients temporels constitue également un critère de sélection du nombre de modes à conserver. Elle est essentielle, principalement pendant la période d'adsorption où apparaît la compétition évoquée au chapitre 3, entre les dynamiques d'adsorption et de diffusion de vapeur. Cette reconstruction est donc comparée aux variables du MOE pour les trois variables étudiées. Les écarts relatifs entre les variables issues de la résolution du MOE et celles reconstruites à partir de la base POD permettent une comparaison quantitative et s'écrivent :

$$e_X^k = \frac{\sqrt{(X_{MOE} - X_{POD}^k)^2}}{\Delta X_{MOE}} \quad (4.2.1)$$

avec la variable  $X$  pouvant être  $T_f$ ,  $T$  ou  $p$ ,  $X_{POD}$ , celle reconstruite avec la base POD,  $\Delta X_{MOE}$ , la variation maximale d'amplitude de la variable  $X$  dans l'adsorbent.

Nous nous fixons  $e_X^k = 10^{-6}$  comme précision minimale à atteindre pour les trois variables.

Nous déduisons des figures 4.2.1, et 4.2.2, que conserver 4 modes induit des erreurs principalement à chaque début de demi-cycle. Par souci de clarté, nous n'avons présenté que quatre configurations (4, 10, 18, 26 modes) mais nous avons testé les cas de 4 à 30 modes pour chaque variable.

La comparaison quantitative montre donc que 26 modes sont à conserver pour s'assurer de la précision de la reconstruction des variables à l'aide de la POD.

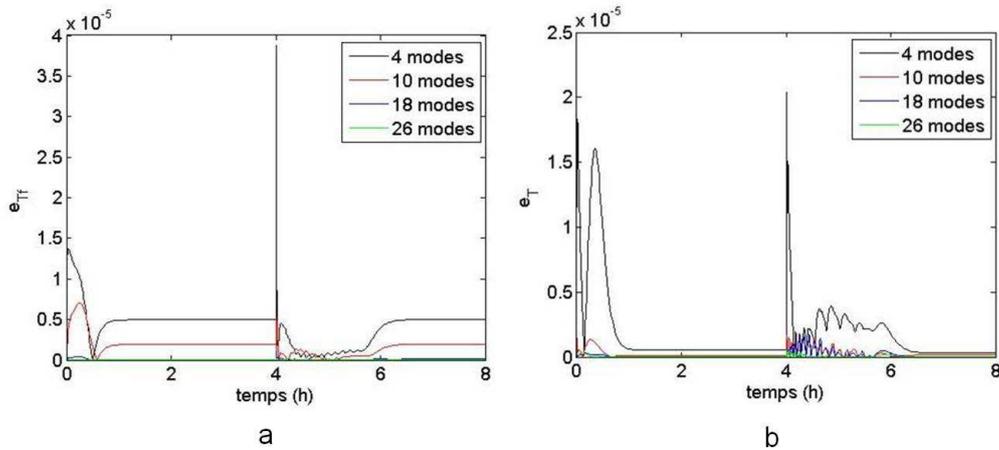


FIGURE 4.2.1: Ecarts relatifs entre les moyennes spatiales des températures du fluide et du lit d'adsorbant issues du MOE et de celles reconstruites à l'aide de la POD en fonction du temps : (a) température du fluide et (b) température du lit d'adsorbant

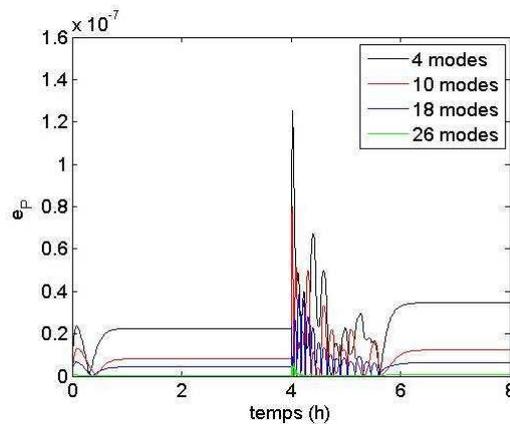


FIGURE 4.2.2: Ecarts relatifs entre la moyenne spatiale de la pression du lit d'adsorbant issue du MOE et de celles reconstruites à l'aide de la POD en fonction du temps

Des précisions de moins bonne qualité au tout début du cycle liée à la forte dynamique et au début de l'adsorption au passage du front de pression évoquées au chapitre précédent apparaissent sur ces figures et expliquent la nécessité des 26 modes conservés pour chaque variable lors de la construction de la base de projection minimale. En conserver moins nuirait à la qualité du modèle réduit, principalement au début de la phase d'adsorption où la compétition entre les différentes dynamiques est accentuée par les faibles niveaux de pression et engendre des hétérogénéités.

Les résultats obtenus grâce à ce dernier critère montrent que le critère de Sirovich et Deane dans [Sirovich, 1991] concernant l'amplitude cumulée relative des valeurs propres donne une idée du nombre de modes minimal à conserver mais ne peut être utilisé comme seul critère de détermination. Nous déduisons du dernier critère que 26 modes doivent être conservés pour chaque variable. La base minimale de projection est donc constituée de 78 modes au total. Les modes de cette base et les coefficients temporels associés sont appelés les modes et coefficients de référence car ils sont calculés directement à partir de l'échantillonnage. Nous allons à présent étudier ces modes et ces coefficients temporels dits de référence.

### 4.2.3 Modes et Coefficient temporels

Les figures 4.2.4 à 4.2.7 nous permettent respectivement d'étudier la structure des modes et des coefficients temporels de référence correspondant aux quatre premières valeurs propres les plus énergétiques. Ceux associés aux six valeurs propres suivantes sont présentées dans l'annexe C.1 (figures C.1 à C.6). Les modes suivants correspondent à des corrections des dix premiers. Bien qu'ils soient indispensables pour assurer la qualité du modèle d'ordre réduit développé dans la sous-section suivante, ils ne sont pas représentés car ils n'apportent pas d'information supplémentaire.

De manière générale, concernant la pression, les modes représentés mettent en évidence l'aspect monodimensionnel de la pression, évoqué lors de la résolution du modèle d'ordre élevé. De plus, la différence entre les dynamiques de désorption et d'adsorption apparaît aussi nettement sur les figures représentant les coefficients temporels associés aux variables. De même, l'interface entre le fluide et le lit d'adsorbant apparaît clairement sur les figures représentant leurs modes.

La figure 4.2.3.a illustre les champs moyens des températures dans l'adsorbent. Lors d'un cycle, l'adsorbent est d'abord sollicité avec une température  $T_{in} = 493 K$  puis  $T_{in} = 293 K$ . La température moyenne de ces deux températures est donc  $T = 393 K$  correspondant à  $T^* = 0,5 K$ , ce que l'on retrouve sur la figure 4.2.3.a. La figure 4.2.3.b quant à elle, représente le champ moyen de la pression. La pression au niveau des conditions limites est alternativement égale à celle du condenseur  $p_{cond} = 8000 Pa$  puis de l'évaporateur  $p_{évap} = 2000 Pa$ . La moyenne des pressions au niveau de l'entrée et de la sortie de l'adsorbent est donc  $p = 5000 Pa$ , ce qui correspond à l'amplitude observée sur cette dernière figure.

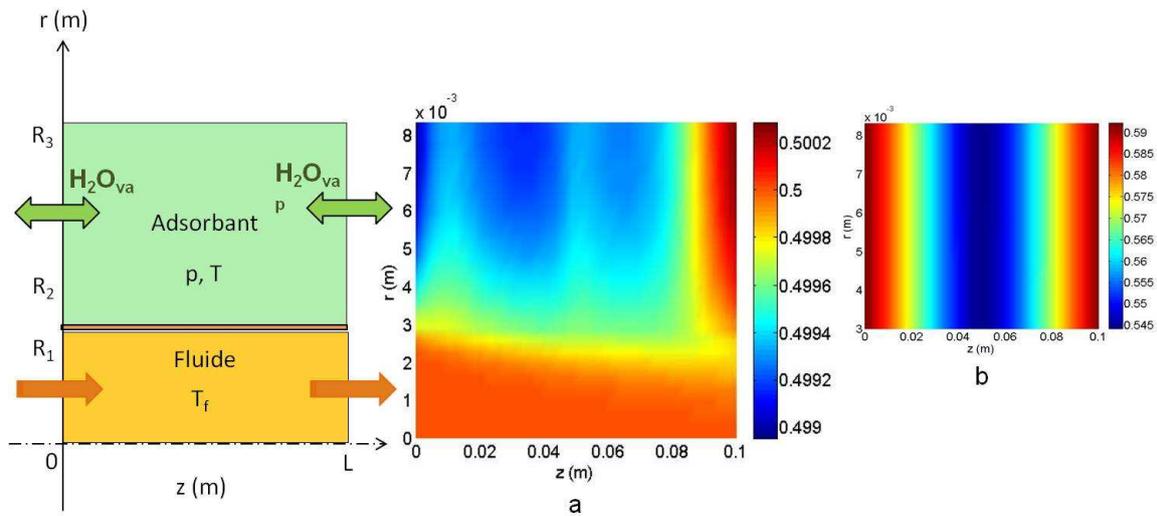


FIGURE 4.2.3: Champs moyens (a) des températures dans l'adsorbant et (b) de la pression dans le lit d'adsorbant

La figure 4.2.4.a illustre les premiers modes associés aux températures dans l'adsorbant. Cette figure permet de distinguer l'interface entre le fluide et le lit d'adsorbant. Sur la figure 4.2.4.c, le premier coefficient temporel associé à la température dans le fluide est caractéristique de la réponse d'un système du premier ordre à une sollicitation échelon. Le premier coefficient temporel associé à la température dans le lit d'adsorbant est lui caractéristique de la propagation de cet échelon dans le lit d'adsorbant avec le déphasage lié au temps de séjour du fluide. La figure 4.2.4.b représente le premier mode associé à la pression, comme pour le champ moyen, nous distinguons l'influence des conditions limites. La figure 4.2.4.d montre le coefficient temporel associé. Nous observons au signe près les différentes phases du cycle, présentées au chapitre précédent. Enfin, nous constatons sur cette dernière figure que le régime permanent s'établit plus rapidement au cours de la désorption que lors de l'adsorption traduisant la différence entre les dynamiques de désorption et d'adsorption évoquée au chapitre précédent.

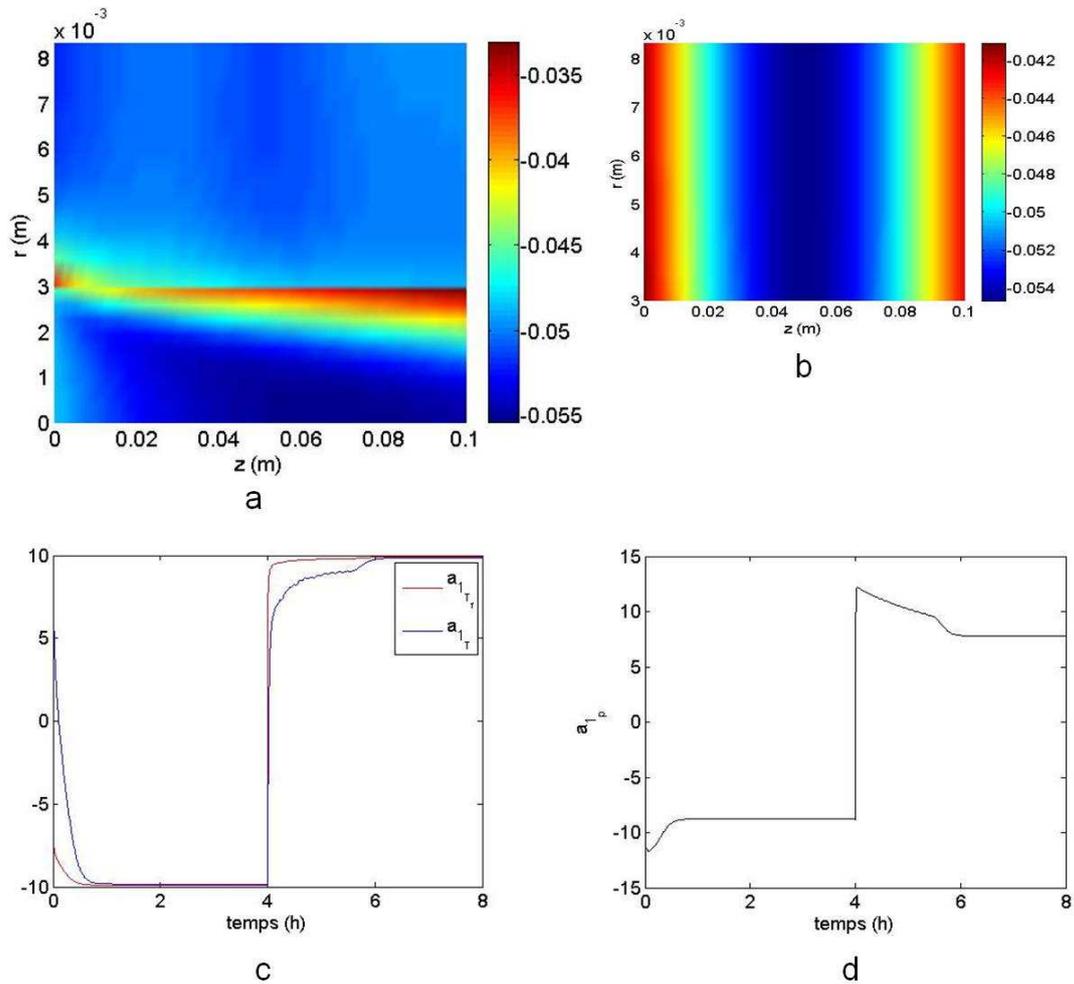


FIGURE 4.2.4: Modes 1 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbent, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 1 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbent, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

La figure 4.2.5.a présente les deuxièmes modes associés aux températures dans l'adsorbent. De même que pour les premiers modes, ceux-ci font nettement apparaître l'interface entre le fluide et le lit d'adsorbant. Le deuxième mode associé à la pression dans le lit d'adsorbant est représenté sur la figure 4.2.5.b. Une asymétrie apparaît sur ce deuxième mode, caractéristique des phases de chauffage ou de refroidissement où la variation de pression est uniquement liée à celle des températures. En effet, l'amplitude de ces modes au milieu de l'adsorbent n'est pas nulle. Les coefficients temporels associés aux trois variables se distinguent des premiers sur les figures 4.2.5.c et 4.2.5.d car ils traduisent essentiellement le changement de conditions limites, le chauffage et le refroidissement. Ils permettent donc d'apporter une correction sur les changements brusques de tempé-

ratures et de pression dans l'adsorbeur.

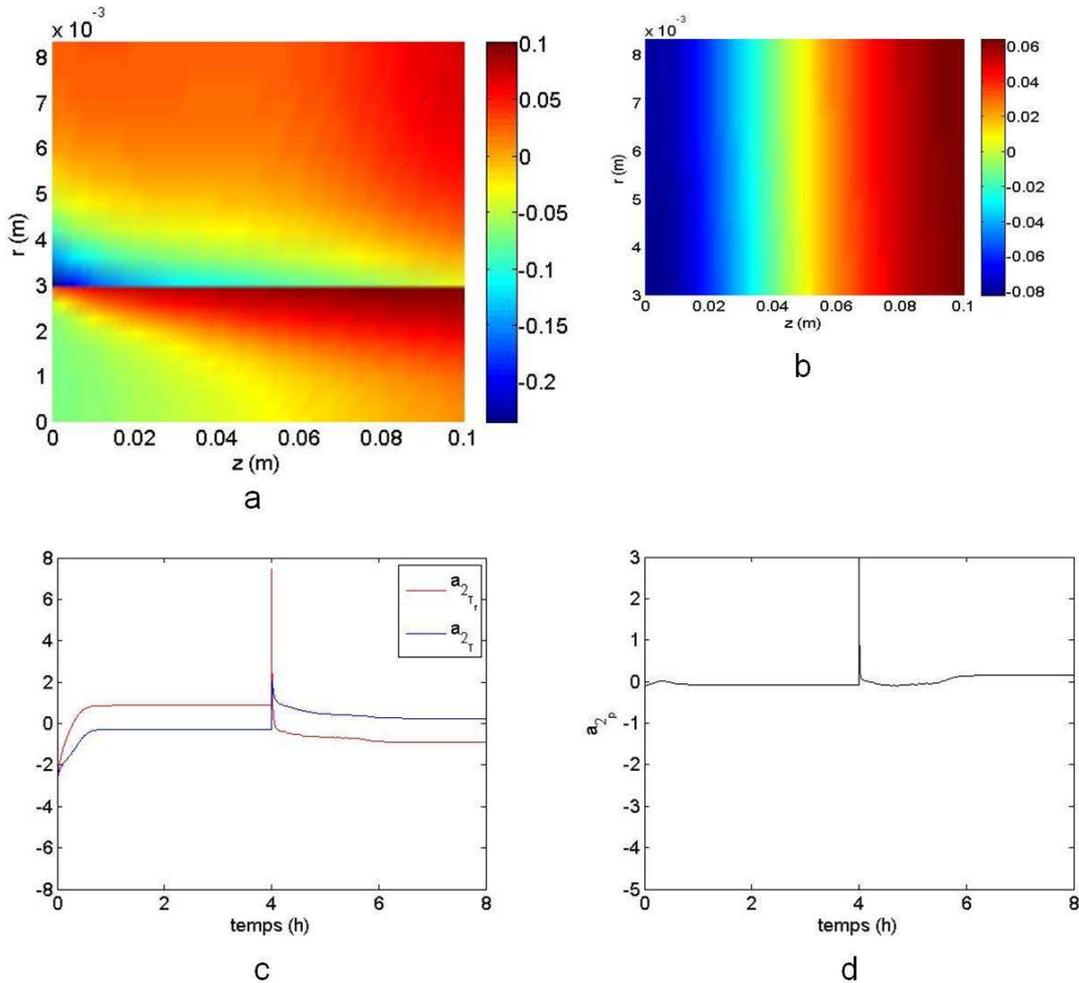


FIGURE 4.2.5: Modes 2 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 2 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

Les troisièmes coefficients temporels illustrés sur la figure 4.2.6.c et 4.2.6.d, mettent en évidence la forte dynamique au début du cycle et la compétition entre les dynamiques d'adsorption et de diffusion de la vapeur au début de la phase d'adsorption décrite dans la dernière sous-section du chapitre 3. Cette compétition entre les dynamiques est à l'origine d'un front de température dont la propagation est observable sur figure 4.2.6.c illustrant les troisièmes coefficients temporels associés à la température dans le lit d'adsorbant. Cette figure montre également que les coefficients temporels associés aux températures de l'adsorbeur font à nouveau apparaître le changement de conditions limites, le chauffage

et le refroidissement. La figure 4.2.6.d quant à elle, permet de distinguer au signe près la diminution de pression au début de la désorption et son augmentation au début de l'adsorption puis l'établissement du régime permanent dans le lit d'adsorbant.

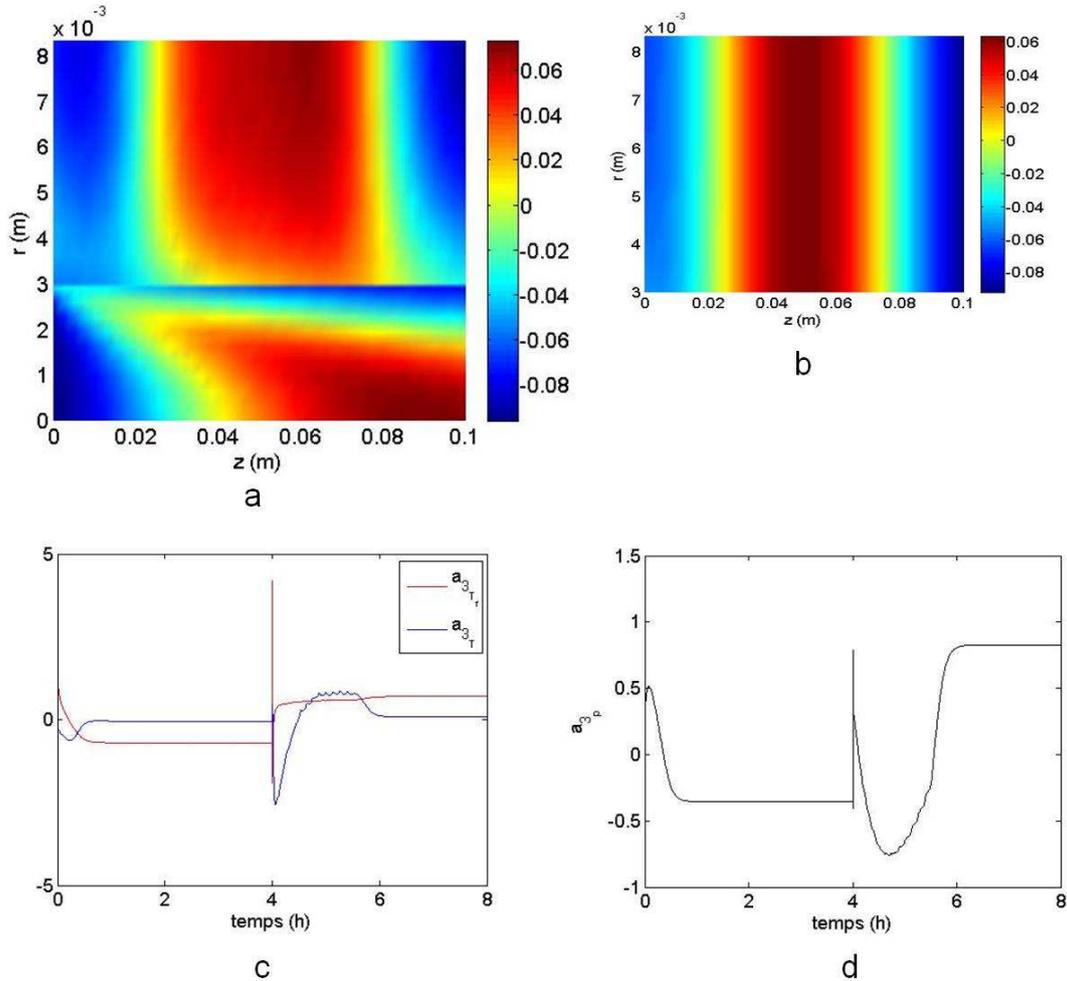


FIGURE 4.2.6: Modes 3 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbant, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 3 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbant, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

Les quatrièmes modes illustrés sur la figure 4.2.7 montrent que la compétition entre les dynamiques d'adsorption et de diffusion de la vapeur au début de la phase d'adsorption est à l'origine d'hétérogénéités de températures et de pressions dans le lit d'adsorbant que l'on peut respectivement discerner sur les figures 4.2.7.a et 4.2.7.b.

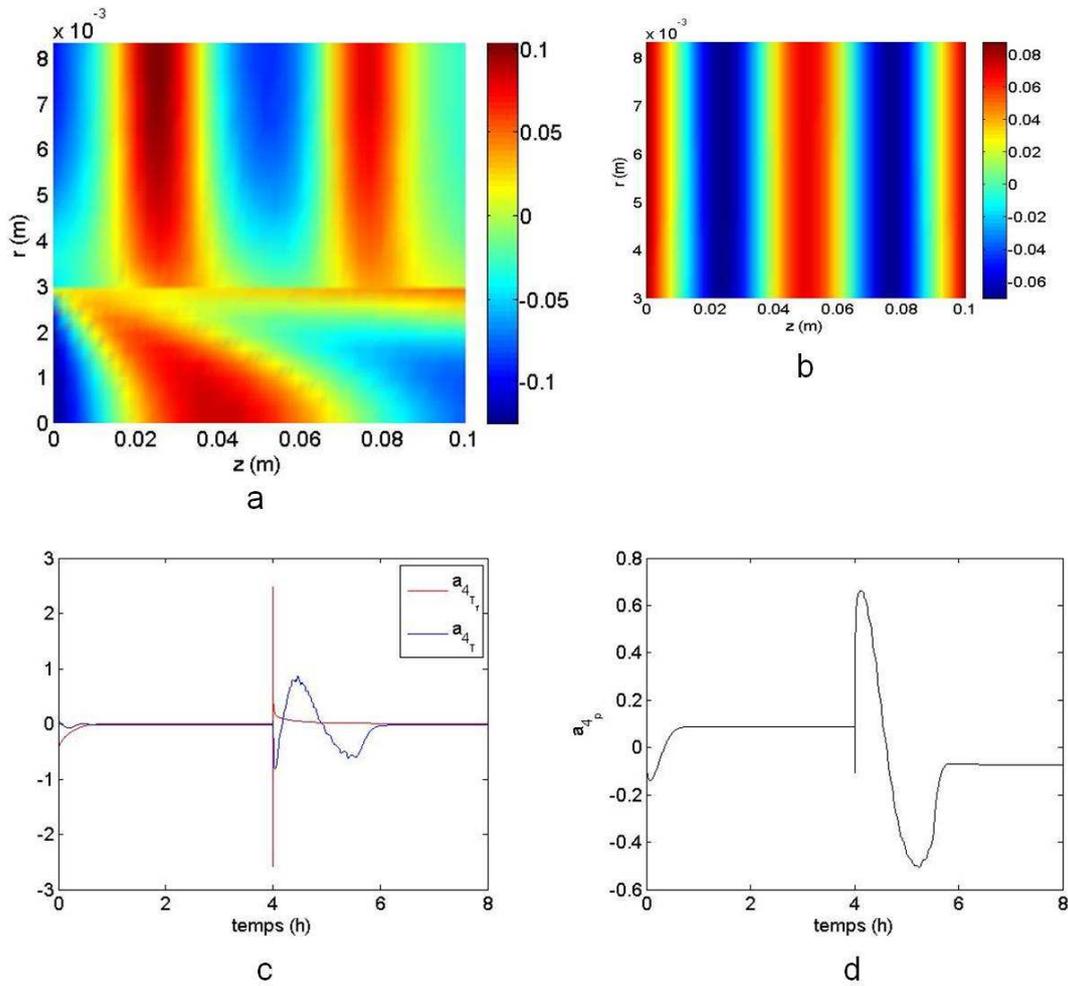


FIGURE 4.2.7: Modes 4 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbent, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 4 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbent, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

Chaque mode et coefficient temporel suivant permet d'apporter une correction sur les changements brusques de températures et de pression dans l'adsorbent et sur l'apparition des hétérogénéités (cf figures C.1 à C.6 dans l'annexe C.1). Les coefficients temporels 7, 8, 9 et 10 associés à la température du fluide traduisent essentiellement le changement de conditions limites, le chauffage et le refroidissement mais contrairement aux coefficients temporels 5 et 6, ils apportent une correction supplémentaire sur la température du fluide. En effet, la répercussion de la propagation d'un front de températures dans le lit d'adsorbant apparaît clairement sur l'évolution des coefficients temporels sur celle du fluide. Les coefficients temporels 5 à 10 associés à la pression dans le lit d'adsorbant font quant à eux apparaître la propagation du front de pression au début de l'adsorption. De

plus, les modes 3, 4 et 8 confirment le fort couplage entre la température et la pression dans le lit d'adsorbant. Le nombre de modes à conserver étant déterminé et l'étude de la structure de ces modes dits de référence effectuée, nous allons à présent construire le modèle réduit.

## 4.3 Modèle d'ordre réduit

Dans la section précédente, la POD a été appliquée aux résultats du modèle d'ordre élevé afin d'extraire les modes énergétiques dominants correspondant aux transferts de chaleur et de masse dans l'adsorbant étudié. Un modèle dynamique d'ordre réduit, noté MOR, est à présent construit par projection de Galerkin des résultats de ce dernier sur les modes les plus énergétiques. Nous utilisons la stratégie numérique définie au chapitre 3 afin de construire le modèle d'ordre réduit. Enfin, nous en présentons les résultats numériques.

### 4.3.1 Construction du modèle d'ordre réduit

Les variables sont substituées par leur décomposition sur la base POD dans la formulation matricielle 3.2.5 proposée au chapitre 3 :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{V}^t \mathbf{a} \quad (4.3.1)$$

donc

$$\mathbf{M}(\mathbf{V}^t \mathbf{a}, t) \mathbf{V}^t \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} = \mathbf{R}(\mathbf{V}^t \mathbf{a}, t) \quad (4.3.2)$$

La projection de Galerkin est un cas particulier des méthodes à résidus pondérés. Ces méthodes sont généralement utilisées pour résoudre des systèmes d'équations différentielles ordinaires ou aux dérivées partielles. Les fonctions de la base POD sont bien appropriées pour être utilisées dans une projection de Galerkin [Bergmann, 2004]. La formulation numérique du modèle d'ordre élevé 3.2.5 est conservée et projetée sur la base de projection par la gauche. La stratégie numérique mise en oeuvre et la formulation adoptée au chapitre 3 facilitent la projection des équations.

$$\mathbf{V} \mathbf{M}(\mathbf{V}^t \mathbf{a}, t) \mathbf{V}^t \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} = \mathbf{V} \mathbf{R}(\mathbf{V}^t \mathbf{a}, t) \quad (4.3.3)$$

$$\text{avec } \mathbf{V} = \begin{bmatrix} \mathbf{V}_{T_f} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{V}_p & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{V}_T \end{bmatrix}, \mathbf{a} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{T_f} \\ \mathbf{a}_p \\ \mathbf{a}_T \end{bmatrix}$$

Les matrices  $\mathbf{V}_{T_f}$ ,  $\mathbf{V}_p$  et  $\mathbf{V}_T$  sont respectivement de taille  $k_{T_f} \times N_f$ ,  $k_p \times N_b$  et  $k_T \times N_b$ .

Les matrices  $\mathbf{a}_{T_f}$ ,  $\mathbf{a}_p$  et  $\mathbf{a}_T$  sont respectivement de taille  $k_{T_f} \times nt$ ,  $k_p \times nt$  et  $k_T \times nt$ .

Cette projection permet l'obtention du modèle d'ordre réduit, noté MOR, dont nous allons maintenant présenter les résultats.

## 4.3.2 Résultats du modèle réduit

### 4.3.2.1 Coefficients temporels

La résolution du MOR permet l'obtention des 78 coefficients temporels. Comme dans la section précédente, nous traçons les quatre premiers coefficients temporels sur les figures 4.3.1.a, 4.3.1.c et 4.3.1.e à 4.3.4.a, 4.3.4.c, et 4.3.4.e. Ils sont en adéquation avec ceux dits de référence à l'erreur de troncature près. La différence entre l'amplitude des quatre premiers coefficients temporels de référence et ceux issus du MOR est présentée sur les 4.3.1.b, 4.3.1.d et 4.3.1.f à 4.3.4.b, 4.3.4.d et 4.3.4.f. Pour les modes les plus énergétiques, cette différence est faible, pour les suivants, elle augmente.

Les coefficients temporels suivants sont présentés sur les figures C.1 à C.6 de l'annexe C.2. Dès le troisième coefficient temporel, un décalage en temps apparaît entre l'amplitude des coefficients temporels associés à la température dans lit d'adsorbant de référence et ceux issus du MOR. Moins les modes sont énergétiques, plus ce décalage s'amplifie. Ces figures permettent d'observer que le décalage temporel apparaissant entre l'amplitude des coefficients temporels associés à la température dans lit d'adsorbant de référence et ceux issus du MOR est également observable sur ceux associés à la température du fluide.

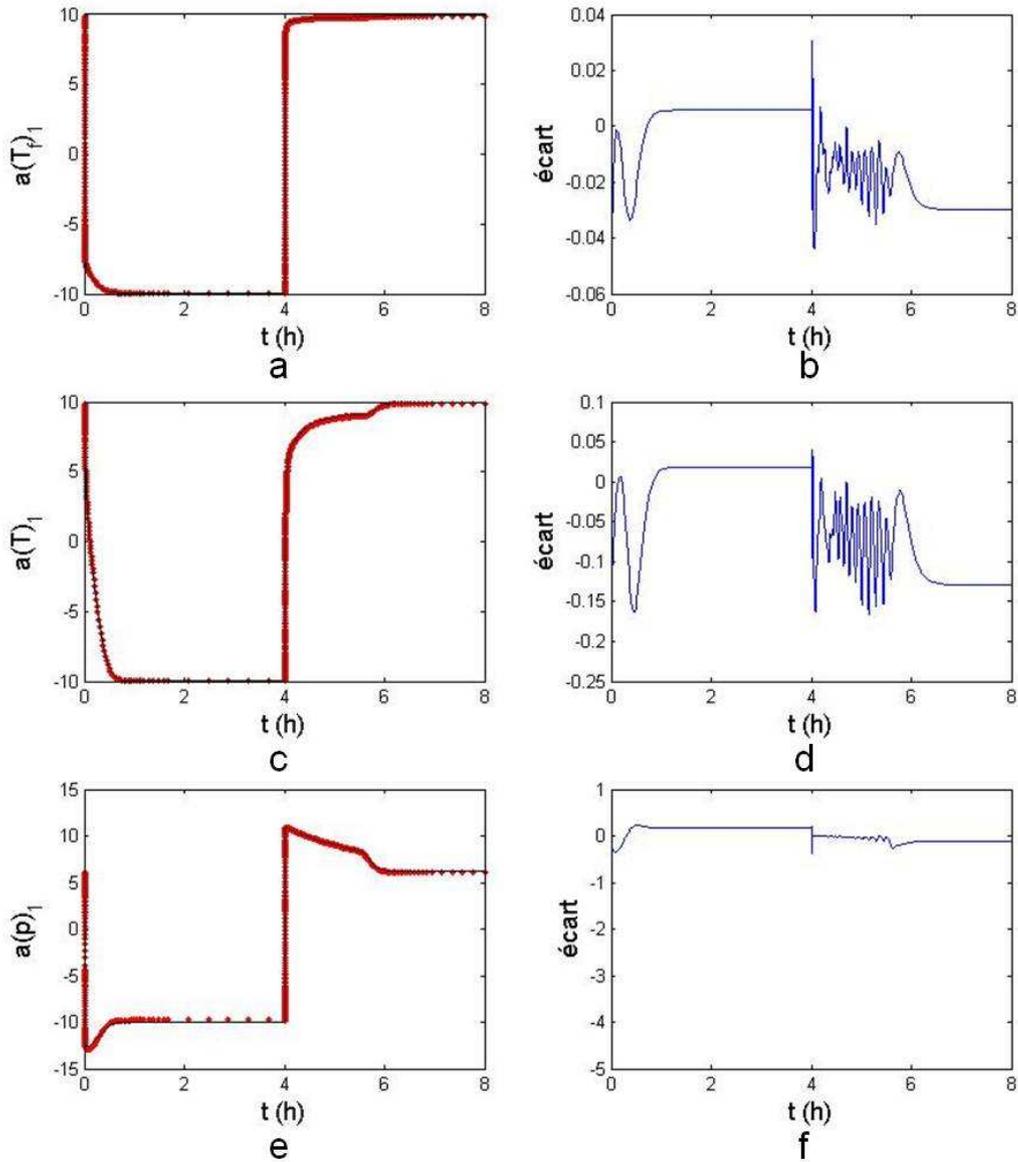


FIGURE 4.3.1: Coefficients temporels 1 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

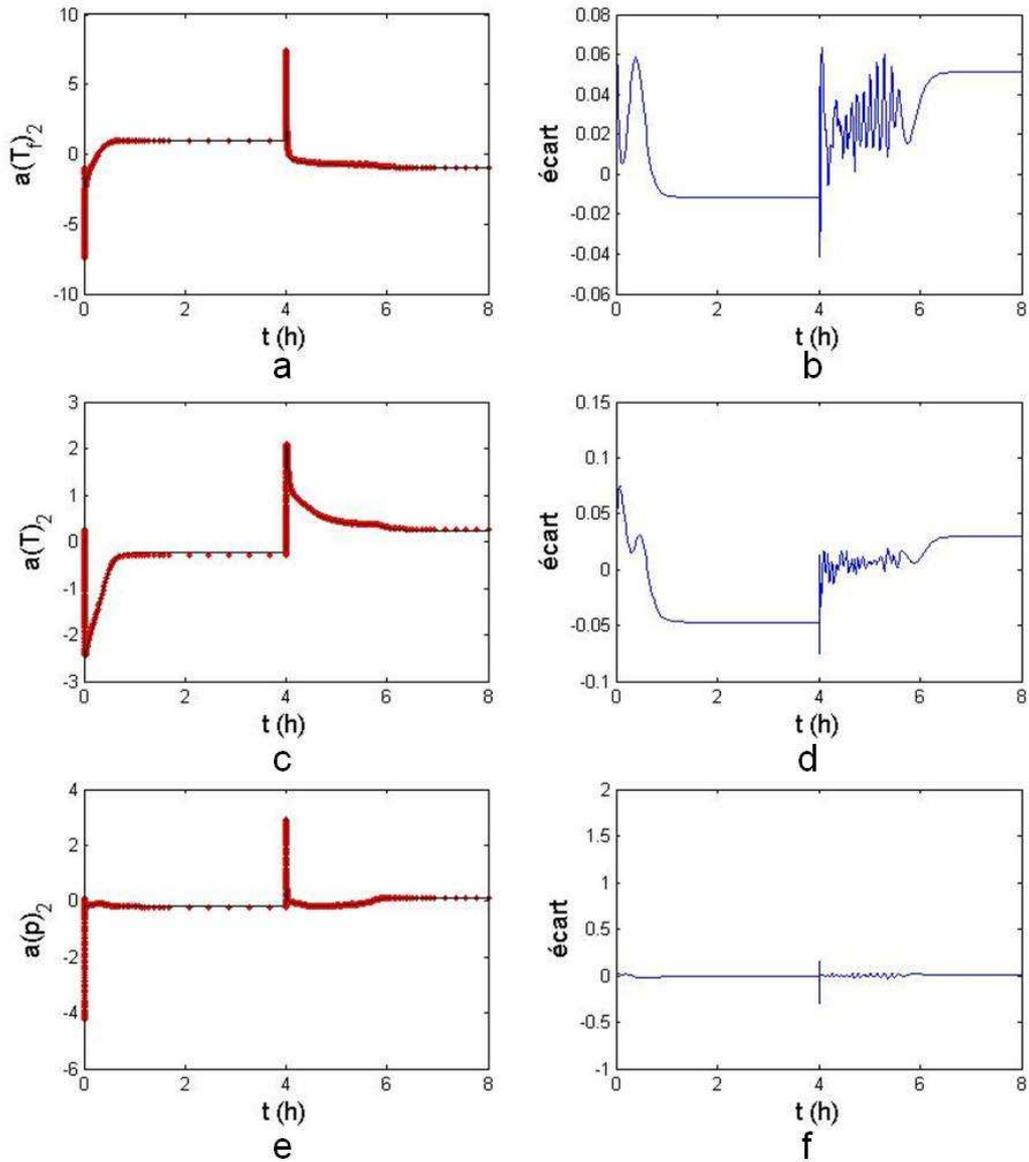


FIGURE 4.3.2: Coefficients temporels 2 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

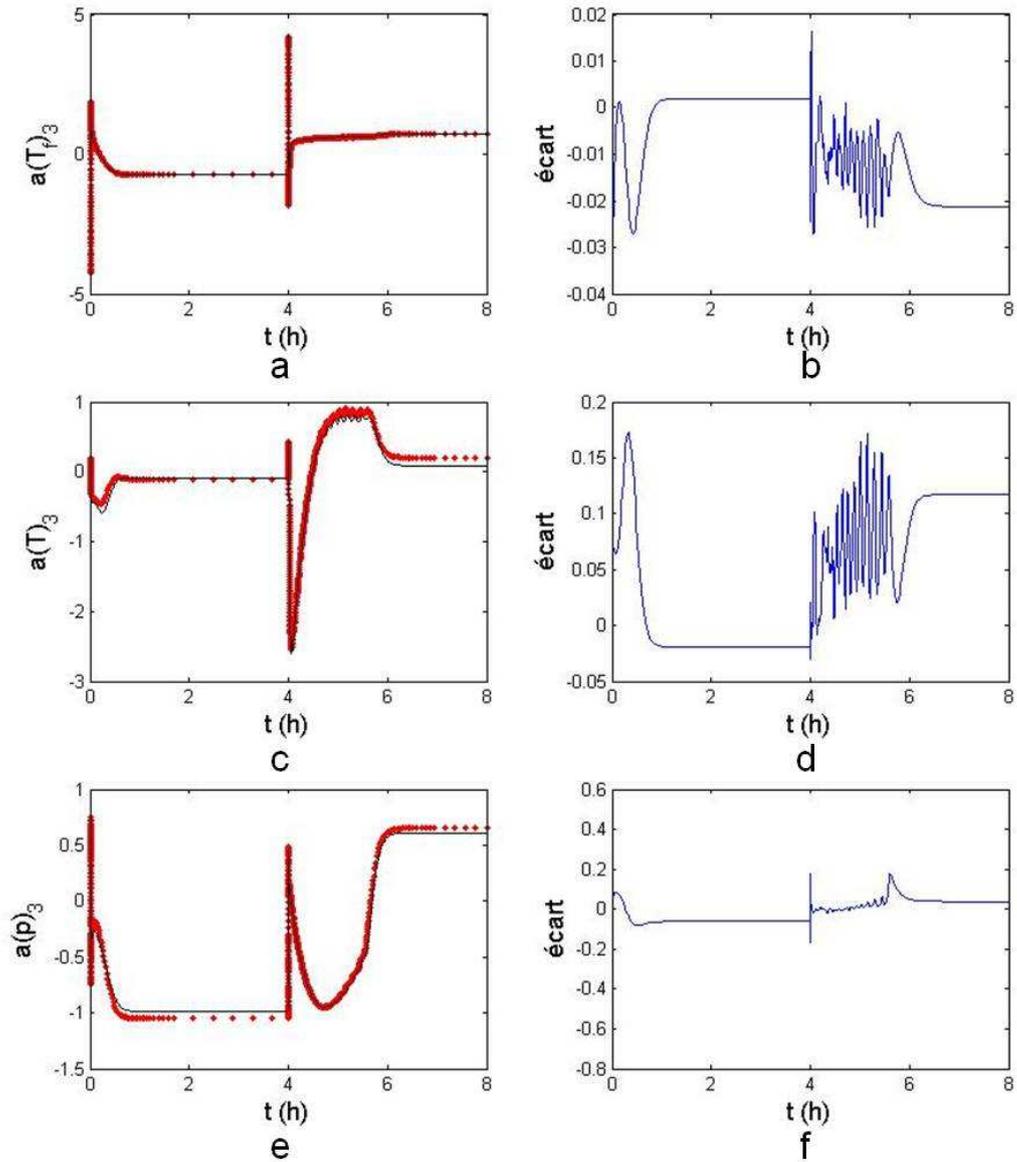


FIGURE 4.3.3: Coefficients temporels 3 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

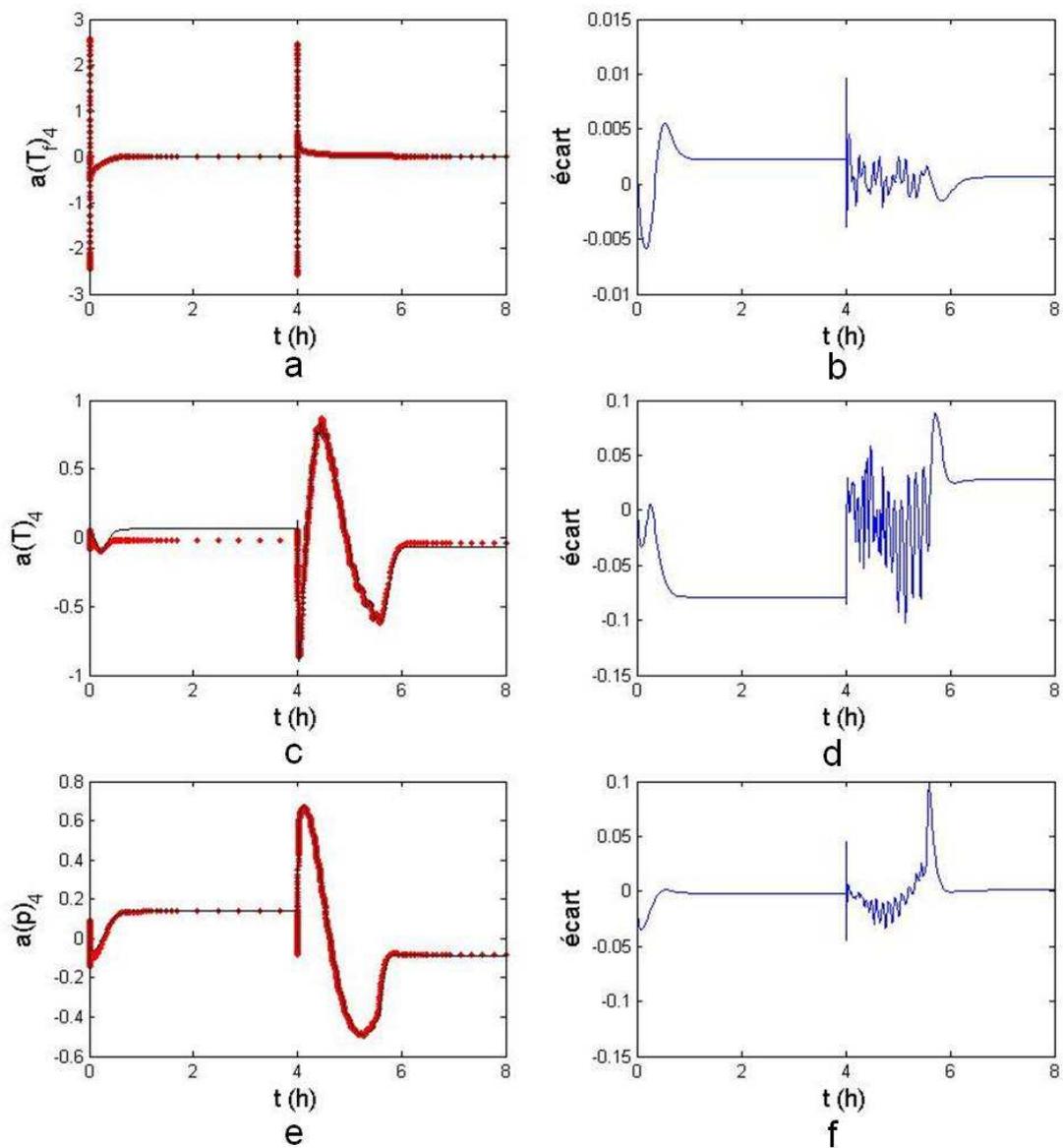


FIGURE 4.3.4: Coefficients temporels 4 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

### 4.3.2.2 Variables et énergies

Les treize mêmes instants définis au chapitre 3 sont déterminés pour le modèle d'ordre réduit. Les instants correspondant aux quatre événements déterminés au chapitre 3 sont ensuite confrontés aux valeurs qui y étaient obtenues dans le tableau 4.3.

| Instant | $t_{MOE}$  | $t_{MOR}$  |
|---------|------------|------------|
| $t_3$   | 15,4 s     | 12,8 s     |
| $t_4$   | 17,0 s     | 15,1 s     |
| $t_8$   | 14 415,7 s | 14 415,4 s |
| $t_9$   | 14 428,3 s | 14 428,1 s |

Tableau 4.3: Instants obtenus avec le MOR pour les différents événements

Nous constatons qu'il y a un léger décalage entre la détection des événements dans le MOE et le MOR.

Nous allons à présent étudier l'évolution des variables issues du MOR au niveau des détections d'événements et de l'adsorption au cours d'un cycle standard évoquées au chapitre précédent et comparer qualitativement ces dernières avec celles issues du MOE sur les figures 4.3.5 à 3.4.16.

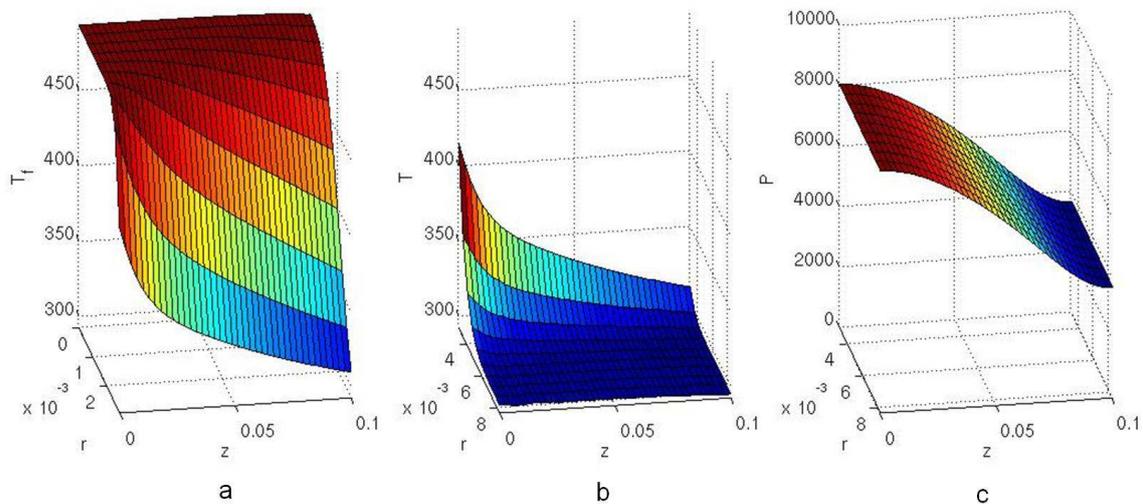


FIGURE 4.3.5: Répartition spatiale des variables à  $t_3 = 12,8$  s

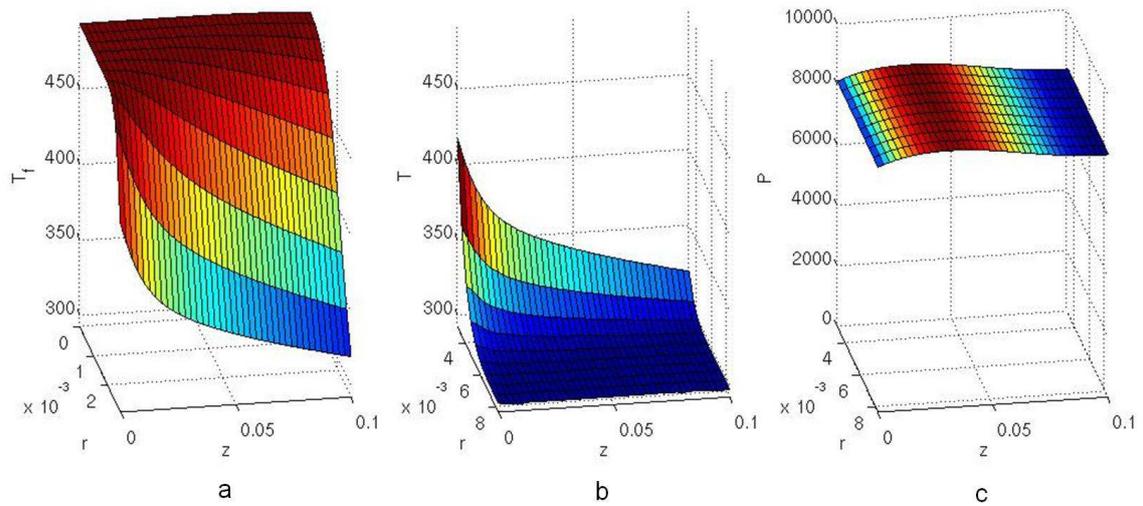


FIGURE 4.3.6: Répartition spatiale des variables à  $t_4 = 15,1 s$

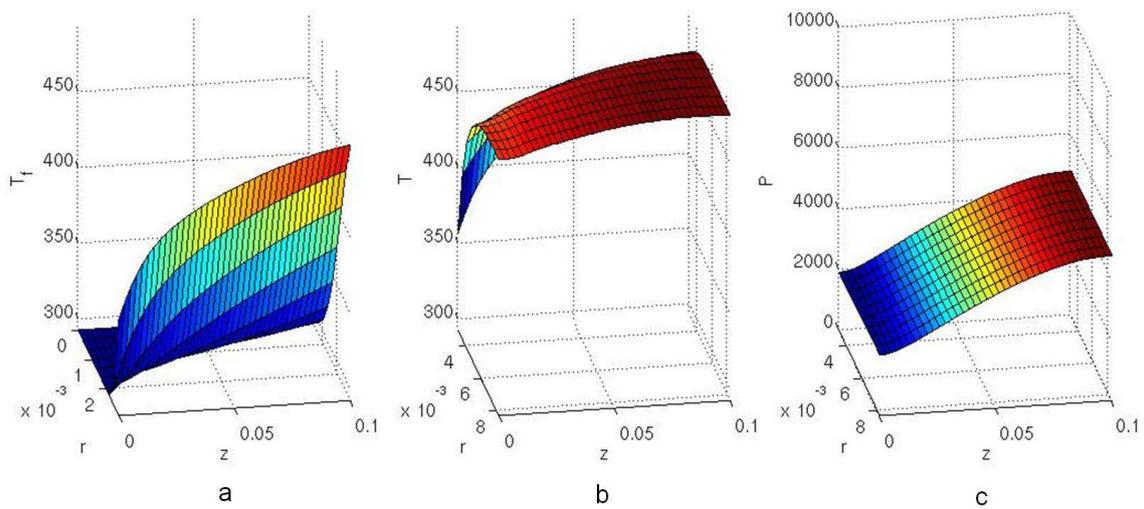


FIGURE 4.3.7: Répartition spatiale des variables à  $t_8 = 14415,4 s$

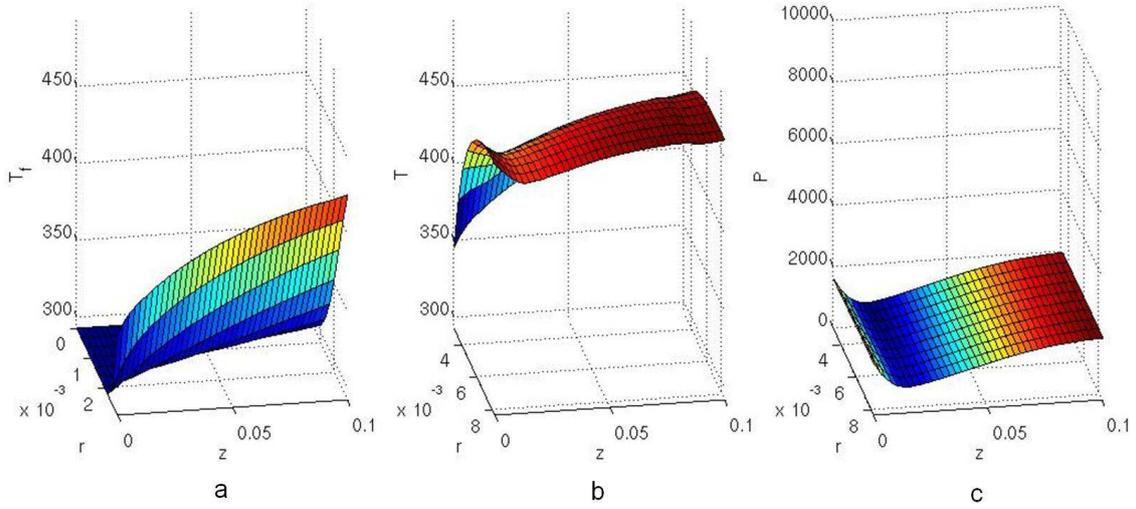


FIGURE 4.3.8: Répartition spatiale des variables à  $t_9 = 14\,428,1\text{ s}$

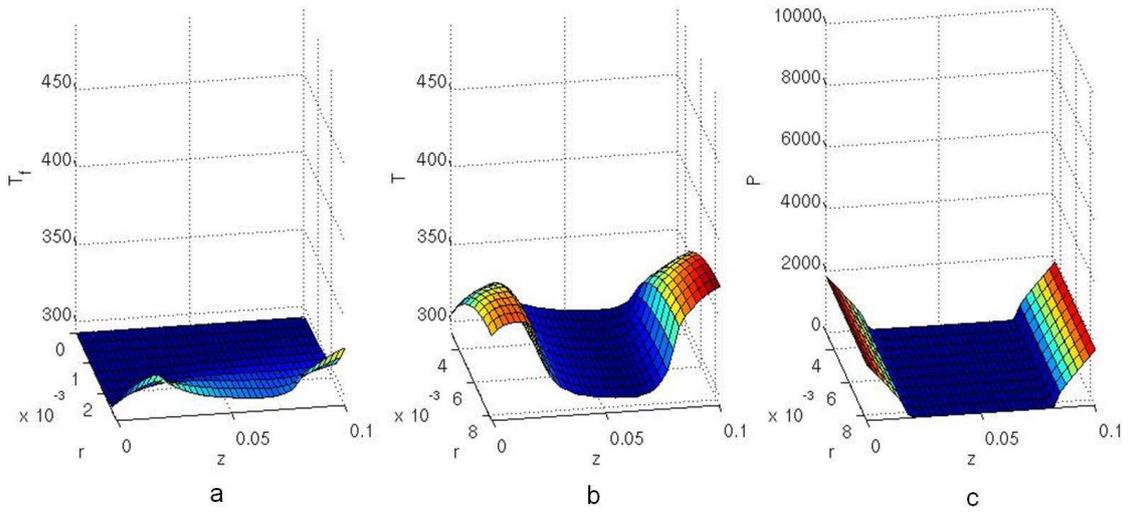


FIGURE 4.3.9: Répartition spatiale des variables à  $t_{10} = 15\,000\text{ s}$

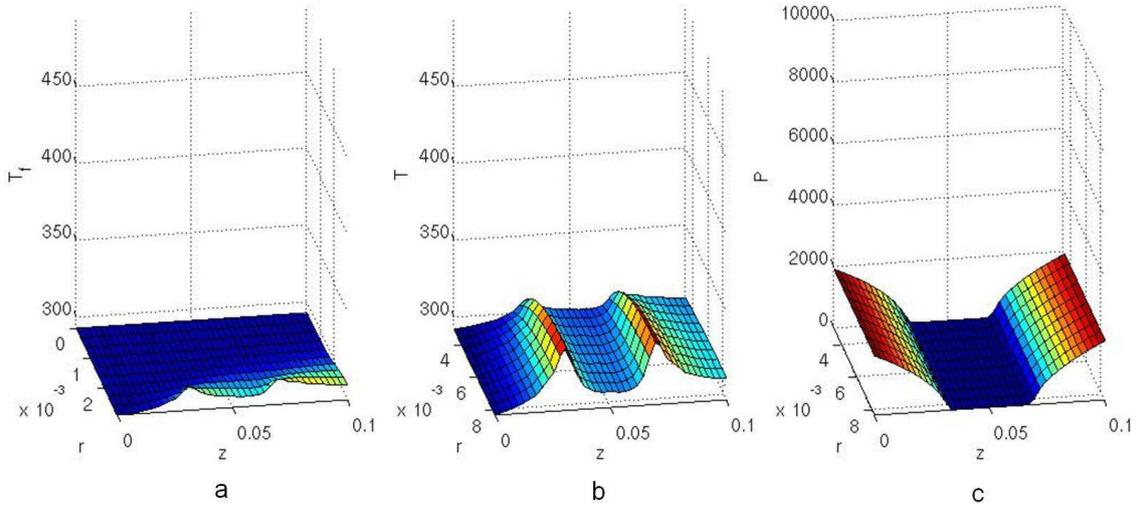


FIGURE 4.3.10: Répartition spatiale des variables à  $t_{11} = 16\,800\ s$

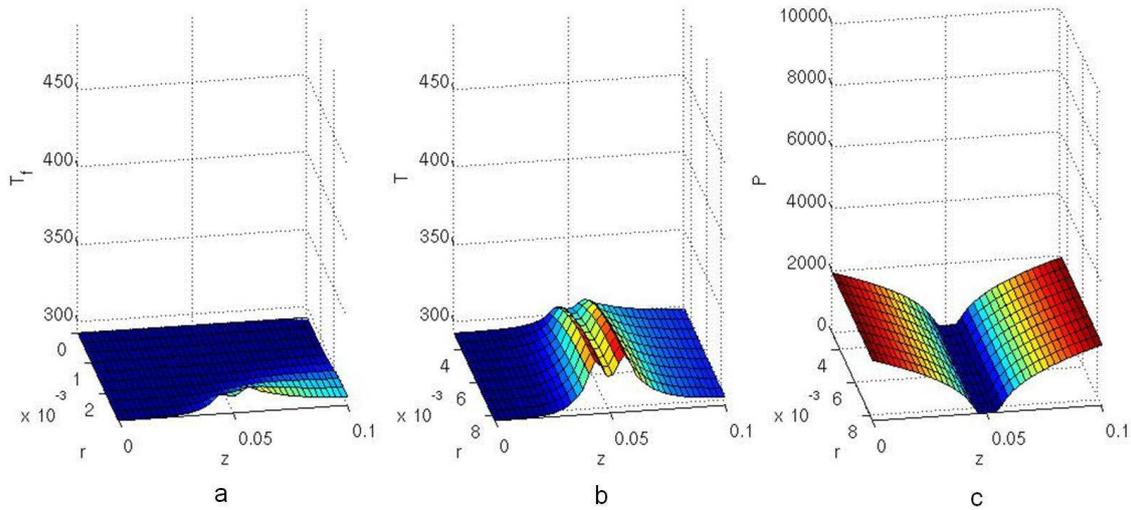


FIGURE 4.3.11: Répartition spatiale des variables à  $t_{12} = 19\,200\ s$

Nous souhaitons à présent utiliser un critère quantitatif afin de comparer les variables issues du MOE et du MOR. Pour cela, nous définissons l'écart relatif  $e_X$  entre les variables obtenues :

$$e_X^{k_X} = \frac{\sqrt{(X_{MOE} - X_{MOR}^{k_X})^2}}{\Delta X_{MOE}} \quad (4.3.4)$$

avec la variable  $X$  pouvant être  $T_f$ ,  $T$  ou  $p$ ,  $X_{MOR}$ , celle issue du MOR,  $\Delta X_{MOE}$ , la variation maximale d'amplitude de la variable  $X$  dans l'adsorbent et  $k_X$  le nombre de modes conservés associé à la variable  $X$ .

De plus, la grandeur d'intérêt étant l'énergie, nous calculons également l'écart relatif  $e_E^{k_X}$  entre l'énergie issue du modèle d'ordre élevé et celle issue du modèle d'ordre réduit. Il s'exprime de la manière suivante :

$$e_E^{k_X} = \frac{\sqrt{(E_{MOE} - E_{MOR}^{k_X})^2}}{\Delta E_{max}} \quad (4.3.5)$$

avec  $E_{MOE}$ , l'énergie issue du modèle d'ordre élevé,  $E_{MOR}$ , celle issue du MOR et  $\Delta E_{max}$ , la variation maximale d'énergie au sein du lit d'adsorbant.

Les figures 4.3.12 et 4.3.13 illustrent les écarts-relatifs entre les variables ainsi que l'énergie du MOE et du MOR avec 26 modes conservés par variable.

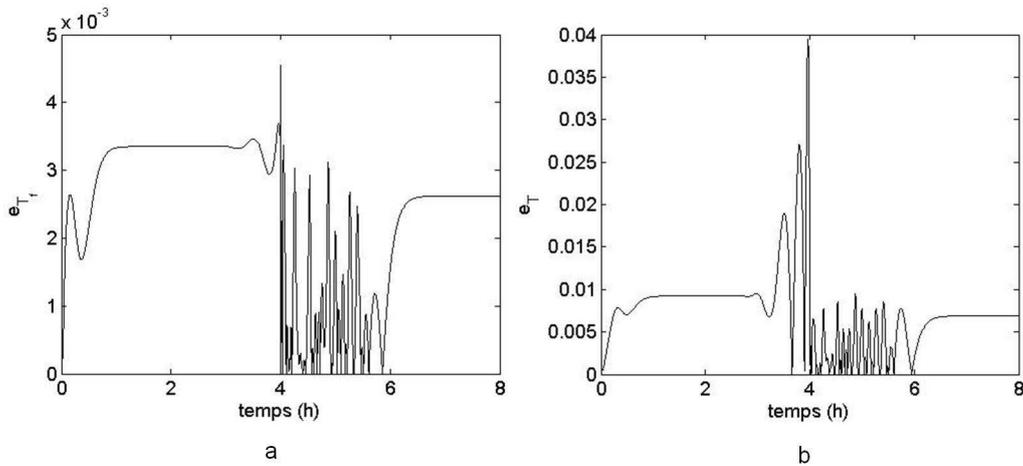


FIGURE 4.3.12: Ecart relatif entre les températures issues du MOE et du MOR avec 26 modes conservés par variable : (a) température du fluide (b) température du lit d'adsorbant

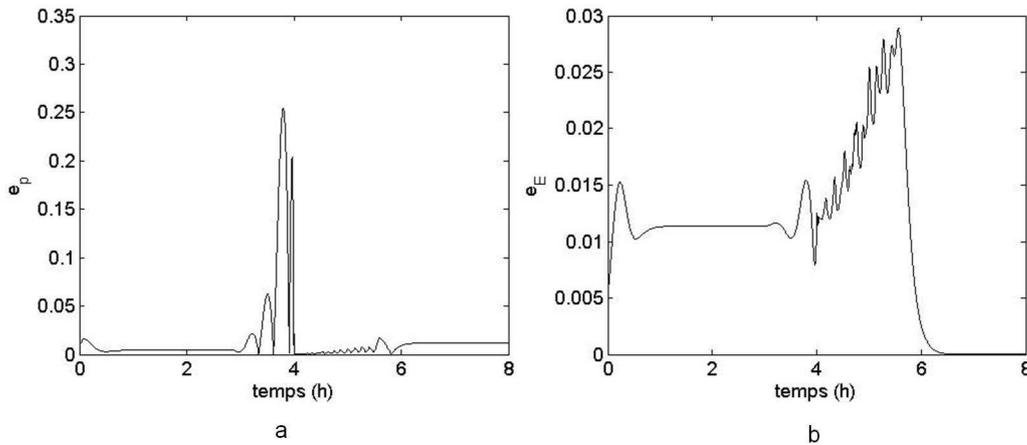


FIGURE 4.3.13: Comparaison des données issues du MOE et du MOR avec 26 modes conservés par variable : (a) énergie (b) écart relatifs

Le MOR capte les dynamiques de l'adsorbueur et les hétérogénéités de distribution notamment dans la phase d'adsorption. Le MOR reproduit donc correctement le comportement du système. L'amplitude de l'écart aux changements de conditions limites, observable sur les figures 4.3.12 et 4.3.13, s'explique par le décalage temporel apparaissant au niveau de la détection des événements, présenté dans le tableau 4.3. En dehors de ces instants, les variables et l'énergie sont correctement reconstruites.

### 4.3.2.3 Discussion

A précision égale  $10^{-8}$ , le MOE est du même ordre de grandeur mais légèrement moins coûteux en termes de temps de calcul que le MOR (382 secondes pour le MOE et 428 secondes pour le MOR). Certes, la taille du problème a été réduite mais recalculer la matrice des coefficients des termes différentiels  $M(Z, t)$  et le vecteur des résidus  $R(Z, t)$  à chaque pas de temps reste pénalisant dans le cas de problèmes non-linéaires et remplacer la variable par sa décomposition sur la base POD ajoute une opération. Le temps de calcul pourrait donc être limité en appliquant une réduction à la matrice  $M(Z, t)$  et au vecteur  $R(Z, t)$ . Dans [Chaturantabut, 2009], [Chaturantabut 2, 2009] et [Chaturantabut, 2011], les auteurs suggèrent de construire des matrices réduites à partir de la POD appliquée à des échantillonnages de ces deux fonctions (technique de la DEIM, Discrete Empirical Interpolation Method). Ainsi ces paramètres réduits seraient moins lourds à calculer à chaque pas de temps.

De plus, pour une configuration géométrique donnée, le MOE doit être suffisamment précis pour capter les dynamiques. Les snapshots sélectionnés sont extraits de sa résolution numérique puis une base de projection minimale est déterminée à partir de ces snapshots. Une fois cette étude réalisée, le maillage peut être affiné pour obtenir un MOE extrêmement précis (si la puissance de calcul à disposition le permet). Comme le nombre

de mailles  $N$  serait augmenté, le nombre d'équations à résoudre le serait également ce qui augmentera considérablement le temps de calcul (temps de calcul  $\sim N^2 \log N$ ). La dynamique restant la même, le nombre de modes conservés varierait peu, le temps de calcul du MOR serait donc quant à lui très peu différent. Ainsi, le temps de calcul économisé augmenterait considérablement pour un maillage plus fin, valorisant l'intérêt du MOR développé.

Afin de bien capter les régimes permanents, le pas de temps maximal devrait par ailleurs être limité dans le MOE. Ceci est cependant très coûteux en termes de temps de calcul car le nombre de snapshots serait augmenté.

Enfin, nous déduisons des figures 4.3.12 et 4.3.13 que construire une nouvelle base de projection avec des nombres de modes différents selon la variable nous permettrait d'optimiser le MOR, objectif de la section suivante.

## 4.4 Optimisation du modèle d'ordre réduit

Dans ce chapitre, nous explorerons de nouvelles bases de projection pour optimiser le modèle réduit obtenu. De plus, nous montrerons que la précision du modèle d'ordre réduit peut être relaxée car l'erreur relative qui en découle est inférieure à l'écart relatif existant entre les modèles d'ordres élevé et réduit. Ceci permet de limiter considérablement le temps de calcul du modèle réduit sans nuire à la qualité des résultats. Enfin, nous testerons notre modèle réduit en le soumettant à différentes sollicitations et conditions initiales et comparerons les résultats issus de plusieurs simulations différentes.

### 4.4.1 Nouvelles bases de projection

Nous avons vu à la section précédente qu'un certain nombre de modes pour chaque variable est suffisant pour décrire correctement l'évolution dynamique de l'adsorbé. Les variables  $y$  étaient traitées séparément, c'est-à-dire qu'une base de projection était déterminée pour chaque variable et le nombre de modes à conserver était identique pour chacune de ces bases. Dans cette section, différentes bases de projection seront testées pour la construction de nouveaux modèles réduits dont nous comparerons les résultats.

Les figures 4.3.12 et 4.3.13 montrent que la reconstruction de la température dans le fluide semble nécessiter moins de modes que celle de la pression. Pour cela, nous présentons les écarts relatifs entre les variables issues du MOE et du MOR ainsi que celui entre les énergies de ces deux modèles.

Le tableau 4.4 permet de comparer le temps de calcul nécessaire à la résolution du MOR avec un nombre égal de modes (26 modes pour chaque variable) et un MOR avec un nombre différent de modes pour chaque variable (22 modes pour la température dans le fluide, 26 pour la température dans le lit d'adsorbant et 30 modes pour la pression dans le lit d'adsorbant).

| $k_{T_f}$ | $k_T$ | $k_p$ | Temps de calcul (CPU)<br>à la précision $10^{-4}$ |
|-----------|-------|-------|---|
| 26        | 26    | 26    | 179 s   |
| 22        | 26    | 30    | 213 s   |

Tableau 4.4: Temps de calcul obtenus pour différentes bases de projection

Le nouveau MOR proposé est donc plus coûteux en terme de temps de calcul.

De plus, comme précédemment, les figures 4.4.1 et 4.4.2 présentent les écarts relatifs entre les variables issues du MOE et celles issues du MOR, ainsi que celui entre les énergies de ces deux modèles.

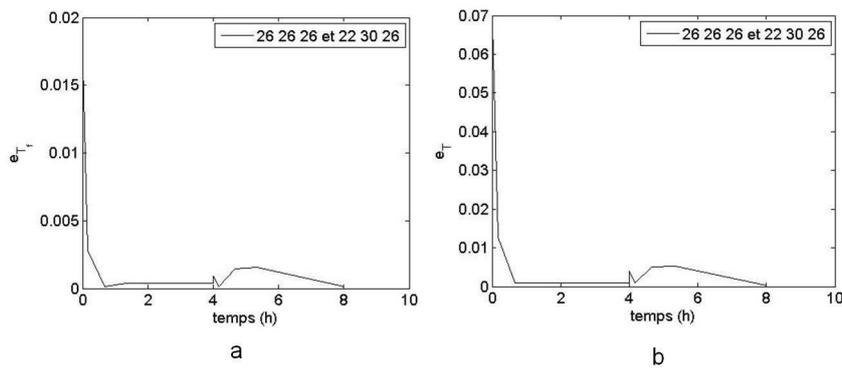


FIGURE 4.4.1: Ecarts relatifs entre les températures issues du MOE et du MOR avec différents nombres de modes conservés par variable : (a) température du fluide (22 modes) (b) température du lit d'adsorbant (26 modes)

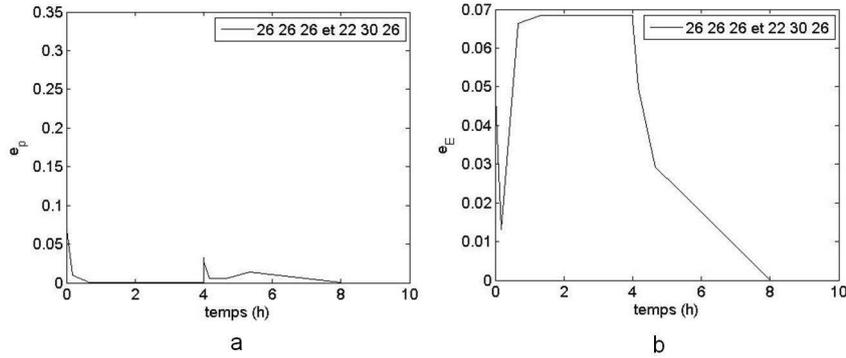


FIGURE 4.4.2: Ecarts relatifs entre les données issues du MOE et du MOR avec différents nombres de modes conservés : (a) pression dans le lit d'adsorbant (30 modes) (b) Energie

Cette configuration semble améliorer la précision de la reconstruction de la pression dans le lit d'adsorbant. Cependant elle pénalise les températures dans l'adsorbent et surtout l'énergie. Nous envisageons donc une nouvelle base ne portant pas préjudice au calcul de cette dernière.

Le critère de Sirovich et Deane dans [Sirovich, 1991] qui consiste à s'assurer que la valeur propre associée au dernier mode conservé est inférieure au centième de la valeur propre associée au premier mode donne également un ordre de grandeur du nombre minimal de modes. Nous considérons à présent ce critère et remarquons dans le tableau 4.2 que les modes ont des amplitudes cumulées relatives et des valeurs propres différentes selon la variable étudiée. L'idée à retenir cette fois-ci est donc que le modèle réduit serait optimisé en projetant les équations du modèle d'ordre élevé sur une base contenant plus de modes associés à la température dans le fluide qu'aux variables dans le lit d'adsorbant ( $k_{T_f} > k_T \approx k_p$ ).

La figure 4.4.3 illustre qualitativement l'énergie issue du MOR avec un nombre égal de modes (26 modes pour chaque variable) et de MOR avec un nombre différent de modes pour chaque variable (26 modes pour la température dans le fluide, 25 respectivement 24 pour la température dans le lit d'adsorbant et 25 respectivement 24 modes pour la pression dans le lit d'adsorbant).

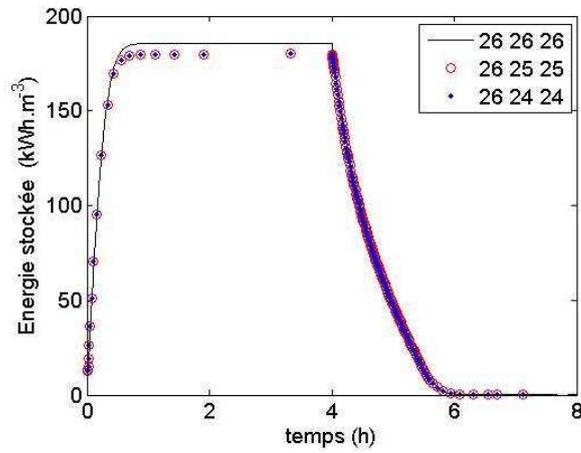


FIGURE 4.4.3: Energies obtenues avec le MOE et les MOR en fonction du temps

La figure 4.4.4 illustre les écarts relatifs obtenus et nous permet de comparer quantitativement l'énergie obtenue avec ces MOE et MOR.

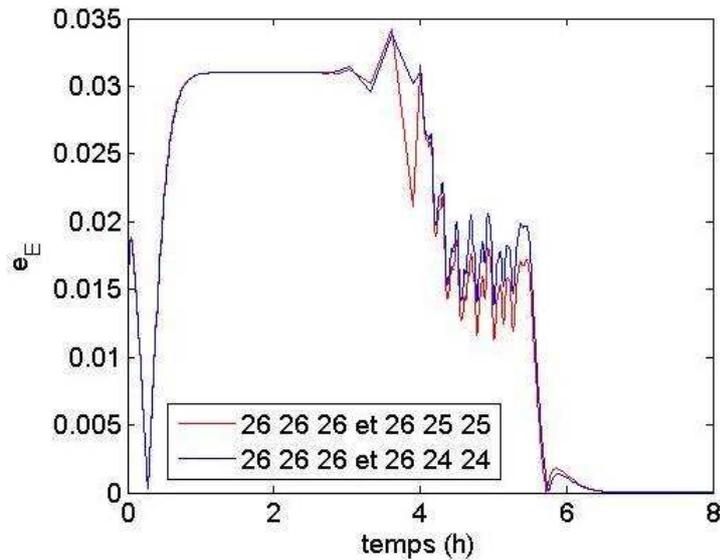


FIGURE 4.4.4: Ecarts relatifs entre les énergies obtenues avec le MOE et les MOR en fonction du temps

Le tableau 4.5 permet de comparer les temps de calculs nécessaires à la résolution du modèle d'ordre réduit selon la base de projection c'est-à-dire selon le nombre de modes conservés pour chaque variable.

| $k_{T_f}$ | $k_T$ | $k_p$ | Temps de calcul (CPU) | Economie en temps de calcul | Valeur maximale de $e_E$ |
|-----------|-------|-------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 26        | 26    | 26    | 289 s                 |                             |                          |
| 26        | 25    | 25    | 199 s                 | 31 %                        | 3,5 %                    |
| 26        | 24    | 24    | 177 s                 | 39 %                        | 3,5 %                    |

Tableau 4.5: Temps de calculs obtenus pour différentes bases de projection

Ainsi, s'affranchir de deux modes, respectivement d'un mode, pour la température et la pression dans le lit d'adsorbant permet d'obtenir la même énergie à une erreur maximale de 3,5 % près et de gagner 112 secondes de temps de calcul, respectivement 90 secondes, soit 39 %, respectivement 31 %, du temps de calcul nécessaire à la résolution du MOR.

Le meilleur compromis qualité de résolution/temps de calcul diffère selon l'application visée. Ces deux dernières conclusions nous apportent donc une information supplémentaire concernant le nombre de modes à conserver.

#### 4.4.2 Précision du solveur

L'étude réalisée au chapitre 3 concernant l'influence de la précision permet de s'assurer que nous approximons correctement les solutions et discernons toute la dynamique du MOE. Le MOR développé nécessite une seule simulation de ce dernier. La qualité de la base obtenue par projection des équations du MOE nécessite une précision élevée. Si cette dernière n'est pas suffisante, la qualité de la base est dégradée et ne permet pas la résolution du MOR. Cette simulation est donc coûteuse en terme de temps de calcul mais indispensable et réalisée une seule fois.

La figure 4.4.5 illustre qualitativement l'énergie obtenue avec le MOR pour différentes précisions.

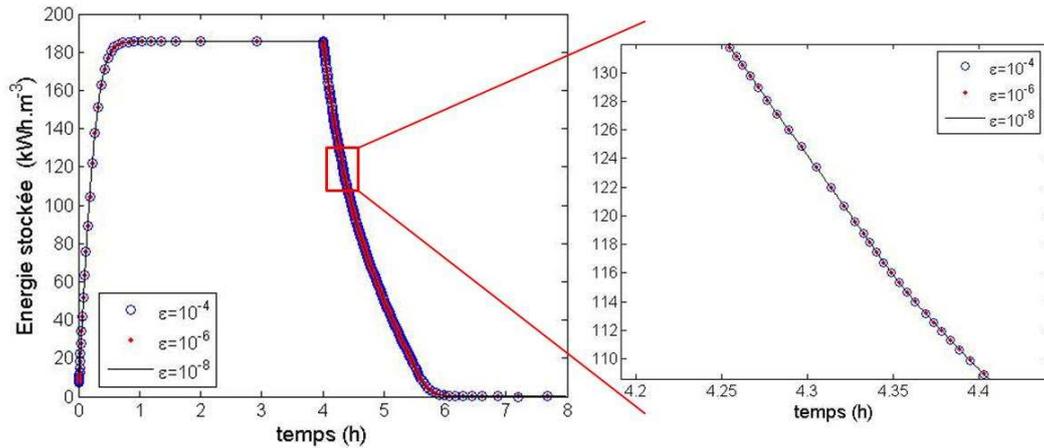


FIGURE 4.4.5: Energies issues des MOR à différentes précisions en fonction du temps

La figure 4.4.6 illustre les écarts relatifs obtenus et nous permet de comparer quantitativement l'énergie obtenue avec le MOE et celles issues des MOR résolus avec des précisions différentes.

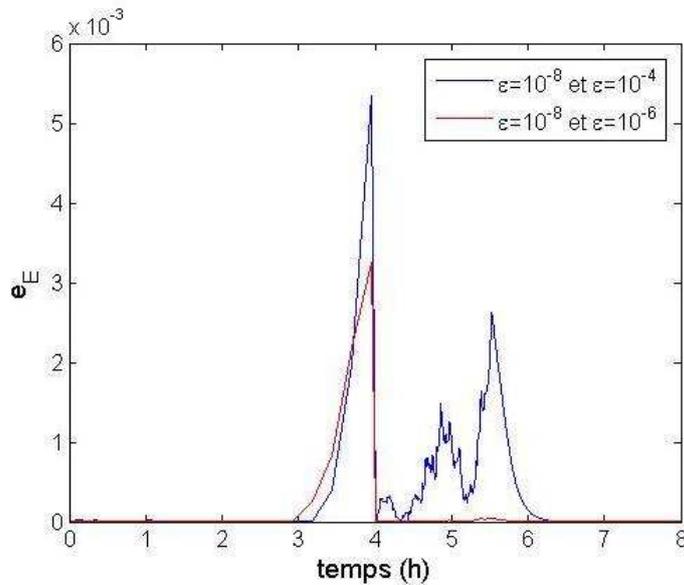


FIGURE 4.4.6: Ecarts relatifs entre les énergies issues des MOR à différentes précisions en fonction du temps

Ces deux dernières figures montrent que la précision du modèle d'ordre réduit peut être relaxée sans nuire à sa qualité car l'erreur relative qui en découle est inférieure à l'écart relatif existant entre les modèles d'ordres élevé et réduit.

De plus, le tableau 4.6 montre que le temps de calcul économisé pour la résolution du modèle d'ordre réduit peut être considérable.

| Précision | Temps de calcul (CPU) | Economie en temps de calcul | Valeur maximale de $e_E$ |
|-----------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------|
| $10^{-8}$ | 428 s                 | 63 %                        |                          |
| $10^{-6}$ | 289 s                 | 75 %                        | $< 4 \cdot 10^{-3}$      |
| $10^{-4}$ | 179 s                 | 85 %                        | $< 6 \cdot 10^{-3}$      |

Tableau 4.6: Temps de calcul obtenus pour différentes précisions

### 4.4.3 Sollicitations

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés à un seul jeu de sollicitation ( $T_{in} = 493 \text{ K}$ ) et condition initiale ( $T_0 = 293 \text{ K}$ ). Nous allons à présent tester notre modèle réduit en le soumettant dans un premier temps à une autre sollicitation ( $T_{in} = 483 \text{ K}$  en conservant la condition initiale  $T_0 = 293 \text{ K}$ ) puis dans un second temps à une autre condition initiale de température ( $T_0 = 303 \text{ K}$  en conservant la sollicitation  $T_{in} = 493 \text{ K}$ ). Nous comparons les résultats issus du MOE soumis aux mêmes conditions opératoires avec ces différents jeux de données.

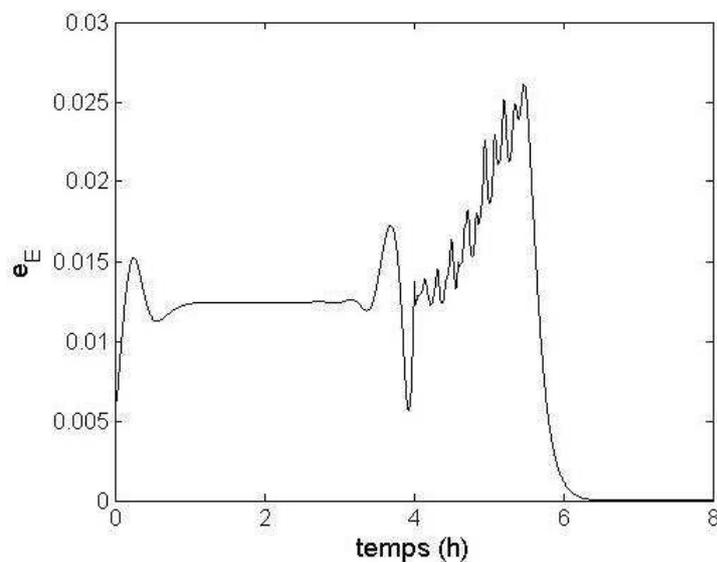


FIGURE 4.4.7: Ecart relatif entre les énergies obtenues avec le MOE et le MOR ( $T_0 = 293 \text{ K}$  et  $T_{in} = 483 \text{ K}$ )

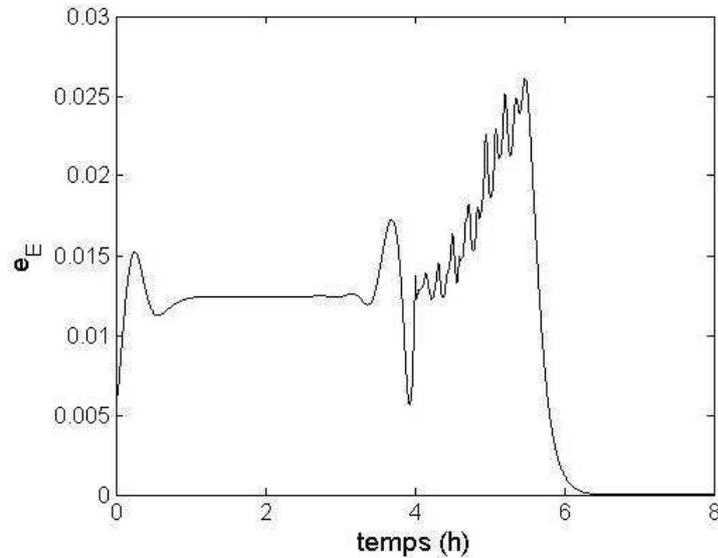


FIGURE 4.4.8: Ecart relatif entre les énergies obtenues avec le MOE et le MOR ( $T_0 = 303 K$  et  $T_{in} = 493 K$ )

Ces deux dernières figures (4.4.7 et 4.4.8) montrent que le modèle d'ordre réduit reste valide après un changement de sollicitation ou de condition initiale et permet de reconstruire l'énergie avec une erreur inférieure à 3 % dans les deux cas.

## 4.5 Synthèse

Ce chapitre est relatif à la réduction de modèle. Une première façon de réduire « physiquement » le problème consiste à remplacer les coefficients non-linéaires par des valeurs moyennes. Dans notre cas, les temps de calculs étaient diminués mais les résultats étaient complètement erronés. L'application d'une méthode de réduction a donc été envisagée. Après avoir présenté différentes méthodes de réduction, nous avons décidé d'appliquer la POD, largement utilisée en compression de données et très exploitée en mécanique des fluides pour analyser le comportement d'écoulements. Cette technique repose sur une analyse et une réduction d'une matrice de corrélation, soit spatiale (approche classique), soit temporelle (approche des snapshots). Le choix de la méthode relève d'un principe d'économie de calcul qui s'appuie sur le nombre de pas de discrétisation, noté  $N$  et le nombre de pas de temps retenus pour les snapshots, noté  $nt$ . Dans notre cas, nous avons utilisé l'approche classique car  $N \ll nt$ . L'étude des valeurs propres, de la base associée et de la troncature a donc été réalisée sur les matrices associées aux trois champs (température dans le fluide, température dans le lit d'adsorbant et pression dans le lit d'adsorbant). 26 modes ont été retenus pour chaque champ. Nous

---

avons ensuite réalisé une projection de Galerkin des équations du MOE sur la base ainsi obtenue permettant l'obtention du MOR.

La résolution du MOR nous donne les résultats suivants : la répartition spatiale de la température du fluide et de la température et de la pression du lit d'adsorbant en fonction du temps. Nous avons montré que le MOR reproduit correctement le comportement du système en comparant les répartitions spatiales des champs au cours du temps issues du MOR avec celles obtenues avec le MOE au cours du temps. La grandeur d'intérêt nous concernant étant la quantité d'énergie stockée ou déstockée au sein du matériau, nous avons donc également observé son évolution au cours du temps. Le MOR capte les dynamiques de l'adsorbeur et les hétérogénéités de distribution que nous avons observées lors de la présentation des résultats du MOE. Un effort reste cependant à fournir. En effet, à précision égale, le MOE est aussi rapide que le MOR. Certes, la taille du problème a été réduite mais recalculer la matrice des coefficients des termes différentiels  $M(Z, t)$  et le vecteur des résidus  $R(Z, t)$  à chaque pas de temps reste pénalisant dans le cas de problèmes non-linéaires et remplacer la variable par sa décomposition sur la base POD ajoute une opération de calcul. Le temps de calcul pourrait donc être limité en appliquant la POD aux autres paramètres du système et non uniquement aux variables. Une fois réduits, ces paramètres seraient moins lourds à calculer à chaque pas de temps.

Nous avons également exploré de nouvelles bases de projection pour optimiser le MOR obtenu. De plus, nous avons montré que la précision de ce MOR peut être relaxée car l'erreur relative qui en découle est inférieure à l'écart relatif existant entre les modèles d'ordres élevé et réduit. Ceci permet de limiter considérablement le temps de calcul du modèle réduit sans nuire à la qualité des résultats. Enfin, nous avons testé la validité de notre MOR en le soumettant à différentes sollicitations et conditions initiales et comparé les résultats issus de plusieurs simulations différentes.

## Bibliographie

[Allery, 2002] Allery, C., **Contribution à l'identification des bifurcations et à l'étude des écoulements fluides par des systèmes dynamiques d'ordre faible (P.O.D.)**, Thèse de doctorat, Poitiers, 2002.

[Allery, 2005] Allery, C., Beghein, C., Hamdouni, A., **Applying proper orthogonal decomposition to the computation of particle dispersion in a two-dimensional ventilated cavity**, *Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 10(8), 907-920, 2005.

[Amabilia, 2007] Amabilia M., Touzèb C., **Reduced-order models for nonlinear vibrations of fluid-filled circular cylindrical shells : Comparison of POD and asymptotic nonlinear normal modes methods**, *Journal of Fluids and Structures*, 23 (6), 885-903, 2007.

[Antoulas, 2001] Antoulas, A.C., Sorensen, D.C., **Approximation of large-scale dynamical systems : an overview**, Rapport technique, Université de Rice, 2001.

[Aubry, 1988] Aubry, N., Holmes, P., Lumley, J.L., Stone, E., **The dynamics of coherent structures in the wall region of a turbulent boundary layer**, *J. Fluid Mech.*, 192, 115-173, 1988.

[Barrault, 2004] Barrault M., Nguyen N.C., Maday Y., Patera A.T., **An empirical interpolation method : Application to efficient reduced-basis discretization of partial differential equations**, *Comptes rendus de l'Académie des Science-Séries I*, 339, 667-672, 2004.

[Bergmann 2005] Bergmann M., Cordier L., Brancher J-P., **Optimal rotary control of the cylinder wake using POD reduced order model**, *Phys. fluids*, 17 (9), 2005.

[Bergmann 2007] Bergmann M., Cordier L., Brancher J-P., **Contrôle optimal par réduction de modèle POD et méthode à région de confiance du sillage laminaire d'un cylindre circulaire**, *Mécanique & Industries*, 8 (2), 111-118, 2007.

[Buffoni, 2009] Buffoni, M., Telib, H., Iollo, A., **Iterative methods for model reduction by domain decomposition**, *Computers & Fluids*, 38 (6), 1160-1167, 2009.

[Burkardta, 2006] Burkardta J., Gunzburger M., LeebH-C., **POD and CVT based reduced-order modeling of Navier-Stokes flows**, *Computer Methods, Applied Mechanics and Engineering*, 196 (1-3), 337-355, 2006.

---

[Chaturantabut, 2009] Chaturantabut, S., Sorensen, D.C., **Discrete Empirical Interpolation for Nonlinear Model Reduction**, SIAM CSE 09, Miami, FL, Support : AFOSR and NSF, 2009.

[Chaturantabut 2, 2009] Chaturantabut, S., Sorensen, D.C., **Discrete Empirical Interpolation for Nonlinear Model Reduction**, Department of Computational and Applied Mathematics, MS-134, Rice University, 6100 Main Street, Houston, Texas 77005-1892, USA, April 8, 2009.

[Chaturantabut, 2011] Chaturantabut, S., Sorensen, D.C., **Applications of DEIM in Nonlinear Model Reduction**, U. Houston CSE Seminar, Houston, April 2011.

[Dauvergne, 2008] Dauvergne J-L, **Réduction et inversion de modèles de conduction thermique avec changement de phase**, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 2008.

[Deane, 1991] Deane, A. E., Sirovich, L., **A computational study of Rayleigh-Bénard convection. Part 1. Rayleigh-number scaling**, *Journal of Fluid Mechanics*, 222, 231-250, 1991.

[Dickinson, 2007] Dickinson B., **Nonlinear model reduction using the group proper orthogonal decomposition method**, Thesis, Oregon State University, 2007.

[Dumon, 2011] Dumon A., Allery C., Ammar A., **Proper general decomposition (PGD) for the resolution of Navier-Stokes equation**, *Journal of Computational Physics*, 230, 1387-1407, 2011.

[El Khoury, 1994] El Khoury K., Anatassiou M., Flament B., **Simulation de systèmes thermiques non-linéaires à l'aide de modèles réduits**, Journée d'Etude SFT-GUT "Réduction de modèles thermiques", Paris, 1994.

[Favenneec, 2006] Favenneec Y., Girault M., Petit D., **The adjoint method coupled with the modal identification method for nonlinear model reduction**, *Inverse Pbs in Science and Engineering*, 14, 153-170, 2006.

[Girault, 2005] Girault M., Petit D., **Identification methods in nonlinear heat conduction. Part I : Model Reduction**, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 48,105-118, 2005.

[Grepl, 2012] Grepl M.A., **Model order reduction of parametrized nonlinear reaction-diffusion systems**, *Computers and Chemical Engineering*, 43, 33-44, 2012.

[Gunzburger, 2004] Gunzburger, M., **Reduced-order modeling, data compression and the design of experiments**, Rapport technique, Florida State University, 2004.

[Holmes, 1996] Holmes P., Lumley J., Berkooz G., **Turbulence, Coherent structures, Dynamical systems and symmetry**, Cambridge University Press, 1996.

[Joyot, 2011] Joyot, P., Bonithon, G., Chinesta, F., Villon, P., **La méthode PGD-BEM appliquée à l'équation de la chaleur nonlinéaire**, CSMA 2011 10<sup>ème</sup> Colloque National en Calcul des Structures, Presqu'île de Giens, 9-13 Mai 2011.

[Khalil, 2007] Khalil M., Sarkar A., Adhikari S., **Linear system identification using proper orthogonal decomposition**, *Mechanical systems and signal processing*, 21 (8), 3123-3145, 2007.

[Kho 2002] Kho S., Bakera C., Hoxey R., **POD/ARMA reconstruction of the surface pressure field around a low rise structure**, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 90 (12-15), 1831-1842, 2002.

[Laffay, 2007] Laffay P-O, Quémener O., Neveu A., **Simulation d'un microprocesseur par couplage de modèles réduits modaux**, 1209-1214, Congrès français de thermique (Ile des Embiez, 29mai-1juin 2007).

[Lumley, 1967] Lumley, J. L., **The structure of inhomogeneous turbulent flows**, *Atmospheric Turbulence and Radio Wave Propagation*, pages 166-178, Nauka, Moscou, 1967.

[Neveu 1999] Neveu A., El Khoury K., Flament B., **Simulation de la conduction non-linéaire en régime variable : décomposition sur les modes de branche**, *Int. J. Therm. Sci.*, 38,289-304, 1999.

[Neveu 2003] Neveu A., Quemener O., Videcoq E., **Tentative d'écriture d'un formalisme modal pour les équations de diffusion-transport non-linéaires et à paramètres instationnaires**, SFT 20 mars 2003.

[Oulefki,1993] Oulefki A., Neveu A., **Réduction par amalgame modal d'un modèle thermique**, *J.Phys. III France* 3, 303-320, 1993.

[Ozisik, 1980] Ozisik M.N., **Heat conduction**, Wiley, New York, 1980

[Ozisik, 1993] Ozisik M.N., **Heat conduction**, Second Edition, Wiley, New York, 1993

---

[Palomo, 1992] Palomo E., **Desarrollo de una metodología teòrico-expermental de caracterizaciòn de invernaderos**, Thèse de Doctorat, Université Complutense, Madrid, 1992.

[Palomo, 1999] Palomo E., **Roof components models simplification via statistical linearisation and model reduction techniques**, *Energy and Buildings*, 29, 259-281, 1999.

[Palomo, 2000] Palomo E., **Résolution de problèmes thermiques de grande dimension, méthodes de réduction**, Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris 12, Val de Marne, Novembre 2000.

[Petit, 1997] Petit D., Hachette R., Veyret D., **A modal identification method to reduce a high order model : Application to heat conducting modelling**, *Int. Jour. Modelling and Simul.*, 17, 242-250, 1997.

[Quéméner,2007] Quéméner O., A. Neveu, E. Videcoq, **A specific reduction method for the branch modal formulation : Application to a highly non-linear configuration**, *International Journal of Thermal Science* 46, 890-907, 2007.

[Ruana 2006] Ruana D., Hec H., Castañònb D.A., Mehtac K.C, **Normalized proper orthogonal decomposition (NPOD) for building pressure data compression**, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 94 (6), 447-461, 2006.

[Sempey, 2008] Sempey A., Inard C., Ghiaus C., Allery C., **A state space model for resolution control of the temperature in indoor space principle, calibration and results**, *The International Journal of Ventilation*, 6, 327-333, 2008.

[Sempey, 2009] Sempey A., Inard C., Ghiaus C., Allery C., **Fast simulation of temperature distribution in air conditioned rooms by using proper orthogonal decomposition**, *Building and Environment*, 44 (2), 280-298, 2009.

[Singh, 2001] Singh, S. N., Myatt, J. H., Addington, G. A., Banda, S., Hall, J. K., **Optimal feedback control of vortex shedding using proper orthogonal decomposition models**, *Journal of Fluid Engineering*, 123 (3), 612-618, 2001.

[Sirovich 1987] Sirovich L., **Turbulence and the dynamics of coherent structures**, *Quaterly of Applied Mechanics*, 45, 561-590, 1987.

[Sirovich, Mars 1987] Sirovich L., Kirby M., **Low-dimensional Procedure for the Characterization of Human faces**, *Journal of the Optical Society of America A-Optics, Image Science and Vision*, 4 (3), 519-524, March 1987.

[Sirovich, 1991] Sirovich, L., Deane, A. E., **A computational study of Rayleigh-Benard convection, Part. 2, Dimension considerations**, *Journal of Fluid Mechanics*, 222, 251-265, 1991.

[Ukeiley, 2001] Ukeiley, L., Cordier, L., Manceau, R., Delville, J., Glauser, M., Bonnet, J.-P., **Examination of large scale structures in a turbulent mixing layer. Part 2. Dynamical systems model**, *J. Fluid Mech.*, 441, 67-108, 2001.

[Van Doren, 2006] Van Doren, J. F. M., Markovinović, R., Jansen, J-D, **Reduced-order optimal control of water flooding using proper orthogonal decomposition**, *Computational Geosciences*, 10 (1), 137-158, 2006.

[Videcoq, 2001] Videcoq, E., Petit, D., **Model reduction for the resolution of multidimensional inverse heat conduction problems**, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44 (10), 1899-1911, 2001.

[Willcox, 2002] Willcox K., Peraire J., **Balanced Model Reduction via the Proper Orthogonal Decomposition**, *AIAA Journal*, 40(11),2002.

[Xie, 2011] Xie W., Bonis I., Theodoropoulous C., **Off-line model reduction for on-line linear MPC of non linear large-scale**, *Computers and Chemical Engineering*, 35, 750-757, 2011.

[Yuan, 2003] Yuan T., **Reduced order modeling for transport phenomena based on proper orthogonal decomposition**, Thesis, Texas A&M University, 2003.

# Conclusion

L'objectif de ces travaux de thèse consiste à résoudre puis à réduire un modèle non-linéaire de stockage d'énergie pour une application aux bâtiments. Après avoir comparé les différents types de stockage, les divers systèmes et matériaux qui leur sont associés, nous avons sélectionné le couple zéolithe 13 X/eau intégré à un système fermé de stockage.

Dans le chapitre 2, ce système de stockage est présenté. Nous nous sommes concentrés sur l'adsorbeur cylindrique et son fonctionnement au cours de cycles successifs. Nous avons ensuite décrit les phénomènes physiques y survenant. En vue de sa modélisation, nous avons énuméré les hypothèses de notre problème d'une part puis réalisé sa mise en équations d'autre part. Un modèle mathématique constitué d'équations aux dérivées partielles continues est ainsi obtenu.

Le chapitre 3 porte sur la stratégie numérique adoptée pour développer le modèle d'ordre élevé (MOE). Les équations de conservation de l'énergie dans le fluide, de la masse et de l'énergie dans le lit d'adsorbant sont converties en un système d'équations algébriques de dimension finie grâce à un schéma de discrétisation, validé sur des cas simplifiés. La méthode utilisée pour réaliser l'intégration temporelle permettant la résolution du système d'équations étudié a ensuite été détaillée. Elle s'appuie sur une formulation algèbro-différentielle des équations. Nous avons également précisé les caractéristiques et les conditions opératoires de l'adsorbeur. La résolution de ce MOE sur un cycle permet de correctement reproduire les différentes dynamiques des phénomènes mis en jeu et leur couplage.

Dans le chapitre 4, après avoir justifié la nécessité d'utiliser une méthode de réduction, une décomposition orthogonale aux valeurs propres est appliquée aux résultats du MOE décrits au chapitre 3 afin d'obtenir une base de projection pertinente pour chaque variable. La projection de notre MOE, sur les 26 premiers modes issus de la base POD associée à chaque variable, nous a permis de construire un modèle d'ordre réduit (MOR) qui conserve les caractéristiques et les non-linéarités du MOE tout en résolvant le problème à moindre coût. En effet, les variables et l'énergie stockée puis déstockée sont reconstituées précisément grâce à ce MOR. Globalement les dynamiques sont bien retranscrites sous réserve que la constitution de la base POD résulte d'un MOE de qualité. De plus, l'économie de calcul réalisée est très satisfaisante puisqu'elle atteint les 85%.

De nombreuses perspectives sont envisageables. Du point de vue de la modélisation, il faudrait probablement raffiner nos maillages pour améliorer la qualité de la base POD. Par ailleurs, nous pourrions enrichir la physique en prenant en compte la dispersion d'un sel au sein des zéolithes, ce qui ajouterait une équation liée à la solvatation/désolvatation du sel, ou des variations des propriétés physiques en fonction de la température sachant que ses évolutions sont brutales. Sur le plan de la thermodynamique, une équation d'état plus appropriée pourrait être utilisée pour décrire le comportement de la vapeur d'eau et ce même sous forme implicite, l'approche algèbro-différentielle le permettant. Des évolutions structurelles du modèle prenant en compte ces enrichissements du modèle sont possibles. Différentes cinétiques de sorption ou équations d'état pourraient nécessiter une reformulation du problème, la masse volumique ou la quantité présente dans l'adsorbant pourrait alors être considérées comme des variables du problème. La stratégie numérique développée pour notre modèle pourrait également être utilisée pour de nouveaux matériaux adsorbants.

Un autre point important concerne l'optimisation du MOR. Tout d'abord, une méthode de calibration du MOR pourrait être envisagée, d'une part pour corriger les erreurs de troncature, d'autre part pour tenir compte de l'ensemble des erreurs de modélisation. La détermination du nombre de modes étant empirique, nous pourrions envisager de définir d'autres critères de sélection. De plus, le temps de calcul pourrait être limité en appliquant la POD aux autres paramètres du système et non uniquement aux variables. Notre MOR pourrait aussi être intégré à d'autres modèles simulant le système de stockage complet en vue d'une application au contrôle. Enfin, une comparaison avec des mesures expérimentales permettrait de valider le MOR avec d'autres sollicitations en s'affranchissant de la résolution du MOE. La liste des perspectives présentée est non exhaustive mais celles qui sont citées ouvrent à elles seules de nombreux champs d'investigations.

# **Annexes**



## Annexe A

# Adimensionnement des équations

Le modèle bidimensionnel étudié s'appuie sur le modèle monodimensionnel de Sun & al [Sun, 1995]. Contrairement à ce qui est imprimé dans cet article de Sun, probablement lié à une erreur de typographie, nous donnons les coefficients non linéaires exacts dans le chapitre 2. Pour justifier cela, nous détaillons dans cette annexe leur adimensionnement.

– l'équation de conservation de l'énergie du fluide s'écoulant à une vitesse moyenne  $v$  dans un tube de rayon  $R_1$ ,

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} + 2v \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_1} \right)^2 \right] \frac{\partial T_f}{\partial z} - a_f \Delta T_f = 0 \quad (\text{A.0.1})$$

On pose  $T_f^* = \frac{T_f - T_0}{\Delta T}$ ,  $t^* = \frac{vt}{L}$ ,  $z^* = \frac{z}{L}$ ,  $r^* = \frac{r}{R_1}$

$$\begin{aligned} & \frac{v}{L} \frac{\partial}{\partial t^*} (\Delta T T_f^* + T_0) + \frac{2v}{L} [1 - r^{*2}] \frac{\partial}{\partial z^*} (\Delta T T_f^* + T_0) \\ & - a_f \left[ \frac{1}{R_1^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( \frac{R_1}{R_1} r^* \frac{\partial}{\partial r^*} (\Delta T T_f^* + T_0) \right) + \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2}{\partial z^{*2}} (\Delta T T_f^* + T_0) \right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.0.2})$$

on multiplie l'équation précédente par  $\frac{L}{v\Delta t}$

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} + 2 [1 - r^{*2}] \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} - a_f \left[ \frac{L}{vR_1^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T_f^*}{\partial r^*} \right) + \frac{1}{vL} \frac{\partial^2 T_f^*}{\partial z^{*2}} \right] = 0 \quad (\text{A.0.3})$$

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} + 2 [1 - r^{*2}] \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} - \frac{a_f}{vL} \left[ \frac{L^2}{R_1^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T_f^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 T_f^*}{\partial z^{*2}} \right] = 0 \quad (\text{A.0.4})$$

l'équation de conservation de l'énergie du fluide adimensionnée s'écrit donc :

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} = -2 [1 - r^{*2}] \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} - \frac{1}{Pe_f} \Delta_f T_f^* \quad (\text{A.0.5})$$

avec  $\Delta_f T_f^* = \frac{L^2}{R_1^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T_f}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^{*2}}$ ,  $P_{ef} = \frac{vL}{a_f}$

– l'équation de conservation de la masse dans le lit d'adsorbant,

$$A \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho u) = -B \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{A.0.6})$$

avec  $A = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p$  et  $B = (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_p)$  et  $\rho = \frac{p}{RT}$ ,  $u = \frac{k_d}{\mu} \vec{\nabla} p$

$$\frac{A}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho}{T} \right) - \frac{k_d}{\mu R} \nabla \left[ \vec{\nabla} p \left( \frac{\rho}{T} \right) \right] = -B \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{A.0.7})$$

on pose  $T = \Delta T T^* + T_0$ ,  $p = \Delta p p^* + p_0$ ,  $t = \frac{t^* L}{v}$ ,  $q = q^* \frac{\Delta p}{R \Delta T}$ ,  $z = z^* L$

$$\begin{aligned} \frac{A}{R} \frac{v}{L} \frac{\partial}{\partial t^*} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) - \frac{k_d}{\mu R} \left\{ \frac{1}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial(\Delta p p^* + p_0)}{\partial r^*} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{L^2} \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial(\Delta p p^* + p_0)}{\partial z^*} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) \right] \right\} = -B \frac{\Delta p v}{R \Delta T L} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \end{aligned} \quad (\text{A.0.8})$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t^*} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) &= \left( \frac{\Delta p (\Delta T T^* + T_0)}{(\Delta T T^* + T_0)^2} \right) \frac{\partial p^*}{\partial t^*} - \left( \frac{\Delta T (\Delta p p^* + p_0)}{(\Delta T T^* + T_0)^2} \right) \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \\ \frac{\partial}{\partial t^*} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) &= \left( \frac{\Delta p}{\Delta T T^* + T_0} \right) \frac{\partial p^*}{\partial t^*} - \left( \frac{\Delta T (\Delta p p^* + p_0)}{(\Delta T T^* + T_0)^2} \right) \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \end{aligned} \quad (\text{A.0.9})$$

$$\begin{aligned} \frac{A}{R} \frac{v}{L} \left[ \left( \frac{\Delta p}{\Delta T T^* + T_0} \right) \frac{\partial p^*}{\partial t^*} - \left( \frac{\Delta T (\Delta p p^* + p_0)}{(\Delta T T^* + T_0)^2} \right) \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right] - \frac{k_d}{\mu R} \left\{ \frac{\Delta p}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{\Delta p}{L^2} \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) \right] \right\} = -B \frac{\Delta p v}{R \Delta T L} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \end{aligned} \quad (\text{A.0.10})$$

on multiplie par  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$

$$\begin{aligned} \frac{A}{R} \frac{v}{L} \left[ \left( \frac{1}{(T^* + T_0/\Delta T)} \right) \frac{\partial p^*}{\partial t^*} - \left( \frac{\Delta T^2 (p^* + p_0/\Delta p)}{(\Delta T T^* + T_0)^2} \right) \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right] - \frac{k_d}{\mu R} \left\{ \frac{\Delta p}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \left( \frac{p^* + p_0/\Delta p}{T^* + T_0/\Delta T} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{\Delta p}{L^2} \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \left( \frac{p^* + p_0/\Delta p}{T^* + T_0/\Delta T} \right) \right] \right\} = -B \frac{v}{RL} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \end{aligned} \quad (\text{A.0.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{A}{R} \frac{v}{L} \left[ \left( \frac{1}{(T^* + T_R)} \right) \frac{\partial p^*}{\partial t^*} - \left( \frac{(p^* + p_R)}{(T^* + T_R)^2} \right) \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right] - \frac{\Delta p k_d}{\mu R} \left\{ \frac{1}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \left( \frac{p^* + p_R}{T^* + T_R} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{L^2} \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \left( \frac{p^* + p_R}{T^* + T_R} \right) \right] \right\} = -B \frac{v}{RL} \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \end{aligned} \quad (\text{A.0.12})$$

on multiplie par  $\frac{RL}{v}$

$$\begin{aligned} \frac{A}{(T^*+T_R)} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} - \left( \frac{A(p^*+p_R)}{(T^*+T_R)^2} \right) \frac{\partial T^*}{\partial t^*} - \frac{\Delta p k_d}{\mu L v} \left\{ \frac{L^2}{(R_3-R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \left( \frac{p^*+p_R}{T^*+T_R} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \left( \frac{p^*+p_R}{T^*+T_R} \right) \right] \right\} = -B \left[ \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.0.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{A}{(T^*+T_R)} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} - \left( \frac{A(p^*+p_R)}{(T^*+T_R)^2} \right) \frac{\partial T^*}{\partial t^*} + B \left[ \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right] \\ = \left\{ \frac{L^2}{(R_3-R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \left( \frac{p^*+p_R}{T^*+T_R} \right) \frac{u_D}{v} \right] + \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{u_D}{v} \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \left( \frac{p^*+p_R}{T^*+T_R} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.0.14})$$

avec  $u_d = \frac{k_d \Delta p}{\mu L}$

l'équation de conservation de la masse dans le lit d'adsorbant adimensionnée s'exprime donc :

$$A_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + A_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \nabla_a \cdot (D_p \vec{\nabla}_{p^*}) \quad (\text{A.0.15})$$

avec  $\nabla_a \cdot (D_p \vec{\nabla}_{p^*}) = \frac{L^2}{(R_3-R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( D_p \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_p \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right)$ ,  $A_p = \frac{A}{(T^*+T_R)} + B \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*}$ ,  
 $A_T = - \left( \frac{A(p^*+p_R)}{(T^*+T_R)^2} \right) + B \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*}$ ,  $D_p = \left( \frac{p^*+p_R}{T^*+T_R} \right) \frac{u_D}{v}$

– l'équation de conservation de l'énergie dans le lit d'adsorbant,

$$\frac{\partial c_\Sigma T}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho u c_g T) - \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) = B |\Delta H| \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{A.0.16})$$

avec  $c_\Sigma = A \rho c_g + B(\rho_s c_s + q c_a)$ .

$$- B |\Delta H| \frac{\partial q}{\partial t} = B |\Delta H| \frac{\Delta p v}{R \Delta T L} \left[ \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right]$$

$$- -\lambda \Delta T = -\lambda \left[ \frac{\Delta T}{(R_3-R_2)^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\Delta T}{L^2} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \right]$$

$$- \vec{\nabla}(\rho u c_g T) = \nabla \left[ -\frac{k_d}{\mu} \nabla p \left( \frac{p}{RT} \right) C_g T \right]$$

$$\vec{\nabla}(\rho u c_g T) = -\frac{k_d c_g}{R \mu} \nabla [(\nabla p) p]$$

$$\vec{\nabla}(\rho u c_g T) = -\frac{k_d c_g}{R \mu} \left\{ \frac{1}{(R_3-R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial(\Delta p p^* + p_0)}{\partial r^*} (\Delta p p^* + p_0) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{L^2} \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial(\Delta p p^* + p_0)}{\partial z^*} (\Delta p p^* + p_0) \right] \right\}$$

$$\vec{\nabla}(\rho u c_g T) = -\frac{k_d c_g}{R \mu} \left\{ \frac{\Delta p^2}{(R_3-R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} (p^* + p_0/\Delta p) \right] \right. \\ \left. + \frac{\Delta p^2}{L^2} \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} (p^* + p_0/\Delta p) \right] \right\}$$

$$\vec{\nabla}(\rho u c_g T) = -\frac{k_d c_g \Delta p^2}{R \mu L^2} \left\{ \frac{L^2}{(R_3-R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} (p^* + p_R) \right] + \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} (p^* + p_R) \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{\partial c_{\Sigma} T}{\partial t} \\
 & c_{\Sigma} = A \rho c_g + B(\rho_s c_s + q c_a) \\
 & c_{\Sigma} = \frac{A}{R} \frac{p}{T} c_g + B(\rho_s c_s + q^* \frac{\Delta p}{R \Delta T} c_a) \\
 & c_{\Sigma} = \frac{A c_g}{R} \left( \frac{\Delta p p^* + p_0}{\Delta T T^* + T_0} \right) + B(\rho_s c_s + q^* \frac{\Delta p}{R \Delta T} c_a) \\
 & c_{\Sigma} = \frac{A c_g \Delta p}{R \Delta T} \left( \frac{p^* + p_R}{T^* + T_R} \right) + B(\rho_s c_s + q^* \frac{\Delta p}{R \Delta T} c_a) \\
 & c_{\Sigma} T = \frac{A c_g \Delta p}{R} (p^* + p_R) + B(\rho_s c_s \Delta T (T^* + T_R) + q^* \frac{\Delta p}{R} c_a (T^* + T_R)) \\
 & \frac{\partial c_{\Sigma} T}{\partial t} = \frac{v}{L} \left\{ \frac{\partial}{\partial t^*} \left[ \frac{A c_g \Delta p}{R} (p^* + p_R) \right] + B(\rho_s c_s \Delta T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \frac{\partial q^*}{\partial t^*} \frac{\Delta p}{R} c_a (T^* + T_R) + q^* \frac{\Delta p}{R} c_a \frac{\partial T^*}{\partial t^*}) \right\} \\
 & \frac{\partial c_{\Sigma} T}{\partial t} = \frac{v}{L} \left\{ \left[ \frac{A c_g \Delta p}{R} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} \right] + B \rho_s c_s \Delta T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right. \\
 & \left. + B \frac{\Delta p}{R} c_a (T^* + T_R) \left[ \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right] + B q^* \frac{\Delta p}{R} c_a \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right\} \\
 & \frac{\partial c_{\Sigma} T}{\partial t} = \frac{v}{L} \left\{ \left[ \frac{A c_g \Delta p}{R} + B \frac{\Delta p}{R} c_a (T^* + T_R) \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \right] \frac{\partial p^*}{\partial t^*} \right. \\
 & \left. + \left[ B \rho_s c_s \Delta T + B \frac{\Delta p}{R} c_a (T^* + T_R) \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} + B q^* \frac{\Delta p}{R} c_a \right] \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right\} \\
 & \frac{\partial c_{\Sigma} T}{\partial t} + \vec{\nabla}(\rho u c_g T) - \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) = B |\Delta H| \frac{\partial q}{\partial t} \tag{A.0.17} \\
 & \frac{v}{L} \left\{ \left[ \frac{A c_g \Delta p}{R} + B \frac{\Delta p}{R} c_a (T^* + T_R) \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \right] \frac{\partial p^*}{\partial t^*} \right. \\
 & \left. + \left[ B \rho_s c_s \Delta T + B \frac{\Delta p}{R} c_a (T^* + T_R) \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} + B q^* \frac{\Delta p}{R} c_a \right] \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right\} \\
 & - \frac{k_d c_g \Delta p^2}{R \mu L^2} \left\{ \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} (p^* + p_R) \right] + \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} (p^* + p_R) \right] \right\} \\
 & - \lambda \left[ \frac{\Delta T}{(R_3 - R_2)^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\Delta T}{L^2} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \right] = B |\Delta H| \frac{\Delta p v}{R \Delta T L} \left[ \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right]
 \end{aligned}$$

on multiplie par  $\frac{LR}{v c_g}$

$$\begin{aligned}
 & \left[ A \Delta p + B \Delta p \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \right] \frac{\partial p^*}{\partial t^*} \\
 & + \left[ \frac{B \rho_s c_s R \Delta T}{c_g} + B \frac{\Delta p}{c_g} c_a (T^* + T_R) \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} + B q^* \frac{\Delta p}{c_g} c_a \right] \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \\
 & - \frac{k_d \Delta p^2}{R \mu L v} \left\{ \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} (p^* + p_R) \right] + \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} (p^* + p_R) \right] \right\} \\
 & - \frac{R \lambda \Delta T}{c_g L v} \left[ \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \right] = B |\Delta H| \frac{\Delta p}{c_g \Delta T} \left[ \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \right]
 \end{aligned}$$

on divise par  $\Delta p$

$$\begin{aligned}
& \left[ A + B \left( \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) - \frac{\Delta H}{c_g \Delta T} \right) \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \right] \frac{\partial p^*}{\partial t^*} \\
& + B \left[ \frac{\rho_s c_s R \Delta T}{\Delta p c_g} + \left( \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) - \frac{\Delta H}{c_g \Delta T} \right) \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} + q^* \frac{c_a}{c_g} \right] \frac{\partial T^*}{\partial t^*} \\
& = \frac{k_d \Delta p}{R \mu L v} \left\{ \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial r^*} (p^* + p_R) \right] + \frac{\partial}{\partial z^*} \left[ \frac{\partial p^*}{\partial z^*} (p^* + p_R) \right] \right\} \\
& \quad - \frac{R \lambda \Delta T}{c_g L v \Delta p} \left[ \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \right]
\end{aligned}$$

l'équation de conservation de l'énergie dans le lit d'adsorbant adimensionnée s'écrit :

$$B_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + B_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \nabla_a \cdot (D_T \vec{\nabla} p^*) + \frac{1}{P_e} \Delta_a T^* \quad (\text{A.0.18})$$

$$\text{avec } \begin{cases} \Delta_a T^* = \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) \right] + \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \\ \nabla_a \cdot (D_T \vec{\nabla} p^*) = \frac{L^2}{(R_3 - R_2)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( D_T \frac{\partial p^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_T \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right) \end{cases}$$

$$B_p = A + B \left( \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) - \frac{\Delta H}{c_g \Delta T} \right) \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*},$$

$$B_T = B \left[ \frac{\rho_s c_s R \Delta T}{\Delta p c_g} + \left( \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) - \frac{\Delta H}{c_g \Delta T} \right) \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*} + q^* \frac{c_a}{c_g} \right], \quad D_T = \frac{u_d}{v} (p^* + p_R), \quad u_d = \frac{k_d \Delta p}{\mu L}.$$

Les conditions initiales du système étudié sont :

$$T_f(r, z, 0) = T(r, z, 0) = T_0 \quad (\text{A.0.19})$$

$$p(r, z, 0) = p_0 \quad (\text{A.0.20})$$

adimensionnées, elles deviennent :

$$T_f^*(r^*, z^*, 0) = T^*(r^*, z^*, 0) = 0 \quad (\text{A.0.21})$$

$$p^*(r^*, z^*, 0) = 0 \quad (\text{A.0.22})$$

Les conditions aux limites sont :

$$T_f(r, 0, t) = T_{in} \text{ et } T_f(r, 0, t) \text{ libre}$$

$$\frac{\partial p}{\partial r}(R_2, z, t) = \frac{\partial p}{\partial z}(R_3, z, t) = 0 \quad (\text{A.0.23})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(r, 0, t) = \frac{\partial T}{\partial z}(r, 1, t) = \frac{\partial T}{\partial r}(R_3, 1, t) = 0 \quad (\text{A.0.24})$$

$$\frac{\partial p}{\partial r}(r, 0, t) = \frac{\partial p}{\partial z}(r, 1, t) = 0 \text{ quand le système est clos} \quad (\text{A.0.25})$$

A chaque désorption, les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant sont :

$$p(r, 0, t) = p(r, 1, t) = p_{cond} \text{ quand le système est ouvert} \quad (\text{A.0.26})$$

A chaque adsorption, les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant sont :

$$p(r, 0, t) = p(r, 1, t) = p_{evap} \text{ quand le système est ouvert} \quad (\text{A.0.27})$$

De plus, conformément aux hypothèses, il n'y a pas d'accumulation d'énergie dans le métal, la condition de raccordement du flux entre l'interface fluide/métal et celle métal/adsorbant s'exprime donc : A

$$\frac{\partial T_f}{\partial r}(R_1, z, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda_f} \frac{1}{R_1} \frac{T_f - T}{\ln(R_1/R_2)} \quad \frac{\partial T}{\partial r}(R_2, z, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda} \frac{1}{R_2} \frac{T_f - T}{\ln(R_1/R_2)} \quad (\text{A.0.28})$$

Adimensionnées, les conditions aux limites deviennent :

$$T_f^*(r^*, 0, t^*) = T_{in}^* \quad (\text{A.0.29})$$

et  $T_f^*(r^*, 0, t^*)$  libre,

$$\frac{\partial p^*}{\partial r^*}(R_2, z^*, t^*) = \frac{\partial p^*}{\partial z^*}(R_3, z^*, t^*) = 0 \quad (\text{A.0.30})$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial z^*}(r^*, 0, t^*) = \frac{\partial T^*}{\partial z^*}(r^*, 1, t^*) = \frac{\partial T^*}{\partial r^*}(R_3^*, z^*, t^*) = 0 \quad (\text{A.0.31})$$

$$\frac{\partial p^*}{\partial r^*}(r^*, 0, t^*) = \frac{\partial p^*}{\partial z^*}(r^*, 1, t^*) = 0 \text{ quand le système est clos} \quad (\text{A.0.32})$$

A chaque désorption, les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant sont :

$$p^*(r^*, 0, t^*) = p^*(r^*, 1, t^*) = p_{cond}^* \text{ quand le système est ouvert} \quad (\text{A.0.33})$$

A chaque adsorption, les conditions limites à chaque extrémité du lit d'adsorbant sont :

$$p^*(r^*, 0, t^*) = p^*(r^*, 1, t^*) = p_{evap}^* \text{ quand le système est ouvert} \quad (\text{A.0.34})$$

De plus, conformément aux hypothèses, il n'y a pas d'accumulation d'énergie dans le métal, la condition de raccordement du flux entre l'interface fluide/métal et celle métal/adsorbant s'exprime donc :

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial r^*}(R_1^*, z^*, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda_f} \frac{1}{R_1^*} \frac{T_f^* - T}{\ln(R_1^*/R_2)} \text{ et } \frac{\partial T}{\partial r^*}(R_2, z^*, t) = \frac{\lambda_m}{\lambda} \frac{R_3 - R_2}{R_2} \frac{T_f^* - T}{\ln(R_1^*/R_2)} \quad (\text{A.0.35})$$

## Annexe B

# Modélisation monodimensionnelle des phénomènes de désorption

Le modèle monodimensionnel étudié s'appuie sur les travaux de Sun & al [Sun, 1995]. L'équation de conservation de l'énergie dans le fluide s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} + v \frac{\partial T_f}{\partial x} - a_f \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} + \frac{h_{fm} A_{fm}}{V_f \rho_f c_f} (T_f - T_m) = 0 \quad (\text{B.0.1})$$

L'équation de conservation de l'énergie dans le tube métallique est :

$$\frac{\partial T_m}{\partial t} - a_m \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} + \frac{h_{fm} A_{fm}}{V_m \rho_m c_m} (T_m - T_f) + \frac{h_{ms} A_{ms}}{V_m \rho_m c_m} (T_m - T) = 0 \quad (\text{B.0.2})$$

L'équation de conservation de la masse dans le lit d'adsorbant s'écrit :

$$A \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = -B \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{B.0.3})$$

avec  $A = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p$  et  $B = (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_p)$

L'équation de conservation de l'énergie dans le lit d'adsorbant s'écrit :

$$\frac{\partial c_\Sigma T}{\partial t} + \frac{\partial \rho u c_g T}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = B |\Delta H| \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{h_{ms} A_{ms}}{V_s} (T_m - T) \quad (\text{B.0.4})$$

avec  $c_\Sigma = A \rho c_g + B(\rho_s c_s + q c_a)$  et  $\rho = \frac{p}{RT}$ .

De manière générale, la vitesse de la phase gazeuse dans le fluide est déterminée grâce à la loi d'Ergun.

Dans cette étude, la vitesse est suffisamment faible pour qu'on admette que l'écoulement dans l'adsorbant est régi par la loi de Darcy :  $u = -\frac{k_d}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}$

Pour les matériaux finement divisés, les conséquences de l'effet de Knudsen doivent être considérées car il entrave la diffusion dans les pores de diamètre faible.

Les conditions initiales du système étudié sont :

$$T_f(x, 0) = T_m(x, 0) = T(x, 0) = T_0 \quad (\text{B.0.5})$$

Les conditions aux limites sont :

$$T_f(0, t) = T_{in} \quad \frac{\partial T_f}{\partial x}(L, t) = 0 \quad \frac{\partial T_m}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial T_m}{\partial x}(L, t) = 0 \quad (\text{B.0.6})$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial T}{\partial x}(L, t) = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial x}(0, t) = \frac{\partial p}{\partial x}(L, t) = 0 \quad (\text{B.0.7})$$

On adimensionne les équations et conditions précédentes. Pour cela, on définit dans un premier temps les variables adimensionnelles :

$t^* = \frac{vt}{L}$ , le temps adimensionné,

$z^* = \frac{z}{L}$ , la longueur adimensionnée,

$p^* = \frac{p-p_0}{\Delta p}$  la pression adimensionnée,

$T^* = \frac{T-T_0}{\Delta T}$ ,  $T_f^* = \frac{T_f-T_0}{\Delta T}$  et  $T_m^* = \frac{T_m-T_0}{\Delta T}$  les températures respectives de l'adsorbant, du fluide et du métal adimensionnées,

$q^* = \frac{qR\Delta T}{\Delta p}$ , la quantité d'eau adsorbée adimensionnée.

Cette normalisation nous permet de définir des nombres adimensionnels :

$$\begin{aligned} u_d &= \frac{k_d \Delta p}{\mu L} & p_R &= \frac{p_0}{\Delta p} & T_R &= \frac{T_0}{\Delta T} \\ \gamma &= \frac{V_s C_M}{V_m \rho_m c_m} & Pe &= \frac{v L C_M}{\lambda} & H &= \frac{L h_{ms} A_{ms}}{v V_s C_M} \\ C_M &= \frac{\Delta p}{R \Delta T} & NTU_f &= \frac{L h_{fm} A_{fm}}{v V_f \rho_f c_f} & \beta &= \frac{V_f \rho_f c_f}{V_m \rho_m c_m} \\ Pe_f &= \frac{v L}{a_f} & Pe_m &= \frac{v L}{a_m} \end{aligned}$$

On utilise également des paramètres non constants :

$$A_T = -A \frac{p^* + p_R}{(T^* + T_R)^2} + B \left( \frac{\partial q^*}{\partial T^*} \right)_{p^*}$$

$$A_p = \frac{A}{T^* + T_R} + B \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*}$$

$$B_T = B \left[ \frac{\rho_s c_s}{C_M} + q^* \frac{c_a}{c_g} + \left( \frac{c_a}{c_g} \right) \left( \frac{\partial q^*}{\partial \theta} \right)_{p^*} \right]$$

$$B_p = (A + B) \left[ \frac{c_a}{c_g} (T^* + T_R) + \left( \frac{\partial q^*}{\partial p^*} \right)_{T^*} \right]$$

$$D_T = \frac{u_D}{v} (p^* + p_R)$$

$$D_P = \frac{u_D (p^* + p_R)}{v (T^* + T_R)}$$

En appliquant ce changement de variables aux équations de conservation, on obtient :

---

Pour le fluide (équation B.0.1),

$$\frac{\partial T_f^*}{\partial t^*} + \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe_f} \frac{\partial^2 T_f^*}{\partial z^{*2}} + NTU_f(T_f^* - T_m^*) \quad (\text{B.0.8})$$

Pour le métal (équation B.0.2),

$$\frac{\partial T_m^*}{\partial t^*} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 T_m^*}{\partial z^{*2}} + \beta NTU_f(T_f^* - T_m^*) + \gamma H(T^* - T_m^*) \quad (\text{B.0.9})$$

Pour l'adsorbant (équations B.0.3 et B.0.4),

$$A_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + A_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_P \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right) \quad (\text{B.0.10})$$

et

$$B_p \frac{\partial p^*}{\partial t^*} + B_T \frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial}{\partial z^*} \left( D_T \frac{\partial p^*}{\partial z^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left( \frac{1}{Pe} \frac{\partial T^*}{\partial z^*} \right) + H(T_m^* - T^*) \quad (\text{B.0.11})$$

puis aux conditions initiales (équations B.0.5),

$$T_f^*(z^*, 0) = T_m^*(z^*, 0) = T^*(z^*, 0) = 0 \quad (\text{B.0.12})$$

et limites (équations B.0.6 et B.0.7),

$$T_f^*(0, t^*) = 1 \quad \frac{\partial T_f^*}{\partial z^*}(1, t^*) = 0 \quad \frac{\partial T_m^*}{\partial z^*}(0, t^*) = \frac{\partial T_m^*}{\partial z^*}(1, t^*) = 0 \quad (\text{B.0.13})$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial z^*}(0, t^*) = \frac{\partial T^*}{\partial z^*}(1, t^*) = 0 \quad (\text{B.0.14})$$



## Annexe C

# Modes et coefficients temporels

### C.1 Modes et coefficients temporels de référence

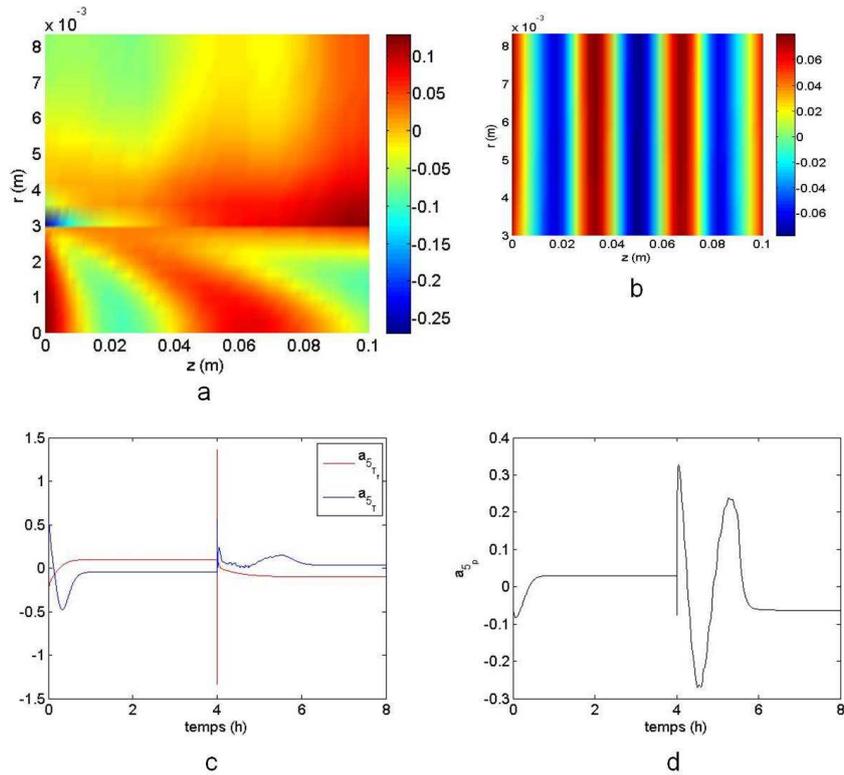


FIGURE C.1: Modes 5 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbent, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 5 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbent, (d) à la pression dans le lit d'adsorbent

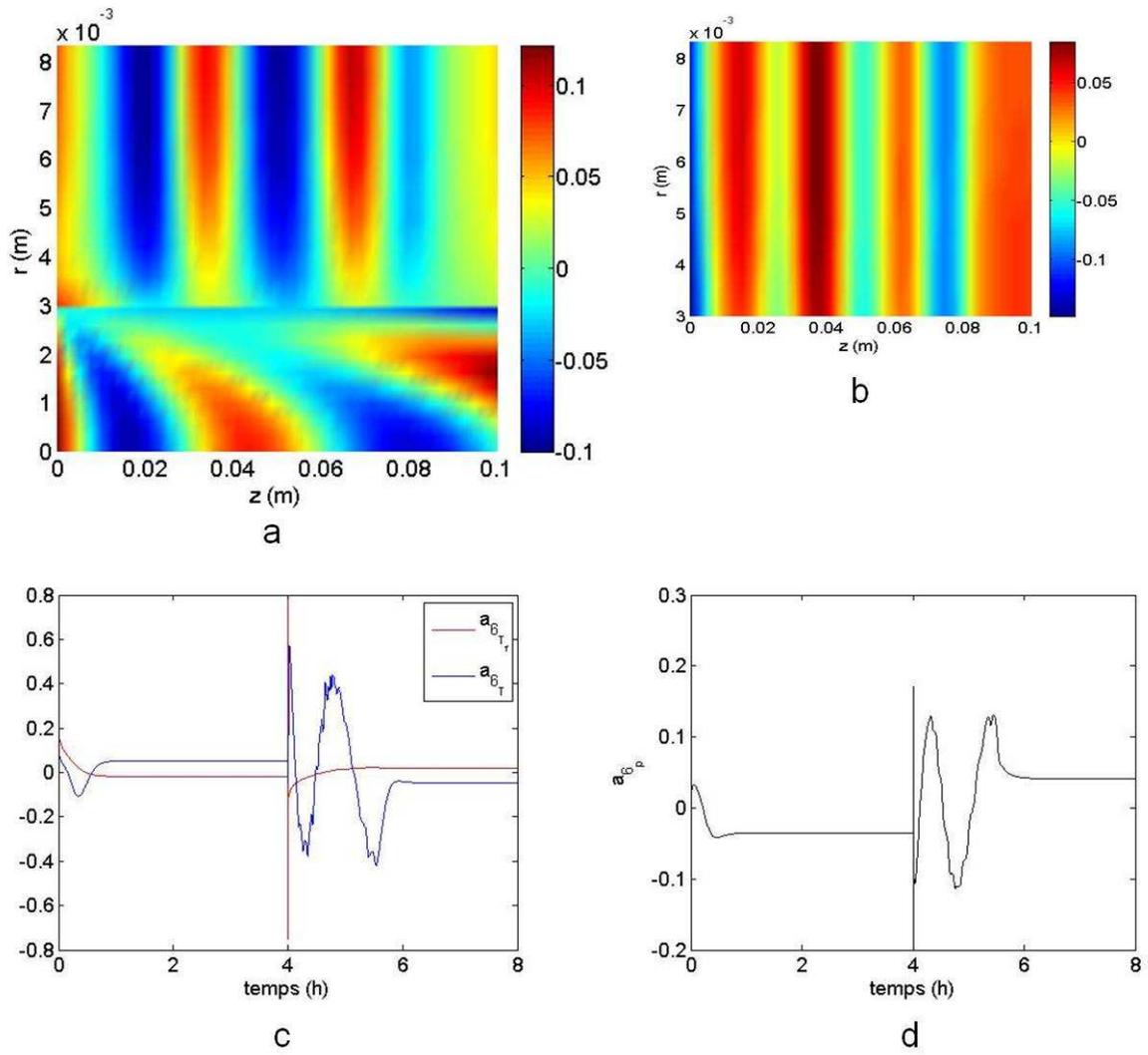


FIGURE C.2: Modes 6 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbent, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 6 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbent, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

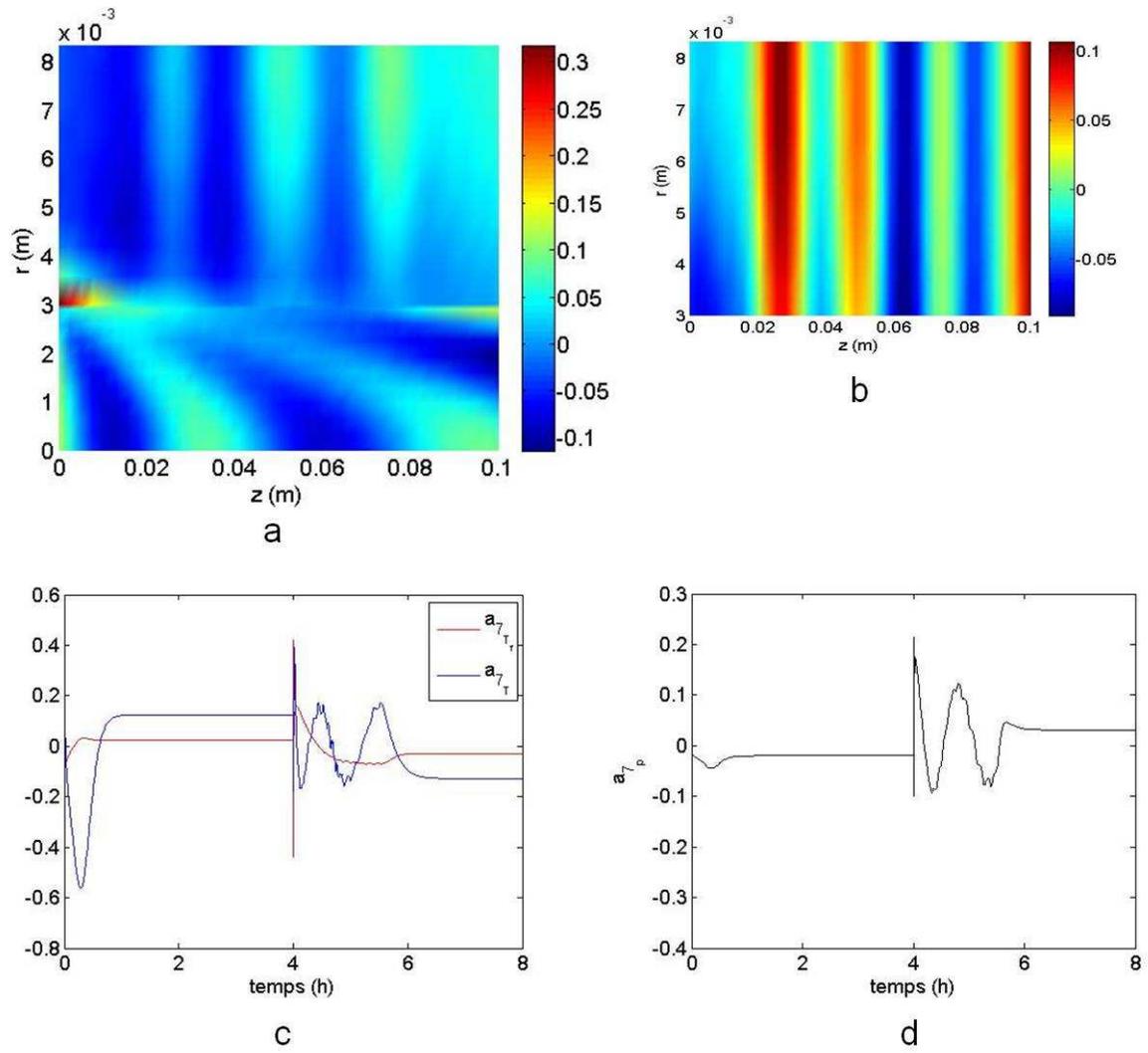


FIGURE C.3: Modes 7 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbateur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 7 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbateur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

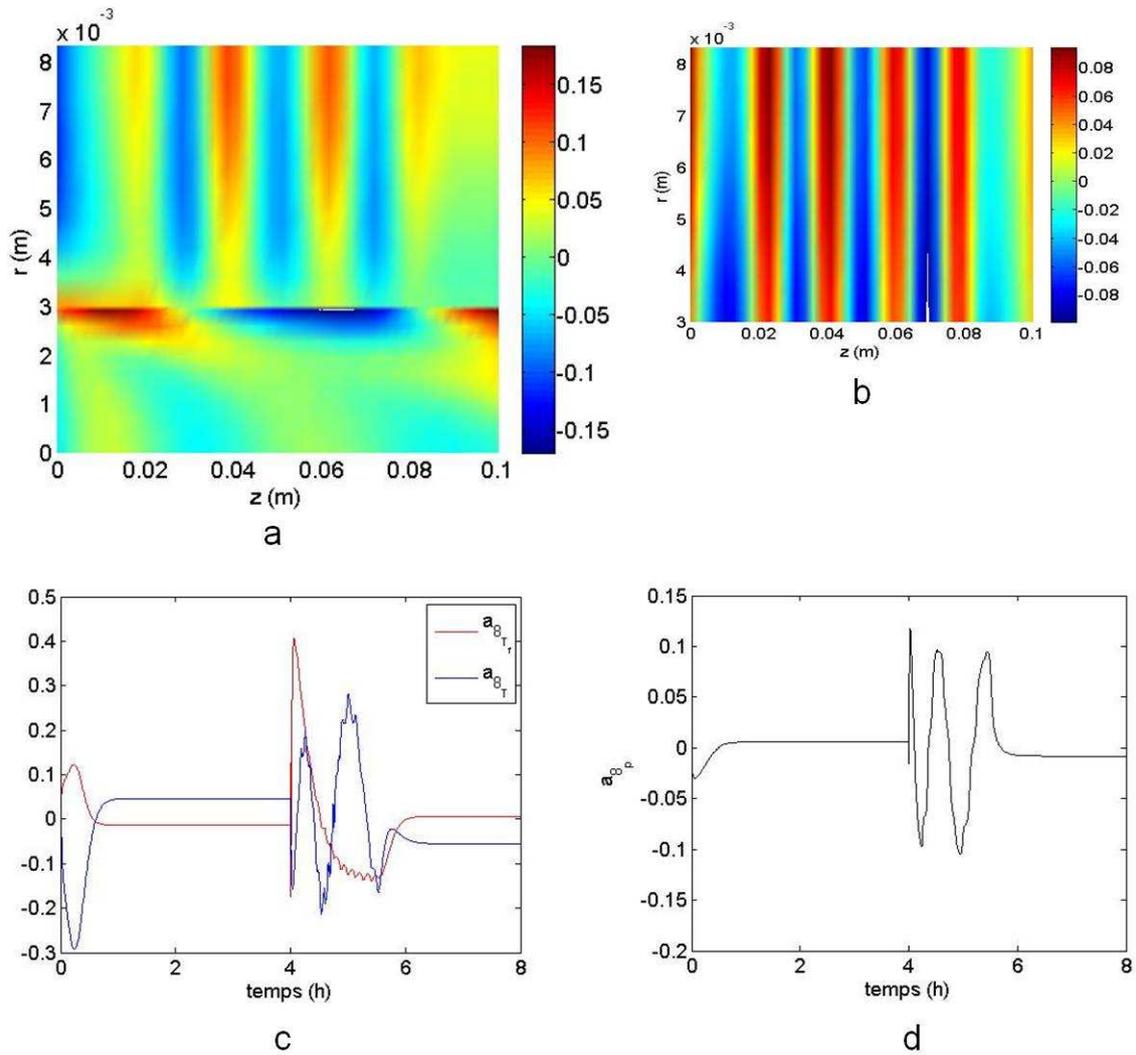


FIGURE C.4: Modes 8 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbant, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 8 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbant, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

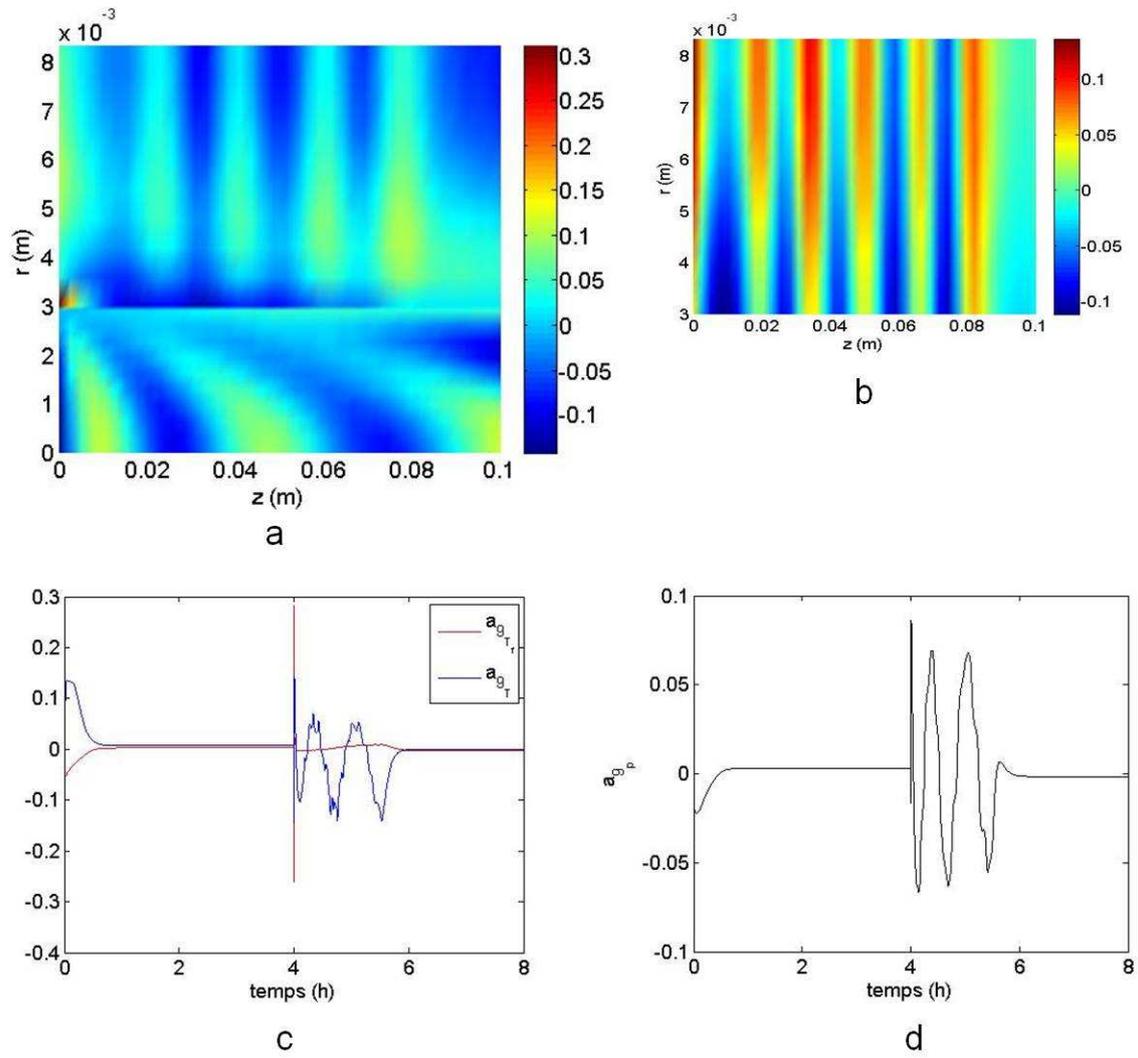


FIGURE C.5: Modes 9 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 9 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

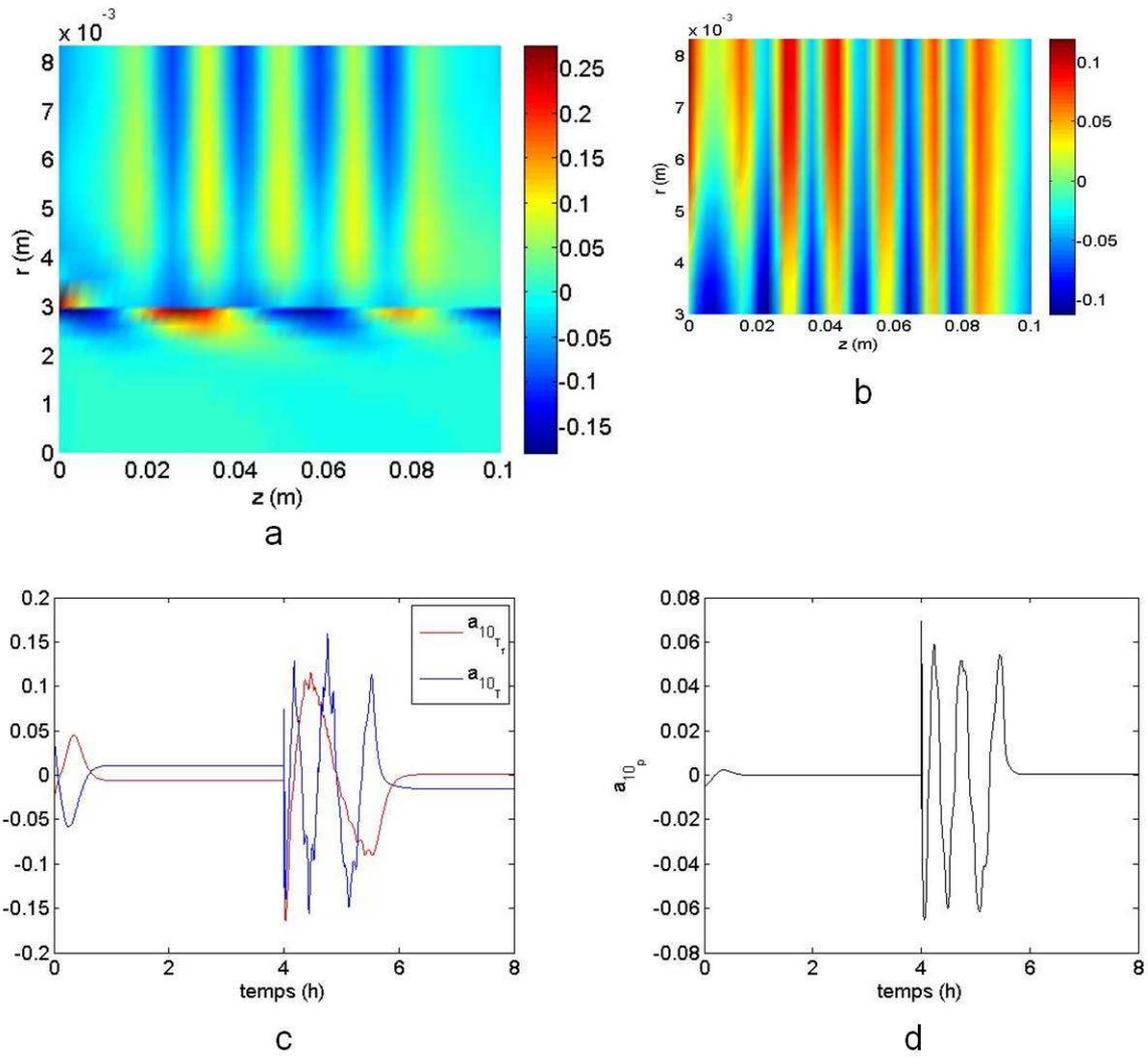


FIGURE C.6: Modes 10 de référence associés (a) aux températures dans l'adsorbeur, (b) à la pression dans le lit d'adsorbant et coefficients temporels 10 de référence associés, (c) aux températures dans l'adsorbeur, (d) à la pression dans le lit d'adsorbant

## C.2 Coefficients temporels obtenus avec le MOR

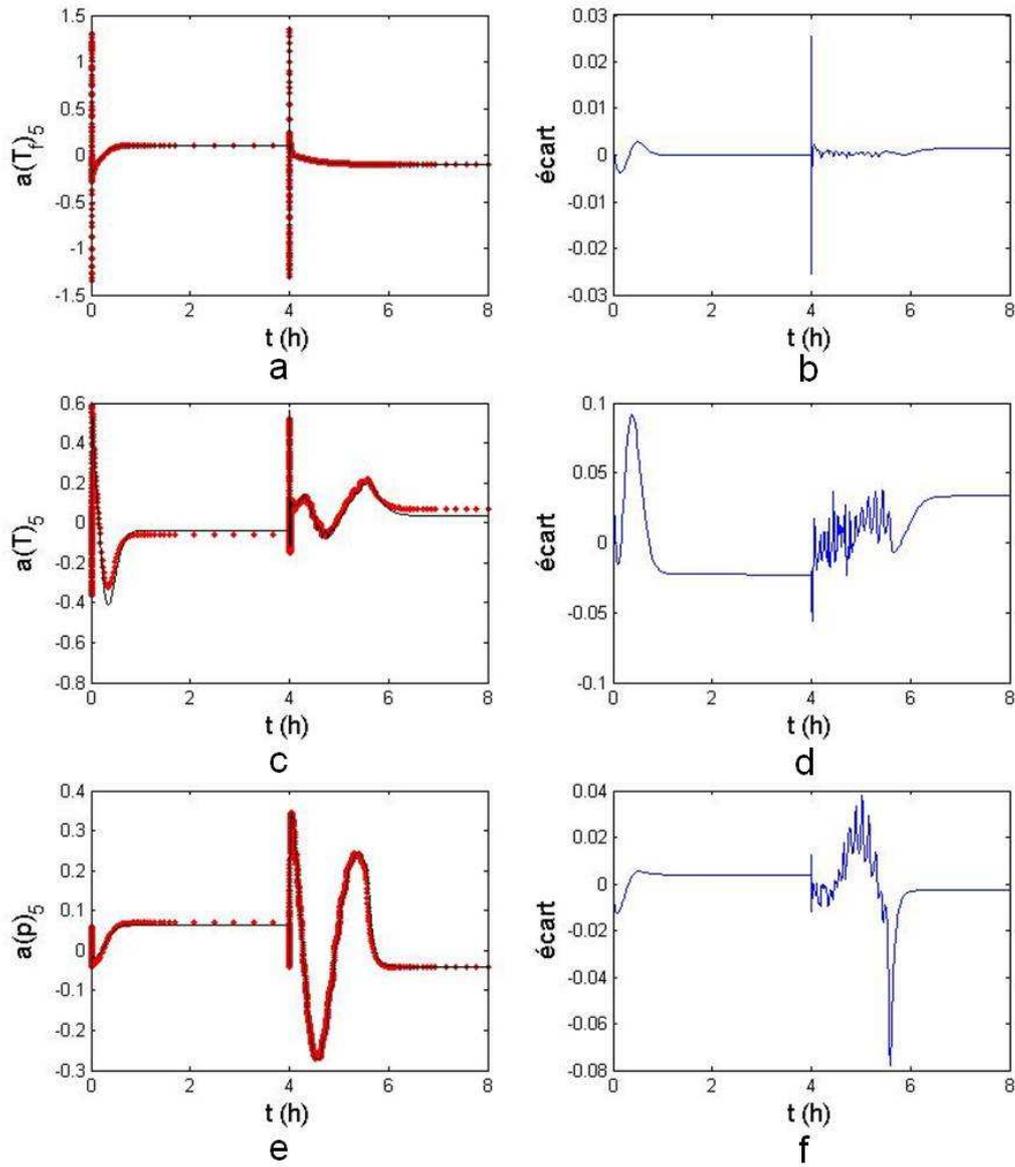


FIGURE C.1: Coefficients temporels 5 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

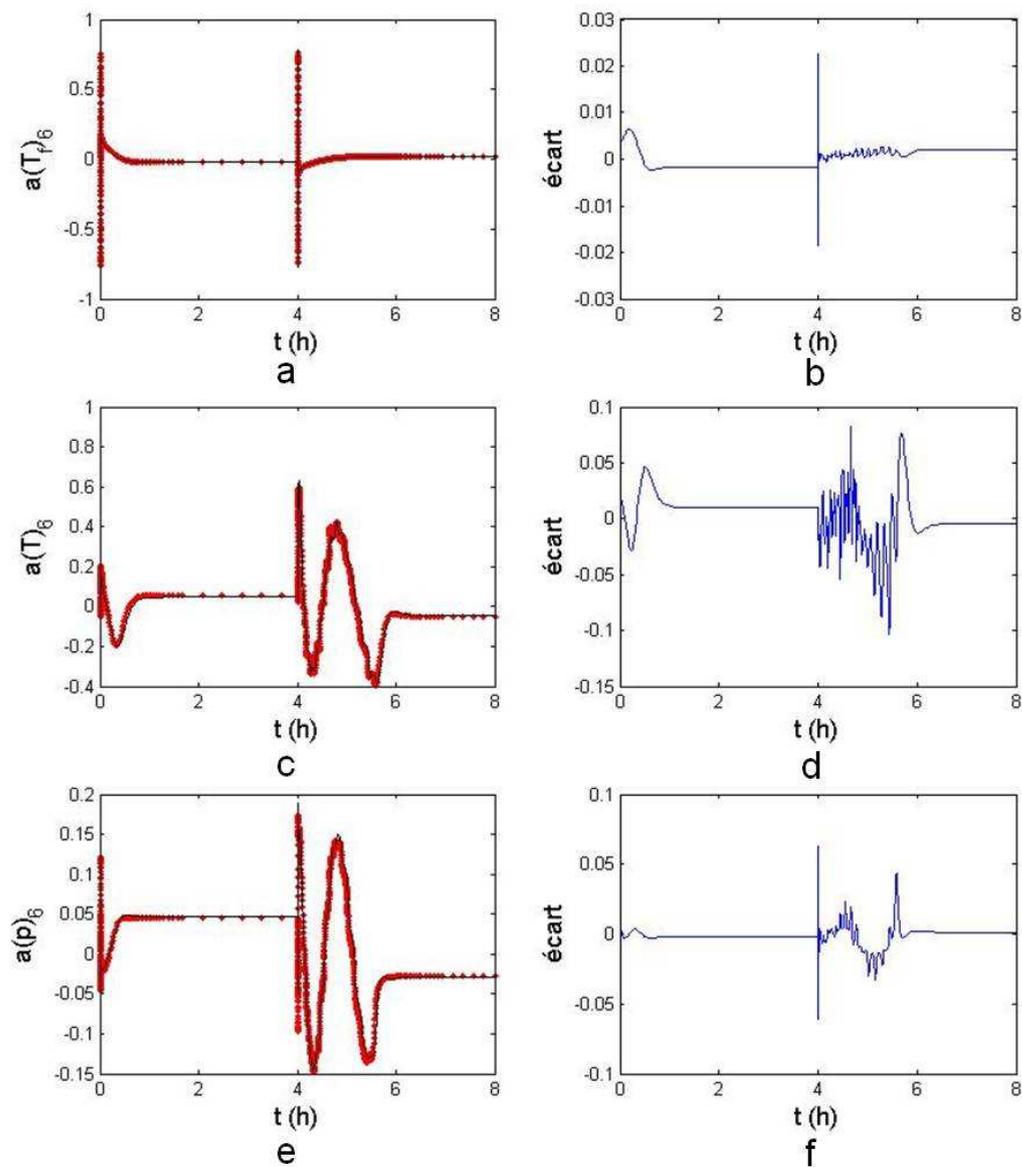


FIGURE C.2: Coefficients temporels 6 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

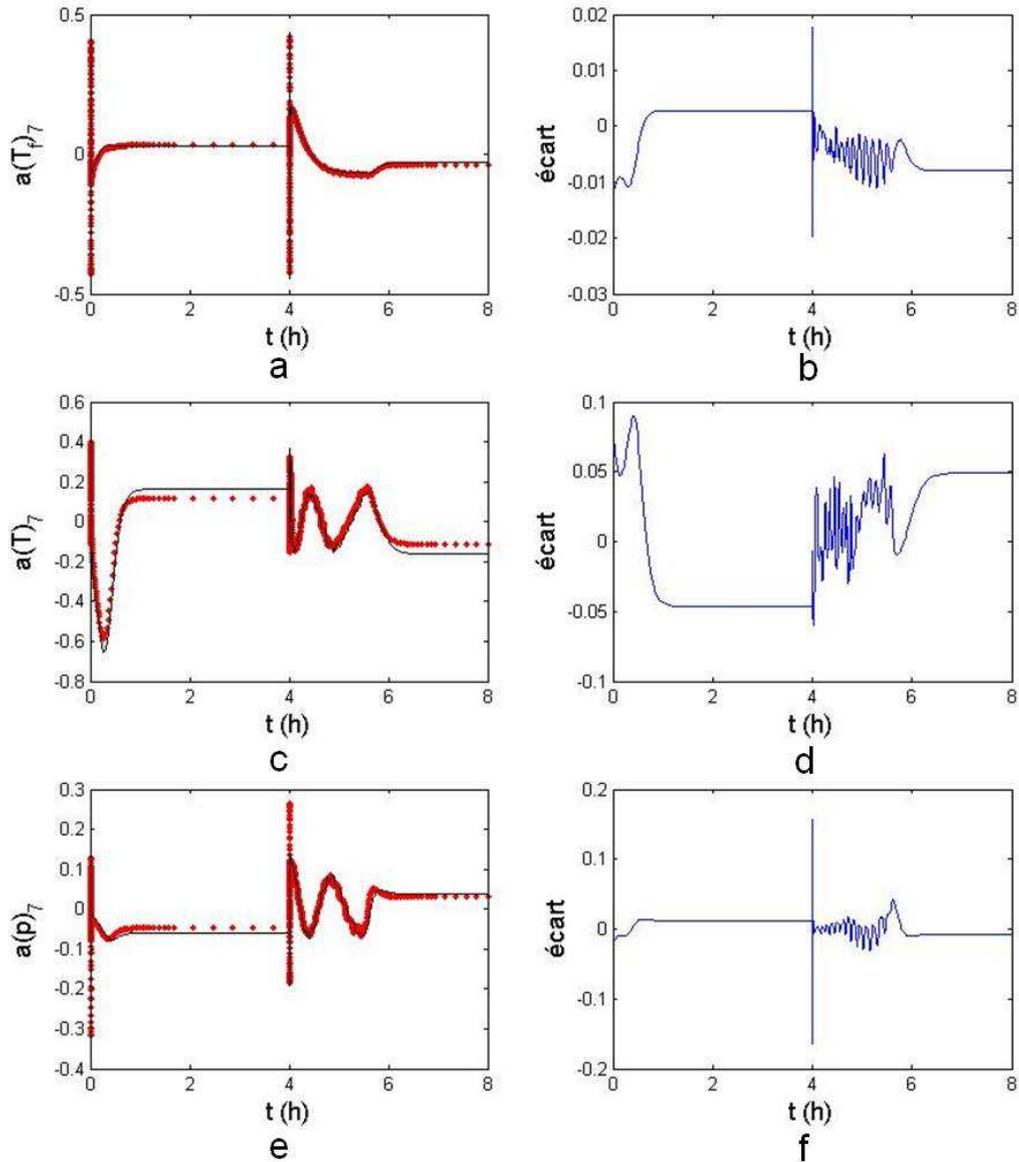


FIGURE C.3: Coefficients temporels 7 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

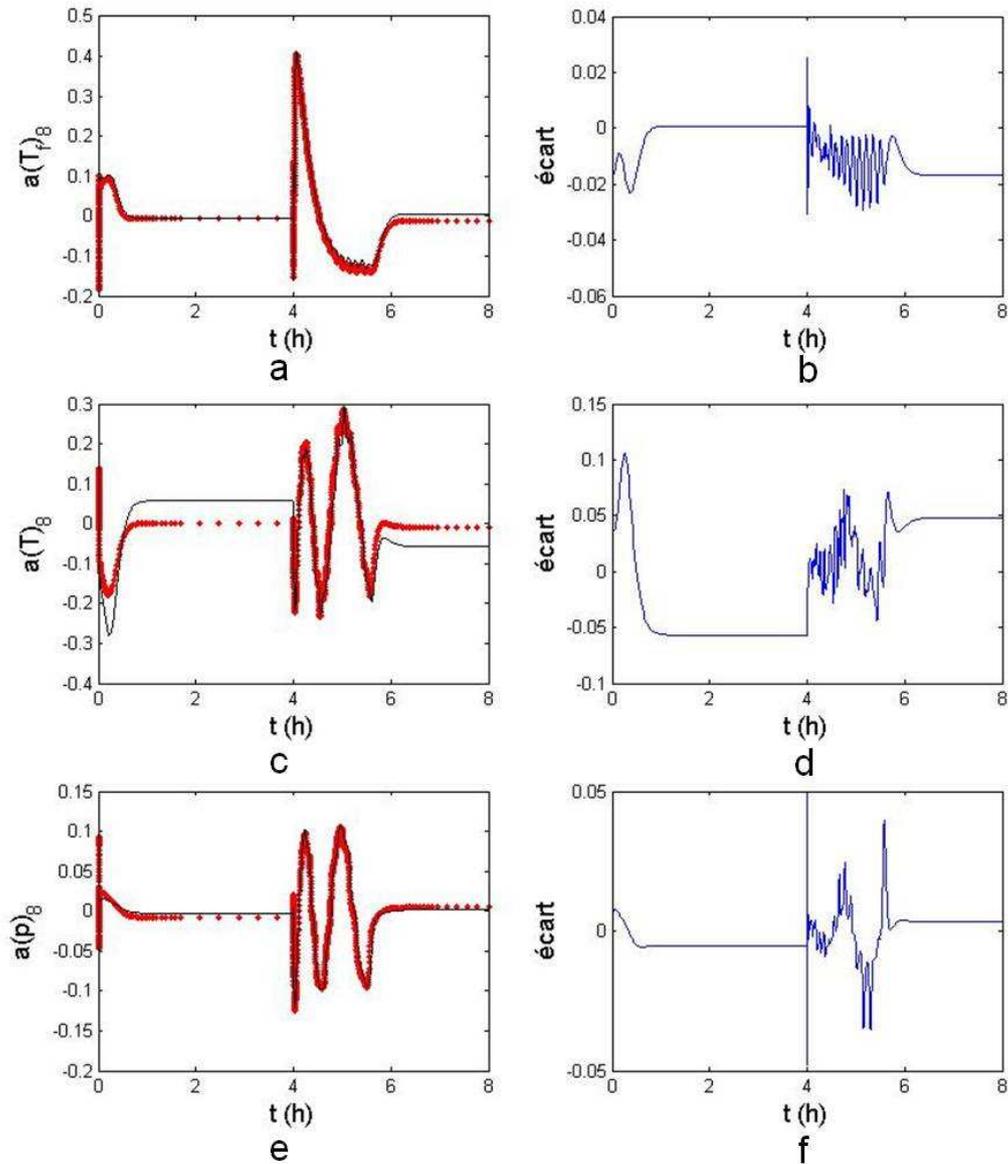


FIGURE C.4: Coefficients temporels  $\tau$  issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

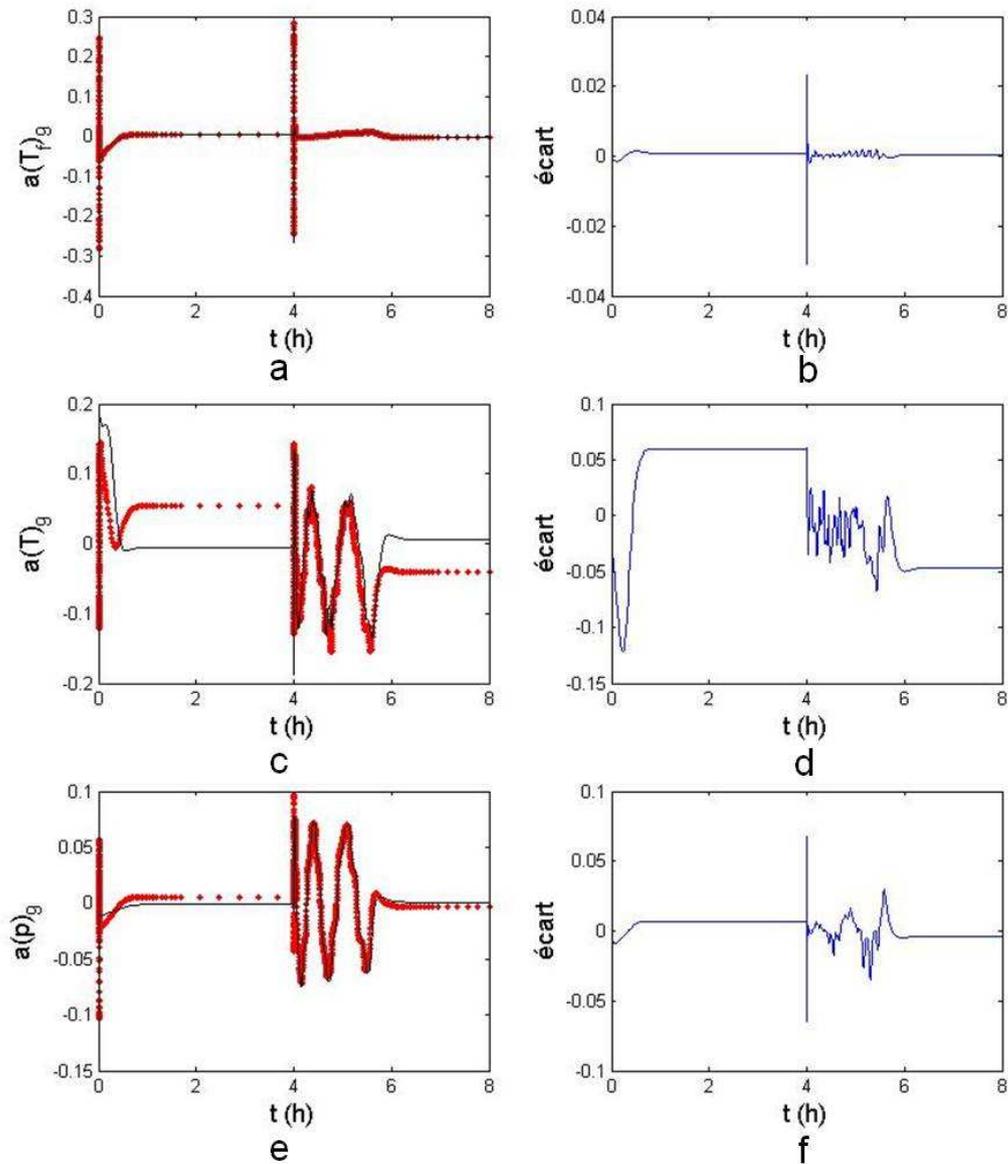


FIGURE C.5: Coefficients temporels 9 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant

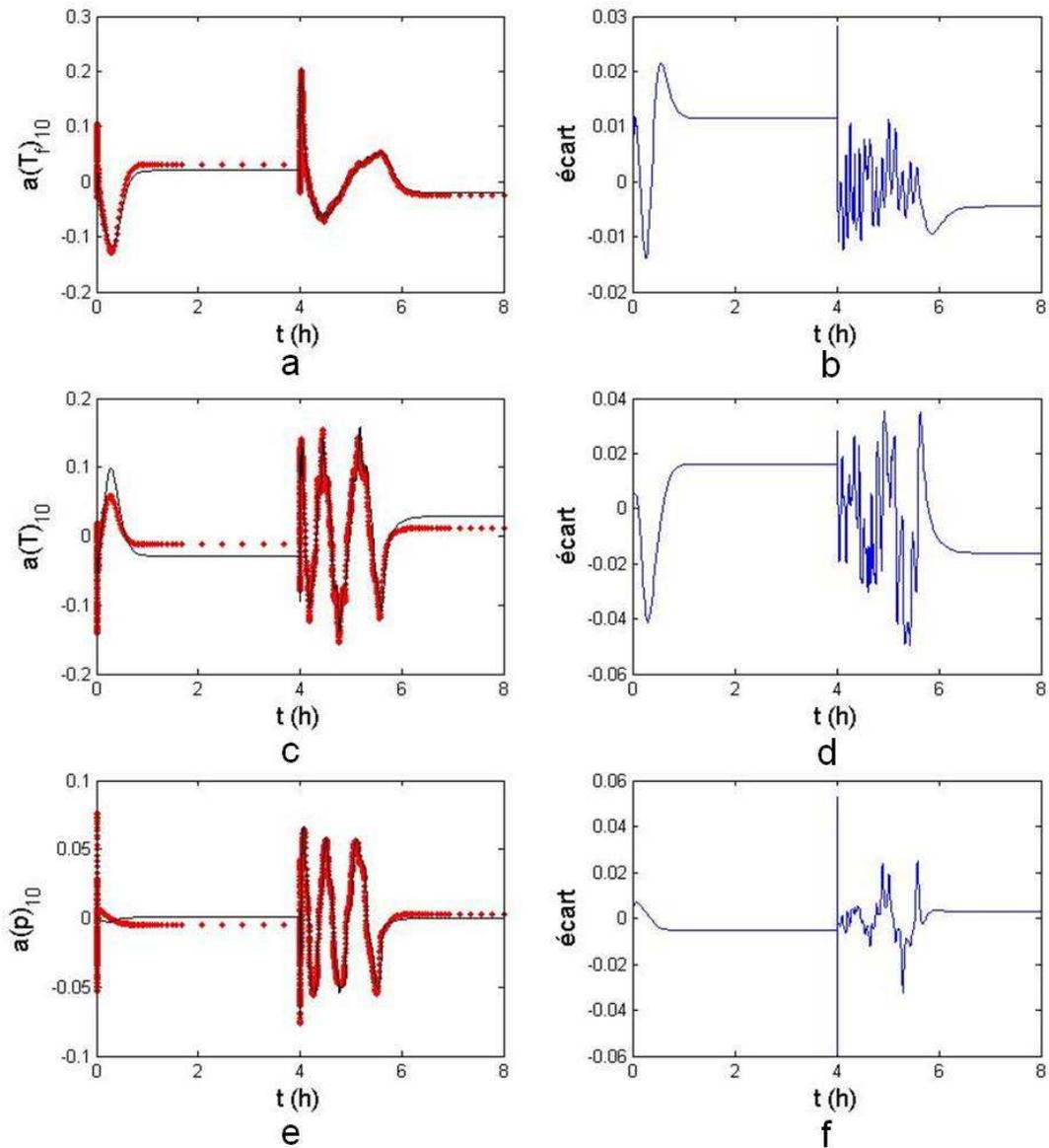


FIGURE C.6: Coefficients temporels 10 issus de la résolution du MOR et écart avec ceux de référence associés à : (a) et (b) la température du fluide, (c) et (d) la température dans le lit d'adsorbant, (e) et (f) la pression dans le lit d'adsorbant