



HAL
open science

Stockage de chaleur dans l'habitat par sorption zéolite/H₂O

Syntia Metchueng Kamdem

► **To cite this version:**

Syntia Metchueng Kamdem. Stockage de chaleur dans l'habitat par sorption zéolite/H₂O. Thermique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEI059 . tel-01784736

HAL Id: tel-01784736

<https://theses.hal.science/tel-01784736>

Submitted on 3 May 2018

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.

N°d'ordre NNT : 2016LYSEI 59

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
préparée au sein de
L'INSA LYON

Ecole Doctorale N° 162
Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Acoustique

Spécialité de doctorat : Énergétique

Soutenue publiquement le 09/06/2016, par :
Syntia Metchueng Kamdem

**Stockage de chaleur dans l'habitat par
sorption zéolite/H₂O**
Modélisation, Validation et Etude de cas

Duforestel Thierry
Fossa Marco
Inard Christian
Johannes Kevyn
Kuznik Frédéric
Le pierres Nilwenn
Mazet Nathalie

EDF R&D Département Enerbat
Université de Gênes Italie
Université de la Rochelle
INSA Lyon
INSA Lyon
Université de Savoie
Université Via Domitia Perpignan

Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNÉES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage INSA : R. GOURDON secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 VILLEURBANNE Cedex directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon1 04.72.43.28.91 INSA : H. CHARLES safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 INSA : M. LAGARDE safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 69621 VILLEURBANNE Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04 72 68 49 16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

Aux niveaux français et européen, des objectifs ambitieux concernant l'augmentation de la part des EnR dans le mix énergétique offrent un cadre propice au déploiement des systèmes de stockage d'énergie. Le stockage de chaleur notamment pour le chauffage de l'habitat résidentiel contribuerait au lissage de la courbe de charge et éviterait l'utilisation, en période de pointe, des centrales les plus polluantes ou l'importation d'électricité carbonée. Les systèmes de stockage de chaleur thermochimiques, avec une densité d'énergie élevée et de faibles pertes thermiques dans le temps, sont adaptés à l'application visée.

Ces travaux de thèse portent sur la conception d'un système de stockage de chaleur à adsorption qui serait utilisé pour effacer le système de chauffage d'une maison individuelle ou d'un îlot de logements pendant les périodes de pointe de consommation en hiver. Le couple zéolite/H₂O, qui présente des caractéristiques intéressantes telle qu'une densité énergétique importante et remplit les conditions d'innocuité requises pour un système de stockage de chaleur pour l'habitat, est mis en œuvre dans réacteur modulaire à lit fixe.

Un modèle numérique monodimensionnel de transferts couplés de masse et de chaleur dans un lit fixe de grains de zéolite parcourus par un flux d'air humide été élaboré. Ce dernier a été conçu de façon à pouvoir intégrer rapidement des données sur de nouvelles générations de matériaux et coupler le réacteur à d'autres modèles : bâtiment/sous-station/quartier.

La nécessité d'obtenir des données sur les propriétés de sorption du couple zéolite/H₂O afin d'avoir des résultats de simulation fiables a été mise en évidence, notamment à basse pression partielle de vapeur d'eau et dans les conditions d'utilisation de l'application étudiée.

L'étape de validation expérimentale montre que le modèle monodimensionnel permet une estimation satisfaisante de critères tels que : l'autonomie, la durée d'amorçage et la puissance moyenne fournie en phase de décharge ainsi que la durée de charge. Ce modèle est donc un bon outil de dimensionnement et de pilotage du réacteur.

L'analyse de sensibilité, avec la méthode de Morris, a montré que l'amélioration des prévisions du modèle requiert une évaluation plus précise de la chaleur complémentaire de sorption et de la porosité du lit.

Deux cas d'étude ont été traités : la maison BBC et un îlot de 50 maisons BBC.

Après avoir estimé les besoins de chauffage d'une maison BBC à l'aide d'un modèle en thermique pure en climat froid, deux dimensionnements ont été proposés afin d'effacer soit l'hyper-pointe de 18h - 20h soit la semaine la plus froide en hiver. Si la

première stratégie aboutit à un système de stockage plus compact, la seconde permet de réduire le nombre de cycles marche/arrêt. La nécessité d'une commande prédictive pour le pilotage du système de stockage a été mise en lumière.

Quant à l'îlot de 50 maisons BBC, la notion de foisonnement est considérée lors de l'estimation des besoins en chauffage pendant la semaine la plus froide en hiver à Nancy. La phase de charge du conteneur, un volume unitaire de stockage constitué du nombre de modules permettant de répondre aux besoins thermiques des usagers, se ferait par le biais de la chaleur fatale récupérée dans l'industrie (papetière ou agroalimentaire).

Au cours de la semaine la plus froide, selon que la recharge du système de stockage est envisagée ou non, deux dimensionnements sont proposés. Pour des stratégies d'effacement similaires (semaine la plus froide en hiver), la comparaison du volume de stockage équivalent par maison dans l'îlot au volume de stockage pour une maison seule permet de souligner l'importance de la prise en compte du foisonnement. En effet, pour répondre aux besoins de chauffage à Nancy, un volume équivalent de 544 litres par maison dans l'îlot suffit contre 580 litres pour une maison BBC.

Mots clés : stockage de chaleur thermochimique ; zeolite ; transferts de chaleur et de masse ; sorption ; densité d'énergie ; puissance instantanée ; chaleur fatale industrielle ; foisonnement.

Abstract

The ambitious targets set for the increase of the share of renewables in the energy mix at the French and European levels provide a framework favorable to the deployment of energy storage systems. Notably, heat storage for residential house heating could contribute to smoothing the load curve and would help prevent the use of the most polluting power plants or electricity imports during consumption peaks. Thermochemical heat storage systems are suitable for the intended application since they have high energy densities and low thermal losses.

This thesis focuses on the design of an adsorption heat storage system that would be used to shed the load curve of the heating device of a house or residential district during the winter peak consumption periods. The zeolite/H₂O pair, which has interesting features such as a high energy density and meets the conditions of safety required for a heat storage system for housing, is implemented in a modular fixed bed reactor.

A 1D pseudo-homogeneous model, which does not explicitly account for the presence of the sorbent pellets, was developed in order to simulate the performance of a fixed bed of zeolite during the adsorption and desorption of water. The latter was designed so as to facilitate the integration of data on new generations of materials and model couplings: building / substation / district.

The need to obtain data on the sorption properties of the zeolite/H₂O pair to have reliable simulation results has been demonstrated, particularly at low partial pressures of water vapor and under the operating conditions selected.

The experimental validation phase shows that the pseudo-homogeneous model provides a satisfactory estimate of criteria such as: the autonomy, the responsiveness and the average power delivered during the discharging phase and the charging time. The model is thus a good sizing and management tool of the reactor.

A sensitivity analysis, with the method of Morris, showed that improved model estimates require a more accurate assessment of the additional heat of sorption and porosity of the bed.

Two case studies were considered: a LEB house and a LEB residential district.

After assessing the heating needs of the LEB house with a thermal model of the latter in cold climate conditions, two heat storage reactors were sized in order to shed the heating system's load curve either between 6 and 8 pm or during the coldest week of the year. While the first strategy results in a more compact storage system, the second makes it possible to reduce the number of on / off cycles. The need for predictive control for monitoring the storage system was highlighted.

As for the residential district of 50 LEB houses, diversity is considered when estimating the heating needs of the latter during the coldest week in Nancy. The heat source during the charging phase of the container, a unit storage volume containing the number of modules required to meet the thermal needs of the users, would be industrial waste heat (food products and beverages, pulp, paper and edition).

During the coldest week, depending on whether the charging of the storage system is planned or not, two sizings are suggested. For similar load shedding strategies (coldest week of the year), the comparison of the equivalent storage volume per house in the district with the storage volume for a single house highlights the importance of taking into account diversity. In order to meet the heating needs in Nancy, an equivalent volume of 544 liters per house in the district is sufficient whereas 580 liters are needed for a LEB house.

Keywords : thermochemical thermal energy storage ; zeolite ; heat and mass transfer ; sorption ; energy density ; instantaneous power ; industrial waste heat ; diversity.

Table des matières

Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	ix
Liste des figures.....	xi
Liste des tableaux.....	xv
Nomenclature	xvii
Introduction	1
<i>Chapitre 1. Etat de l'art.....</i>	<i>11</i>
1.1 Le stockage de chaleur par voie thermo-chimique et/ou chimique.....	12
1.1.1 Principe.....	13
1.1.2 Les réacteurs	29
1.1.3 Bilan	38
1.2 Mécanismes thermo-physiques ayant lieu dans le réacteur.....	41
1.2.1 Les solides poreux.....	41
1.2.2 Adsorption	45
1.2.3 Transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe.....	50
1.2.4 Bilan	56
1.3 Conclusions.....	58
<i>Chapitre 2. Modélisation numérique</i>	<i>61</i>
2.1 Système de stockage	62
2.1.1 Présentation du système étudié.....	62
2.1.2 Le couple zéolite/H ₂ O : écart à l'équilibre et conditions de fonctionnement.....	63
2.2 Développements numériques	66
2.2.1 Le choix des modèles dits "classiques	67
2.2.2 Description du modèle 1D du lit fixe de grains de zéolite	72
2.2.3 Equilibre, chaleur et cinétique de sorption	83
2.3 Simulation d'un réacteur de stockage de chaleur.....	94
2.3.1 Grandeurs d'intérêt	94
2.3.2 Outil de simulation	94

2.3.3	Méthodes numériques	95
2.4	Conclusions	97
<i>Chapitre 3.</i>	<i>Validation expérimentale du modèle 1T</i>	<i>99</i>
3.1	Cas de référence : le projet STAID	100
3.1.1	Conception du réacteur	101
3.1.2	Dispositif expérimental	103
3.1.3	Comparaison mesures / modèle : analyse visuelle	105
3.1.4	Bilan	118
3.2	Analyse de sensibilité du modèle 1T.....	125
3.2.1	Choix de la méthode.....	126
3.2.2	Application	129
3.2.3	Bilan	134
3.3	Conclusions	135
<i>Chapitre 4.</i>	<i>Stockage de chaleur dans une maison individuelle ou dans un îlot de logements</i>	<i>137</i>
4.1	La maison Mozart	142
4.1.1	Estimation des besoins de chauffage.....	142
4.1.2	Dimensionnement du système de stockage de chaleur	147
4.1.3	Utilisation du modèle 1T	152
4.2	Un îlot de bâtiments résidentiels.....	157
4.2.1	Estimation des besoins de chauffage.....	157
4.2.2	Effacement de la semaine la plus froide : dimensionnement du système de stockage.....	161
4.2.3	Bilan	164
4.3	Conclusions	166
	Conclusion générale	169
	Perspectives	175
	Références	177
	Annexes	191
Annexe A.	<i>Le projet STAID : le choix de la paire zéolite/H₂O</i>	<i>193</i>
Annexe B.	<i>Essais de caractérisation de la paire zéolite/H₂O</i>	<i>197</i>
Annexe C.	<i>Cinétique d'adsorption d'un solide sur un gaz</i>	<i>203</i>
Annexe D.	<i>Modèle 1T ou Modèle 2T ?</i>	<i>207</i>
Annexe E.	<i>Publication.....</i>	<i>209</i>
Annexe F.	<i>Corrélations entrées/résidu : analyse temps-fréquence.....</i>	<i>211</i>

Liste des figures

Figure 1 : Approvisionnement en énergie primaire/PIB vs consommation d'énergie primaire/habitant en 2010 ([1]).....	1
Figure 2 : Loi sur la transition énergétique pour une croissance verte ([2]).....	3
Figure 3 : Pics d'appel de puissance sur la dernière décennie ([4]).....	4
Figure 4 : Consommation finale par usage dans le résidentiel en 2012 en France ([3]).....	5
Figure 5 : Densité énergétique des matériaux candidats pour le stockage thermochimique/chimique ([21]) ...	7
Figure 1-1 : Adsorption vs Absorption	13
Figure 1-2 : Les systèmes ouverts.....	15
Figure 1-3 : Les systèmes fermés.....	15
Figure 1-4 : L'adsorbant idéal, la quantité d'eau adsorbée est donnée en fonction de la pression de vapeur relative ([31],[40])	19
Figure 1-5 : Diagramme des phases du système $MgSO_4/H_2O$ (en ordonnée l'humidité relative, en abscisses la température [57]).....	25
Figure 1-6 : Les lits épais ([67])	31
Figure 1-7 : Les lits horizontaux minces ([67]).....	31
Figure 1-8 : Les lits verticaux minces ([67]).....	32
Figure 1-9 : Classification des particules en fonction de leur aptitude à être fluidisées ([67]).....	34
Figure 1-10 : Lit à écoulement par gravité ([67]).....	35
Figure 1-11 : Chaleur d'hydratation /déshydratation pour différentes zéolites ([79])	39
Figure 1-12 : Lit fixe contenant un adsorbant bi-disperse (d'après [24]).....	42
Figure 1-13 : Arrangement de sphères en trois dimensions ([18]).....	42
Figure 1-14 : Profils de porosité et de vitesses dans le lit fixe ([68])	43
Figure 1-15 : Modes de fixation de la substance adsorbée (d'après [18])	46
Figure 1-16 : Classification de l'IUPAC des isothermes de sorption, prise en compte de l'hydrophilicité de l'adsorbant ([25],[40])	47
Figure 1-17 : Chaleur de sorption.....	49
Figure 1-18 : Incertitudes vs précision du modèle.....	59
Figure 2-1 : Fonctionnement du système de stockage de chaleur, phase de charge.....	62
Figure 2-2 : Fonctionnement du système de stockage de chaleur, phase de décharge.....	63
Figure 2-3 : Isostères de la paire de zéolite 13X/ H_2O , en orange et rouge des points de fonctionnement phase de charge à 150°C et 200°C (d'après [95]).....	64
Figure 2-4 : Isostères de la paire de zéolite 13X/ H_2O , en bleu un point de fonctionnement en phase de décharge (d'après [95]).....	64
Figure 2-5 : Modèle du système de stockage de chaleur, sous modèles et interconnexions.....	66
Figure 2-6 : Le volume élémentaire représentatif (VER) ([81])	67

Figure 2-7 : Domaines de calcul en proche paroi et à cœur de lit ([102])	70
Figure 2-8 : Représentation équivalente du lit fixe, le volume de contrôle V est donné par $V = S dz$ (où S est la section de passage du lit fixe).....	73
Figure 2-9 : Isothermes d'adsorption de H ₂ O sur une zéolite 13X ; (a) en fonction de p_v , (b) en fonction de p_v/p^{sat} (données de Wang et Levan [106]), source [86].....	83
Figure 2-10 : Isothermes d'adsorption de H ₂ O sur une zéolite 13X en fonction de p_v/p^{sat} , (à gauche : données de Ryu et al. [107], à droite : données de Kim et al. [108]), source [86].....	84
Figure 2-11 : Isothermes de sorption, quantité d'eau adsorbée en fonction de l'humidité relative.....	85
Figure 2-12 : Isothermes de sorption, quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.....	85
Figure 2-13 : Chaleur différentielle de sorption, fonction puissance.....	86
Figure 2-14 : Chaleur différentielle de sorption, fonction affine	87
Figure 2-15 : Structure d'un grain de zéolite ([109]).....	88
Figure 2-16 : Comparaison de trois modèles de cinétique de sorption (PFOM, PSOM, Elovich) pour 4 températures différentes.....	91
Figure 2-17 : Coefficient LDF.....	92
Figure 2-18 : Représentation de la maille i avec le flux Φ_i	96
Figure 3-1 : Hyper-pointes de consommation (encadré rouge) pendant la vague de froid de 2012 ([119])...	101
Figure 3-2 : Prototype du projet STAID, deux modules remplis contenant des grains de zéolite	102
Figure 3-3 : Dimensions de la cassette du prototype STAID contenant des grains de zéolite.....	103
Figure 3-4 : Température, humidité relative et débit de consigne pendant l'essai 3H (en bleu : le module bas, en rouge : le module haut).....	106
Figure 3-5 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge en sortie du module bas pendant l'essai 1H	107
Figure 3-6 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module bas pendant l'essai 1H (à gauche : $rT^\circ C$, à droite : $\rho_{kg} water_{kg} air$)	107
Figure 3-7 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 3H.....	108
Figure 3-8 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module haut pendant l'essai 3H (à gauche : $rT^\circ C$, à droite : $\rho_{kg} water_{kg} air$)	109
Figure 3-9 : Température, humidité relative et débit de consigne pendant l'essai 5H.....	110
Figure 3-10 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 2H	111
Figure 3-11 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 4H	111
Figure 3-12 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 5H.....	112
Figure 3-13 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module haut pendant l'essai 2H (à gauche : $rT^\circ C$, à droite : $\rho_{kg} water_{kg} air$)	112
Figure 3-14 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 2D	114
Figure 3-15 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 4D	114

Figure 3-16 : Variation de la quantité d'eau adsorbée/désorbée par les grains de zéolite pendant les essais 2D et 4D.....	115
Figure 3-17 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module bas pendant l'essai 2D (à gauche : $rT^{\circ}C$, à droite : $rPdCPa$)	116
Figure 3-18 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module bas pendant l'essai 4D (à gauche : $rT^{\circ}C$, à droite : $rPdCPa$)	116
Figure 3-19 : Températures mesurées en entrée et sortie des modules bas et haut pendant l'essai 6D	117
Figure 3-20 : Puissance dégagée pendant les essais 1H, 2H, 3H, 4H et 5H	118
Figure 3-21 : Les configurations répondant au cahier des charges pendant la décharge (la puissance seuil en rouge, la puissance "moyenne" en gris et la durée d'amorçage en bleu; calculs faits à l'aide des mesures).....	119
Figure 3-22 : Mesures vs modèle 1T, quantité d'énergie déstockée phase de décharge	121
Figure 3-23 : Puissance consommée pendant les essais 2D, 3D, 4D et 5D.....	122
Figure 3-24 : Quantité d'énergie stockée : comparaison mesures/modèle, phase de charge	123
Figure 3-25 : Synthèse des méthodes d'analyse de sensibilité ([120])	126
Figure 3-26 : Diagramme de choix de la méthode d'analyse de sensibilité adéquate ([120]).....	127
Figure 3-27 : Sensibilités en phase de décharge, $Q_v = 90 \text{ m}^3/\text{h}$	131
Figure 3-28 : Sensibilités en phase de décharge, $Q_v = 180 \text{ m}^3/\text{h}$	132
Figure 3-29 : Sensibilités en phase de charge, $Q_v = 90 \text{ m}^3/\text{h}$	133
Figure 3-30 : Sensibilités en phase de charge, $Q_v = 180 \text{ m}^3/\text{h}$	133
Figure 4-1 : Implantation régionale, industrie papetière en 2008 ([123]).....	139
Figure 4-2 : Implantation régionale, industrie agroalimentaire en 2013 ([124]).....	140
Figure 4-3 : Industrie papetière, chaleur fatale par effluents et par température ([122]).....	140
Figure 4-4 : Industrie agroalimentaire, chaleur fatale par effluents et par température ([122]).....	141
Figure 4-5 : Plan de la maison Mozart.....	143
Figure 4-6 : BuildSysPro, modèle monozone thermique de la maison Mozart	143
Figure 4-7 : Zones thermiques françaises - RT 2012	145
Figure 4-8 : Besoin annuel en énergie utile, maison Mozart	146
Figure 4-9 : Représentation d'une boîte à moustaches	147
Figure 4-10 : Répartition annuelle des besoins d'effacement, maison Mozart.....	148
Figure 4-11 : Températures intérieure et extérieure, puissance de chauffage au cours de la semaine la plus froide à Nancy.....	148
Figure 4-12 : Effacement de la pointe de 18h - 20h, volume d'un module.....	149
Figure 4-13 : Semaine la plus froide à Trappes, maison Mozart	150
Figure 4-14 : Répartition des besoins de stockage pendant la semaine la plus froide, maison Mozart.....	151
Figure 4-15 : Effacement de la pointe de 18h - 20h, phase de décharge	153
Figure 4-16 : Effacement de la pointe de 18h - 20h, phase de charge	154
Figure 4-17 : Effacement de la semaine la plus froide, phase de décharge	155
Figure 4-18 : Effacement de la semaine la plus froide, phase de charge	155
Figure 4-19 : Système de stockage chaleur, îlot de bâtiments	157

Figure 4-20 : Profil de charge, monotone de puissance et besoin en énergie, îlot de $n=50$ maisons Mozart	160
Figure 4-21 : Profil de charge et température extérieure pendant la semaine la plus froide de l'année à Nancy, $P_{\text{nominale}} = 2 \text{ kW}$	160
Figure 4-22 : Profil de charge et température extérieure pendant la semaine la plus froide de l'année à Nancy, $P_{\text{nominale}} = 3 \text{ kW}$	161
Figure 4-23 : Puissance agrégée au cours de la semaine la plus froide à Nancy, îlot de $n=50$ maisons Mozart	162
Figure 4-24 : Besoins énergétiques journaliers, îlot de $n=50$ maisons Mozart	163
Figure 4-25 : Dimensions d'un conteneur ([129])	164
Figure A-1 : Chaleur d'hydratation/déshydratation pour une zéolite NaX contenant différentes quantités de MgSO_4 ([79])	193
Figure A-2 : Isostères d'adsorption de la vapeur d'eau sur une zéolite 13X et courbes d'équilibre $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (d'après [131])	194
Figure A-3 : Caractéristiques de la zéolite choisie dans le projet STAID	195
Figure B-1 : Grains de siliporite saturés en humidité à $T \approx 20^\circ\text{C}$	197
Figure B-2 : Grains de siliporite séchés à 150°C	197
Figure B-3 : Dispositif expérimental	198
Figure B-4 : Pressions partielles cibles	200
Figure B-5 : Cycle d'adsorption/désorption	200
Figure B-6 : Isothermes d'adsorption et de désorption	201
Figure B-7 : Ordre de grandeur du coefficient LDF	202
Figure D-1 : Comparaison des modèles 1T et 2T, températures en entrée et en sortie du réacteur	207
Figure F-1 : DSP des résidus pendant l'essai 4H	213
Figure F-2 : Résidus avec leurs composantes basses fréquences et haute fréquence dans les deux modules (essai 4H)	213
Figure F-3 : Spectrogrammes des résidus de température et d'humidité spécifique dans le module bas pendant l'essai 4H (dynamique rapide à gauche et dynamique lente à droite)	214
Figure F-4 : Spectrogrammes des résidus de température et d'humidité spécifique dans le module haut pendant l'essai 4H (dynamique rapide à gauche et dynamique lente à droite)	215
Figure F-5 : Spectrogrammes (dynamique rapide à gauche et lente à droite) des entrées du module bas (essai 4H)	216

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Systèmes à absorption ([9],[18],[20],[42],[43],[44],[45],[46],[47],[48],[49])	21
Tableau 1-2 : Systèmes à adsorption physique ([9],[10],[18],[20],[42],[48],[49],[50],[51])	23
Tableau 1-3 : Matériaux potentiels pour le stockage de chaleur chimique.....	24
Tableau 1-4 : Etapes de déshydratation de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	24
Tableau 1-5 : Performances de quelques prototypes de stockage chimique ([9],[16],[18],[20],[48],[60])	27
Tableau 1-6 : Quelques composites ([13],[16],[18],[20],[48],[66]).....	29
Tableau 1-7 : Quelques exemples de réacteurs ([16],[18],[20],[48],[75],[76],[77])	37
Tableau 1-8 : Avantages et inconvénients des réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé.....	38
Tableau 1-9 : Comparaison des différents modes de stockage suivant la capacité de stockage, la durée de stockage, le coût (d'après [21])	39
Tableau 1-10 : Compacité et porosité des empilements de sphères ([18])	42
Tableau 1-11 : Corrélations de la tortuosité pour un lit fixe ([84],[85])	44
Tableau 1-12 : Isothermes d'adsorption sur des zéolites ([18],[86]).....	48
Tableau 1-13 : Modèles de calcul de la conductivité thermique équivalente en milieu poreux ([81])	51
Tableau 1-14 : Loi phénoménologique suivant la valeur du nombre de Reynolds dans le cas d'un écoulement visqueux ([80]).....	53
Tableau 1-15 : Paramètres impactant les processus physico-chimiques ayant lieu dans le réacteur	56
Tableau 2-1 : Modélisation d'un lit fixe.....	69
Tableau 2-2 : Avantages et inconvénients des différentes approches de modélisation.....	72
Tableau 2-3 : Evaluation du régime d'écoulement	74
Tableau 2-4 : Corrélations de Wakao et Funazkri ([24],[105])	76
Tableau 2-5 : Corrélations permettant d'évaluer les paramètres des modèles 1T et 2T.....	80
Tableau 2-6 : Conditions initiales et aux limites, modèle 1T.....	81
Tableau 2-7 : Conditions initiales et aux limites, modèle 2T.....	81
Tableau 2-8 : Récapitulatif des équations de bilan des modèles 1T et 2T monodimensionnels de transferts couplés	82
Tableau 2-9 : Quelques modèles usuels ([107],[110], [111])	88
Tableau 2-10 : Solutions analytiques des différents modèles, dans des conditions isothermes ([111])	89
Tableau 2-11 : Evaluation du paramètre k_{idf} ([110],[111],[112]).....	90
Tableau 2-12 : R^2 de différents modèles cinétiques.....	91
Tableau 2-13 : Sous-modèles décrivant l'équilibre, la chaleur et la cinétique de sorption	93
Tableau 3-1 : Instrumentation du prototype STAID	104
Tableau 3-2 : Récapitulatif des essais réalisés dans le projet STAID.....	105
Tableau 3-3 : Dénomination des essais utilisés lors de la comparaison mesures/modèle	105
Tableau 3-4 : Coefficient de détermination R^2 , phase de décharge.....	120

Tableau 3-5 : Coefficient de détermination R^2 , phase de charge.....	123
Tableau 3-6 : Mesures de sensibilité, méthode de Morris	128
Tableau 3-7 : Paramètres observés par la méthode de Morris	129
Tableau 3-8 : Sorties étudiées lors de l'analyse de sensibilité du modèle	130
Tableau 4-1 : Mode de charge par source de chaleur	141
Tableau 4-2 : Paramétrage des parois opaques	144
Tableau 4-3 : Paramétrage des vitrages.....	144
Tableau 4-4 : Caractéristiques des matériaux constitutifs des parois opaques.....	144
Tableau 4-5: Température de consigne et apports internes - RT2012	146
Tableau 4-6 : Effacement de la semaine la plus froide, quantité d'énergie et volume d'un module.....	151
Tableau 4-7 : Sources diversité d'une courbe de charge ([128])	157
Tableau 4-8 : Le conteneur, volume unitaire de stockage (sans recharge possible).....	162
Tableau 4-9 : Le conteneur, volume unitaire de stockage (recharge possible).....	164
Tableau 4-10 : Comparaison des stratégies 1 et 2, maison Mozart	166

Nomenclature

C_{p_f}, C_{p_s}, C_p^a	capacité thermique du fluide, du solide, de la phase adsorbée	$J/kg.K$
D_k, D_m, D_e	diffusivité de Knudsen, moléculaire ; diffusivité effective du grain de zéolite	m^2/s
D_z	dispersion massique longitudinale	m^2/s
h_w, h_0	coefficient d'échange entre le lit et la paroi ; coefficient d'échange entre la paroi et l'air ambiant	$W/m^2.K$
L	longueur du lit	m
K_z	diffusivité thermique totale longitudinale	$W/m.K$
K	perméabilité	m^2
k_{LDF}	paramètre LDF	$1/s$
M	masse molaire	kg/mol
Nu	nombre de Nusselt	
P_t	pression	Pa
Pe	nombre de Péclet	
P	puissance fournie par le lit	W
\bar{q}, \tilde{q}	quantité d'eau adsorbée par le grain, moyenne spatiale de \bar{q}	mol_{H_2O}/kg_{ads}
q_{eq}	quantité d'eau adsorbée à l'équilibre	mol_{H_2O}/kg_{ads}
$Q_{v_{in}}$	débit volumique en entrée du lit	m^3/s
r_b, r_i, R_{l_0}	rayon du grain de zéolite, rayons interne et externe du lit	m
Re, Sc	nombre de Reynolds, de Schmidt	
T_{in}, T, T_{amb}, T_w	température en entrée du lit, dans le lit ; température de l'air ambiant, de la paroi du lit	K
u_D, u	vitesse superficielle (ou de Darcy), vitesse interstitielle	m/s
$y_{v_{in}}, y_v$	fraction massique de vapeur d'eau en entrée du lit, dans le lit	
z	axe longitudinal	m
ΔE	densité d'énergie	J/m^3
$\Delta h_{ads}, L^{sat}$	chaleur de sorption, chaleur latente de vaporisation	kJ/kg
ρ_f, ρ_s, ρ_w	masse volumique du fluide, de la zéolite, de la paroi	kg/m^3
$\varepsilon, \varepsilon_b$	porosité extra-granulaire du lit, porosité du grain	
λ_f, λ_s	conductivité thermique du fluide, de la zéolite	$W/m.K$
V	volume	m^3

En raison du dynamisme démographique mondial et du développement des économies émergentes, la demande énergétique mondiale augmente. Ces besoins accrus sont actuellement satisfaits principalement par les énergies carbonées. Or celles-ci ne sont pas inépuisables. Si les estimations des réserves sont sujettes à discussions, l'accès à ces dernières deviendra de moins en moins aisé en raison d'un contexte géopolitique incertain (ex. répartition inégale des matières premières et des consommations d'énergie, Figure 1) et de la nécessité de réaliser des investissements conséquents en infrastructures pour leur utilisation (sources non conventionnelles par exemple).

Cette tendance ainsi que l'impact préoccupant de la consommation d'énergie sur l'environnement (réchauffement climatique, perte de biodiversité, risques sanitaires, déplacement de populations, etc.) compte tenu des émissions de gaz à effet de serre notamment, invitent à réduire la demande par le biais des économies d'énergie et à augmenter la part des énergies renouvelables dans le mix énergétique.

La transition énergétique, en tenant compte des inquiétudes liées aux politiques énergétiques, est donc un levier fondamental pour refonder le modèle énergétique et voir émerger des sociétés à bas carbone.

Le résidentiel, un gisement d'économies d'énergie important en France

L'Europe et la France ne font pas exception à la dépendance mondiale aux énergies fossiles et à la surconsommation d'énergie. Le pétrole y est en effet la première source d'énergie consommée. En France, en 2013, 90 % des ressources énergétiques étaient d'origine non-renouvelable. Les consommations finales d'énergie sont dominées par le pétrole, puis l'électricité (elle-même dominée par le nucléaire à 75%) et le gaz naturel.

La France et l'Europe se sont engagées à améliorer fortement l'efficacité énergétique à l'horizon 2020, à développer la part des EnR² et à réduire leurs émissions de CO₂ et de polluants atmosphériques. En cohérence avec les objectifs internationaux, le Grenelle de l'Environnement a proposé un ensemble d'actions à mener pour accélérer la réduction des gaz à effet de serre et une meilleure prise en compte de l'environnement dans tous les secteurs de l'industrie, de l'économie et de la vie citoyenne en France. La récente loi du 17 août 2015 sur la transition énergétique confirme ces objectifs en précisant qu'il est attendu au niveau national une réduction de 40 % des émissions de gaz à effet de serre en 2030 par rapport à 1990, de porter la part des énergies renouvelables à plus de 30 % de la consommation énergétique finale d'énergie en 2030 et une baisse de 50 % la part du nucléaire dans la production d'électricité à horizon 2025 (Figure 2).

LMICS : Lower-Middle Income Countries

² EnR : Energies Renouvelables

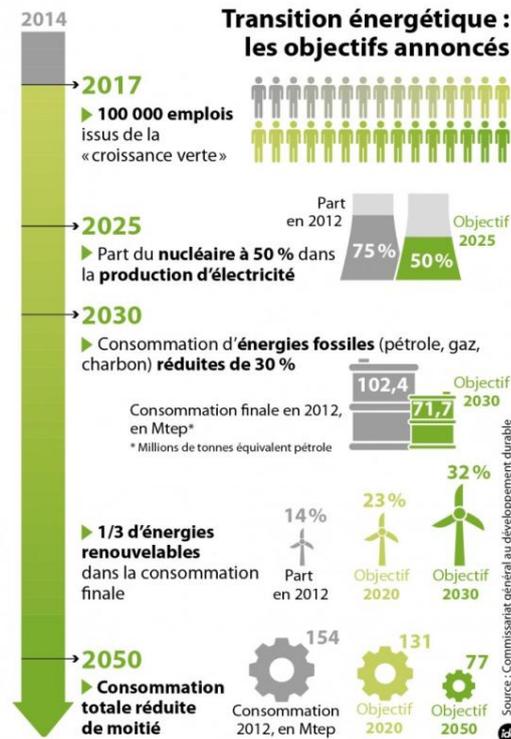


Figure 2 : Loi sur la transition énergétique pour une croissance verte ([2])

Avec 45% de la consommation d'énergie finale, le bâtiment (tertiaire et résidentiel) est le premier secteur consommateur d'énergie en France ([3]). Ses émissions de CO₂, plus de 20% des émissions nationales, le placent également parmi les plus gros émetteurs. Le résidentiel est concerné par 2/3 des consommations. Ces chiffres en font un secteur clé pour répondre à l'objectif de Facteur 4 (division par 4 des GES³ d'ici 2050) que s'est fixé la France.

En raison du faible taux de renouvellement du parc de bâtiments français, l'amélioration énergétique de ce dernier (conformément à la réglementation thermique) passe en priorité par l'intégration des EnR² et la mise en place de solutions d'efficacité énergétique au niveau de la qualité du bâti (isolation, renouvellement de l'air intérieur, etc.), de la performance des équipements (rendement des équipements, stockage d'énergie, etc.) et du pilotage des consommations énergétiques (chasse au gaspillage par des équipements de régulation, etc.) dans les bâtiments existants.

EnR et mix énergétique : la place du stockage de chaleur dans le résidentiel

Dans le cadre de la transition énergétique, un développement important des ENR a lieu. Cela génère de nouvelles problématiques sur les réseaux électriques de par le

³ GES : gaz à effet de serre

caractère intermittent et décentralisé de leur production. Les fluctuations de la production d'énergie peuvent perturber et détériorer les équipements de distribution. De plus, cette offre variable peut être en inadéquation avec la demande : surproduction en période creuse ou sous-production en période de pointe.

La question du passage de la pointe⁴ dans ce cadre est cruciale (Figure 3). La consommation française d'électricité connaît des fluctuations importantes en fonction de l'heure de la journée et de la température extérieure. A 19 h en hiver, chaque baisse de 1°C nécessite un apport d'électricité supplémentaire de 2 300 MW, soit le double de la consommation d'une ville comme Marseille. Ces heures de très forte consommation imposent le recours à des moyens de production coûteux, utilisés seulement quelques heures par an.

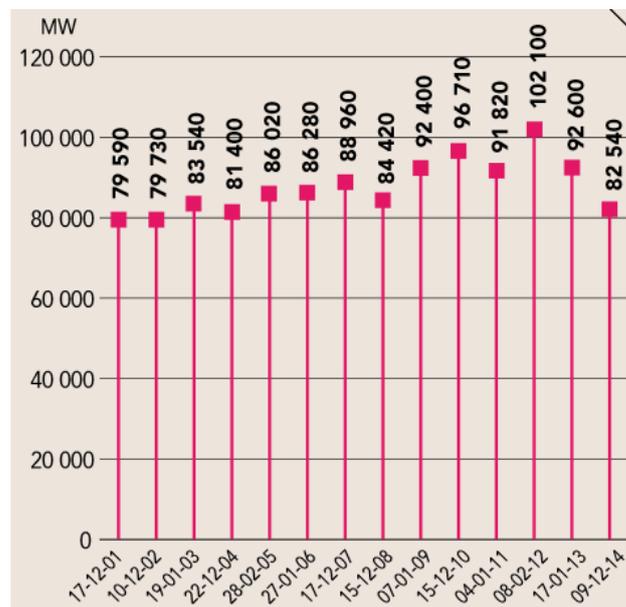


Figure 3 : Pics d'appel de puissance sur la dernière décennie ([4])

Afin de garantir à tout moment l'équilibre entre la production et la consommation d'électricité dans un réseau interconnecté et valoriser au maximum l'énergie produite à un instant donné en raison des règles qui régissent les marchés de l'énergie, il est donc nécessaire de renforcer les réseaux de transport mais aussi de disposer d'outils de production ou de gestion des consommations flexibles, c'est-à-dire capables d'ajuster leur mode de fonctionnement très rapidement.

Or, les moyens de production de pointe à la fois flexibles et décarbonés (hydrauliques surtout) étant déjà utilisés, des options fortement émettrices de CO₂ (charbon, gaz, fioul) sont mises en route, pour répondre aux besoins. L'un des

⁴ Depuis une dizaine d'années, la France bat des records en matière de pics de consommation d'électricité. Le dernier en date s'est produit le 8 février 2012 avec 102100 MW alors que la demande moyenne se situe autour de 75000 MW. A cette augmentation du pic, s'ajouterait une évolution globale de la courbe de charge : la pointe matinale pourrait dépasser la pointe du soir à moyen terme ([133]).

enjeux de l'insertion des EnR est donc le développement de nouvelles flexibilités à moindres coûts et à moindres émissions de CO₂.

Le stockage d'énergie a donc toute sa place de par cette évolution du mix énergétique et dans le secteur du bâtiment en particulier. Le chauffage, représentant 70% de la consommation d'énergie dans le résidentiel (Figure 4), est le principal responsable des émissions de CO₂ du secteur résidentiel.

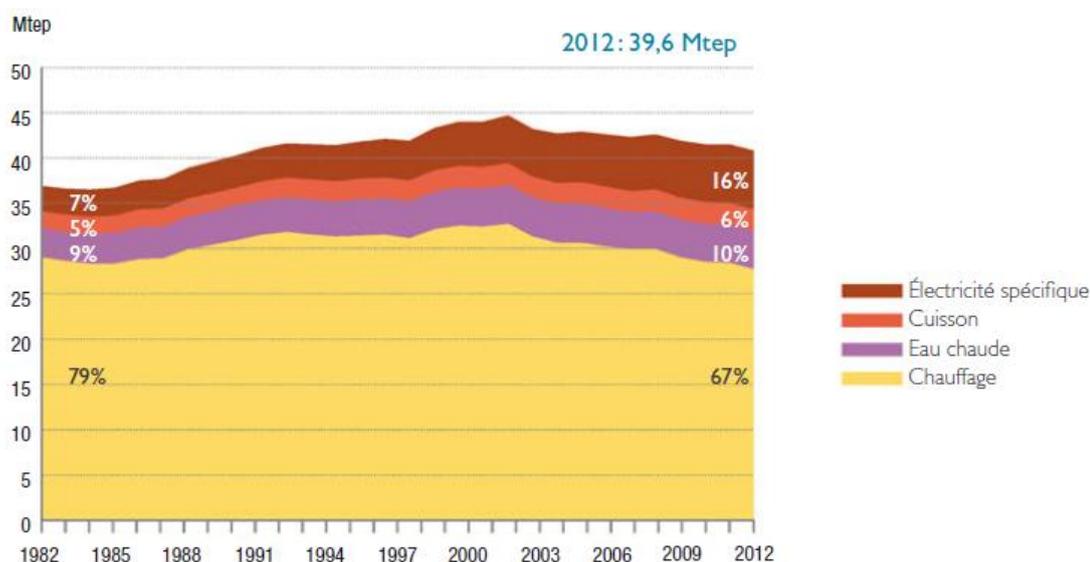


Figure 4 : Consommation finale par usage dans le résidentiel en 2012 en France ([3])

L'utilisation de systèmes de stockage thermique pour une application chauffage dans un bâtiment ou un quartier est donc intéressante pour les raisons suivantes :

- la réduction des effets de l'intermittence des EnR (ex. l'énergie solaire : jour/nuit, été/hiver),
- une meilleure adaptation de la production de chaleur à la consommation,
- la récupération de la chaleur produite par certaines industries,
- le lissage de la courbe de charge - valorisation dans les marchés de l'énergie (services vendus au réseau) et de l'effacement (par report de consommation).

Pour une application au secteur du résidentiel, le stockage d'énergie est réalisé à basse température (<200°C, [5]).

Le stockage de la chaleur d'origine industrielle ou solaire peut être à usage infra-journalier (à court terme, pour une utilisation quotidienne, quelques heures séparant la consommation de la production) ou à usage inter-saisonnier (valoriser l'énergie solaire excédentaire en période estivale pour l'utiliser en période hivernale lorsque les besoins sont importants et la ressource faible par exemple).

Comment stocker la chaleur?

Une fois que les besoins de chauffage de l'habitat considéré ont été identifiés, tout l'enjeu est de proposer un système fiable et compact fournissant une puissance de chauffage suffisante pendant toute la durée d'utilisation, avec un faible volume d'encombrement et peu de pertes thermiques, à un coût le plus réduit possible. En effet, l'intégration du système de stockage de chaleur dans un bâtiment (abri de jardin ou chaufferie) doit pouvoir se faire aisément.

Plusieurs technologies et applications de systèmes de stockage de chaleur pour le chauffage de l'habitat existent ([6],[7],[8],[9],[10],[11],[12],[13],[14],[15],[16],[17]), parmi lesquelles les systèmes de stockage de chaleur sensible et latente sont les plus étudiés et à un stade de développement avancé.

Dans le cas du stockage de *chaleur sensible*, l'énergie thermique est stockée dans un matériau en évitant les déperditions thermiques.

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p \partial T \quad (I)$$

La densité d'énergie est alors égale au produit de la chaleur spécifique de ce matériau par la variation de température. Le stockage d'eau chaude, le stockage d'énergie thermique souterrain (stockage saisonnier en réservoirs souterrains dans des aquifères naturels nommés ATES⁵), le stockage dans les roches (appelés UTES ou BTES⁶) ou encore dans des cuves plus ou moins enterrées sont les applications principales du stockage de chaleur sensible.

La *chaleur latente* est la quantité de chaleur absorbée ou libérée par un matériau au cours d'un changement de phase.

$$Q = \int_0^{0 < x < 1} mL_{tr} \partial x \quad (II)$$

La mise en place des matériaux à changement de phase permet de stocker l'énergie lorsqu'elle n'est pas utilisée et de la restituer quand des besoins apparaissent. Les MCP⁷ présentant les caractéristiques les plus encourageantes pour le stockage de chaleur longue durée sont de plusieurs types : métaux, matériaux organiques (acides gras et paraffines) ou inorganiques (sels hydratés). Les études montrent que ceux-ci peuvent stocker 5 à 14 fois plus de chaleur que les matériaux utilisés pour le stockage de chaleur sensible.

⁵ Aquifer Thermal Energy Storage

⁶ Underground ou Borehole Thermal Energy Storage

⁷ MCP : Matériau à Changement de Phase

Toutefois, les procédés ci-dessus présentent au fil du temps des déperditions thermiques notables, ce qui conduit à limiter la durée de stockage.

C'est ainsi que des systèmes de *stockage par sorption ou réaction chimique*, basés sur des phénomènes de sorption et/ou de réaction chimique réversibles, font actuellement l'objet d'efforts de recherche importants ([5],[9],[13],[14],[15],[16],[18],[19],[20]). En principe, les matériaux utilisés dans ces derniers présentent des densités énergétiques élevées, entre 120 et 600 kWh/m³ (Figure 5), et des déperditions thermiques au cours du temps potentiellement négligeables (stockage sous forme de potentiel chimique). Ils semblent donc pouvoir satisfaire les exigences de stockage/restitution propres au stockage d'énergie thermique dans l'habitat aussi bien pour un usage de quelques heures que pour un usage à long terme.

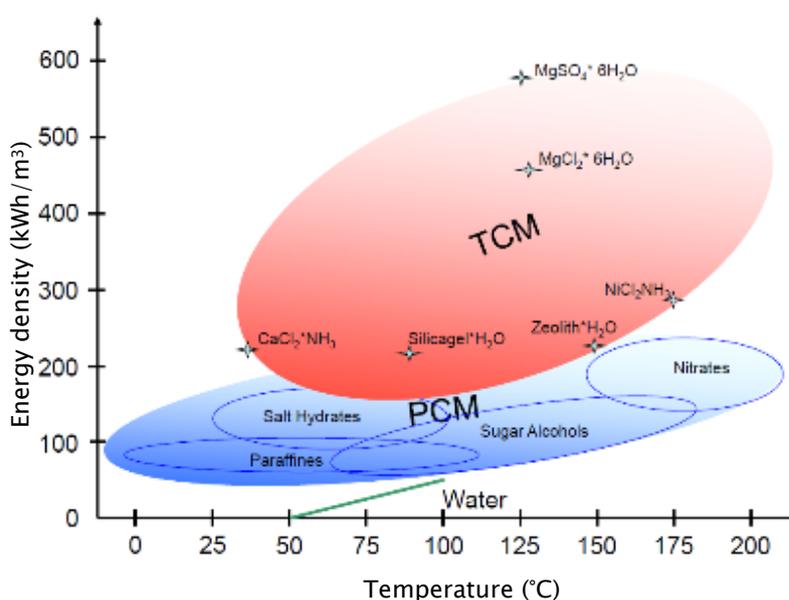


Figure 5 : Densité énergétique des matériaux candidats pour le stockage thermo-chimique/chimique ([21])

Or, si de nombreux travaux sont en cours pour développer des systèmes de stockage de chaleur par sorption ou réaction chimique, ces derniers en sont pour la plupart au stade expérimental (Chapitre 1).

Plusieurs verrous technico-économiques tels que les procédés de fabrication et de mise en œuvre, les matériaux, le rendement, la compacité, le coût, etc. restent donc à lever afin que de tels dispositifs de stockage de chaleur soient disponibles à un coût compétitif et à grande échelle.

Synopsis

La conception d'un système de stockage thermique par sorption ou par réaction chimique pour le chauffage d'un bâtiment ou d'un quartier sans avoir recours à des données issues d'un banc expérimental ou d'un prototype n'est pas souhaitable vu les coûts et les temps de calcul qu'exigent la résolution de modèles mathématiques détaillés. La mise en place d'expérimentations n'est pas non plus aisée. Développer des méthodes de simulation et d'optimisation rapides d'un système de stockage de chaleur pour le chauffage d'un bâtiment ou d'un îlot reposant sur des modèles fiables constitue donc un enjeu important.

Le premier objectif de la thèse est donc de développer un modèle qui permette de prévoir le comportement dynamique du système de stockage. Le modèle devra permettre une bonne prévision des performances du système de stockage de chaleur, être facilement adaptable de façon à pouvoir intégrer des informations sur des nouvelles générations de matériaux et ne requérir qu'un minimum d'informations pour sa réalisation.

L'effacement des pointes de consommation a été identifié comme étant une utilisation possible d'un système de stockage de chaleur. Rappelons que l'effacement consiste à ne pas consommer d'électricité pendant un certain laps de temps ou à en différer l'usage pendant une durée donnée.

Ainsi, le second objectif est de proposer des stratégies d'effacement pour un bâtiment ou un îlot pour différents horizons temporels (au sens de l'effacement) et de dimensionner le système de stockage de chaleur en conséquence.

Ces travaux de thèse sont donc structurés en quatre chapitres.

L'état de l'art exposé dans le Chapitre 1 s'articule autour de deux axes. Le premier concerne l'identification des matériaux de stockage par sorption et par réaction chimique, des réacteurs et des prototypes existants. Le second porte sur la description des phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans de tels procédés.

Dans le Chapitre 2, après avoir décrit le système de stockage étudié, un modèle numérique de ce dernier (hypothèses, équations, méthode de résolution) est présenté.

La validation expérimentale du modèle développé ainsi qu'une analyse de sensibilité de ce dernier sont menées dans le Chapitre 3. Cette étape est l'occasion de faire une analyse critique des performances et limites du modèle.

Enfin, après avoir défini plusieurs stratégies d'effacement et cycles de stockage/déstockage, le modèle validé dans le troisième chapitre est utilisé dans le Chapitre 4 pour proposer une méthode de dimensionnement d'un système de stockage permettant de répondre aux besoins de chauffage d'un bâtiment ou d'un îlot de bâtiments basse consommation, en tenant compte des conditions opératoires

de chacun des ces cas d'étude. Les sources de chaleur et d'humidité envisagées pour le système de stockage dans chacun de ces cas d'étude seront précisées.

Chapitre 1. Etat de l'art

Sommaire

1.1	<i>Le stockage de chaleur par voie thermochimique et/ou chimique</i>	12
1.1.1	Principe	13
1.1.2	Les réacteurs.....	29
1.1.3	Bilan.....	38
1.2	<i>Mécanismes thermo-physiques ayant lieu dans le réacteur</i>	41
1.2.1	Les solides poreux	41
1.2.2	Adsorption.....	45
1.2.3	Transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe	50
1.2.4	Bilan.....	56
1.3	<i>Conclusions</i>	58

Le lissage de la courbe de charge et l'ajustement de la production de chaleur aux besoins ont été identifiés dans l'introduction comme des raisons intéressantes pour utiliser un système de stockage d'énergie thermique d'origine solaire ou industrielle (chaleur fatale) au niveau d'un bâtiment ou d'un quartier.

Afin d'obtenir un système à la fois compact et présentant peu de pertes thermiques pour des durées d'utilisation allant de l'heure à la saison, les modes de stockage par sorption ou réaction chimique sont très prometteurs pour le stockage de chaleur à basse température dans l'habitat. Ces derniers présentent en effet des densités énergétiques élevées avec peu de pertes thermiques pendant la durée de stockage.

Ce chapitre traite des matériaux et projets associés au mode de stockage de chaleur par voie thermochimique et/ou chimique et les réacteurs mettant en œuvre ces derniers d'une part, puis des phénomènes physico-chimiques en jeu dans ces procédés d'autre part. L'accent sera mis sur les matériaux et les dispositifs pour lesquels la vapeur d'eau est le gaz réactif

1.1 Le stockage de chaleur par voie thermochimique et/ou chimique

Une fois que le cahier des charges est établi (identification des besoins de chauffage de l'habitat considéré, stratégie de stockage/déstockage [22]), la première étape lors de la conception du système de stockage consiste à rechercher les matériaux qui permettront d'y répondre.

Plusieurs critères conditionnent le choix du matériau adéquat ([8],[9],[18]) :

- la densité de stockage d'énergie, qui affecte la compacité du système,
- la tenue au cyclage, facteur impactant la durée de vie du système,
- la température en phase de charge, qui vaut au maximum 200°C dans les applications envisagées ([5]),
- une bonne stabilité thermique, mécanique et chimique dans les conditions opératoires,
- un impact environnemental faible (ex. non corrosif, non toxique),
- une intégration facile dans le système du bâtiment,
- une maintenance facile,
- le coût, etc.

Ensuite, l'élaboration du réacteur dans lequel celui-ci sera mis en œuvre a lieu.

Après avoir explicité le principe de fonctionnement des modes de stockage d'intérêt et décrit les matériaux et projets qui y sont associés, les réacteurs, qui jouent aussi un rôle clé dans la conception des systèmes de stockage de chaleur, seront passés en revue.

1.1.1 Principe

Les systèmes de stockage étudiés ici s'appuient sur un phénomène physico-chimique renversible pour stocker de l'énergie ([10], [23], [24]). En effet, en considérant le couple de travail A/B, un apport de chaleur permet de dissocier le composé AB en deux éléments A et B qui peuvent être stockés séparément : le processus est *endothermique*. Lorsque ceux-ci sont mis en contact, la formation du composé AB est accompagnée d'une production de chaleur : la transformation est cette fois-ci *exothermique*.



1.1.1.1 Le stockage par sorption

L'appellation stockage « thermochimique », qui remplace souvent le stockage de chaleur par sorption, désigne le processus durant lequel les molécules d'un fluide (généralement un gaz), le *sorbat*, viennent se fixer sur un solide ou un liquide, le *sorbant* ([25],[26]).

Deux types de « sorption » sont alors à distinguer (Figure 1-1) :

- L'*absorption*, un phénomène d'interaction en volume pour laquelle les molécules de sorbat passent à l'intérieur du volume de sorbant (ex. un gaz ou un liquide qui passe en solution dans un autre liquide).
- L'*adsorption*, un phénomène d'interaction de surface ayant généralement entre un solide et un gaz.

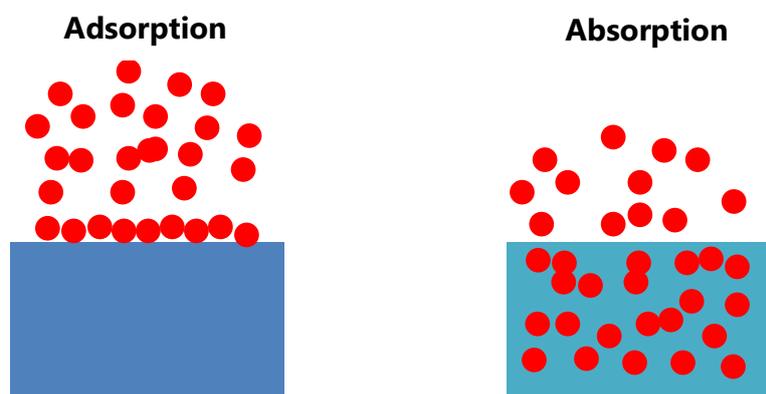


Figure 1-1 : Adsorption vs Absorption

Dans ce dernier cas, une différentiation supplémentaire est effectuée suivant la nature des liaisons :

- L'adsorption physique ou *physisorption* : la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der

Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation pour les adsorbants ayant une structure ionique (ex. la zéolite). Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est généralement renversible : les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température.

- L'adsorption chimique ou *chimisorption* : le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus peut être irréversible.

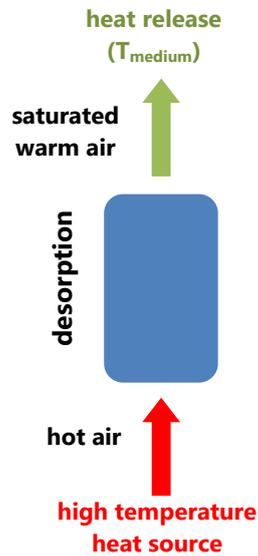
1.1.1.1 Classification des systèmes de stockage à sorption

Une façon de classer les systèmes de stockage par sorption est de les considérer comme étant soit ouverts soit fermés :

- Dans les systèmes *ouverts* (Figure 1-2), qui fonctionnent à pression atmosphérique, le sorbat est relâché dans l'environnement. Le fluide de travail, l'air humide, est mis en mouvement par convection forcée. Les échanges de chaleur se font entre le fluide et l'adsorbant. Il est en général utile d'évaluer si l'humidité ambiante suffit à obtenir un taux de décharge permettant de répondre aux besoins du bâtiment et l'application visée. Le cas échéant, un humidificateur additionnel est nécessaire afin d'obtenir des performances satisfaisantes ([20], [27]).
- Dans les systèmes *fermés* (Figure 1-3), il n'y a pas d'échange de matière avec l'environnement. S'ils permettent des niveaux de température plus élevées que les systèmes ouverts pour des applications comme le chauffage, la construction de deux réservoirs pour le sorbat et le sorbant, ainsi que la nécessité d'introduire un échangeur de chaleur, influent sur la compacité d'un procédé de stockage longue durée. Le mode de fonctionnement « en vapeur pure » généralement rencontré nécessite la tenue de basse pression sur le long terme dans le réacteur thermochimique. De plus, une source de chaleur basse température supplémentaire, de préférence peu coûteuse ou gratuite, est requise afin d'évaporer le fluide de travail ([20],[27]).

Charging

Primary resource available
but no need or cheap



Discharging

Need for stable final energy
but unavailable or expensive

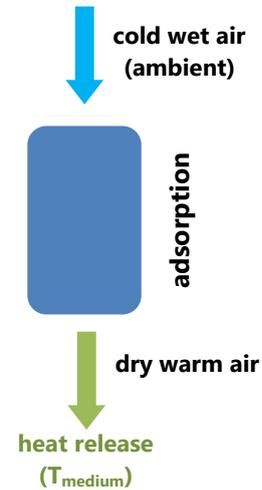
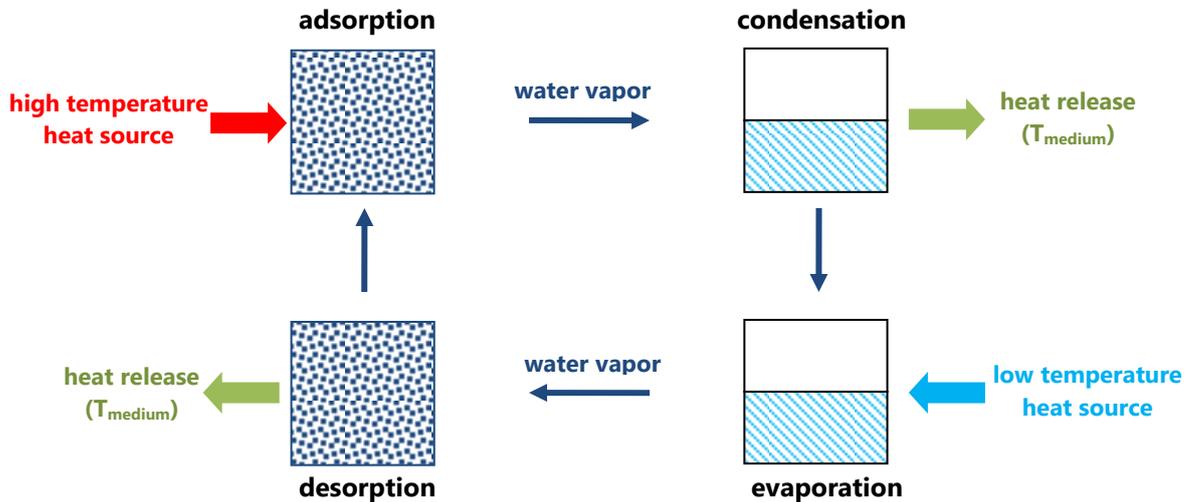


Figure 1-2 : Les systèmes ouverts

Charging

Primary resource available
but no need or cheap



Discharging

Need for stable final energy
but unavailable or expensive

Figure 1-3 : Les systèmes fermés

1.1.1.1.2 Matériaux

i Absorption

Plusieurs matériaux susceptibles de remplir les conditions requises pour la conception d'un système de stockage à sorption pour le bâtiment ont été étudiés dans la littérature. Dans le cadre du stockage de chaleur par absorption, s'il existe plusieurs matériaux potentiellement intéressants, seuls quelques-uns d'entre eux ont été étudiés expérimentalement, parmi lesquels : $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ([28]). Seule une brève description de ces études est donnée ici (Tableau 1-1 p. 21). Dans ce qui suit, l'accent sera mis sur les matériaux utilisés dans les systèmes de stockage de chaleur à adsorption (physisorption).

ii Adsorption (physisorption)

Les adsorbants sont en général des solides poreux car la surface spécifique impacte la quantité d'énergie libérée lors du processus. Parmi les adsorbants connus, les plus prometteurs pour le stockage de chaleur longue durée sont *les silicates mésoporeux*⁸, *les zéolites*, *les aluminophosphates*, *les MOFs*⁹ et *les charbons actifs* ([29],[30]).

a Les silicates mésoporeux

Les gels de silice synthétiques sont les matériaux les plus connus de ce groupe. Ces matériaux amorphes sont formés par agglomération de particules. La taille et l'arrangement de ces dernières déterminent la surface spécifique, la porosité et le volume du matériau. L'affinité pour l'eau de ces matériaux est régie par la quantité de groupes $-\text{OH}$ et $-\text{OR}$ dans leur composition. Malgré la possibilité de contrôler les propriétés de structure et la chimie de surface, leur disponibilité sur le marché et leur coût peu élevé, les gels de silice présentent des performances peu satisfaisantes ([9],[18]).

Les MCMs¹⁰, une nouvelle famille de silicates mésoporeux⁸, ont une porosité uniforme ([30], [31]), une structure très homogène ainsi qu'une surface spécifique et un volume poreux importants. S'ils ont une capacité de sorption d'eau faible, l'uniformité de la taille des pores les rendent intéressants pour la fabrication de composites sorption/réaction chimique qui seront décrits plus loin.

b Les zéolites

L'idée d'un système de stockage de chaleur par le biais du couple zéolite / H_2O pour le chauffage dans l'habitat n'est pas nouvelle ([32],[33],[34]). Les zéolites sont des alumino-silicates cristallins et poreux, dont la structure microporeuse⁸ uniforme et

⁸ Micropore : taille de pore inférieure à 2nm ; mésopore : taille de pore entre 2 et 50 nm ; macropore : taille de pore supérieure à 50 nm ([25]).

⁹ MOFs : Metal Organic Frameworks

¹⁰ MCMs : Mobil Crystalline Materials

sans distribution de taille ([18],[24],[26],[35]) est déterminée par des réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire dans lesquelles des molécules étrangères telles que l'eau peuvent pénétrer. Différents types de zéolites existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires et selon le rapport Si/Al. Les zéolites ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium, car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc. La nature des cations ainsi que leur position dans les zéolites ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption.

Les zéolites les plus courantes sont les zéolites A, X et Y. Les paires de travail 4A/ H_2O et NaX/ H_2O sont considérées comme étant les plus intéressantes pour le stockage de chaleur ([18]).

Une façon d'ajuster les propriétés de sorption des zéolites est de jouer sur le rapport Si/Al par le biais de la désalumination ([36]). En effet, les zéolites riches en aluminium ont généralement une affinité élevée pour l'eau et d'autres molécules polaires, de sorte qu'elles ont une importante capacité d'adsorption à des valeurs très faibles de pression partielle. Cette forte interaction est avantageuse pour le séchage de gaz, mais peut s'avérer gênante pour les applications de stockage de chaleur, vu les conditions de pression partielle et de température généralement envisagées. A contrario, une zéolite pauvre en aluminium est plutôt hydrophobe.

Les cations affectent les propriétés d'adsorption non seulement par obstruction partielle des micropores mais aussi par des interactions spécifiques avec les molécules adsorbées. Les ions contenus dans les zéolites peuvent être remplacés par d'autres types d'ions. L'échange d'ions peut être une autre façon d'adapter les propriétés d'adsorption des zéolites à des applications comme le stockage de chaleur ([37]).

Les zéolites les plus courantes sont faites de mélanges de cristaux de zéolite et de liants. Cependant, les liants réduisent le transfert de matière en empêchant l'accès aux sites actifs de la zéolite. Des zéolites sans liant ont été mis au point et présentent des performances intéressantes ; notamment en termes de capacité d'adsorption et de cinétique ([38]).

c Les ALPOs (alumino-phosphates)

Les alumino-phosphates sont des matériaux cristallins microporeux sans silice ([30],[31]). Ils ont un volume de pores modéré, et une distribution des pores uniforme. Bon nombre d'alumino-phosphates présentent une excellente stabilité thermique vu qu'ils subissent une calcination à 400-600 °C lors de leur synthèse. Leur affinité pour l'eau est plus faible que celle des zéolites mais plus importante que celle des silicates mésoporeux. Comme leur réseau cristallin ne contient pas de

cations compensateurs, ils sont neutres et modérément hydrophiles. Ils sont plus coûteux que les zéolites ou les gels de silice.

La substitution isomorphe de divers métaux dans le réseau cristallin de ces matériaux permet d'en modifier la structure et les propriétés de sorption afin les adapter aux contraintes de l'application recherchée. Les SAPOs¹¹, alumino-phosphates dans lesquels de la silice est incorporée à la place du phosphore, sont un exemple connu des matériaux obtenus par cette méthode.

d Les MOFs

Ce sont des matériaux hybrides poreux qui ont attiré l'attention en raison d'une combinaison de propriétés telles qu'une grande surface spécifique, un réseau de pores ouvert, des pores de taille ajustable ([30]). Ils sont utilisés dans des applications de séparation de gaz, de stockage et de catalyse. Les MIL-100 et MIL-101, qui peuvent être modifiés pour augmenter leur affinité pour l'eau en incorporant des anions dans leur structure par exemple, sont des pistes à explorer pour le stockage d'énergie thermique à long terme.

e Les charbons actifs

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis de processus d'activation contrôlés ([26],[30]). Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles va des micropores, en passant par les mésopores et aux macropores.

La surface des charbons actifs est en général non polaire, même si une légère polarité peut apparaître par une oxydation de la surface. En conséquence, ils n'ont pas besoin de séchage préalable 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. Tout comme les MCMs¹⁰ vus plus haut, le charbon actif est étudié comme matrice poreuse pour les composites sorption/réaction chimique ([39]).

¹¹ Silico-aluminophosphates

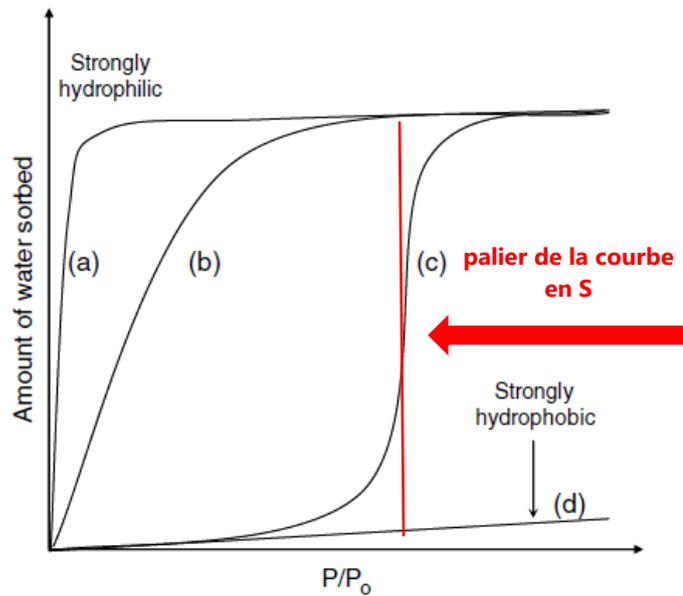


Figure 1-4 : L'adsorbant idéal, la quantité d'eau adsorbée est donnée en fonction de la pression de vapeur relative ([31],[40])

Ainsi, si ces matériaux possèdent des potentialités intéressantes ([41]), ils doivent souvent être modifiés pour obtenir les propriétés qui permettront de satisfaire au cahier des charges imposé par le système de stockage de chaleur longue durée. Selon Aristov ([31]), lorsque l'adsorbant est la vapeur d'eau, l'adsorbant idéal pour le stockage de chaleur à long terme doit présenter des isothermes d'adsorption en forme de S (Figure 1-4), le palier de cette courbe en S étant fonction notamment des conditions opératoires.

1.1.1.1.3 Projets

Plusieurs projets internationaux de stockage longue durée à adsorption (physisorption) ayant pour objectif de montrer la faisabilité et la pertinence de tels systèmes ont vu le jour récemment. Une brève description de quelques uns de ces projets est donnée dans le Tableau 1-2 (p. 23).

Absorbant	Nature de l'étude	Application visée et type de système	Températures de charge et de décharge (°C)	Densité d'énergie (kWh/m ³)	Niveau de puissance (kW)	Faits marquants	Institut
LiBr (solution) / H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Chauffage Fermé	c ^{xiii} : 75 – 90 d ^{xiv} : 30 - 38	t ^{xv} : 252	c : 2,5	<ul style="list-style-type: none"> Condenseur, évaporateur, absorbeur, désorbeur, 2 réservoirs de stockage (un premier pour la solution de LiBr, un second pour l'eau). Phénomène de cristallisation <ul style="list-style-type: none"> Inconvénient : pompage et circulation de la solution de LiBr ; Avantage : potentiel d'augmentation de la capacité de stockage d'un facteur 3. Corrosion de parties en cuivre. 	LOCIE
CaCl ₂ (solution) / H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Chauffage Fermé	c : 70 – 80 d : 21	p ^{xvi} : 116 [‡]		<ul style="list-style-type: none"> Un réacteur (condenseur, évaporateur, absorbeur, désorbeur), 2 réservoirs de stockage (un premier pour la solution de CaCl₂, un second pour l'eau). Fuites dans le réacteur qui pénalisent la phase de décharge en impactant la pression d'équilibre de l'eau. 	LOCIE
NaOH / H ₂ O	Prototype de laboratoire	Chauffage et ECS Fermé	c : 100 – 150 d : 40 - 65	t (anhydre) : 250 ^{xvii} p : 5	c : 1 d : 1	<ul style="list-style-type: none"> 3 réservoirs (un premier pour l'eau, un second pour une solution peu concentrée de soude caustique, un dernier pour une solution concentrée de soude caustique), un réacteur auquel 2 échangeurs de chaleur sont intégrés, un ballon d'eau chaude pour l'usager. Procédé à un étage ou à deux étages : <ul style="list-style-type: none"> Le procédé à deux étages permettrait d'abaisser la température de décharge ; 	EMPA [en cours : projet COMTES]

^{xiii} Température de charge

^{xiv} Température de décharge

^{xv} Densité d'énergie dite « théorique » ou du matériau : ratio entre la capacité de stockage et le volume de matériau actif au maximum de capacité de sorption dans les conditions opératoires envisagées pour le prototype.

^{xvi} Densité d'énergie dite du « prototype » : ratio entre la capacité de stockage et le volume de tous les réservoirs de stockage, y compris les conduites pour les échanges entre les différents réservoirs et les enceintes pour les échanges de chaleur.

^{xvii} Pour le procédé à deux étages.

[‡] Données issues de simulations.

						<ul style="list-style-type: none"> ○ L'efficacité des procédés à double étage est plus faible comparé aux procédés à un étage. • Cristallisation de la solution de NaOH. • Corrosion. 	
CaCl ₂ (solution) / H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Chauffage Fermé	c ^{xiii} : 138	p ^{xvi} : 106 – 381 [‡]		<ul style="list-style-type: none"> • Un réservoir de stockage de 1.5 m³ exploitant à la fois le stockage par chaleur sensible et les mécanismes d'absorption, un échangeur de chaleur à tubes parallèles. • La différence de masse volumique entre les différentes solutions est utilisée pour empêcher le mélange de ces dernières ; l'échangeur de chaleur et un collecteur de stratification permettent d'injecter ou de prélever de l'énergie et du fluide. 	Université du Minnesota
LiCl / H ₂ O	Prototypes industriels in situ	Chauffage dans certaines configurations et refroidissement Fermé	c : 46 - 87 d ^{xiv} : 30	t ^{xv} (sel anhydre) : 253 p : 86	c : 1 d : 8	<ul style="list-style-type: none"> • Trois phases : la solution de LiCl, les cristaux de LiCl et l'eau. • En tenant compte des échangeurs de chaleur, des réservoirs présents dans le prototype, la densité d'énergie obtenue n'est que 1.2 supérieure à celle de l'eau (pour ΔT=60°C). • La cristallisation est utilisée pour augmenter la densité d'énergie. • Convient pour du stockage à court terme. 	SERC et ClimateWell AB

Tableau 1-1 : Systèmes à absorption ([9],[18],[20],[42],[43],[44],[45],[46],[47],[48],[49])

Adsorbant	Nature de l'étude	Application visée et type de système	Températures de charge et de décharge (°C)	Densité d'énergie (kWh/m ³)	Niveau de puissance (kW)	Faits marquants	Institut
Zéolite 13X / H ₂ O	Prototype in situ	Chauffage et refroidissement Ouvert	c ^{xiii} : 130 d ^{xiv} : 65	p ^{xvi} : 124 (chauffage) 100 (refroidissement)	d : 135	<ul style="list-style-type: none"> • Système de stockage qui sert de tampon dans un réseau de chaleur local à Munich. 1300 kWh sont stockés pour le chauffage d'une école (pendant 14h) avec une puissance maximale de 135 kW. • Source de chaleur pour la phase de charge : réseau de chaleur local en heure creuse. 	ZAE Bayern [Sorption storage on district heating network]
Zéolite 4A / H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Chauffage et ECS Ouvert	c : 180 d : 10 - 35	t ^{xv} : 160 ^{xvii} p : 120 ^{xviii}	d : 1-1,5	<ul style="list-style-type: none"> • Structure monolithique de la zéolite (nid d'abeilles) : meilleure cinétique d'adsorption et réduction des pertes charges par rapport à des lits fixes de billes ou autres formes d'adsorbant. • La phase de charge est plus sensible aux paramètres d'entrée que la phase de décharge. • Nécessité d'utiliser des collecteurs solaires à tubes sous vide vu la température de charge. • Avec 8m³ de zéolite possibilité de réaliser un stockage longue durée seulement pour une maison passive. 	ITW [projet Monosorp]
Gel de silice / H ₂ O	Simulation Prototype in situ	Chauffage et ECS Fermé	c : 88 - 90 d : 38 - 42	t : 50 p : 33,3	d : 0,5-1	<ul style="list-style-type: none"> • L'adsorbant et l'évaporateur /condenseur sont insérés dans un unique réservoir : <ul style="list-style-type: none"> ○ Réduction des pertes de charges par rapport au prototype de première génération (projet HYDES) entre l'adsorbant et l'évaporateur / condenseur; ○ Apparition de gel qui nécessite l'introduction d'une valve entre les deux éléments précédents. • Pour un contenu en eau du gel de silice de plus de 13%, l'élévation de température n'est pas suffisante pour compenser les déperditions thermiques dans les conduites, les échangeurs de chaleur et les réservoirs : la paire gel de silice /eau n'est pas adaptée pour du stockage de chaleur longue durée vu qu'il faut des volumes importants. 	AEE Intec [projet MODESTORE, projet COMTES]

^{xvii} Chaleur d'adsorption et chaleur sensible

^{xviii} Chaleur d'adsorption

Zéolite 13X (gel de silice) / H ₂ O	Prototype de laboratoire	Chauffage Fermé	c ^{xiii} : 180 d ^{xiv} : 20 - 22	t ^{xv} : 180 p ^{xvi} : 57,8	d : 0,8-1,8	<ul style="list-style-type: none"> Impact du choix d'échangeur de chaleur; L'augmentation de la section de passage dans le lit fixe augmenterait la puissance de chauffage ou de refroidissement du système; Pour du stockage de chaleur longue durée, un compromis entre la densité d'énergie et la puissance est à trouver. 	SPF
Zéolite 5A / H ₂ O	Prototypes de laboratoire	Chauffage Fermé	c : 80 – 120 d : 20 - 30	t : 83,3 ^{xix} p : 22,2 – 36,1 ^{xix}		<ul style="list-style-type: none"> 2 prototypes <ul style="list-style-type: none"> Prototype 1 : les billes de zéolite sont collées aux ailettes de l'échangeur de chaleur dans l'adsorbeur; Prototype 2 : un adsorbeur / désorbeur (lit fixe de billes de zéolite) contenant 8 échangeurs de chaleur connectés en parallèle, un évaporateur / condenseur connecté à un enroulement hélicoïdal en cuivre et un matériau capillaire à ses extrémités. Les températures de fonctionnement, en phase de charge notamment, ont une très forte influence sur les performances du système. 	TNO [projet E-Hub]
Zéolite 13X / H ₂ O	Prototype de laboratoire	Chauffage Ouvert	c : 130 d : 60	t : 80 - 90	d : 0,5-1	<ul style="list-style-type: none"> 150 kg de zéolite dans 2 modules. Points d'amélioration du concept : <ul style="list-style-type: none"> Amélioration de l'efficacité de stockage thermique du système, par l'amélioration de l'étanchéité à l'air pour réduire les pertes thermiques; Utilisation de la chaleur sensible du système de stockage, autant que possible; L'augmentation du rapport entre la puissance thermique sur l'énergie électrique auxiliaire. 	ECN [projet E-Hub]
Zéolite 13X / H ₂ O	Prototype de laboratoire	Chauffage Ouvert	c : 120-180 d : 20	p : 104	d : 2	<ul style="list-style-type: none"> Prototype conçu de façon à fournir 2 kW pendant au moins 2h 2 modules contenant 80 kg de matériaux pouvant fonctionner en série ou en parallèle 	STAID

Tableau 1-2 : Systèmes à adsorption physique ([9],[10],[18],[20],[42],[48],[49],[50],[51])

^{xix} Prototype 2

1.1.1.2 Le stockage par réaction chimique

Le stockage de chaleur par voie chimique (chimisorption) s'appuie sur des *réactions chimiques renversables* au cours desquelles l'énergie est stockée/déstockée lors de la création/destruction de liaisons chimiques. Plusieurs types de réactions chimiques renversables peuvent être utilisés pour stocker la chaleur : *hydratation ou carbonatation d'un oxyde, la déshydrogénation d'hydrocarbures, l'hydratation de sels, etc...*

1.1.1.2.1 Matériaux

Une étude visant à rechercher les matériaux candidats à une utilisation dans un système de stockage saisonnier chimique a été menée par Visscher et al. ([52]). Des travaux menés au PROMES ([48],[53]) ont aussi permis d'identifier des paires potentielles. En tenant compte des critères (p. 12) qui président au choix du matériau adéquat pour le stockage de chaleur longue durée dans un bâtiment, les paires présentant le plus de potentiel sont : $MgSO_4/H_2O$, FeO/CO_2 , FeO/H_2O , $CaSO_4/H_2O$ (Tableau 1-3, [5]).

A	+	B	↔	C	Densité d'énergie (kWh/m ³)	Température de réaction (°C)
MgSO ₄		H ₂ O		MgSO ₄ .7H ₂ O	780	122
FeO		CO ₂		FeCO ₃	720	180
FeO		H ₂ O		Fe(OH) ₂	610	150
CaSO ₄		H ₂ O		CaSO ₄ .2H ₂ O	390	89

Tableau 1-3 : Matériaux potentiels pour le stockage de chaleur chimique

L'ECN a engagé des travaux de caractérisation de ce matériau ([18],[54],[55]). L'estimation de l'énergie disponible pour la phase de charge est basée sur les performances des meilleurs capteurs solaires actuellement disponibles, qui ont une température de fonctionnement autour de 150°C. Les résultats montrent que la déshydratation de $MgSO_4.7H_2O$ se déroule en au moins trois étapes (Tableau 1-4).

C	↔	A	+	B	Densité d'énergie (kWh/m ³)
MgSO₄.7H₂O (s)		MgSO ₄ .6H ₂ O (s)		H ₂ O (g)	111
MgSO₄.6H₂O (s)		MgSO ₄ .0,1H ₂ O (s)		5,9H ₂ O (g)	611
MgSO₄.0.1H₂O (s)		MgSO ₄ (s)		0,1H ₂ O (g)	11

Tableau 1-4 : Etapes de déshydratation de MgSO₄.7H₂O

La seconde étape de déshydratation présente une densité d'énergie élevée (611 ± 28 kWh/m³) avec une température de réaction inférieure à 150°C. Par conséquent, cette étape est la plus intéressante pour la réalisation d'un système de stockage de chaleur longue durée compact dans l'habitat.

Toutefois, si la densité d'énergie est importante pour le dimensionnement d'un système de stockage, la cinétique d'hydratation joue un rôle crucial.

L'hydratation de MgSO₄ dans des conditions hygrothermiques variables montre que la cinétique dépend de ces dernières ([56],[57]). En effet, la cinétique est lente et l'hydratation incomplète si elle est effectuée en dessous de la HRD²⁰ de l'hydrate inférieur. Comme l'hydratation se fait à partir de la surface du cristal, une croûte de la phase hydratée supérieure se forme autour du noyau de la phase hydratée inférieure ou non hydratée. Cette dernière empêche le transport de la vapeur d'eau jusqu'à la phase non hydratée. Au-dessus de la HRD de l'hydrate inférieur, la cinétique d'hydratation est plus rapide en raison de la présence d'une solution saline. Dans la Figure 1-5, le diagramme des phases du système MgSO₄/H₂O est représenté afin de mettre en évidence la notion d'hydrate « inférieur » ou « supérieur ».

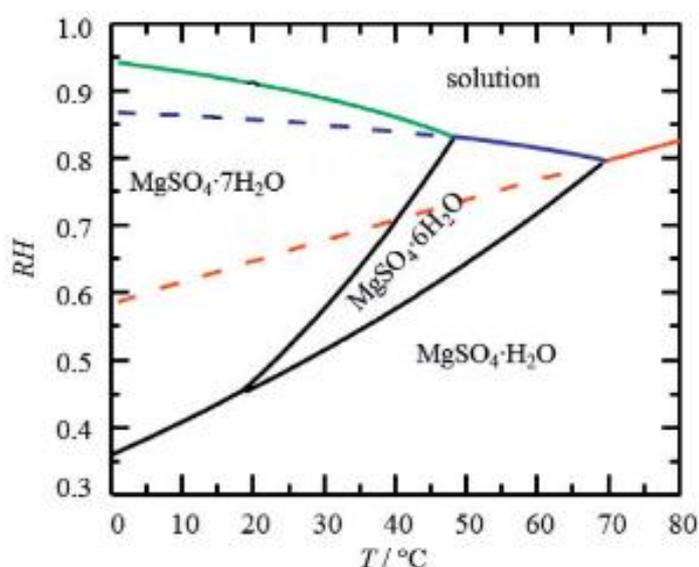
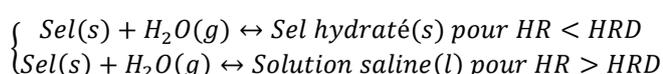


Figure 1-5 : Diagramme des phases du système MgSO₄/H₂O (en ordonnée l'humidité relative, en abscisses la température [57])

L'hydrate stable MgSO₄·7H₂O n'est atteint que si la réaction est réalisée au-dessus de la HRD de MgSO₄·6H₂O. Ce résultat est important en ce qui concerne l'utilisation de

²⁰ La *déliquescence* est la propriété qu'ont certains corps solides d'absorber l'humidité et de passer de l'état liquide ou semi-liquide. Il vient donc :



où HRD est le taux d'humidité relative au-dessus duquel le sel est en phase liquide.

sulfate de magnésium : la haute densité de stockage théorique de 611 kWh/m^3 ne peut être réalisée que pour des taux d'humidité relative suffisamment élevés.

L'exemple du sulfate de magnésium montre que si les densités énergétiques du stockage de chaleur par voie chimique sont élevées, leur mise en œuvre reste encore incertaine en raison de l'apparition de phénomènes désavantageux tels que la formation d'une croûte lors de l'hydratation qui impacte négativement la densité de puissance du système obtenu, la libération d'acide chlorhydrique dans le cas de MgCl_2 ([58],[59]) avec en corollaire des problèmes de corrosion, etc.

1.1.1.2.2 Projets

Dans le Tableau 1-5 (p. 27), quelques projets de stockage de chaleur chimique sont passés en revue.

Une nouvelle famille de matériaux est en cours d'investigation afin de pallier les inconvénients liés à la mise en œuvre des matériaux classés dans la catégorie du stockage chimique : les composites de sorption/sel hygroscopique.

Matériau	Nature de l'étude	Application et type de système	Températures de charge et de décharge (°C)	Densité d'énergie (kWh/m ³)	Niveau de puissance (W)	Faits marquants	Institut
SrB ₂ / H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Chauffage Ouvert	c ^{xiii} : 80 d ^{xiv} : 25	t ^{xv} : 390 (sel hydraté) p ^{xvi} : 190 (hors isolation)		<ul style="list-style-type: none"> Prototype contenant 400 kg de sel hydraté répartis dans 8 lits fixes. La puissance de réaction dépend du débit d'air humide et de l'écart à l'équilibre imposés. 	PROMES [projet ESSI]
MgCl ₂ / H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Chauffage et ECS Fermé	c : 130 d : 50	p : 140		<ul style="list-style-type: none"> MgCl₂ est très soluble dans l'eau avec un HRD²⁰ qui vaut 11.3% à 30°C : <ul style="list-style-type: none"> Conditions opératoires en phase de décharge : pression de vapeur d'eau de 12 mbar et une température supérieure à 30°C, MgCl₂.6H₂O est stable. 	ECN [projet E-Hub]
Na ₂ S / H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Refroidissement Fermé	c : 83 d : 35		d : 0,7	<ul style="list-style-type: none"> La chaleur résiduelle est utilisée comme source chaude. Un évaporateur/condenseur, un accumulateur ; un module contient 7 kg de Na₂S. La température du condenseur doit être la plus basse possible afin d'obtenir une puissance de charge suffisante. Attention à la consommation d'énergie des auxiliaires (ventilateurs, pompes, valves, etc.). 	ECN [projet SWEAT]
SrB ₂ / H ₂ O KAl(SO ₄) ₂ /H ₂ O	Simulation Prototype de laboratoire	Chauffage Ouvert	c : 60 d : 15-20	t : 240	d : 100	<ul style="list-style-type: none"> Formation d'une croûte au cours de l'hydratation. Définition d'un indicateur de performance du réacteur. 	PROMES/CEA LITEN [projet ESSI]

Tableau 1-5 : Performances de quelques prototypes de stockage chimique ([9],[16],[18],[20],[48],[60])

1.1.1.3 Les composites sorption/réaction chimique

En général, un adsorbant pour une application donnée (le chauffage ou l'eau chaude sanitaire dans un bâtiment par exemple) est choisi en effectuant une recherche parmi les matériaux existants, ce qui a été vu plus haut. Ce processus est chronophage, mais permet d'obtenir une solution au problème formulé, bien qu'elle ne soit pas la plus adéquate. Une approche différente consiste à synthétiser et concevoir des matériaux ayant des propriétés d'adsorption permettant de répondre au mieux aux exigences d'une application particulière. L'obtention d'adsorbants sélectifs vis-à-vis d'un adsorbat donné constitue un enjeu majeur pour l'optimisation des matériaux de stockage.

C'est la démarche employée pour réaliser les composites sorption/sel hygroscopique ([5],[9],[13],[20],[39],[61],[62],[63]), qui ont vu le jour pour des applications de refroidissement ([64],[65]).

Ceux-ci sont développés et étudiés avec essentiellement deux objectifs :

- Améliorer les transferts de chaleur et de masse des matériaux employés dans les réactions chimiques renversables. Le gonflement du sel réduit le transfert de chaleur, et l'agglomération de sel réduit le transfert de masse. Par conséquent, la matrice dans laquelle le sel est dispersé doit avoir une structure poreuse et une conductivité thermique élevée, afin d'éviter les problèmes mentionnés ci-dessus.
- Augmenter la capacité d'adsorption des adsorbants. En effet, ce sont des adsorbants pour lesquels l'un des composants peut être un adsorbant ordinaire (gel de silice, charbon actif, etc.) qui sert de matrice ; et le second composant, un sel hygroscopique, est dispersé dans les pores de ce dernier. L'interaction du sel avec le sorbat augmenterait la capacité de sorption.

Les composites font l'objet de plusieurs études depuis plusieurs années (Tableau 1-6).

Composite	Températures de charge et de décharge (°C)	Densité d'énergie (kWh/m ³)	Niveau de puissance (W)	Institut
Matrice inerte	SrB ₂ / GNE (graphite inerte expansé)	c ^{xiii} : 80	t ^{xv} : 175 p ^{xvi} : 60 (chauffage) 40 (refroidissement)	PROMES
	Na ₂ S/ graphite			Uni. Chiang Mai [projet MCES]
	Na ₂ S/ cellulose			ECN
	MgCl ₂ /cuivre, graphite ou sable			Uni. Leuphana of Lüneburg
Matrice active	MgSO ₄ /zéolite 13X	c : 150 d ^{xiv} : 20	Lit réactif : 166 p : 90	64 EDF R&D/ CETHIL
	MgSO ₄ /zéolite 4A	c : 180	t : 178	ITW
	MgCl ₂ /zéolite 4A			Uni. Leuphana of Lüneburg
	CaCl ₂ /alumino silicate		t : 172	TH Wildau
	CaCl ₂ /alumino silicate		t : 170	IRCE Lyon

Tableau 1-6 : Quelques composites ([13],[16],[18],[20],[48],[66])

Si le choix du matériau utilisé dans le système de stockage joue un rôle clé, le réacteur, dans lequel les phases de charge et de décharge ont lieu, revêt une importance capitale.

1.1.2 Les réacteurs

Après quelques considérations d'ordre général sur les réacteurs mettant en jeu des réactions entre un solide et un gaz, quelques configurations et projets seront décrits afin d'en relever les forces et faiblesses.

1.1.2.1 Généralités

Ces systèmes doivent permettre un contact optimal entre les phases fluide et solide. Il faut notamment éviter les passages préférentiels et les volumes morts, et faire en sorte que l'intensité des transferts de chaleur et de matière soit la plus élevée possible.

En général, le fluide traverse le réacteur en continu, mais différentes situations peuvent être envisagées pour le solide : l'opération peut s'effectuer par charges (discontinu) ou en continu. Dans le premier cas, le solide peut être fixe ou mis en mouvement dans l'appareil. Dans le second cas, il est mis en circulation à travers le réacteur soit par un dispositif mécanique, soit par gravité, soit de manière pneumatique.

Par ailleurs, en plus de la recherche de la performance optimale du point de vue de la cinétique et de la consommation énergétique du procédé, le choix de l'appareil devra respecter les contraintes liées à la nature et aux caractéristiques du fluide et du solide.

Il existe une grande variété de réacteurs pour réaliser ce type d'opération. Une classification selon le mode de support ou de circulation du solide donne :

- les réacteurs à lit fixe,
- Les réacteurs à lits fluidisés (lit circulant, lit à jets),
- Les réacteurs à agitation mécanique (réacteur rotatif, réacteur cylindrique à pâles),
- Les réacteurs à circulation par gravité (lit mobile, système à écoulement aéré du solide),
- Les réacteurs à avancement mécanique (réacteur à chariot, réacteur à toile ou à bande, réacteur à vis, four rotatifs, etc.).

Ces réacteurs sont décrits dans ce qui suit.

1.1.2.1.1 Les réacteurs à lit fixe

Le lit fixe ([67]) est le plus utilisé et le plus facile à réaliser techniquement. Le lit est contenu dans une enceinte et soutenu par une grille ou une plaque poreuse qui permet la circulation du gaz. Les grains de solide sont empilés les uns sur les autres et sont immobiles. Plusieurs variantes de ce réacteur sont disponibles et utilisées selon les caractéristiques de la réaction mise en œuvre.

i Configurations de lit fixe

a Les lits épais

Le lit est considéré comme étant épais lorsque la hauteur de la couche de grains solides est au moins égale au diamètre équivalent de la section droite du lit (Figure 1-6). La circulation du fluide se fait verticalement, de bas en haut ou de haut en bas.

Lorsque l'appareil doit fonctionner à haute température, les parois sont protégées par un revêtement intérieur afin de limiter la température de l'enveloppe.

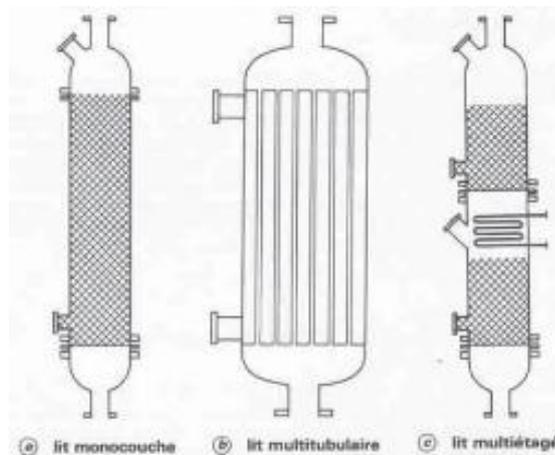


Figure 1-6 : Les lits épais ([67])

b Les lits horizontaux minces

L'épaisseur du lit varie de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres et le solide est disposé sur une surface horizontale souvent poreuse (Figure 1-7). Le fluide circule soit verticalement à travers le lit, soit parallèlement au lit.

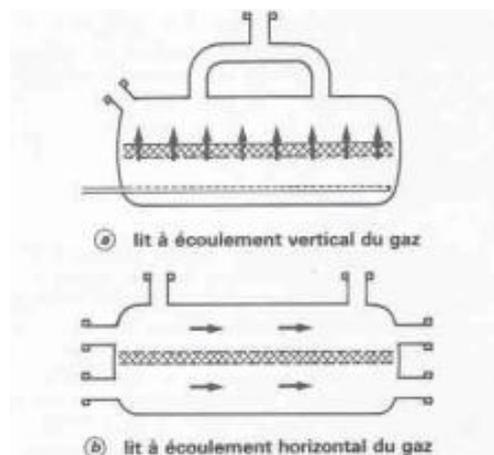


Figure 1-7 : Les lits horizontaux minces ([67])

c Les lits verticaux minces

Les grains sont maintenus entre deux parois verticales permettant la circulation radiale du fluide, de l'intérieur vers l'extérieur et vice versa (Figure 1-8). Ces parois constituent deux enveloppes coaxiales. Ce type de lit est moins simple à réaliser que ceux décrits précédemment.

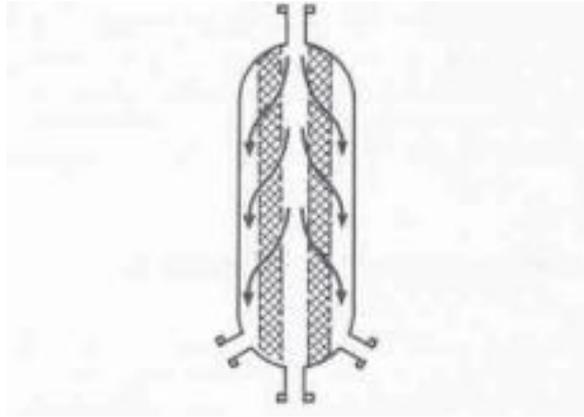


Figure 1-8 : Les lits verticaux minces ([67])

La réalisation des lits fixes nécessite de porter une attention particulière à quelques éléments.

ii Conception des réacteurs à lit fixe

a Réalisation et chargement du lit

Le support du lit doit être perméable au fluide. Lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser une toile métallique ou une grille (contraintes thermiques ou corrosion), le volume au-dessus du lit de grains est rempli par un lit fixe auxiliaire constitué d'un matériau inerte. Les arrivées ou départs de fluide sont alors protégés pour éviter l'accumulation ou l'entraînement de ce dernier.

Afin d'éviter les passages préférentiels de fluide et les zones mortes, il est impératif de veiller à obtenir un empilement au sein du lit le plus uniforme possible ([67],[68],[69]). Les risques sont plus importants dans les lits horizontaux minces parcourus par un fluide. Il convient aussi de vérifier, dans le cas d'un lit multi tubulaire par exemple, que les pertes de charge sont équilibrées dans chaque tube. En outre, une inspection périodique du lit est nécessaire pour s'assurer que des variations de l'empilement ne se sont pas produites.

b Taille et forme des grains

Ceux-ci doivent être conçus et empilés dans le lit fixe de façon à ce que le transfert de chaleur se fasse de façon satisfaisante. Le grain doit aussi être exposé le plus uniformément possible au fluide pour favoriser le transfert de matière dans le grain. De plus, les pertes de charges obtenues doivent être les plus basses possibles car elles influent considérablement sur les transferts de chaleur et de masse.

Plusieurs mises en forme des matériaux sont possibles : monolithes, cylindres creux, sphères, etc. Il s'agit donc de choisir celle qui permet de satisfaire aux recommandations énoncées ci-dessus. Les travaux de N'Tsoukpoe et al. ([70]) sur l'influence de la taille des particules d'adsorbant sur les transferts de chaleur et de masse dans les pompes

à chaleur chimiques ou le stockage de chaleur thermochimique montrent, lorsqu'il s'agit de lits pulvérisés ou d'un empilement de particules, qu'il faut privilégier l'utilisation de particules de petite taille.

c Circulation du gaz

Suivant que le lit est le siège d'une réaction fortement exothermique ou que le mélange réactionnel contient un composant corrosif, l'emplacement de l'arrivée ou le départ du/des fluides varie.

S'il existe un risque de fluidisation du solide, une circulation du fluide de haut en bas sera privilégiée. En effet, afin d'éviter la création des poussières due au mouvement des grains de solide les uns par rapport aux autres, la vitesse doit être limitée afin de ne pas travailler au voisinage de la vitesse limite de fluidisation des grains.

Une autre précaution à prendre concerne la répartition du gaz sur toute la section de la couche : celle-ci doit être homogène. Cette homogénéité est déterminée par la régularité de l'empilement, par la conception et la réalisation du distributeur de gaz et des alimentations. Une façon simple de s'assurer de la régularité de la distribution du gaz est de créer des pertes de charge plus importantes dans le lit que dans la zone d'entrée du gaz ([68]).

d Echanges de chaleur

Dans des lits à faible diamètre, l'évacuation ou l'apport de chaleur ([67]) peut se faire par une double paroi dans laquelle circule un fluide caloporteur. Il peut cependant exister des gradients radiaux de température importants à l'intérieur de la couche de grains.

Si le diamètre est important, le rapport de la surface des parois au volume de la couche de grains ne permet pas un transfert de chaleur convenable. Plusieurs possibilités existent alors :

- La mise en place de serpentins dans la couche de grains. Des difficultés de remplissage ainsi que le risque d'apparition de passages préférentiels le long des tuyaux sont cependant à prendre en compte. Ces systèmes sont en général réservés au refroidissement de lits dont la température n'excède pas 200°C, la dilatation des tubes pouvant provoquer l'écrasement des grains et la formation de poussières.
- La mise en place de tubes d'échange verticaux à l'intérieur du lit.
- Le remplissage de tubes avec les grains de solide, qui sont ensuite placés dans la calandre d'un échangeur parcouru par un fluide caloporteur. Les surfaces d'échange obtenues par unité de volume de couche sont très importantes par ce biais. C'est une technique couramment employée dans les réacteurs catalytiques qui sont le siège de réactions fortement exothermiques.

1.1.2.1.2 Les réacteurs à lit fluidisé

Un lit fluidisé est un lit de particules solides maintenues en suspension par la circulation ascendante d'un ou plusieurs fluides. Le mouvement des particules dû à la circulation des fluides n'est obtenu que si la vitesse ascendante du fluide est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation²¹.

Toutes les particules ne sont pas aptes à être fluidisées et celles qui le sont peuvent se comporter différemment vis-à-vis de la fluidisation. Par conséquent, en fonction de la masse volumique des particules et de leur taille moyenne, ainsi que des propriétés du gaz de fluidisation telles que la masse volumique, Geldart ([67],[71]) a proposé une classification (Figure 1-9).

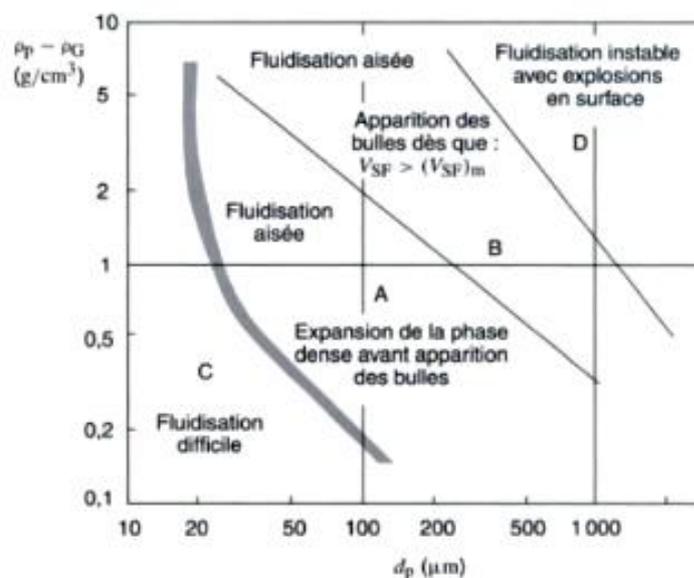


Figure 1-9 : Classification des particules en fonction de leur aptitude à être fluidisées ([67])

Le choix d'un réacteur à lit fluidisé pour mettre en œuvre une application dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être classés en avantages et inconvénients :

- Avantages
 - suppression des phénomènes de diffusion intra particulaire, en raison de la faible taille des particules,
 - suppression des gradients radiaux,
 - atténuation des gradients axiaux,
 - minimisation des risques de points chauds et d'instabilité thermique, ce qui est souhaitable pour des réactions exothermiques,
 - les coefficients de transfert de chaleur sont élevés.
- Inconvénients

²¹ La vitesse minimale de fluidisation est la vitesse du fluide à partir de laquelle le lit fluidisé s'établit.

- Pour une même quantité de grains qu'un lit fixe, un réacteur mettant en œuvre un lit fluidisé a un volume plus important.
- L'hydrodynamique et la modélisation de ces réacteurs sont complexes. En effet, les phénomènes turbulents et l'extrême dépendance du système aux moindres variations rendent très difficile toute modélisation.
- La consommation d'énergie est plus importante que pour un lit fixe.

1.1.2.1.3 Les réacteurs à agitation mécanique, à avancement mécanique et à circulation par gravité

Dans les réacteurs à agitation mécanique ([67]), le mouvement du solide est réalisé à l'aide d'un agitateur mécanique interne et le solide ne circule pas. Les solides mis en œuvre dans ces réacteurs doivent avoir une assez bonne coulabilité²². L'agitateur mécanique permet d'augmenter le transfert de chaleur et empêche la formation d'agglomérats.

Quant aux réacteurs à avancement mécanique, la circulation du solide est assurée par des dispositifs mécaniques. Ils sont bien adaptés aux matériaux thermosensibles et résistants à l'attrition²³.

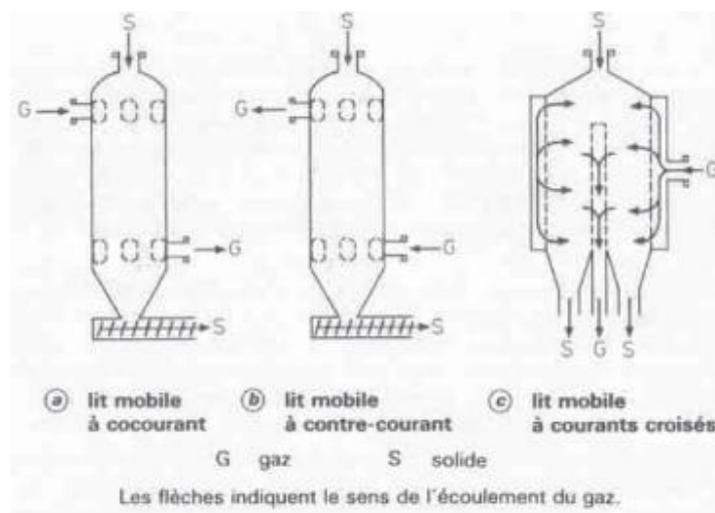


Figure 1-10 : Lit à écoulement par gravité ([67])

Le réacteur à circulation par gravité est constitué d'un empilement de grains au sein d'une enceinte. L'empilement se déplace de haut en bas sous l'effet de la gravité. L'écoulement du gaz à travers le lit peut se faire à co-courant, à contre-courant ou à courants croisés (Figure 1-10). Le solide doit s'écouler suivant un mouvement aussi proche que possible de l'écoulement piston sans formation de zones stagnantes :

²² La coulabilité est l'aptitude d'une poudre à s'écouler librement.

²³ L'attrition est un phénomène mécanique qui consiste en l'usure de la surface des particules solides suite à un choc ou un frottement et se traduit par la libération de très fines particules.

cela implique un certain nombre de précautions lors de son introduction et de son soutirage, ainsi que la mise en place dans l'enceinte de dispositifs adéquats. Si les conditions de circulation sont respectées, ce lit possède les avantages du lit fixe et permet d'obtenir des performances élevées. Toutefois, ce procédé requiert l'utilisation de solides résistants à l'attrition.

1.1.2.2 Projets et prototypes

Différentes configurations et types de réacteurs sont à l'étude.

1.1.2.2.1 Séparés, intégrés ou modulaires?

Suivant que le système de stockage est ouvert ou fermé, le prototype peut être intégré ou séparé :

- Dans un réacteur séparé, les produits et les réactifs sont stockés dans des enceintes différentes. Les réactifs sont transportés jusqu'au réacteur où la charge ou la décharge a lieu, puis réacheminés vers les enceintes de stockage une fois la réaction terminée.
- Dans un réacteur intégré, la réaction se produit au sein de l'enceinte de stockage.

En général, si le matériau sélectionné est un solide, des réacteurs intégrés sont utilisés. L'avantage est qu'il n'est pas nécessaire de transporter le matériau et que c'est un réacteur facile à mettre en œuvre ([72]).

Toutefois, pour des applications comme que le stockage de chaleur longue durée, selon ([20],[73],[74]), lorsque le système de stockage n'est pas compartimenté, les pertes de chaleur sensible liées au chauffage de l'ensemble du contenu du réacteur avant la phase de déshydratation augmentent, ce qui requiert une surface d'échange de chaleur beaucoup plus grande que pour un réacteur séparé. Or, il est possible de chauffer seulement la quantité requise de matériau dans ce dernier, rendant ainsi le processus de charge plus efficace. Des avantages similaires se retrouvent lors de la décharge du matériau. De plus, l'isolation d'un réacteur séparé est plus aisée que celle d'un réacteur intégré.

Le réacteur modulaire ([16]) quant à lui comporte plusieurs modules, qui peuvent être séparés ou intégrés, dont le nombre est défini de façon atteindre une capacité de stockage et une puissance de déstockage cibles. Ceci est très commode lors de l'utilisation de tel système. Il faut toutefois faire attention à :

- la stratégie de régulation et au dimensionnement des systèmes auxiliaires,
- le ratio entre le volume de matériau et le volume du réacteur entier : la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer ou refroidir les parties métalliques du réacteur doit être la moins élevée possible.

1.1.2.2.2 Quelques exemples de réacteurs

Pour le stockage de chaleur à long terme, plusieurs types de réacteurs ont été étudiés (Tableau 1-7) : le lit fixe, le lit agité, le lit fluidisé et le lit mobile (à circulation gravitaire).

Matériau	Institut	Type de réacteur	Faits marquants
MgCl₂.6H₂O	ECN	Lit fixe	Un prototype de laboratoire de système de stockage thermo-chimique ouvert a été réalisé. Le lit fixe peut contenir 15 litres de matériau et est capable de générer une puissance thermique de 150 W, à partir d'un débit d'air de 600 l/min et une pression de vapeur de 12 mbar. Le lit peut produire de la chaleur pendant plus de 40 heures, avec une densité d'énergie de plus de 0,5 GJ/m ³ . Cependant, la puissance transférée au cours la charge est égale à de 50 W. Cela est dû à une récupération de chaleur insuffisante et des pertes de charge dans le lit.
Zéolite (Köstrolith NaMSX) et MgSO₄	ECN	Lit fluidisé, lit agité et lit mobile	Une comparaison du volume du réacteur en fonction et temps de séjour et de l'intensité des transferts de chaleur est faite entre le lit agité, le lit fluidisé et le lit mobile. La taille du réacteur dépend de la cinétique de la réaction et peut augmenter de manière significative si le transfert de chaleur est faible. Les expériences ont montré que l'agitation des matériaux est un bon moyen d'améliorer le transfert de chaleur. L'agitation peut être combinée avec la circulation du matériau à travers un réacteur à vis.
Kal (SO₄)₂-3/12H₂O	CEA LITEN	Lit fixe	Le réacteur à lit fixe peut contenir jusqu'à 50 kg de sel qui réagit avec l'air humide. La conception du réacteur va être étudiée afin d'intensifier les transferts de chaleur et de masse et réduire les pertes de charge.
SrB₂/H₂O	PROMES [projet ESSI]	Lit fixe	Un prototype de stockage thermo-chimique fonctionnant sous air humide (facilité de construction, gestion simplifiée de la pression, pas d'échangeur de chaleur intégré au réactif, ...) a donc été dimensionné, construit et expérimenté. Il contient 400 kg de sel réactif, répartis dans huit lits réactifs.

Tableau 1-7 : Quelques exemples de réacteurs ([16],[18],[20],[48],[75],[76],[77])

1.1.2.3 Critères de choix

Le choix du réacteur adéquat pour le stockage de l'énergie thermique pour le chauffage de l'habitat dépend de plusieurs paramètres :

- le type et la cinétique de réaction (réaction rapide ou lente?)
- intensité des transferts de chaleur et de masse

- la possibilité de contrôler la température (pilotage des phases de charge et décharge)
- les propriétés du solide (ex. résistance à l'attrition²³)
- les organes auxiliaires (ex. organes de mise en mouvement du solide, encombrement final, consommation d'énergie)
- la maintenance
- la sécurité et l'environnement (ex. poussières, bruit, vibrations)

Alors que les réacteurs à empilement de grains sont plus adaptés aux réactions lentes (quelques heures), les réacteurs à lits transportés conviennent mieux aux réactions rapides (de la seconde à la minute) ([49],[78]).

	Lit fixe	Lit fluidisé
Avantages	Facilité de mise en œuvre Modélisation aisée	Transferts de masse et de chaleur plus intenses Minimisation des risques de points chauds
Inconvénients	Faible transferts de chaleur et de masse Pertes de charge	A quantité d'adsorbant égale, le volume du réacteur est plus important Hydrodynamique et modélisation complexe Attrition des particules

Tableau 1-8 : Avantages et inconvénients des réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé

Un récapitulatif des avantages et inconvénients des réacteurs à lit fixe et fluidisé, qui rentrent dans la catégorie des réacteurs à empilement de grains, est donné dans le Tableau 1-8 ci-dessus.

1.1.3 Bilan

Le mode de stockage de chaleur par voie chimique ou par sorption, en séparant les phases dans un processus renversible, présente en principe peu de pertes thermiques dans le temps et d'importantes densités d'énergie. Toutefois, les systèmes de stockage par sorption ou par réaction chimique couramment étudiés présentent différents avantages et inconvénients, et leur fonctionnement peut souvent entraîner de fortes contraintes technologiques pour le réacteur thermochimique.

Des efforts de recherche importants restent donc à fournir en ce qui concerne les matériaux, les réacteurs et les procédés dans leur ensemble afin d'aboutir à des applications in situ et rendre celles-ci compétitives économiquement (Tableau 1-9).

Technologie de stockage	Capacité (kWh/t)	Puissance (kW)	Efficacité (%)	Durée de stockage (h, j, m)	Coût (€/kWh)
Sensible (eau chaude)	10-50	1-10000	50-90	h-j	0.1-10
MCP	50-150	1-1000	75-90	h-j	10-50
Thermochimique	120-250	10-1000	75-100	h-j-m	8-100

Tableau 1-9 : Comparaison des différents modes de stockage suivant la capacité de stockage, la durée de stockage, le coût (d'après [21])

Les éléments mis en lumière dans cette première partie de l'état de l'art permettent de conforter les choix qui ont été faits en collaboration avec le projet ANR STAID²⁴ (Chapitre 3, p. 99) :

- un stockage de chaleur à adsorption,
- un mode de fonctionnement en air humide,
- un réacteur modulaire à lit fixe.

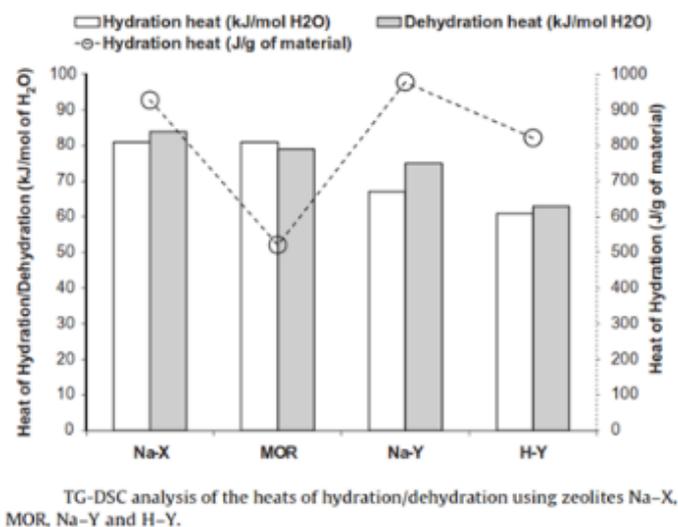


Figure 1-11 : Chaleur d'hydratation /déshydratation pour différentes zéolites ([79])

Le couple zéolite/H₂O (vapeur d'eau) est utilisé dans réacteur modulaire à lit fixe ouvert plutôt qu'un matériau composite sorption/réaction chimique (plus de détails concernant le choix du matériau sont fournis dans l'Annexe A). La paire zéolite/H₂O présente en effet des caractéristiques intéressantes telles qu'une densité énergétique importante (Figure 1-11) et remplit les conditions d'innocuité requises pour un système de stockage de chaleur pour l'habitat.

²⁴ Le projet ANR STAID ([118]) : Seasonal Thermochemical heat storage in buildings (Stockage thermochimique inter-saisonnier de l'énergie thermique dans les bâtiments)

Quant au lit fixe, bien qu'il présente certains inconvénients (p. 37), sa simplicité de mise en œuvre en fait un candidat intéressant pour l'application étudiée. Il est mis en œuvre dans un réacteur modulaire.

Les phénomènes physico-chimiques associés à cette technologie de stockage sont complexes à représenter : il s'agit de les connaître afin de déterminer les paramètres sur lesquels il faudra s'appuyer pour intensifier les transferts de chaleur et de masse dans le réacteur de stockage d'énergie thermique par adsorption. Un effort de modélisation est nécessaire afin de permettre l'intégration du système de stockage au procédé global dans un bâtiment, une résidence ou un quartier.

1.2 Mécanismes thermo-physiques ayant lieu dans le réacteur

La conception d'un réacteur de stockage de chaleur requiert une étude à plusieurs échelles :

- l'échelle du grain et sa structure poreuse où les réactions et les phénomènes de diffusion se produisent,
- l'échelle du réacteur, avec sa géométrie et ses caractéristiques, où les phénomènes de transfert de chaleur et de matière entre le fluide et les grains ainsi que les échanges entre le lit et les parois du réacteur ont lieu.

L'étude de ces phénomènes nécessite donc la compréhension des mécanismes réactionnels susceptibles de se produire et des propriétés de transferts (quantité de mouvement, masse, énergie) dans le lit fixe.

1.2.1 Les solides poreux

Un milieu poreux est constitué d'une *phase solide* (ou matrice), comportant des espaces vides (les pores), dans lesquels peut circuler un fluide. La matrice peut être formée de grains ou de fibres non soudés entre eux, elle est alors *non consolidée* (graviers, sable, billes de verre et d'acier) ; ou elle ne peut pas se diviser en grains ou fibres, elle est dite *consolidée* (grès, argiles, poudres frittées) ([80]). Un certain nombre de caractéristiques de ces milieux, décrites dans les paragraphes suivants, influent sur les phénomènes qui se produisent au sein de ceux-ci.

1.2.1.1 Porosité

La *porosité* est le rapport du volume des espaces vides au volume occupé par le milieu poreux.

- La *porosité totale* tient compte des *pores fermés* ([25],[81]) :

$$\varepsilon_t = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume de l'échantillon}} = 1 - \frac{\text{masse volumique apparente de l'échantillon}}{\text{masse volumique du solide pur}} \quad (1-2)$$

- La *porosité accessible ou apparente*, qui ne tient compte que des *pores accessibles* au fluide, s'écrit ([25],[81]) :

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores accessibles}}{\text{volume de l'échantillon}} \quad (1-3)$$

Un lit fixe mettant en œuvre un solide poreux présente au moins deux niveaux de porosité ([24]). En effet, si la particule est *bi-disperse* (une double porosité due à l'agglomération de cristaux ou des microparticules), en plus de la porosité extragranulaire ε , il existe une porosité due à l'espace libre entre les cristaux ε_{mac} et une porosité des cristaux ε_{mic} (Figure 1-12).

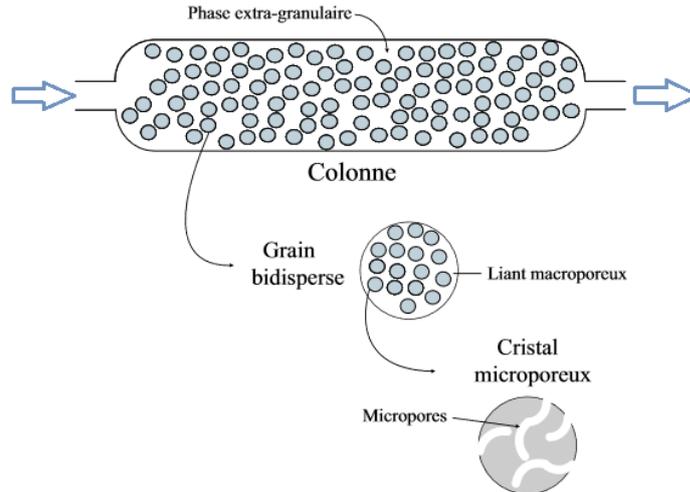


Figure 1-12 : Lit fixe contenant un adsorbant bi-disperse (d'après [24])

La *porosité extra-granulaire* dépend de la manière dont les grains ont été empilés dans le lit fixe. En effet, dans le cas de grains sphériques, il existe plusieurs façons d'agencer ceux-ci en 3D (Figure 1-13).

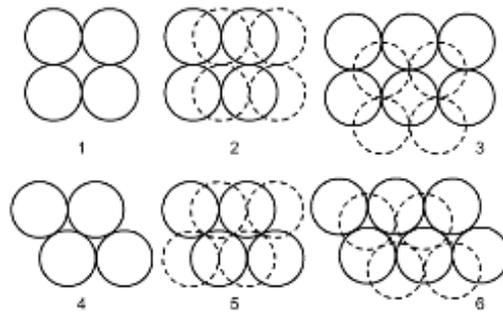


Figure 1-13 : Arrangement de sphères en trois dimensions ([18])

Des considérations géométriques permettent de calculer la compacité du système (taux d'occupation des sphères dans l'espace) ainsi que sa porosité (Tableau 1-10).

Type d'empilement	Cubique	Tétraédrique décalé
Compacité	0,48	0,26
Porosité	0,52	0,74

Tableau 1-10 : Compacité et porosité des empilements de sphères ([18])

La porosité extra-granulaire peut-être définie localement en un point P, en évaluant la porosité apparente (1-3) sur un volume de contrôle de dimension constante (par exemple une sphère de diamètre D centrée sur ce point). La porosité locale $\varepsilon(P)$ dépend alors de l'échelle qui a servi à ce filtrage spatial ([69],[82]). Ce paramètre est très important en milieu granulaire. En effet, les particules d'un lit fixe, au voisinage de la paroi, ne s'organisent pas de la même façon qu'au cœur du lit. Cela a pour

conséquence une variation spatiale de la porosité et de la vitesse interstitielle. Notons aussi que cela engendre des passages préférentiels pour le fluide (Figure 1-14).

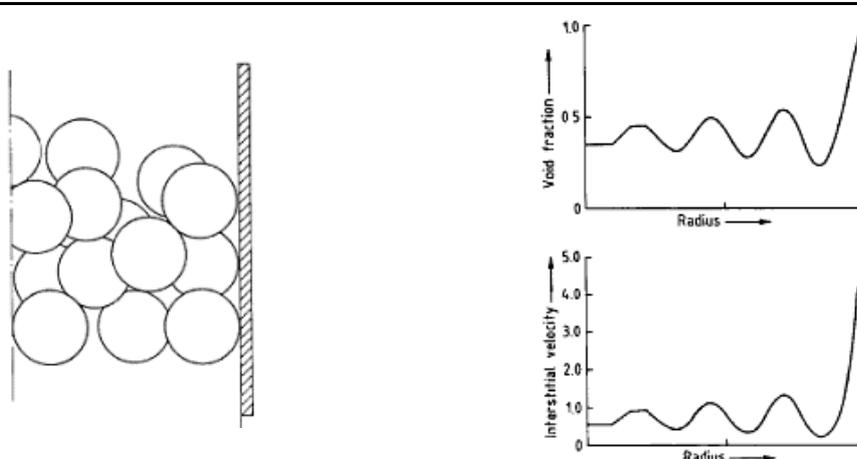


Figure 1-14 : Profils de porosité et de vitesses dans le lit fixe ([68])

Suivant le niveau de détail recherché lors de la modélisation, la porosité dans le lit sera donnée soit par une valeur moyenne, soit par des corrélations ([69], [82]).

1.2.1.2 Surface spécifique

La *surface spécifique* est le rapport entre l'aire de la surface totale des interfaces solide-pores A_{sf} et le volume V de l'échantillon ([80]) :

$$\alpha_s = \frac{A_{sf}}{V} \quad (1-4)$$

Cette grandeur est homogène à l'inverse d'une longueur. Elle augmente avec la porosité interne du matériau et joue un rôle important dans les problèmes d'adsorption. Il convient de faire une distinction entre la surface spécifique accessible et la surface spécifique totale qui prend en compte la surface des pores fermés. Lors d'une réaction chimique par exemple, la surface spécifique accessible peut diminuer si les pores sont obstrués par la formation de certains composés. Cette grandeur doit donc être régulièrement contrôlée.

1.2.1.3 Perméabilité et tortuosité

La *perméabilité* représente la capacité d'un matériau à laisser un fluide le traverser. Une bonne perméabilité suppose une bonne porosité mais l'inverse n'est pas forcément vrai. Cette grandeur est variable selon le milieu et n'est généralement accessible que par voie expérimentale.

L'équation de Carman-Kozeny permet d'estimer la perméabilité des milieux granulaires isotropes tant que la vitesse superficielle reste faible ([80]) :

$$K = \frac{\varepsilon^3}{36K_k(1 - \varepsilon)^2} d^2 \quad (1-5)$$

La constante de Kozeny, qui est comprise entre 4,2 et 5 pour les lits fixes, est donnée par :

$$K_k = K_0 \tau^2 \quad (1-6)$$

K_0 est un facteur de forme qui est égal à 2 pour un empilement de grains sphériques.

Le coefficient de proportionnalité $1/36K_k$ de l'équation Carman-Kozeny est souvent supposé constant et égal à 1/150 ou 1/180 ([83]). Cette hypothèse est valable dans une plage de porosité comprise entre 0,36 et 0,4 environ, où la variation de la tortuosité ne dépasse pas 20% et où cette dernière est supposée fixe.

Une autre relation permettant d'évaluer la perméabilité d'un lit fixe de particules sphériques ayant une distribution des dimensions des grains étroite ([80]) est donnée par :

$$K = \frac{\varepsilon^{5,5}}{5,6} d^2 \quad (1-7)$$

Les valeurs obtenues avec cette corrélation sont plus proches des résultats expérimentaux (la porosité est comprise entre 0,35 et 0,67 dans ces expériences) que celles obtenues avec l'équation de Carman-Kozeny.

La *tortuosité* quant à elle est généralement définie comme le rapport de la longueur moyenne réelle des lignes de courant du fluide traversant le milieu poreux L_e à la longueur de ce dernier L ([80],[81]) :

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (1-8)$$

Quelques corrélations donnant la tortuosité sont récapitulées dans le Tableau 1-11 :

Corrélations

$\tau = \frac{\pi}{2}$
$\tau = \sqrt{2}$
$\tau = \sqrt{1 - \ln(\varepsilon^2)}$
$\tau = 1 - 0,41 \ln(\varepsilon)$
$\tau = \frac{1}{\varepsilon^n}$

Tableau 1-11 : Corrélations de la tortuosité pour un lit fixe ([84],[85])

Le choix de l'adsorbant dépend des caractéristiques décrites ci-dessus mais aussi des équilibres d'adsorption et de réaction hétérogène solide/gaz.

1.2.2 Adsorption

Rappelons que l'adsorption physique est un processus exothermique qui résulte de différentes interactions ([25]) entre les molécules d'adsorbat et d'adsorbant. Les propriétés du couple adsorbat-adsorbant contrôlent en grande partie les performances des systèmes à adsorption. Ainsi des caractéristiques telles que l'équilibre et la chaleur de sorption doivent être bien connues.

1.2.2.1 Equilibre de sorption

L'équilibre du système adsorbant/ gaz est assimilé à l'équilibre phase adsorbée/gaz, qui diffère de l'équilibre liquide/vapeur constaté lors de la condensation du fait de la présence du solide adsorbant qui impose en champ potentiel à la phase adsorbée. L'équilibre de sorption possède donc trois degrés de liberté : il est dit bivariant²⁵ ([18],[24],[25]). Le triplet (pression, température, quantité adsorbée) permet de déterminer complètement l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat, qui doit être bien connu pour concevoir et dimensionner correctement un procédé d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbant-adsorbat sont généralement caractérisées par des *isothermes de sorption*. Ce sont des lois décrivant la quantité adsorbée en fonction de la pression à une température donnée. Les isothermes de sorption sont souvent déterminées expérimentalement par des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques. Ces données empiriques sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes expérimentales sur une plage de pression partielle donnée. Si l'isotherme est évaluée expérimentalement à partir d'un produit sec, il s'agit d'une *isotherme de d'adsorption*. Si elle est déterminée à partir d'un produit saturé en eau, elle est appelée *isotherme de désorption*. Les deux courbes peuvent être différentes car la désorption peut entraîner des modifications de structure et de porosité irréversibles.

Trois zones se distinguent en général sur une isotherme d'adsorption (Figure 1-15) :

²⁵ La variance donne le nombre de paramètres intensifs et indépendants qui permettent de décrire un état d'équilibre, c.-à-d. le nombre maximum de paramètres que peut fixer librement l'expérimentateur sans rompre l'équilibre. Le calcul de la variance peut se faire à l'aide de la règle de Gibbs (dénombrement de constituants chimiques [134]) :

$$v = k - r + 2 - \varphi$$

où k est le nombre de constituants.

r est le nombre de réactions chimiques indépendantes.

φ est le nombre de phases.

Ainsi, un système *monovariant* est entièrement déterminé par une variable et un système est *bivariant* lorsque son état est caractérisé par deux variables indépendantes.

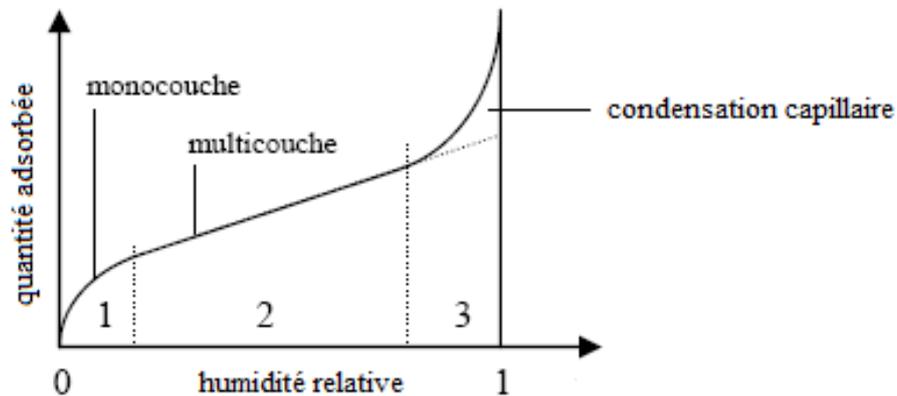


Figure 1-15 : Modes de fixation de la substance adsorbée (d'après [18])

Chaque domaine est associé à un mode de fixation de la substance adsorbée sur le matériau. Pour de faibles pressions (zone 1, Figure 1-15), les molécules s'adsorbent 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, Figure 1-15), où l'isotherme est linéaire : les molécules s'adsorbent sur la première couche d'adsorbat. Dans certains matériaux à pores de grande dimension (de diamètre supérieur à 2 nm), l'adsorption multicouche peut conduire jusqu'à la condensation capillaire²⁶ (zone 3, Figure 1-15).

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en 6 types ([25]) (Figure 1-16).

Les *isothermes de type I* sont généralement obtenues dans des adsorbants microporeux : une mono couche d'adsorbat sature progressivement les micropores.

Les *isothermes de type II*, obtenues pour des adsorbants non poreux ou macroporeux, correspondent à une adsorption multicouche dans les adsorbants à distribution de tailles des pores dispersée. Dans de tels systèmes, le remplissage des pores suit une progression continue.

Les *isothermes de type III* correspondent à des systèmes pour lesquels les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles. Les *isothermes de type IV* sont similaires à l'isotherme de type II aux basses pressions et présentent un palier de saturation aux hautes pressions partielles. Un adsorbant mésoporeux dans lequel se produit de la condensation capillaire présente ce type d'isotherme. Le début des *isothermes de type V* est similaire à celui des isothermes de type III pour un couple solide/gaz équivalent. Tout comme les isothermes de type III, elles mettent en évidence la faiblesse des interactions adsorbant/adsorbat. L'augmentation rapide observée pour des pressions partielles élevées dépend de la distribution de taille des pores. Les *isothermes de type VI* sont associées une adsorption qui se fait couche par couche.

²⁶ La condensation capillaire : l'espace poreux résiduel qui reste après l'adsorption multicouche se remplit, la phase condensée est séparée de la phase gazeuse par des ménisques.

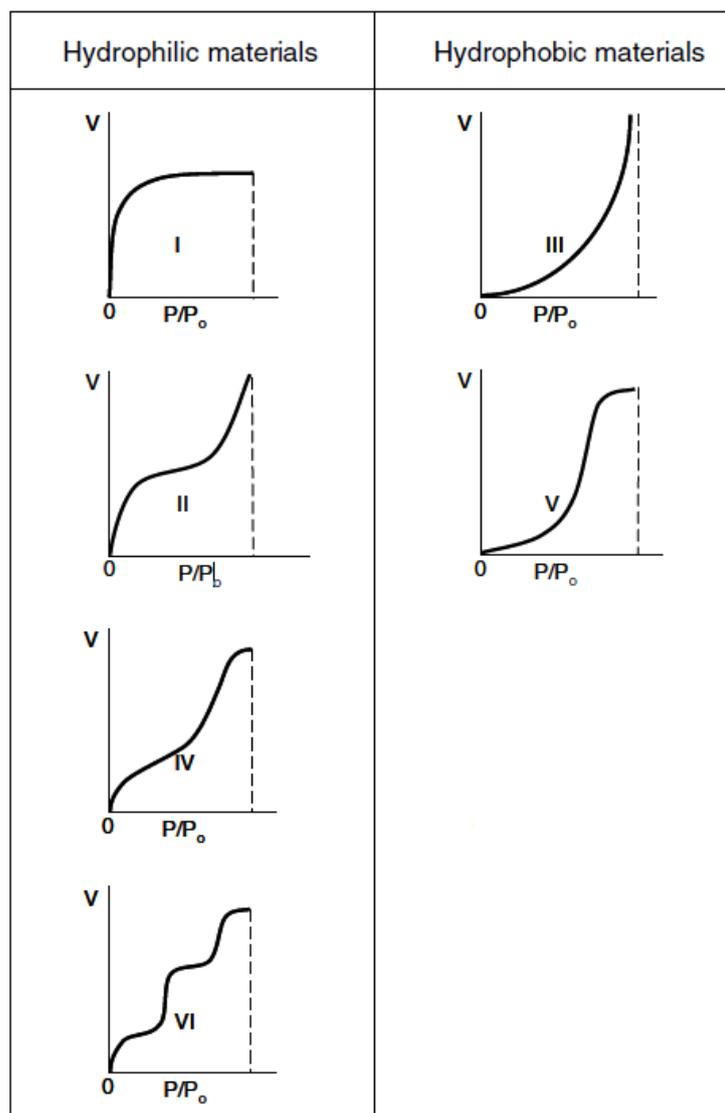


Figure 1-16 : Classification de l'IUPAC des isothermes de sorption, prise en compte de l'hydrophilicité de l'adsorbant ([25],[40])

Il est important de garder à l'esprit que les isothermes obtenues expérimentalement ne correspondront pas exactement à l'un des types cités dans cette classification.

Plusieurs modèles, basés soit une approche de surface soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume, décrivent les isothermes de sorption. Celles des couples zéolite/H₂O correspondent généralement à des isothermes de type I ou II. Les formulations les plus utilisées pour représenter l'adsorption sur les zéolites sont récapitulées dans le Tableau 1-12. Les paramètres indiqués dans ces modèles sont en général déterminés à l'aide de données expérimentales. L'obtention des données expérimentales sur les isothermes d'adsorption est donc un élément clé lors de la modélisation de ces dernières.

Isotherme	Equation	Paramètres
Freundlich	$q_{eq_i} = K_i P_i^{1/n}$	$K_i(T), n$
Langmuir	$q_{eq_i} = \frac{q_i^{sat} b_i P_i}{1 + b_i P_i}$	$q_i^{sat}, b_i(T)$
Langmuir Freundlich	$q_{eq_i} = \frac{q_i^{sat} b_i P_i^n}{1 + b_i P_i^n}$	$q_i^{sat}, b_i(T), n$
Sips	$q_{eq_i} = \frac{q_i^{sat} (b_i P_i)^{1/n}}{1 + (b_i P_i)^{1/n}}$	$q_i^{sat}, b_i(T), n$
Toth	$q_{eq_i} = \frac{q_i^{sat} P_i}{[b_i + P_i^n]^{1/n}}$	$q_i^{sat}, b_i(T), n$
UNILAN	$q_{eq_i} = \frac{q_i^{sat}}{2n} \ln \left(\frac{1 + b_i P_i e^n}{1 + b_i P_i e^{-n}} \right)$	$q_i^{sat}, b_i(T), n$
BET	$q_{eq_i} = \frac{q_i^{sat} c_i (P_i/P_i^{sat}(T))}{(1 - P_i/P_i^{sat}(T)) (1 - P_i/P_i^{sat}(T) + c_i (P_i/P_i^{sat}(T)))}$	$q_i^{sat}, c_i(T)$
Dubinin - Radushkevich	$q_{eq_i} = q_i^{sat} \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_i^{sat}(T)}{P_i} \right) \right]^2 \right\}$	q_i^{sat}, E
Dubinin - Astakhov	$q_{eq_i} = q_i^{sat} \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_i^{sat}(T)}{P_i} \right) \right]^n \right\}$ ou sous forme modifiée $q_{eq_i} = q_i^{sat} \exp \left\{ -k \left[\frac{T_i}{T_i^{sat}} - 1 \right]^n \right\}$	q_i^{sat}, E, n ou q_i^{sat}, k, n

Tableau 1-12 : Isothermes d'adsorption sur des zéolites ([18],[86])

Il existe dans la littérature des données expérimentales ([87],[88],[89]) concernant les isothermes de sorption de nombreux couples adsorbants/adsorbats. Quand bien même les données trouvées ne traitent pas de polluants, celles portant sur la sorption de la vapeur d'eau soulèvent les questions suivantes :

- quels est la mise en forme de l'échantillon d'adsorbant lors des mesures (poudre, grains)?
- les mesures obtenues avec cet échantillon peuvent-ils être extrapolées au système étudié?
- la gamme de température et de pression couverte lors des mesures correspond elle à celle envisagée dans le système étudié, ceci aussi bien en phase de charge qu'en phase de décharge?

Il y a donc une nécessité importante de générer une base de données qui permette de valider les modèles d'adsorption utilisés pour développer des applications de

stockage de chaleur pour le chauffage de l'habitat pour des durées modulables (de quelques heures à quelques mois).

1.2.2.2 Chaleurs de sorption

La physisorption de l'eau sur la zéolite est un processus exothermique. La chaleur dégagée lors de ce processus correspond à la quantité d'énergie nécessaire pour transformer l'eau adsorbée sur la zéolite en vapeur d'eau lors de la désorption.

La chaleur de sorption est donc la combinaison de la chaleur latente de vaporisation de l'eau et d'une énergie de liaison (Figure 1-17). Cette énergie de liaison correspond à la chaleur complémentaire à la chaleur de vaporisation de l'eau pure qu'il faudrait fournir à l'adsorbant pour le déshydrater ([90]).

$$\Delta h_{ads} = L^{sat}(T) + \Delta h_{comp} \quad (1-9)$$

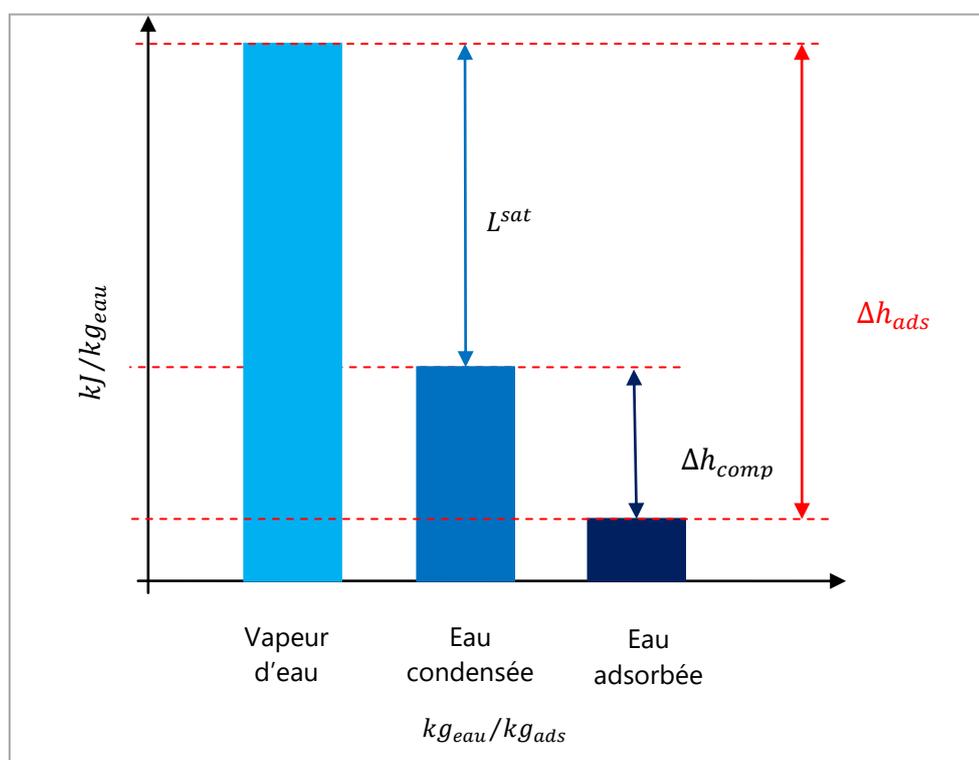


Figure 1-17 : Chaleur de sorption

Les formes des chaleurs de sorption (mesurées expérimentalement au moyen de différentes techniques) les plus rencontrées sont définies ci-après :

- La chaleur *intégrale* d'adsorption Q^{int} est l'énergie moyenne libérée pour une quantité unitaire d'adsorbant ;
- La chaleur *différentielle* d'adsorption Q^{diff} représente la différence d'énergie du système adsorbant/adsorbant avant et après l'adsorption d'une quantité unitaire d'adsorbant. Elle varie avec la quantité de matière adsorbée. Une

chaleur différentielle d'adsorption élevée implique des interactions adsorbat/adsorbant très importantes.

- La chaleur *isostérique* d'adsorption q_{st} correspond à la variation d'énergie pour un taux de recouvrement constant de la surface de l'adsorbant.

En pratique, lors de la modélisation dynamique des transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe de billes de zéolite parcouru par un flux d'air humide, c'est la chaleur différentielle de sorption qu'il est intéressant d'évaluer :

$$\Delta h_{ads} = Q^{diff} \quad (1-10)$$

L'intensification des transferts de chaleur et de masse dans les procédés de stockage de chaleur thermochimique a été identifié comme un élément clé pour améliorer les performances des ces derniers. Les phénomènes thermiques et massiques en jeu et les corrélations les décrivant sont présentés dans la rubrique suivante.

1.2.3 Transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe

La maîtrise des transferts de chaleur et de matière dans un réacteur solide/gaz à lit fixe comprend plusieurs aspects dont certains ont une incidence directe sur le dimensionnement de ce dernier.

1.2.3.1 Transferts de chaleur

Les transferts radiatifs seront supposés négligeables dans la plage de température d'utilisation du système de stockage de chaleur envisagé (p. 12).

1.2.3.1.1 Conductivité thermique équivalente

Sous l'action d'un gradient de température, le transfert thermique au sein du milieu poreux saturé par un fluide immobile non réactif est purement conductif. Une conductivité thermique équivalente λ^* peut alors être définie à l'aide d'une relation, analogue à la loi de Fourier pour les milieux homogènes. Elle donne la densité de flux thermique en fonction du gradient thermique ([80],[81]) :

$$\vec{\varphi} = -\lambda^* \nabla \vec{T} \quad (1-11)$$

Les techniques de changement d'échelle permettent une justification formelle de cette loi (Chapitre 2).

Suivant le milieu étudié, cette conductivité peut être déterminée à l'aide de modèles s'appuyant sur l'identification du milieu poreux à une structure géométrique simple régulière (Tableau 1-13). Une résolution numérique permet alors d'obtenir des formulations de λ^* en fonction des conductivités thermiques des phases en présence et de la porosité (dans le cas d'un lit fixe de grains de zéolite parcouru par un flux

d'air humide, les billes de zéolite correspondent à la phase solide, l'air humide à la phase fluide et la porosité prise en compte est celle de la phase extra-granulaire (p. 41).

Modèle	Expression
Parallèle	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}$
Série	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \frac{\frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{1 - \varepsilon + \varepsilon \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}$
Géométrique	$\lambda^* = \lambda_f^\varepsilon \lambda_s^{1-\varepsilon}$ c'est à dire $\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right)^{1-\varepsilon}$
Maxwell (borne inférieure)	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \frac{2\varepsilon + (3 - \varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{3 - \varepsilon + \varepsilon \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}$
Maxwell (borne supérieure)	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \frac{2 \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right)^2 (1 - \varepsilon) + (1 + 2\varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{1 - \varepsilon + (2 + \varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}$
Bachelor et O' Brien (point de contact pris en compte)	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = 4 \ln \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_f}\right) - 11$

Tableau 1-13 : Modèles de calcul de la conductivité thermique équivalente en milieu poreux ([81])

Ces modèles doivent bien entendu être applicables aux situations et milieux considérés. Notons que la conductivité thermique équivalente dépend aussi de la température et de la pression. Elle peut également être fonction de la teneur en eau du matériau. D'ailleurs, au cours de l'adsorption de vapeur d'eau sur une zéolite ([18]), la conductivité thermique du solide varie suivant la relation :

$$\lambda_s = \alpha_2 q^2 + \alpha_1 q + \alpha_0 \quad (1-12)$$

$$\alpha_2 = -0,457, \alpha_1 = 0,506 \text{ et } \alpha_0 = 0,058$$

1.2.3.1.2 Dispersion thermique et diffusivité thermique totale

L'hydrodynamique au sein des pores impacte les transferts de chaleur à l'échelle macroscopique ([26],[80]). En effet, l'influence des champs de vitesse non uniformes qui y ont lieu modifient la distribution de température. C'est le phénomène de dispersion thermique qui est une fonction complexe de la porosité, de la structure de la matrice, des propriétés thermiques des phases et des caractéristiques

hydrodynamiques de l'écoulement intervenant par l'intermédiaire du nombre de Péclet :

$$\bar{\lambda}_d = \bar{\lambda}_d \left(\varepsilon, structure, \frac{(\rho C_p)_s}{(\rho C_p)_f}, \frac{\lambda_s}{\lambda_f}, Pe \right) \quad (1-13)$$

$$Pe = \frac{convection}{diffusion} = \frac{u_D d(\rho C_p)_f}{\lambda_f} \text{ ou } Pe = \frac{u_D d(\rho C_p)_f}{\varepsilon \lambda_f}$$

Pour une structure aléatoire, la diffusivité thermique totale $\bar{\lambda}_{eff}$ combine les effets de la conductivité thermique équivalente et de la dispersion thermique :

$$\bar{\lambda}_{eff} = \bar{\lambda}^* + \bar{\lambda}_d \quad (1-14)$$

Les termes dans le sens de l'écoulement et dans la direction perpendiculaire à l'écoulement sont respectivement notés $\bar{\lambda}_{eff=}$ et $\bar{\lambda}_{eff\perp}$ ([80],[81]). Kaviany ([80]) propose quelques corrélations expérimentales permettant d'évaluer $\lambda_{eff=}$ et $\lambda_{eff\perp}$ dans des conditions données.

1.2.3.2 Transferts de masse

1.2.3.2.1 Hydrodynamique en phase extra-granulaire

Les principaux facteurs qui peuvent affecter directement les performances dans un procédé d'adsorption mettant en œuvre un lit fixe de grains d'adsorbants sont les pertes de charge dans le lit, la distribution du fluide.

i Pertes de charge

Les transferts de chaleur et de masse sont fortement corrélés aux pertes de charge dans le lit fixe. De plus, ces dernières peuvent représenter une part non négligeable de la consommation d'énergie du procédé. Il s'agit donc de maximiser les transferts de chaleur et de matière tout en réduisant le plus possible les pertes de charge ([67],[68]). Afin de pouvoir dimensionner les organes de mise en circulation du fluide et préciser les conditions d'écoulement autour des grains, il faut savoir les évaluer.

Dans un lit poreux, il peut se produire trois types d'écoulement selon la pression, la vitesse superficielle du fluide parcourant le milieu poreux et le nombre de Knudsen Kn . Ce nombre adimensionnel est le rapport du libre parcours moyen d'une molécule de fluide l_G au diamètre moyen des pores qu'il traverse \bar{d}_p .

$$Kn = \frac{l_G}{\bar{d}_p} \begin{cases} Kn \ll 1 (Kn < 0,1) : \text{écoulement visqueux (Darcy)} \\ Kn \gg 1 (Kn > 10) : \text{écoulement de Knudsen (écoulement diffusif)} \\ \text{entre les deux } (0,1 < Kn < 10) : \text{écoulement de transition} \end{cases} \quad (1-15)$$

$$\text{où } l_G = \frac{k_B T}{2^{5/2} \pi R_m^2 p} \text{ avec } 2R_m = 4,6 \text{ \AA} \text{ pour la vapeur d'eau ([80])}$$

Ensuite, une loi semi-heuristique reliant la vitesse superficielle u_D à la force à l'origine du flux de matière (un gradient de pression dans notre cas), est sélectionnée. L'expression choisie dépend du nombre de Reynolds (Tableau 1-14). En effet, dans le cas d'un écoulement visqueux par exemple, l'augmentation du nombre de Reynolds conduit à des déviations par rapport à la loi de Darcy du fait de l'apparition d'effets d'inertie.

<p>Régime de Darcy (écoulement de Stokes)</p>	$Re_d < 1 \text{ à } 10$	<p>Les forces inertielles sont négligeables par rapport aux forces visqueuses</p>	$-\nabla P_t = \frac{\mu_f}{K} \mathbf{u}_D$
<p>Régime inertiel laminaire</p>	$1 \text{ à } 10 < Re_d < 150$	<p>Les forces d'inertie ne sont plus négligeables</p>	$-\nabla P_t = \frac{\mu_f}{K} \mathbf{u}_D + 1,8 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{1}{d} \rho_f \mathbf{u}_D \mathbf{u}_D$ <p><i>Le calcul du nombre de Reynolds est basé sur le diamètre équivalent du grain et la vitesse de Darcy u_D dans ce cas. Cette expression est valable pour des particules lisses.</i></p> <p><i>Pour des particules rugueuses,</i></p> $-\nabla P_t = \frac{\mu_f}{K} \mathbf{u}_D + 4 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{1}{d} \rho_f \mathbf{u}_D \mathbf{u}_D$

Tableau 1-14 : Loi phénoménologique suivant la valeur du nombre de Reynolds dans le cas d'un écoulement visqueux ([80])

Les pertes de charge du milieu poreux dépendent donc essentiellement des caractéristiques géométriques telles que la porosité du milieu. Une attention particulière doit donc être portée à la façon dont l'empilement des particules, dont la forme impacte la porosité du lit, est réalisé ([68]). A titre d'exemple, un empilement conçu de façon aléatoire présentera des pertes de charges plus importantes que des structures monolithiques.

ii Dispersion massique et distribution du fluide

Le concept de réacteur idéal fait appel à deux types d'écoulement simples dans les réacteurs en régime permanent ([91]) :

- l'écoulement piston, caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules.
- l'écoulement en mélange parfait où les temps de séjour sont a priori quelconques et la composition est supposée uniforme en tout point.

Dans un réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps qui dépendent notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur. Ces temps peuvent s'écarter considérablement du temps de séjour

moyen. Dans un milieu hétérogène, la durée du contact entre les phases peut être variable lors de la traversée du réacteur. Il existe donc une distribution des temps de séjour, ou des temps de contact, et cette dispersion a une influence sur les performances du réacteur.

La dispersion massique des constituants du fluide est due à la diffusion moléculaire de ceux-ci et aux variations locales de la vitesse interstitielle provoquées par la rencontre d'obstacles par le fluide en écoulement (tout comme la dispersion thermique). Le phénomène de dispersion massique transverse est souvent négligé, tandis que le coefficient de dispersion massique longitudinal effectif peut être donné par la corrélation d'Edwards et Richardson ([24]) :

$$D_z = 0,73D^m + \frac{ur_b}{1 + \frac{9,7D^m}{2ur_b}} \left. \begin{array}{l} 0,008 < Re < 50 \\ 0,0188 < r_b < 0,3 \text{ cm} \end{array} \right\} \quad (1-16)$$

Le flux de matière F résultant de la superposition de l'écoulement piston convectif et de la dispersion massique du constituant i d'un mélange fluide s'écrit alors ([24],[91]):

$$F = u\rho_i - D_z\rho_t \frac{\partial y_i}{\partial z} \quad (1-17)$$

La dispersion massique a une influence sur l'écoulement des constituants du fluide les uns par rapport aux autres. Là aussi, les effets de parois doivent être pris en compte. La distribution du fluide dans le lit fixe réel est réalisée de façon à ce que l'écoulement réel se rapproche le plus possible de l'écoulement piston et que la dispersion massique soit négligeable. De la sorte, les temps de séjour pour chaque molécule et les pertes de charge dans chaque passage de fluide dans le milieu poreux sont quasiment identiques. Il faut donc non seulement concevoir minutieusement le système de distribution du fluide mais aussi bien réaliser l'empilement pour les raisons évoquées dans le paragraphe précédent (p. 52).

1.2.3.2.2 Dans le grain

Dans le solide poreux, les molécules d'adsorbat, en plus de s'adsorber ou de réagir avec le solide, se déplacent ([18],[24]) pour atteindre les sites d'adsorption. Les mécanismes de transfert de matière ayant lieu nécessitent de connaître la cinétique d'adsorption en plus d'obtenir des données sur l'équilibre de sorption.

i Transfert de matière macroporeux

En général, les principaux mécanismes de transfert pris en compte à cette échelle sont les phénomènes de diffusion : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen.

La résistance au transfert de matière due aux collisions intermoléculaires est prépondérante lorsque le diamètre des pores est très supérieur à la taille des molécules. Le libre parcours moyen (la distance moyenne parcourue entre deux collisions moléculaires) est faible par rapport au diamètre des pores. Le transfert de

matière se fait alors par diffusion moléculaire. Les théories de cinétique des gaz permettent de calculer cette dernière. L'équation de Chapman-Enskog donne pour un mélange gazeux binaire ([18]) :

$$D_{AB}^m = CT^{3/2} \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} \frac{1}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (1-18)$$

$$C = 1,8583 \times 10^{-3} \text{ ou } C = 1,58 \times 10^{-3} \quad ([18])$$

La diffusion de Knudsen (p. 52) a lieu lorsque le libre parcours moyen est supérieur au diamètre des pores : les collisions entre les molécules et les pores sont alors plus fréquentes que les collisions intermoléculaires. L'expression suivante permet d'évaluer cette dernière :

$$D_{K_i} = 97r \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (1-19)$$

La diffusion de Knudsen varie peu avec la température vu que ce mécanisme est indépendant des collisions intermoléculaires.

Une corrélation liant les diffusions moléculaires et de Knudsen donne un coefficient de diffusion effectif dans les macropores ([24]) :

$$D_i^{mac} = \frac{\varepsilon_{mac} D_i^*}{\tau} \text{ avec } \frac{1}{D_i^*} = \frac{1}{D_{K_i}} + \frac{1}{D_i^m} \quad (1-20)$$

Dans d'autres cas, deux autres mécanismes de transport viennent s'ajouter aux phénomènes de diffusion : l'écoulement de Poiseuille et la diffusion de surface.

Lorsque l'épaisseur de la phase adsorbée est grande par rapport au rayon moyen des pores (le diamètre moyen des pores est faible et la température est proche de la température d'ébullition de l'espèce étudiée), la diffusion de surface contribue au transfert de matière. La relation suivante donne une estimation de cette dernière ([18], [24]) :

$$D^s = D^{s*} e^{-E/RT} \quad (1-21)$$

L'importance de la diffusion de surface dépend fortement des conditions opératoires et des systèmes mis en œuvre.

En présence d'un gradient de pression totale important autour des grains ou lorsque les grains ont des pores de grande taille bien connectés, les flux convectifs dans les macropores doivent être pris en compte dans le transfert de matière. La diffusivité effective résultante s'exprime à l'aide de l'équation de Poiseuille ([24]) :

$$D^v = \frac{Pr^2}{8\mu_f} \quad (1-22)$$

ii Transfert de matière microporeux

En phase microporeuse, le transfert de matière est un processus d'activation : les molécules sautent d'un site d'adsorption à un autre en franchissant un seuil énergétique. La diffusivité intra cristalline est décrite par ([24]) :

$$D^c = D^{c*} e^{-E/RT} \quad (1-23)$$

Ce coefficient varie fortement en fonction des quantités adsorbés et de la température.

1.2.4 Bilan

Dans cette seconde partie du Chapitre 1, les processus physico-chimiques ayant lieu dans un réacteur à lit fixe constitué de grains de zéolite et parcouru par un flux d'air humide ont été décrits (Tableau 1-15).

Processus physico-chimiques	Paramètres
Adsorption	Chaleur différentielle d'adsorption Géométrie du réacteur Forme du/des réactifs Conditions d'alimentation (écart à l'équilibre)
Conduction	Conductivité thermique des matériaux Forme/taille du/des réactifs : blocs denses, particules Géométrie du réacteur
Convection	Débit massique du/des fluides Capacité thermique du/des fluides Temps de séjour

Tableau 1-15 : Paramètres impactant les processus physico-chimiques ayant lieu dans le réacteur

En effet, l'amélioration des performances de ce procédé passe par l'analyse et la compréhension des phénomènes fortement couplés de transferts de chaleur et de masse engendrés lors l'hydratation et la déshydratation de la zéolite dans le réacteur de stockage.

La description de l'équilibre de sorption de la vapeur d'eau sur la zéolite passe par la mesure des isothermes de sorption c.-à-d. l'évaluation de la quantité adsorbée en fonction de la pression de vapeur à une température donnée. Différents modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption expérimentales. L'exactitude

d'un modèle d'isotherme d'adsorption dépend d'un certain nombre de paramètres et la simplicité mathématique de ce dernier par rapport au processus à modéliser sera recherchée ([92],[93]). La nécessité d'obtenir des données expérimentales concernant le matériau tel qu'il sera mis en oeuvre dans l'application visée (aussi bien la forme du matériau que les conditions opératoires en phases de charge et de décharge) a été soulignée. Ceci est particulièrement important aux basses pressions partielles de vapeur d'eau, région où la production de la chaleur est la plus élevée mais qui est difficile à caractériser (temps de mesure long, cf. Annexe B).

Le lit fixe de grains de zéolite, qui est constitué d'une phase extra-granulaire et d'une phase intra-granulaire, est le siège d'une combinaison de phénomènes convectifs et diffusifs. Les formulations permettant de modéliser ces derniers ont aussi été décrites. Lors de la modélisation du lit d'adsorbant, toute la difficulté réside dans la prise en compte correcte de ces phénomènes de façon à obtenir un modèle suffisamment exact et fiable.

1.3 Conclusions

L'étude bibliographique a permis de dresser un état des lieux du domaine du stockage de chaleur par voie thermochimique.

Après avoir explicité l'intérêt du stockage de chaleur par voie thermochimique, le potentiel de plusieurs matériaux ont été décrits dans la première partie de ce chapitre. Le choix du matériau se fait en fonction de la cinétique de sorption, de la composition du matériau afin de favoriser les transferts de chaleur et de masse (sulfate de magnésium en périphérie de la bille plutôt qu'à l'intérieur par exemple) de façon à répondre aux besoins définis par le cahier des charges établi pour le système de stockage de chaleur. Le réacteur dans lequel le matériau est mis œuvre joue aussi un rôle clé. Il s'agit de choisir sa géométrie/forme, le type de réacteur et de son mode d'alimentation (nombre de diffuseurs, position et taille des échangeurs de chaleur) toujours de manière à atteindre les objectifs fixés par le cahier des charges.

La conception et la fabrication d'un système de stockage remplissant les conditions requises pour le chauffage de l'habitat en sont donc essentiellement au stade expérimental. Les projets décrits dans cette partie montrent en général un écart entre la densité énergétique théorique accessible et celle des prototypes, principalement dû à la mauvaise qualité des transferts de chaleur et de masse. Par ailleurs, la source de chaleur envisagée est souvent l'énergie solaire, ceci pour le chauffage d'un bâtiment résidentiel.

Cette première partie a permis de confirmer les choix qui ont été faits en collaboration avec le projet STAID (Chapitre 3, p. 99) : un réacteur modulaire à lit fixe de grains de zéolite parcouru par un flux d'air humide. La nécessité d'identifier les paramètres permettant d'intensifier les transferts thermique et de matière dans ce type de système afin d'en améliorer les performances a également été mise en évidence.

Les processus physico-chimiques ayant lieu dans le réacteur ont été décrits dans la seconde partie de ce chapitre. Ceux-ci peuvent être influencés par des paramètres tels que la cinétique de sorption, la perméabilité, l'équilibre d'adsorption, etc. Des corrélations, fonction de nombre adimensionnels tels que le nombre de Reynolds et le nombre de Péclet, permettant d'évaluer ces paramètres ont été décrites. Cette partie montre qu'il existe de nombreuses corrélation/méthodes pour représenter un même phénomène physique.

En particulier, la prédiction fiable de propriétés fondamentales telles que l'équilibre, la cinétique et la chaleur d'adsorption est cruciale. Une bonne compréhension de ces phénomènes dans les conditions d'utilisation de l'application est nécessaire afin d'obtenir des résultats crédibles. De plus, il y a une nécessité importante de générer une base de données qui permette de valider les modèles d'adsorption utilisés pour développer ce type d'application et d'incorporer les informations sur les nouvelles générations d'adsorbants.

La seconde partie de l'état de l'art montre que les performances du système de stockage sont contrôlées par les nombreux paramètres dont les effets sont couplés et complexes à visualiser. Un dimensionnement optimal du système s'avère impossible par une approche intuitive. La modélisation est alors nécessaire afin d'estimer l'état du système, et ainsi dimensionner le procédé, voire le contrôler.

Une partie du travail de modélisation consistera donc à sélectionner les méthodes les mieux adaptées pour répondre aux objectifs de la thèse, en lien avec leur domaine de validité. Un compromis entre le niveau de détail et les incertitudes liées à la méconnaissance de certains paramètres physiques sera recherché. Selon Trčka et Hensen ([94]) il existe un niveau de détail optimum théorique pour un modèle dans un contexte d'étude donné (Figure 1-18).

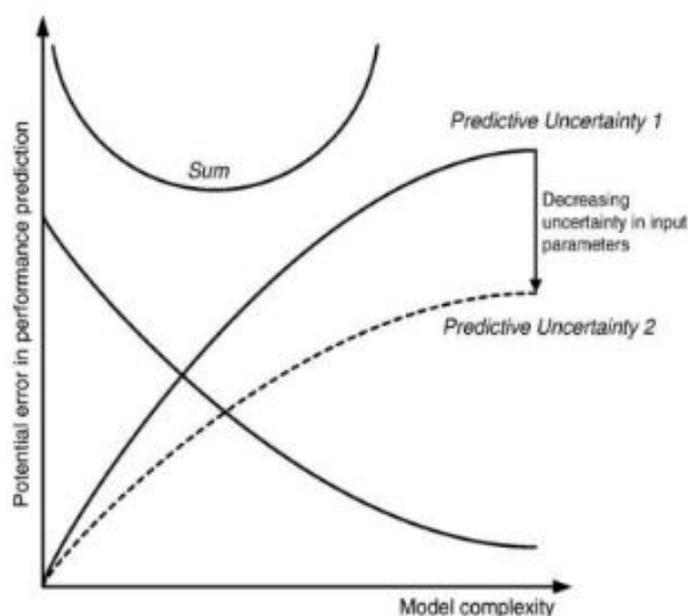


Figure 1-18 : Incertitudes vs précision du modèle

En outre, il serait intéressant de déterminer quelle est la configuration la plus intéressante pour le stockage de chaleur dans l'habitat, aussi bien en ce qui concerne le type de réacteur et les conditions de fonctionnement que les sources de chaleur et le type d'habitat envisagés. En effet, un système de stockage de chaleur fonctionnant avec la paire zéolite / H₂O ne serait-il pas plus adapté pour un îlot de bâtiments à basse consommation? Dans ce cas, dans quelle mesure est-ce que la chaleur fatale dans l'industrie et le secteur tertiaire peut représenter une alternative intéressante par rapport à la ressource solaire?

La méthodologie adoptée dans le cadre de cette thèse sera donc la suivante :

- 1 **La caractérisation du couple zéolite / H₂O** : l'objectif visé est d'évaluer l'équilibre, la cinétique et la chaleur de sorption dans les conditions opératoires envisagées dans ces travaux.

- Les conditions aux limites (sources de chaleur et d'humidité) de notre système de stockage dans les cas d'un bâtiment résidentiel et d'un îlot de bâtiments seront précisées.
 - L'évaluation de l'équilibre, de la cinétique et de la chaleur de sorption se fera en utilisant les données obtenues par l'expérimentation et dans la littérature. Une analyse critique des données obtenues dans la littérature sera aussi menée.
- 2 **La modélisation numérique des transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe de billes de zéolite parcourues par un flux d'air humide** : ici, le but est de proposer un modèle fiable et adapté à nos objectifs, à savoir la prévision des performances du système de stockage, son dimensionnement et sa gestion.
- 3 **L'expérimentation** : le modèle précédent sera validé expérimentalement. Une analyse de sensibilité permettra :
- d'identifier et hiérarchiser les entrées les plus influentes,
 - d'identifier les paramètres qu'il faudrait estimer ou mesurer plus précisément,
 - de calibrer les variables du modèle par rapport aux informations disponibles.

Cette étape sera aussi l'occasion de choisir la configuration la plus intéressante (série, parallèle ou série/parallèle) pour un réacteur constitué de différents modules (des lits fixes).

- 4 Enfin **le dimensionnement d'un système de stockage de chaleur pour le chauffage d'un bâtiment basse consommation et d'un îlot de bâtiments basse consommation** aura lieu, en tenant compte des conditions opératoires de chacun de ces cas d'étude.

Chapitre 2. Modélisation numérique

Sommaire

2.1	<i>Système de stockage</i>	62
2.1.1	Présentation du système étudié.....	62
2.1.2	Le couple zéolite/H ₂ O : écart à l'équilibre et conditions de fonctionnement	63
2.2	<i>Développements numériques</i>	66
2.2.1	Le choix des modèles dits "classiques".....	67
2.2.2	Description du modèle 1D du lit fixe de grains de zéolite	72
2.2.3	Equilibre, chaleur et cinétique de sorption	83
2.3	<i>Simulation d'un réacteur de stockage de chaleur</i>	94
2.3.1	Grandeurs d'intérêt.....	94
2.3.2	Outil de simulation.....	94
2.3.3	Méthodes numériques.....	95
2.4	<i>Conclusions</i>	97

L'objectif de ce chapitre est de développer un modèle de réacteur de stockage de chaleur constitué d'un lit fixe de grains de zéolite parcouru par un flux d'air humide. De la sorte, la quantité d'énergie disponible dans ce dernier ainsi que le niveau de puissance pouvant être délivré pendant un laps de temps donné, ceci suivant le cas d'étude choisi, peuvent être évalués. Les meilleures stratégies de gestion des phases de charge et de décharge du réacteur, dimensionné à l'aide du modèle, peuvent alors être déterminées.

Avant de procéder à la description des modèles sélectionnés et leurs équations constitutives, le système de stockage étudié ainsi que quelques aspects thermodynamiques sur le couple zéolite/H₂O sont évoqués. Les données d'entrées des différents modèles feront l'objet d'une attention particulière tout au long de ce chapitre.

2.1 Système de stockage

2.1.1 Présentation du système étudié

Pour réaliser le chauffage de l'habitat en période de pointe de consommation l'hiver, le système de stockage de chaleur fonctionnerait de la façon suivante :

- La chaleur issue soit d'un panneau solaire (journée ensoleillée ou été) soit d'effluents industriels est utilisée pour préchauffer l'air à l'aide d'un échangeur de chaleur. L'air chaud ainsi obtenu circule à travers le module de stockage et déshydrate la zéolite. C'est la phase de charge (Figure 2-1).

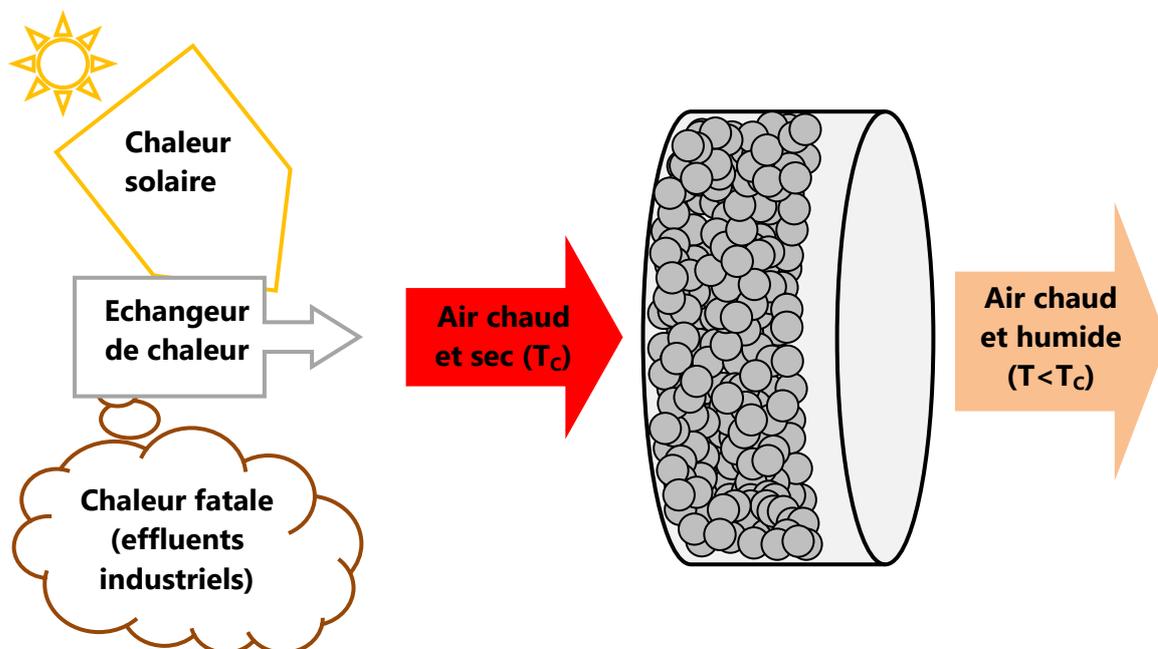


Figure 2-1 : Fonctionnement du système de stockage de chaleur, phase de charge

- Lors des pointes de consommations en hiver, de l'air froid et humide circule à travers le système de stockage et hydrate le matériau. La chaleur produite est transmise à l'air ambiant entrant dans la pièce par le biais d'un échangeur de chaleur. Le chauffage de l'habitat est ainsi réalisé. C'est la phase de décharge (Figure 2-2).

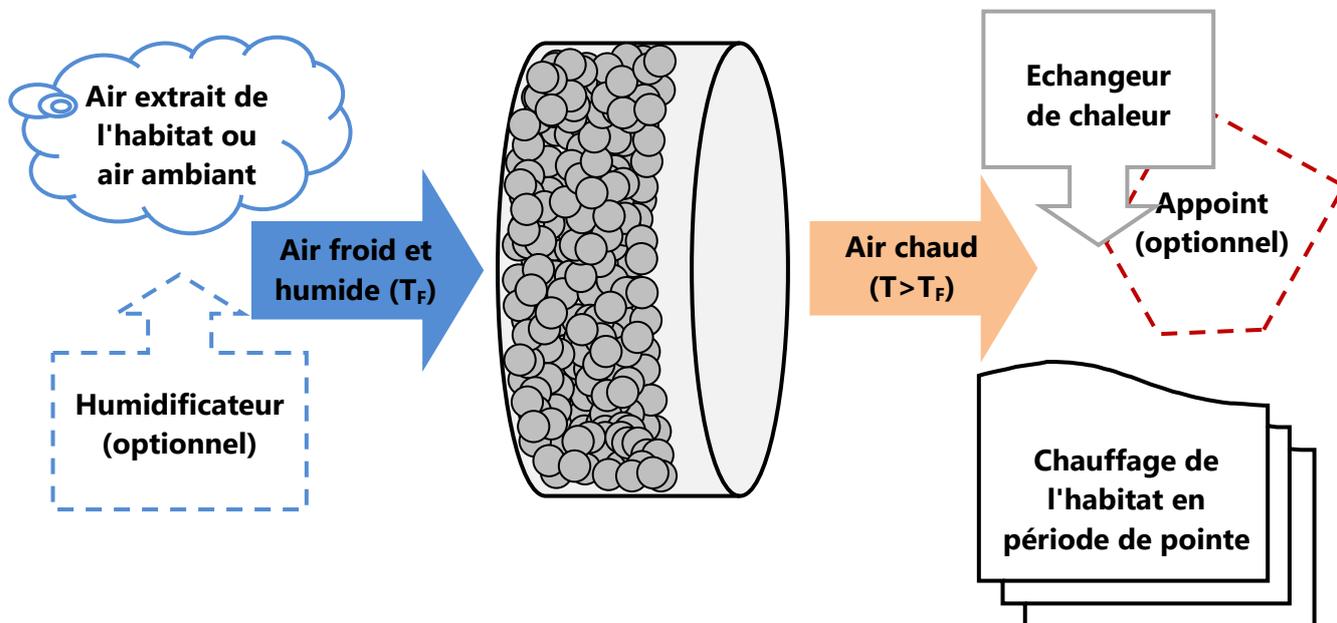


Figure 2-2 : Fonctionnement du système de stockage de chaleur, phase de décharge

Le système de stockage de chaleur est donc constitué, en plus du réacteur à lit fixe de grains de zéolite, d'éléments auxiliaires tels que des échangeurs de chaleur, un humidificateur (d'augmenter l'humidité relative de l'air entrant dans le réacteur si celle-ci n'est pas suffisante pour fournir la puissance thermique dont l'utilisateur a besoin), un ventilateur pour faire circuler l'air humide, etc. Les travaux de modélisation présentés plus loin portent sur le réacteur, l'élément clé du système de stockage de chaleur.

2.1.2 Le couple zéolite/H₂O : écart à l'équilibre et conditions de fonctionnement

L'équilibre thermodynamique d'adsorption est bivalent : le triplet pression-température-quantité adsorbée permet de le déterminer complètement.

A titre d'illustration, des points représentant les conditions de fonctionnement en phase de charge et de décharge sont représentés sur la Figure 2-3 et la Figure 2-4. L'équilibre de sorption et un point de fonctionnement en phase de décharge sont matérialisés en bleu. En orange et rouge, sont représentés les points de fonctionnement et l'équilibre d'adsorption pour de l'air sec à 150°C et à 200°C.

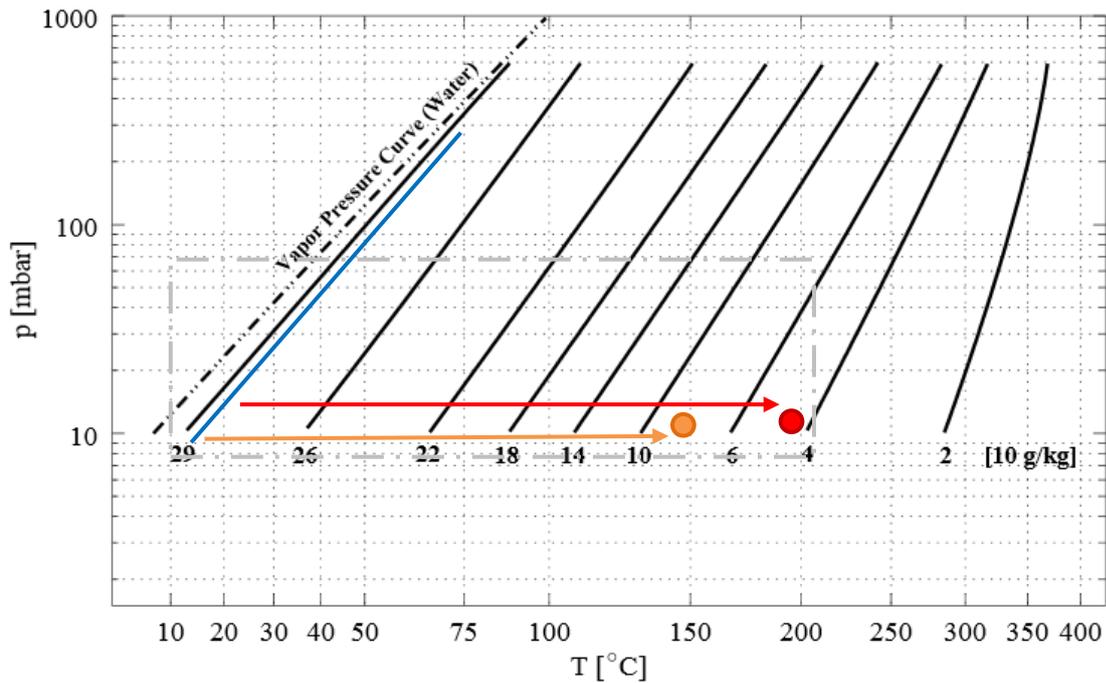


Figure 2-3 : Isothermes de la paire de zéolite 13X/H₂O, en orange et rouge des points de fonctionnement phase de charge à 150°C et 200°C (d'après [95])

Rappelons que les systèmes de stockage de chaleur envisagés dans les cas d'étude traités dans cette thèse, à savoir la maison individuelle et l'îlot de bâtiments résidentiels, sont ouverts.

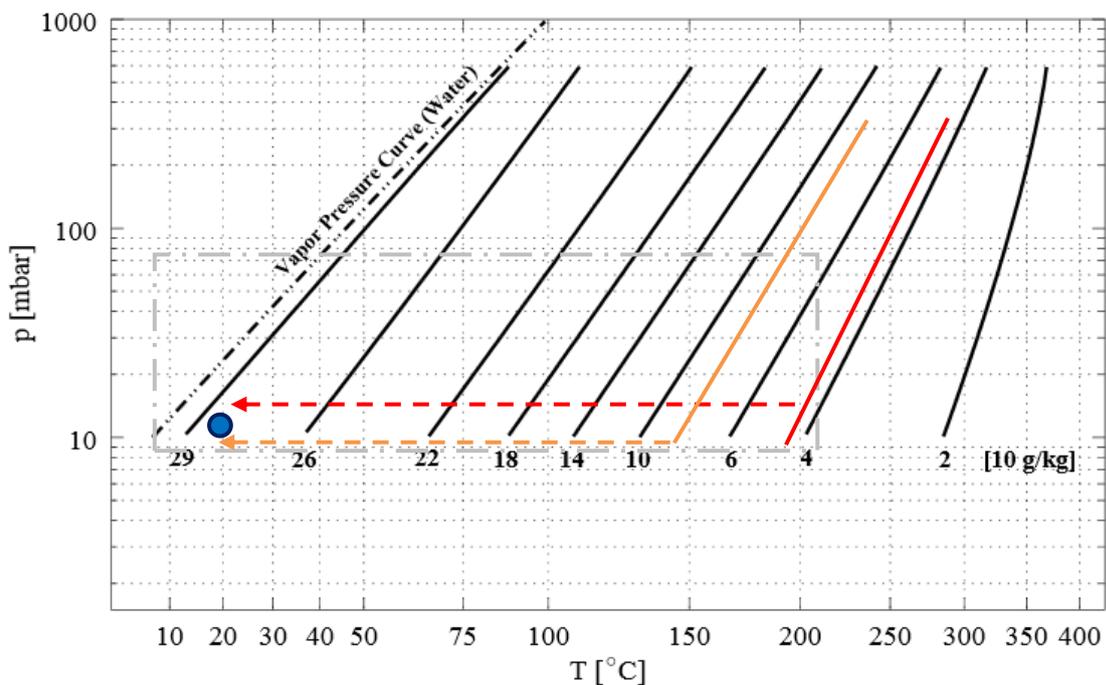


Figure 2-4 : Isothermes de la paire de zéolite 13X/H₂O, en bleu un point de fonctionnement en phase de décharge (d'après [95])

La zone de fonctionnement (zone matérialisée en gris dans la Figure 2-3 et la Figure 2-4) de ces derniers est donc bornée car :

- la pression de travail est la pression atmosphérique ;
- la température de charge est comprise entre 100°C et 200°C (cette borne supérieure étant imposée par la température des sources de chaleur envisagées, que ce soit la chaleur fatale dans l'industrie ou l'air chauffé par un capteur solaire à tubes sous vide) ;
- l'écart à l'équilibre de la phase de charge devant être le plus haut possible, la phase de décharge a lieu à des températures entre 5° et 40°C.

La modélisation servira donc, entre autres, à définir les conditions hygrothermiques dans cette zone de fonctionnement pour lesquelles les systèmes de stockage de chaleur des différents cas d'étude présentent les meilleures performances.

2.2 Développements numériques

Afin d'obtenir des prévisions fiables des performances du réacteur à lit fixe de grains de zéolite, il est nécessaire de comprendre les phénomènes de transport qui s'y déroulent et de les représenter correctement.

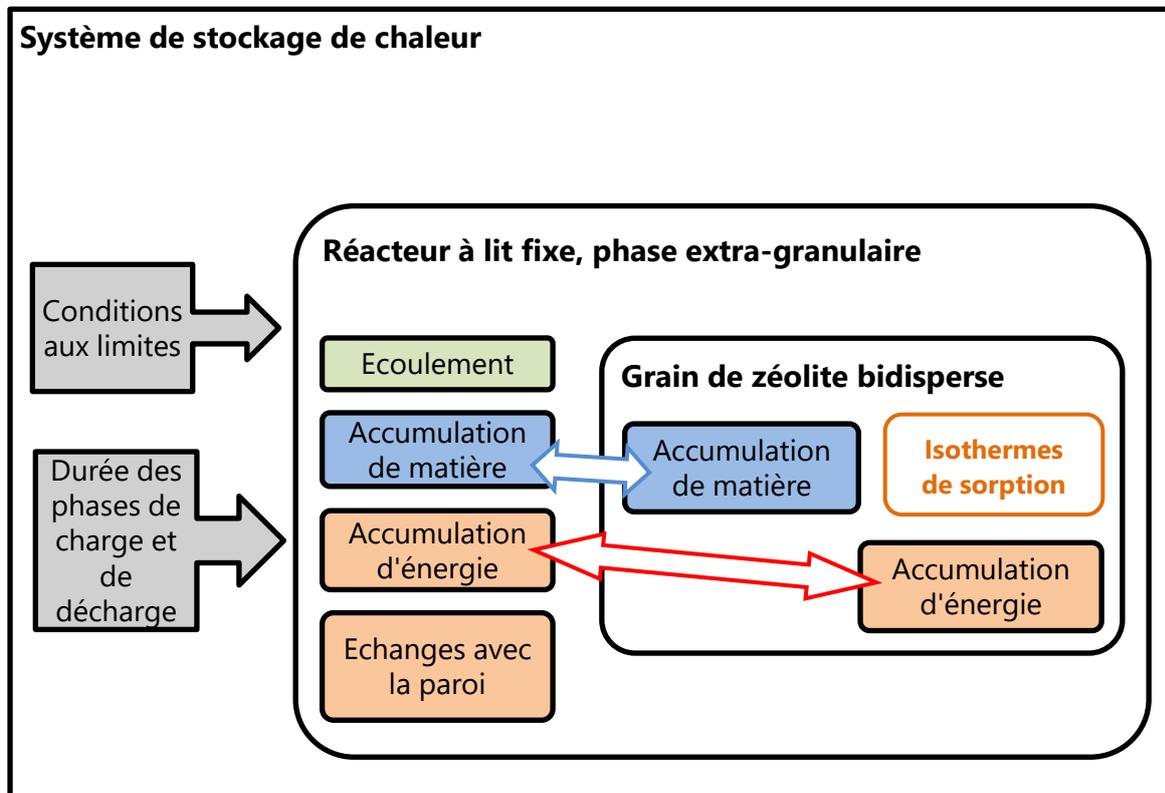


Figure 2-5 : Modèle du système de stockage de chaleur, sous modèles et interconnexions

Le modèle du réacteur à lit fixe de grains de zéolite, composante essentielle du modèle général du système de stockage de chaleur, est constitué de différents sous modèles qui sont interconnectés (Figure 2-5) :

- isothermes et chaleur de sorption de l'humidité sur la zéolite,
- transferts de chaleur et de masse dans le grain,
- transferts de chaleur et de masse en phase extra granulaire.

Ayant à l'esprit que l'obstacle principal au dimensionnement et au contrôle du réacteur de stockage thermique réside dans la complexité du modèle mathématique à résoudre, donc dans les temps de calcul élevés, la construction du modèle est guidée par plusieurs éléments :

- l'objectif visé : ici, l'estimation des performances d'un réacteur de stockage de chaleur thermochimique et son dimensionnement.
- quelles sont les données nécessaires? Sont-elles disponibles? Ont-elles un impact important sur les performances, sur la dynamique ?
- la facilité de paramétrage?

- la validation expérimentale : dans quelle mesure le modèle peut-il être validé par l'expérimentation?
- les possibilités de couplage avec un modèle de bâtiment par exemple?

2.2.1 Le choix des modèles dits "classiques"

L'analyse de la réponse des milieux poreux à une sollicitation est compliquée vu la complexité de leur structure. Il existe de nombreuses méthodes, plus ou moins complexes, pour décrire cette dernière. Ce paragraphe présente un bref inventaire des approches présentes dans la littérature pour décrire les transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe, ainsi qu'un aperçu des avantages et inconvénients de chacune d'elles.

2.2.1.1 Les modèles "classiques"

Un changement d'échelle permet d'assimiler le milieu hétérogène à un milieu continu fictif. L'échelle de ce milieu continu fictif équivalent est dite macroscopique.

L'établissement des équations décrivant les transferts de chaleur et de masse à l'échelle macroscopique s'obtient à partir des équations microscopiques (équation de conservation de la masse, équation de bilan de la quantité de mouvement et équation de conservation de l'énergie) auxquelles sont appliquées des techniques de changement d'échelle telles que l'homogénéisation et les moyennes volumiques. La prise de moyenne volumique des équations microscopiques sur un volume élémentaire représentatif est la méthode la plus souvent employée pour obtenir une description macroscopique.

Le *volume élémentaire représentatif (VER)* est le volume minimum à prendre en considération pour que les résultats obtenus soient représentatifs du comportement macroscopique du milieu hétérogène (Figure 2-6).

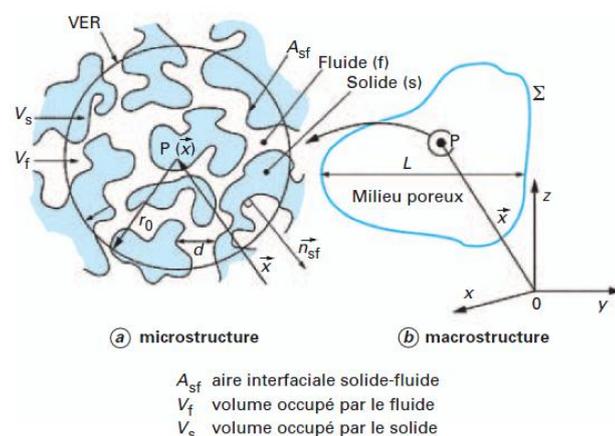


Figure 2-6 : Le volume élémentaire représentatif (VER) ([81])

Ce VER doit être suffisamment grand pour permettre la caractérisation de toute propriété, mais aussi suffisamment petit pour que cette dernière conserve un caractère local. La définition du VER dépend des propriétés structurales du milieu considéré et des processus en jeu. Il est donc tel que, si d représente l'échelle de longueur de la microstructure et L l'échelle de longueur du milieu poreux, sa propre échelle r_0 doit satisfaire les contraintes suivantes (Figure 2-6) :

$$d \ll r_0 \ll L \quad (2-1)$$

Pour toute grandeur microscopique notée y , la moyenne volumique est définie par :

$$\langle y \rangle = \frac{1}{V} \int_V y dV \quad (2-2)$$

Les moyennes volumiques des opérateurs de dérivation spatiale et temporelle appliqués à la grandeur y s'écrivent :

$$\langle \nabla y \rangle = \nabla \langle y \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{sf}} y \vec{n}_{sf} dA \quad (2-3)$$

$$\left\langle \frac{\partial y}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle y \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{sf}} y \vec{W} \cdot \vec{n}_{sf} dA \quad (2-4)$$

Le système d'équations macroscopiques ainsi défini évite d'avoir à décrire précisément chaque phase. De plus, la connaissance des conditions aux limites du milieu poreux suffit pour le résoudre. La complexité de la matrice poreuse et des interactions entre les phases est traduite par les coefficients des équations macroscopiques.

Deux grands types de modèles macroscopiques, prenant plus ou moins en compte les mécanismes physico-chimiques décrits dans le Chapitre 1, sont obtenus par prise de moyenne volumique ([80],[96],[97]) :

- les modèles pseudo-homogènes ou à une température, où les gradients de concentration et de température locaux entre les deux phases sont supposés négligeables. Le réacteur se comporte comme un réacteur piston idéal.
- les modèles hétérogènes ou à deux températures, pour lesquels les gradients de concentration et de température locaux entre les deux phases sont pris en compte.

Les variantes principales de ces modèles sont présentées dans le Tableau 2-1. D'après Iordanidis ([98],[99]), les modèles hétérogènes sont utiles lorsque des points chauds sont susceptibles d'apparaître dans le réacteur. Autrement, les différences entre les modèles 1D et 2D hétérogènes sont négligeables. Lorsque le réacteur est le siège de réactions fortement exothermiques ou qu'il y a des pertes thermiques à travers la paroi du réacteur, les modèles pseudo-homogènes présentent des limites.

	Pseudo-homogène	Hétérogène
Unidimensionnel	Ecoulement piston idéal Ou Ecoulement piston idéal+dispersion axiale	Ecoulement piston idéal+résistance externe Ou Ecoulement piston idéal+résistance externe+résistance interne
Bidimensionnel	Ecoulement piston idéal+gradients radiaux	Ecoulement piston idéal+résistance externe+résistance interne+gradients radiaux

Tableau 2-1 : Modélisation d'un lit fixe

Les modèles classiques, malgré les différents degrés de sophistication possibles (prise en compte de la dispersion, du profil de porosité etc. ...), utilisent en général des coefficients effectifs semi-empiriques obtenus dans des configurations expérimentales données. La prévision des performances d'un procédé donné doit donc tenir compte des limitations qui en découlent.

2.2.1.2 La CFD²⁷ (Mécanique des Fluides Numérique) appliquée aux écoulements réactifs en milieu poreux

La CFD permet effectivement d'obtenir des informations sur les bilans de chaleur, de masse et de quantité de mouvement dans des géométries complexes. Les coefficients de transfert de chaleur et de masse ainsi que les coefficients de dispersion et les pertes de charge peuvent par exemple être calculés par ce biais ([97],[100],[101]).

Une simulation du comportement de l'écoulement dans un lit fixe réactif poreux nécessite une représentation géométrique détaillée de celui-ci. La création d'un empilement de grains, qui doit être réalisé avec soin vu que la porosité du lit est un paramètre clé, peut se faire à l'aide de deux méthodes principales ([102]) :

- Soit par l'utilisation d'algorithmes d'empilement de particules s'appuyant principalement sur des considérations géométriques. Ceux-ci sont rapides mais génèrent des structures mécaniquement instables.
- Soit par l'utilisation de méthodes de simulation dynamique qui intègrent les lois de mouvement de Newton.

La géométrie de l'empilement de grains étant complexe, seuls des maillages non-structurés peuvent y être appliqués. Les premières études sur le sujet s'appuient sur des modèles 2D afin d'analyser les transferts de chaleur et l'écoulement autour de

²⁷ CFD : Computational Fluid Dynamics

configurations géométriques idéales. Toutefois, les géométries étudiées sont très différentes de celles observées dans les lits fixes réels, et ne permettent pas de modéliser correctement ce qui s'y passe ([103]). L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs permet de réaliser des modèles 3D et de surmonter les difficultés dues à la génération du maillage et la puissance de calcul nécessaire pour la résolution de tels modèles.

Lorsque la simulation de l'écoulement autour des particules est effectuée par la méthode des volumes finis (la méthode la plus utilisée dans les codes commerciaux), la gestion des points de contact entre les particules ou entre les particules et la paroi du réacteur lors de la réalisation du maillage doit être soignée. En effet, les cellules près des points de contact sont de très petite taille, ce qui occasionne des difficultés lors de la simulation. Une solution consiste à réduire ou agrandir les particules, dans une plage comprise entre -20% et 20% de la taille de celles-ci ([102]) L'impact de ces opérations sur les propriétés de transfert doit être évalué vu que celles-ci modifient la porosité du lit.

Comme la simulation de l'écoulement dans le lit entier serait chronophage et limitée par la capacité de calcul, la géométrie est en général réduite. Cette réduction tient compte de la géométrie du réacteur, de la nature des phénomènes qui s'y produisent, des effets de parois (Figure 2-7).

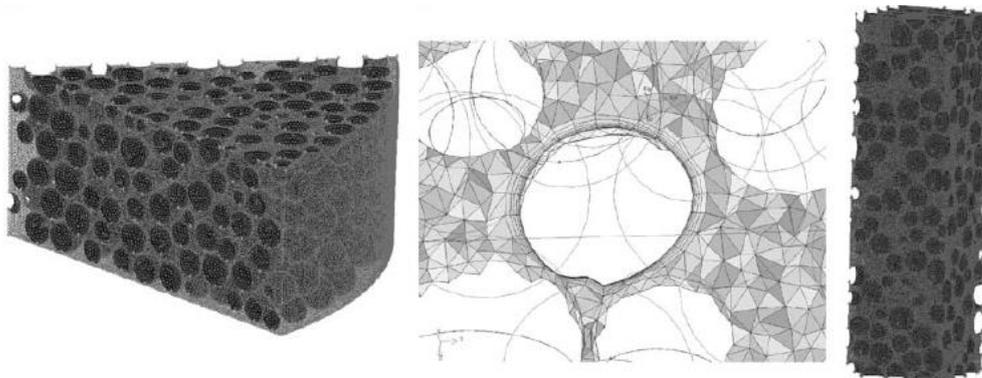


Figure 2-7 : Domaines de calcul en proche paroi et à cœur de lit ([102])

Reste ensuite à définir les conditions aux limites et initiales, et à choisir le modèle de turbulence et le solveur adéquats.

Les écoulements réactifs posent toutefois certains problèmes spécifiques. Par exemple, des problèmes numériques liés à la raideur du système d'équations peuvent se poser lorsque le système se retrouve à l'équilibre thermo-chimique rapidement alors que l'écoulement n'a pas le temps d'évoluer pendant cette même période. En outre, dans les codes commerciaux, les modèles qui permettent de prendre en compte les réactions diffèrent par la façon de reproduire les réactions chimiques, ou par l'étape de la simulation où la chimie du procédé est prise en compte. Les modèles utilisés s'appuient généralement sur des schémas de réactions chimiques simplifiés. Il convient donc, avant de faire un choix de modèle de cinétique, de

s'assurer que le modèle en question est en adéquation avec les conditions opératoires simulées.

2.2.1.3 Autres approches

2.2.1.3.1 Discrete Cell Models (DCM)

Dans les modèles DCM ([98]), le réacteur est représenté par un réseau de réacteurs parfaitement agités (cellules discrètes), avec une porosité qui peut varier d'une cellule à une autre. Si la taille du système des équations à résoudre est moins importante que celle obtenue avec les modèles dits "classiques", les limites des modèles sont similaires et la résolution numérique des systèmes d'équations est aussi coûteuse dans les deux cas.

2.2.1.3.2 Wave Models (WM)

Les modèles décrits dans la rubrique précédente s'appuient sur les formalismes de Fourier et de Fick. Ils sont très utilisés pour l'étude des réacteurs à lit fixe. Toutefois, en présence de gradients de température et de concentration importants, les résultats de ceux-ci s'écartent des observations expérimentales. Dans les modèles WM ([98], [99]), l'hypothèse selon laquelle la dispersion est due à la nature chaotique du champ de vitesses à l'échelle du grain est formulée sur la base de résultats expérimentaux. En raison de l'empilement, les températures et concentrations ne sont pas à l'équilibre. Des temps de relaxation caractérisant ce non équilibre local sont introduits. Selon le modèle WM, les flux dispersifs massiques et thermiques ne sont pas uniquement dus aux variations spatiales des quantités transportées, comme c'est le cas dans l'approche classique. Ces flux sont considérés comme étant des variables d'état supplémentaires. C'est là que réside la principale différence entre les deux types de modèles.

Somme toute, dans des conditions opératoires sévères, l'approche WM donnerait de meilleurs résultats. Toutefois, selon Iordanidis ([99]), l'approche classique peut être utilisée à condition de réévaluer correctement le coefficient de dispersion thermique. Les retours sur l'utilisation des modèles WM sont toutefois rares.

2.2.1.4 Bilan

Pour conclure, différents modèles numériques permettant d'étudier les transferts de chaleur et de masse dans des lits fixes réactifs ont été décrits.

Si les modèles hétérogènes incluent les résistances au transfert et sont utiles lorsque des points chauds sont susceptibles d'apparaître dans le réacteur, la détermination de paramètres tels que le coefficient de transfert thermique à l'interface entre le fluide et le solide n'est pas aisée bien que des corrélations existent. Les modèles pseudo-homogènes quant à eux négligent les résistances aux transferts et peuvent être non adaptés pour modéliser des conditions opératoires sévères (ex. gradients de

température et de pression abruptes). Les modèles CFD quant à eux donnent accès à des simulations plus détaillées et peuvent pallier les limites des modèles classiques. Une comparaison de ces modèles est proposée dans le Tableau 2-2.

	Modèles classiques	L'approche WM	Modèles CFD
Rapidité de paramétrage	+	?	-
Accès aux données	+	+	+
Rapidité d'exécution	+	?	-
Sens physique	+	+	++
Précision	+	?	+
Possibilité de couplage avec d'autres modèles	++	?	-

Tableau 2-2 : Avantages et inconvénients des différentes approches de modélisation

La finalité de cette thèse étant la prévision des performances d'un système de stockage de chaleur et son dimensionnement, une approche classique est choisie pour décrire les transferts de chaleur et de masse dans le lit fixe de billes de zéolite. En effet, les données nécessaires à la réalisation de ce type de modèle sont relativement faciles d'accès et le cas échéant, de nombreuses corrélations (quelques-unes d'entre elles ont été décrites dans le Chapitre 1) fonction des conditions opératoires permettent d'évaluer les données manquantes. Un autre objectif étant de réaliser un modèle générique qui permettrait d'intégrer de façon simple les caractéristiques d'un nouveau matériau, ce type d'approche est adapté. La modélisation CFD n'est pas adaptée à notre étude car une des finalités de la thèse est de coupler le réacteur à d'autres modèles (bâtiment/sous-station/quartier) et les temps de calcul ne sont pas compatibles. De plus la validation d'un modèle CFD nécessiterait des observations à très petite échelle qui n'ont pas été faites dans cette étude.

Dans ce qui suit, un modèle de transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe de grains de zéolite parcouru par un flux d'air humide est développé suivant une approche classique.

2.2.2 Description du modèle 1D du lit fixe de grains de zéolite

Le lit fixe de grains sphériques de zéolite est une cuve cylindrique bien isolée de longueur L et de diamètre D (Figure 2-8). Suivant le taux d'humidité relative φ_{in} et la température T_{fin} du flux d'air entrant à un débit volumique $Q_{v_{in}}$ dans ce dernier, les phases de charge et de décharge ont lieu. L'air parcourant le lit fixe est le fluide caloporteur.

2.2.2.1 Hypothèses

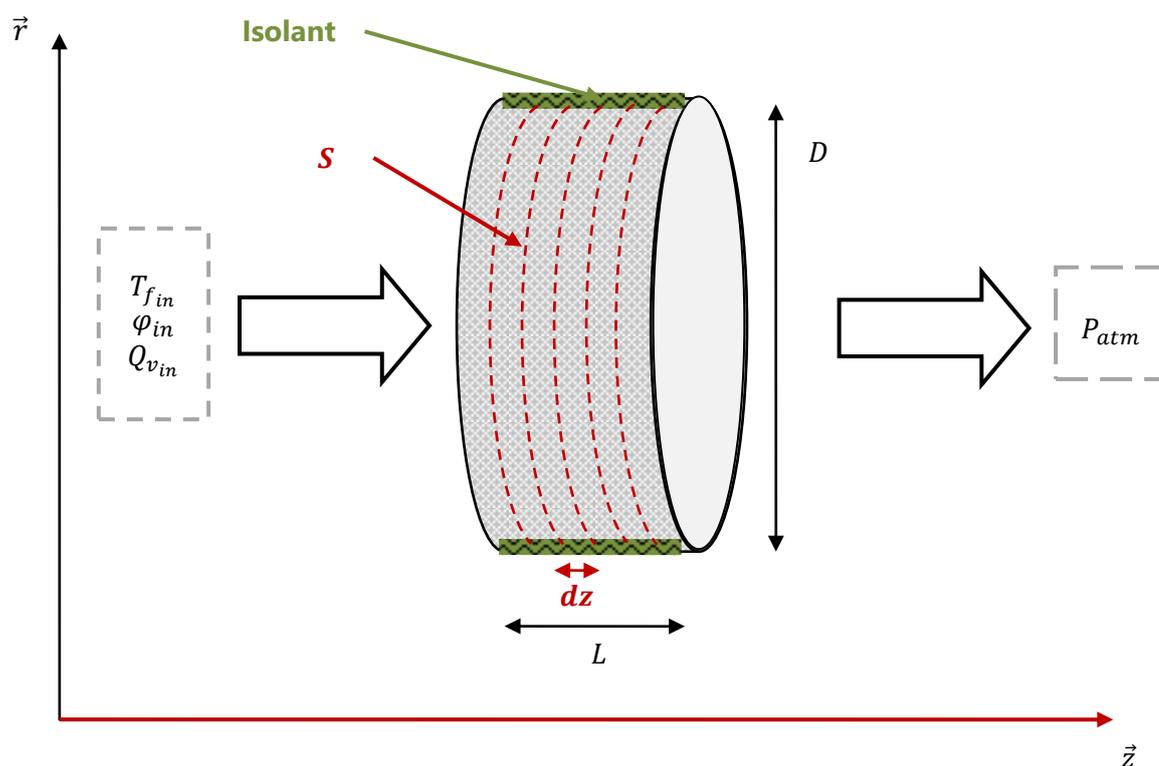


Figure 2-8 : Représentation équivalente du lit fixe, le volume de contrôle V est donné par $V = S dz$ (où S est la section de passage du lit fixe)²⁸.

Les hypothèses de modélisation suivantes sont formulées pour développer un modèle monodimensionnel (Figure 2-8) du lit fixe suivant une approche classique (pseudo-homogène ou hétérogène) :

1. Les grains de zéolite ont des propriétés identiques, sont indéformables et sont distribués uniformément dans le lit.
2. La porosité du lit est supposée uniforme.
3. Les trois phases (solide, adsorbée et gazeuse) sont considérées à l'équilibre thermodynamique en chaque point, ce qui permet d'assimiler le lit d'adsorbant à un milieu continu équivalent.
4. L'air humide est considéré comme un mélange de gaz parfaits (air sec + vapeur d'eau) dans les conditions de fonctionnement envisagées (p. 62)

$$\rho_f = \frac{P_t M_f}{R T_f} = \frac{P_t}{r_f T_f} \quad (2-5)$$

²⁸ Les conditions aux limites, qui ne sont pas matérialisées explicitement dans cette figure, sont données dans le Tableau 2-6 et le Tableau 2-7.

5. Les gradients radiaux thermiques et massiques dans le lit sont négligeables.

D'après Berger ([104]), si le diamètre du lit est grand devant celui des billes (2-6), les gradients radiaux massiques peuvent être supposés négligeables. Cette condition est vérifiée dans les configurations étudiées (Chapitre 3).

$$d_l/d_b > 8 \quad (2-6)$$

En supposant que le flux d'air humide est réparti uniformément sur la section d'entrée du lit fixe et que l'écoulement, comme le réacteur est bien isolé, les gradients radiaux thermiques radiaux sont aussi considérés comme étant négligeables.

Le modèle est donc monodimensionnel.

6. La conduction thermique dans la paroi est négligeable.

2.2.2.2 Formulation mathématique

2.2.2.2.1 Bilan de la quantité de mouvement

La résolution de cette équation étant difficile en milieu poreux (géométrie complexe, distribution des vitesses locales peu accessibles), il est courant de remplacer cette dernière par une loi semi-heuristique reliant la vitesse superficielle u_D à la force à l'origine du flux de matière (un gradient de pression dans notre cas). Dans le Chapitre 1, le nombre de Knudsen(1-15), un nombre adimensionnel permettant de déterminer le régime d'écoulement dans le lit poreux, a été introduit.

Dans le cadre de ces travaux, le régime d'écoulement en phase extra-granulaire est de type visqueux.

P_t (Pa)	T (°C)	\bar{d}_p (mm)	
101325	Entre 5 et 200	Entre 10^{-3} et 1	$Kn \ll 1$

Tableau 2-3 : Evaluation du régime d'écoulement

Ensuite, la loi de Darcy est utilisée pour relier la vitesse superficielle u_D au gradient de pression aux bornes du lit, sous réserve que le nombre de Reynolds vérifie les conditions requises (Tableau 1-14, p. 53). Il vient alors :

$$-\frac{\partial P_t}{\partial z} = \frac{\mu_f}{K} u_D \quad (2-7)$$

La perméabilité K est évaluée à l'aide la corrélation de Carman-Kozeny (1-5).

2.2.2.2.2 Bilan de matière

i Dans le grain de zéolite

Le grain est considéré comme étant un milieu pseudo-homogène. De la sorte, quelle que soit sa constitution (matrice inerte, matrice mono disperse, ajout de sel, de dopants, d'une mousse métallique ou de graphite pour augmenter la conductivité thermique, etc.), la cinétique de réaction/adsorption d'un grain (ou une autre structure géométrique) sera considérée.

Le bilan de matière pour un grain sphérique de zéolite s'écrit, en considérant qu'il n'y a pas d'accumulation de vapeur d'eau dans le grain (toute l'eau dans la bille est en phase adsorbée) et que seules les molécules d'eau sont adsorbées :

Forme adimensionnée	
$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_e \frac{\partial \rho_v^b}{\partial r} \right) = \omega$ <p style="text-align: center;">$o\grave{u} \ 0 \leq r \leq r_b$</p> $\rho_v^b(r, 0) = \rho_0$ $\varphi_m _s = D_e \frac{\partial \rho_v^b}{\partial r} \Big _{r=r_b} = h_m (\rho_v^b _{r=r_b} - \rho_f)$	$\Delta \gamma_v^b = \omega \frac{r_b^2}{D_e \rho^*}$ <p style="text-align: center;">$o\grave{u} \ 0 \leq R \leq 1$</p> $\gamma_v^b(r, 0) = 1$ $-\frac{\partial \gamma_v^b}{\partial R} \Big _{R=1} = \frac{h_m r_b}{D_e} \gamma_v^b \Big _{R=1}$

(2-8)

Où :

Grandeurs adimensionnelles massiques

$t_m = \frac{r_b^2}{D_e}$
$\tau_m = \frac{t}{t_m}$
$R = \frac{r}{r_b}$
$\gamma_v^b = \frac{\rho_v^b - \rho_f}{\rho_0 - \rho_f} = \frac{\rho_v^b - \rho_f}{\rho^*}$
$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_{max}}$

En intégrant la forme adimensionnée selon r (moyenne volumique sur le grain sphérique), il vient :

$$\int_0^1 \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial \gamma_v^b}{\partial R} \right) dR = \int_0^1 \omega \frac{r_b^2}{D_e \rho^*} R^2 dR \quad (2-9)$$

Ce qui conduit à :

$$3 \frac{\partial \gamma_v^b}{\partial R} \Big|_{R=1} = \bar{\omega}^* \frac{\omega_{max} r_b^2}{D_e \rho^*} \quad (2-10)$$

Soit :

$$3 \frac{h_m r_b}{D_e} \gamma_v^b \Big|_{R=1} = \bar{\omega}^* \frac{\omega_{max} r_b^2}{D_e \rho^*} \quad (2-11)$$

Le nombre de Biot massique s'écrit alors :

$$Bi_m = \frac{h_m r_b}{D_e} \quad (2-12)$$

Dans notre cas, l'ordre de grandeur de ce nombre adimensionnel est évalué à l'aide des relations suivantes (Tableau 2-4) :

Analogie dite de Chilton-Colburn

$Sh = 2,0 + 0,6 Sc^{1/3} Re^{0,6}$
<p>Avec $Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D^m}$ et $Sh = \frac{2h_m r_b}{D^m}$</p>

Tableau 2-4 : Corrélations de Wakao et Funazkri ([24],[105])

Lorsque ce nombre est largement supérieur à 1 ([105]), la résistance au transfert de matière dans la couche externe au grain peut être supposée négligeable devant le transfert de matière intra particulaire. Le transfert de matière est alors contrôlé par la diffusion interne. Le bilan de matière à l'intérieur du grain peut alors être éliminé et remplacé par une expression reliant la quantité d'eau adsorbée \bar{q} à la fraction massique de vapeur d'eau dans la phase gazeuse du lit fixe :

$$\bar{\omega} = \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (2-13)$$

Une loi de type LDF²⁹ (p. 88) sera utilisée plus loin à cet effet.

ii En phase extra-granulaire

Finalement, il vient en grandeurs massiques :

²⁹ LDF : Linear Driving Force

$$\begin{aligned}
\text{air humide : } & \frac{\partial(\varepsilon\rho_f)}{\partial t} + \frac{\partial(u_D\rho_f)}{\partial z} = - \overbrace{(1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial\bar{q}}{\partial t}}^{\text{quantité d'eau adsorbée à l'instant } t} \\
\text{vapeur d'eau : } & \rho_f \left[\frac{\partial(\varepsilon y_v)}{\partial t} + u_D \frac{\partial y_v}{\partial z} \right] = \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_f D_z \frac{\partial y_v}{\partial z} \right) - (1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial\bar{q}}{\partial t} (1-y_v)
\end{aligned} \tag{2-14}$$

2.2.2.2.3 Bilan d'énergie

Selon qu'un équilibre thermique local est supposé ou non entre les phases fluide et solide, deux modèles sont proposés.

i Modèle pseudo-homogène (modèle 1T)

Ici, l'hypothèse selon laquelle les variations de température entre le solide et le fluide à l'échelle d'un volume élémentaire sont négligeables devant la variation de température à l'échelle du lit est formulée :

$$T_f = T_s = T \tag{2-15}$$

Moyennant cette supposition, il est considéré que le solide et le fluide sont à l'équilibre thermique.

Le bilan d'énergie dans le lit s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
\beta \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho C_p)_f u_D \frac{\partial T}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \phi_{ext} \\
& \quad \underbrace{\text{Chaleur générée par l'adsorption à l'instant } t}_{\text{quantité d'énergie produite par quantité d'eau adsorbée}} \\
& \quad - \underbrace{|\Delta h_{ads}|}_{\text{quantité d'énergie produite par quantité d'eau adsorbée}} (1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial\bar{q}}{\partial t}
\end{aligned} \tag{2-16}$$

Notons que :

$$\phi_{ext} = \frac{2h_w}{r_l} (T - T_w) \tag{2-17}$$

Le coefficient β vaut :

$$\beta = \varepsilon(\rho C_p)_f + (\rho C_p)_s^* \text{ avec } (\rho C_p)_s^* = (1-\varepsilon) \left[(\rho C_p)_s + \bar{q} \rho_s C_p^{ads} \right] \tag{2-18}$$

La conservation d'énergie dans la paroi suit la relation suivante :

$$\rho_w C_{p_w} S_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi r_l h_w (T - T_w) - 2\pi r_{l_0} h_0 (T_w - T_{amb}) \tag{2-19}$$

ii Modèle à deux températures (modèle 2T)

Dans ce cas de figure, l'hypothèse du non équilibre thermique entre la phase fluide et la phase solide est formulée.

a Dans le grain de zéolite

Le bilan d'énergie pour un grain sphérique de zéolite s'écrit :

	Forme adimensionnée
$(\rho C_p)_s^* \frac{\partial T_s}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) = p$	$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau_{th}} - \Delta \theta_s = p \frac{r_b^2}{\lambda_s T^*}$
$\text{où } 0 \leq r \leq r_b$	$\text{où } 0 \leq R \leq 1$
$T_s(r, 0) = T_0$	$\theta_s(r, 0) = 1$
$\varphi_{th} _s = -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r} \Big _{r=r_b} = h_{fs} (T_s _{r=r_b} - T_f)$	$-\frac{\partial \theta_s}{\partial R} \Big _{R=1} = \frac{h_{fs} r_b}{\lambda_s} \theta_s _{R=1}$

(2-20)

Où :

Grandeurs adimensionnelles thermiques

$$t_{th} = \frac{r_b^2}{\alpha_s} \text{ où } \alpha_s = \frac{\lambda_s}{(\rho C_p)_s^*}$$

$$\tau_{th} = \frac{t}{t_{th}}$$

$$R = \frac{r}{r_b}$$

$$\theta_s = \frac{T_s - T_f}{T_s - T_f} = \frac{T_s - T_f}{T^*}$$

$$p^* = \frac{p}{p_{max}}$$

En intégrant la forme adimensionnée selon r (moyenne volumique sur le grain sphérique), il vient :

$$\frac{\partial \bar{\theta}_s}{\partial \tau_{th}} + 3 \frac{h_{fs} r_b}{\lambda_s} \theta_s|_{R=1} = \bar{p}^* \frac{p_{max} r_b^2}{\lambda_s T^*} \quad \text{(2-21)}$$

De façon analogue au bilan de matière dans le grain, le nombre de Biot thermique est donné par :

$$Bi_{th} = \frac{h_{fs} r_b}{\lambda_s} \quad (2-22)$$

Lorsque le nombre de Biot thermique est petit devant 1, la température du grain de zéolite peut être supposée uniforme en première approximation.

Ainsi, avec T_s la température du grain ($T_s \equiv \bar{T}_s$), le bilan d'énergie dans le grain s'écrit :

$$(\rho C_p)_s^* \frac{\partial T_s}{\partial t} = \phi_{fs} - \rho_s \overbrace{\left[\Delta h_{ads} \right]}^{\substack{\text{Chaleur générée par l'adsorption à l'instant } t \\ \text{quantité d'énergie produite par quantité d'eau adsorbée}}} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (2-23)$$

$$\text{Où } (\rho C_p)_s^* = (\rho C_p)_s + \bar{q} \rho_s C_p^{ads} \quad (2-24)$$

Avec :

$$\phi_{fs} = \frac{3h_{fs}}{r_b} (T_f - T_s) \quad (2-25)$$

b En phase extra-granulaire

Le bilan d'énergie dans la phase fluide s'écrit :

$$\beta \frac{\partial T_f}{\partial t} + (\rho C_p)_f u_D \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) - \phi_{ext} - (1 - \varepsilon) \phi_{fs} \quad (2-26)$$

$$\text{Où } \beta = \varepsilon (\rho C_p)_f \quad (2-27)$$

Avec :

$$\phi_{ext} = \frac{2h_w}{r_l} (T_f - T_w) \quad (2-28)$$

La conservation d'énergie dans la paroi est donnée par :

$$\rho_w C_{p_w} S_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi r_l h_w (T_f - T_w) - 2\pi r_l h_0 (T_w - T_{amb}) \quad (2-29)$$

2.2.2.2.4 Récapitulatif des équations du modèle

Les équations constitutives du modèle de transferts couplés sont récapitulées dans le Tableau 2-8 (p. 82). Les corrélations permettant de déterminer les paramètres des modèles 1T et 2T sont données dans le Tableau 2-5.

Reste ensuite à préciser les conditions initiales et aux limites pendant les phases de charge et de décharge. Ces dernières sont surtout déterminées par le procédé de stockage de chaleur (Figure 2-5).

2.2.2.2.5 Conditions initiales et aux limites

Le flux d'air humide entre dans le domaine de calcul à la température T_{fin} , le taux d'humidité relative φ_{in} avec le débit volumique Q_{vin} .

La pression totale en sortie du système est égale à la pression atmosphérique.

Les conditions initiales et aux limites des modèles 1T et 2T sont données dans le Tableau 2-6 et le Tableau 2-7 (p. 81).

Les termes source de matière et d'énergie dépendent propriétés de sorption.

Paramètre	Corrélation	Référence
K	$K = \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} d^2$	[80]
D_z	$D_z = 2ur_b \left(\frac{20}{ReSc} + 0,5 \right)$	[105]
λ_z	$\lambda_z \frac{(\rho C_p)_f}{\lambda_f} = \lambda^* / \lambda_f + 0,8 Pe$ <p>Où</p> $\lambda^* = \lambda_s^{(1-\varepsilon)} \lambda_f^\varepsilon \text{ et } Pe = \frac{u_D 2r_b (\rho C_p)_f}{\lambda_f}$	[80],[81]
h_w	$Nu_w = 1,97 Re^{0,5} Pr^{1/3}$	[105]
h_0	$Nu_0 = 0,683 Gr^{0,25} \frac{Pr^{0,5}}{(0,861 + Pr)^{0,25}}$	[105]
h_{fs}	$Nu_{fs} = 2 + 1,1 Pr^{1/3} Re^{0,6}$	[80]

Tableau 2-5 : Corrélations permettant d'évaluer les paramètres des modèles 1T et 2T

	$t = 0$	$z = 0$	$z = L$
P_t	$P_t(t = 0, z) = P_{atm}$	$u_D \rho_f(t, z = 0) = \frac{Q_{v_{in}}}{S} \rho_f(t, z = 0)$	$P_t(t, z = L) = P_{atm}$
y_v	$y_v(t = 0, z) = y_0$	$\rho_f D_z \frac{\partial y_v}{\partial z}(t, z = 0) = \frac{Q_{v_{in}}}{S} \rho_f(t, z = 0) (y_v(t, z = 0) - y_{v_{in}}(T_{f_{in}}, \varphi_{in}, P_{atm}))$	$\frac{\partial y_v}{\partial z}(t, z = L) = 0$
T	$T(t = 0, z) = T_0 = T_{amb}$	$\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z}(t, z = 0) = \frac{Q_{v_{in}}}{S} \rho_f(t, z = 0) C_{p_f}(t, z = 0) (T(t, z = 0) - T_{f_{in}})$	$\frac{\partial T}{\partial z}(t, z = L) = 0$
T_w	$T_w(t = 0, z) = T_{w_0}$		
\bar{q}	$\bar{q}(t = 0, z) = q_0$		

Tableau 2-6 : Conditions initiales et aux limites, modèle 1T

	$t = 0$	$z = 0$	$z = L$
P_t	$P_t(t = 0, z) = P_{atm}$	$u_D \rho_f(t, z = 0) = \frac{Q_{v_{in}}}{S} \rho_f(t, z = 0)$	$P_t(t, z = L) = P_{atm}$
y_v	$y_v(t = 0, z) = y_0$	$\rho_f D_z \frac{\partial y_v}{\partial z}(t, z = 0) = \frac{Q_{v_{in}}}{S} \rho_f(t, z = 0) (y_v(t, z = 0) - y_{v_{in}}(T_{f_{in}}, \varphi_{in}, P_{atm}))$	$\frac{\partial y_v}{\partial z}(t, z = L) = 0$
T_f	$T_f(t = 0, z) = T_0 = T_{amb}$	$\lambda_z \frac{\partial T_f}{\partial z}(t, z = 0) = \frac{Q_{v_{in}}}{S} \rho_f(t, z = 0) C_{p_f}(t, z = 0) (T_f(t, z = 0) - T_{f_{in}})$	$\frac{\partial T_f}{\partial z}(t, z = L) = 0$
T_s	$T_s(t = 0, z) = T_0 = T_{amb}$		
T_w	$T_w(t = 0, z) = T_{w_0}$		
\bar{q}	$\bar{q}(t = 0, z) = q_0$		

Tableau 2-7 : Conditions initiales et aux limites, modèle 2T

Modèle 1T ($T, P_t, y_v, \bar{q}, T_w$)

Modèle 2T ($T_f, T_s, P_t, y_v, \bar{q}, T_w$)

Grain de zéolite

Source/puits de matière	$\rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$
Source/puits d'énergie	$ \Delta h_{ads} \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$

Lit d'adsorbant

Écoulement	$-\frac{\partial P_t}{\partial z} = \frac{\mu_f}{K} u_D$	
Accumulation de matière	<i>quantité d'eau adsorbée à l'instant t</i>	
	$\text{air humide : } \frac{\partial(\varepsilon \rho_f)}{\partial t} + \frac{\partial(u_D \rho_f)}{\partial z} = - \frac{(1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}}{(1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}}$ $\text{vapeur d'eau : } \rho_f \left[\frac{\partial(\varepsilon y_v)}{\partial t} + u_D \frac{\partial y_v}{\partial z} \right] = \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_f D_z \frac{\partial y_v}{\partial z} \right) - (1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} (1-y_v)$	
Accumulation d'énergie	$\beta \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho C_p)_f u_D \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \phi_{ext}$ <p style="text-align: center;"><i>Chaleur générée par l'adsorption à l'instant t</i></p> $- \frac{\text{quantité d'énergie produite par quantité d'eau adsorbée}}{ \Delta h_{ads} } (1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$	$\beta \frac{\partial T_f}{\partial t} + (\rho C_p)_f u_D \frac{\partial T_f}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) - \phi_{ext} - (1-\varepsilon) \phi_{fs}$ $(\rho C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \phi_{fs} - \rho_s \frac{\text{Chaleur générée par l'adsorption à l'instant t}}{\text{quantité d'énergie produite par quantité d'eau adsorbée}} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$
	La paroi	$\rho_w c_{pw} S_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi r_l h_w (T - T_w) - 2\pi r_{l_0} h_0 (T_w - T_{amb})$

Tableau 2-8 : Récapitulatif des équations de bilan des modèles 1T et 2T monodimensionnels de transferts couplés

2.2.3 Equilibre, chaleur et cinétique de sorption

Les propriétés du couple adsorbant-adsorbat contrôlent en grande partie les performances des systèmes à adsorption. Ainsi des caractéristiques telles que l'équilibre, la chaleur et la cinétique de sorption doivent être bien connues.

2.2.3.1 Description de l'équilibre de sorption

Les paramètres indiqués dans les modèles disponibles dans la littérature (Chapitre 1) sont en général déterminés à l'aide de données expérimentales. Dans la majorité des cas, ces derniers sont évalués individuellement à des températures différentes. Par conséquent, ils peuvent varier considérablement avec la température.

Dans [86], il est montré que lorsque la quantité d'eau adsorbée sur une zéolite est représentée en fonction de l'humidité relative $p_v/p^{sat}(T)$, les données expérimentales obtenues à des températures différentes se superposent (Figure 2-9 et Figure 2-10). La dépendance à la température de l'adsorption peut donc être décrite par celle de la pression de saturation de la vapeur d'eau.

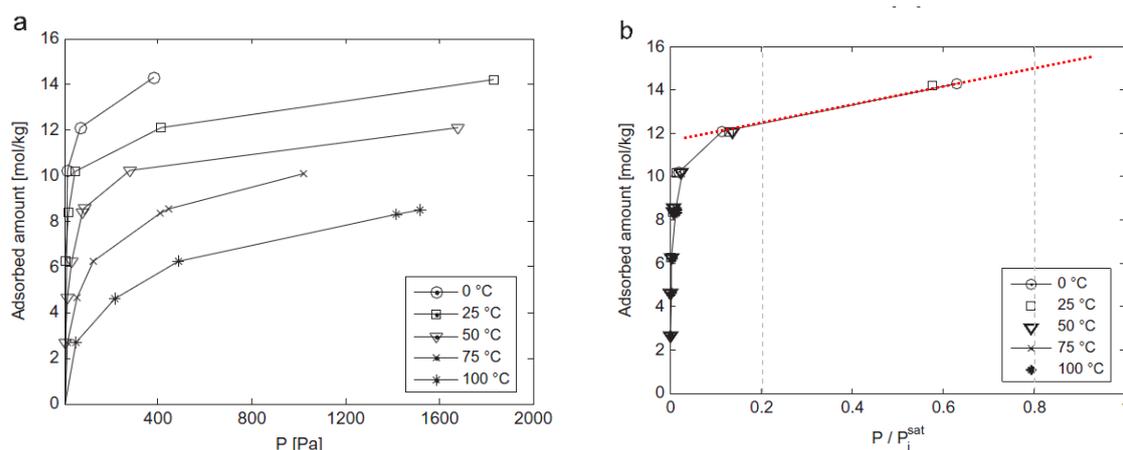


Figure 2-9 : Isothermes d'adsorption de H₂O sur une zéolite 13X ; (a) en fonction de p_v , (b) en fonction de p_v/p^{sat} (données de Wang et Levan [106]), source [86]

Ainsi, en représentant la quantité d'eau adsorbée sur un grain de zéolite en fonction de la pression relative, l'hypothèse selon laquelle les paramètres à évaluer sont indépendants de la température peut être formulée. En outre, comme cela a été indiqué dans le Chapitre 1, les isothermes de sorption expérimentales correspondent rarement exactement à l'un des types cités dans la classification IUPAC. La modèle choisi évoluera donc en fonction de l'humidité relative afin de tenir compte de l'évolution du mode de fixation des molécules d'eau sur les grains de zéolite.

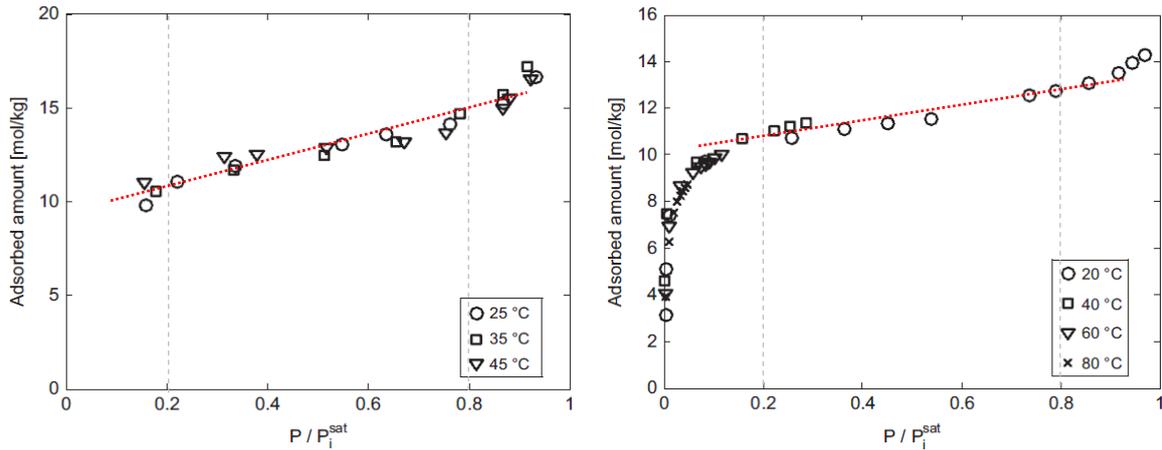


Figure 2-10 : Isothermes d'adsorption de H₂O sur une zéolite 13X en fonction de p_v/p^{sat} , (à gauche : données de Ryu et al. [107], à droite : données de Kim et al. [108]), source [86]

La représentation des quantités d'eau adsorbées sur des zéolites en fonction de l'humidité relative permet de mettre en évidence la dispersion dans les données sur les isothermes d'adsorption tirées de la littérature. En effet, le palier qui apparaît entre 20 et 80% d'humidité relative n'est pas au même niveau dans les trois jeux de données représentés dans la Figure 2-9 et la Figure 2-10 (le palier est matérialisé par une droite rouge et les niveaux d'humidité relative, 20 et 80%, par des droites grises).

Des essais de caractérisation menés dans le cadre de cette thèse au LAGEP³⁰ (Annexe B), permettent de proposer une explication. Aux basses pressions partielles, la zéolite qui est très hygroscopique, a tendance à fortement adsorber toute la vapeur d'eau présente dans son environnement. Cela implique une réinjection fréquente de vapeur d'eau et donc une difficulté à atteindre une valeur stable d'humidité relative. Suivant les critères d'arrêt choisis, la stabilisation peut ne pas être atteinte, résultant en des points des équilibres qui n'en sont pas vraiment, en particulier lorsque l'échantillon de mesure est constitué de grains de zéolite.

A partir des données tirées de [107], ceci car les caractéristiques du couple zéolite/vapeur d'eau sont similaires aux nôtres (Chapitre 3), un modèle d'isotherme de sorption est proposé :

$$\begin{cases} \text{pour } RH \leq 65\% : q_{eq}/q_{sat} = a_1 e^{b_1(p_v/p^{sat}(T))} + c_1 e^{d_1(p_v/p^{sat}(T))} \\ \text{pour } RH > 65\% : q_{eq}/q_{sat} = a_2 e^{b_2(p_v/p^{sat}(T))} + c_2 e^{d_2(p_v/p^{sat}(T))} \end{cases} \quad (2-30)$$

Dans la Figure 2-11 et la Figure 2-12 sont représentées les données utilisées et notre modèle d'isotherme de sorption.

³⁰ LAGEP : Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés de Lyon

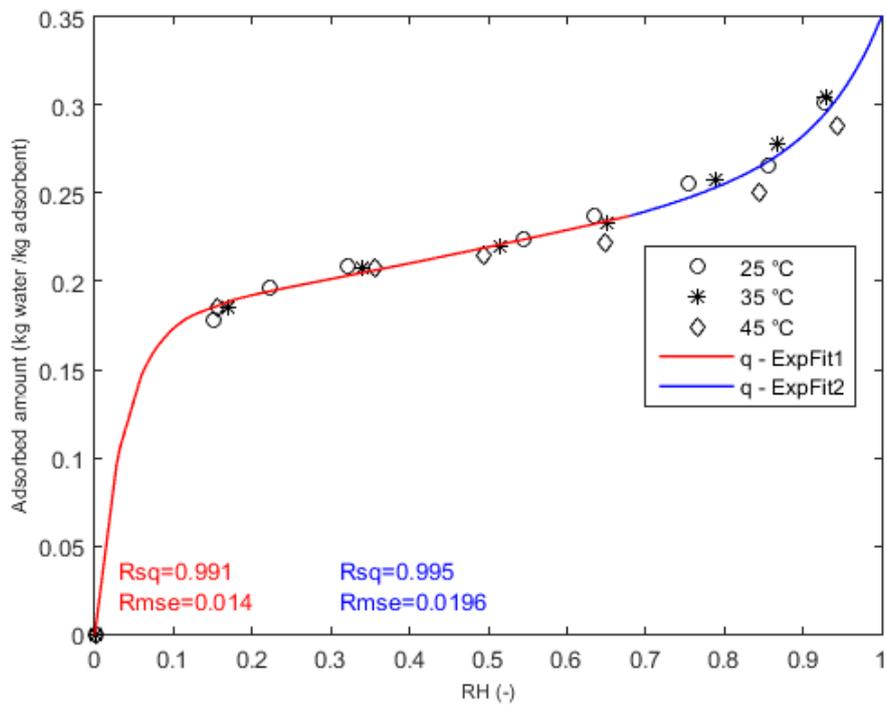


Figure 2-11 : Isothermes de sorption, quantité d'eau adsorbée en fonction de l'humidité relative

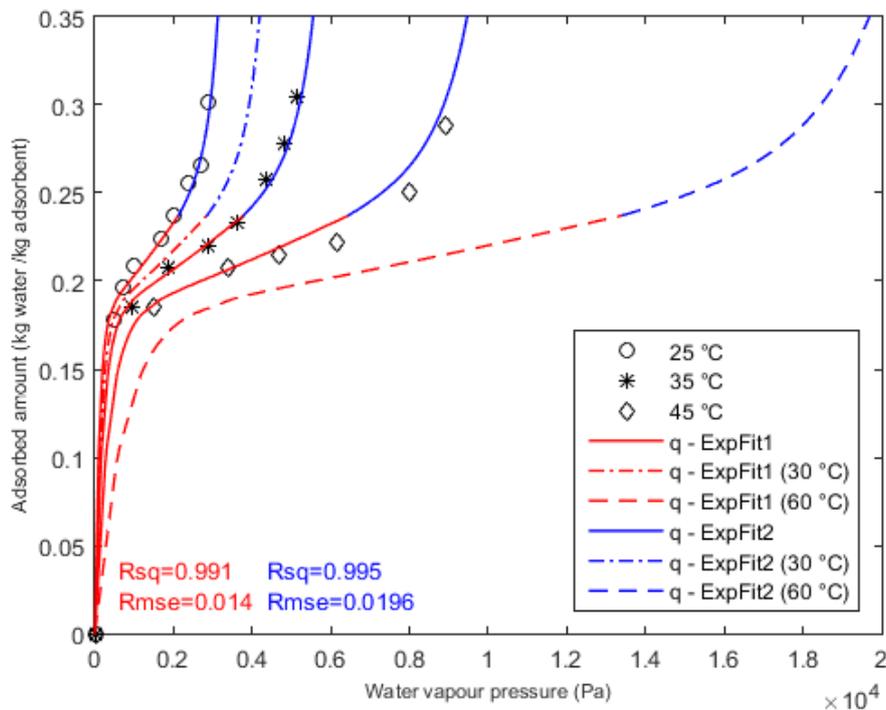


Figure 2-12 : Isothermes de sorption, quantité d'eau adsorbée en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau

Les données tirées de [107] concernent uniquement l'adsorption. Comme il peut se produire un phénomène d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption (Annexe B), obtenir des données en désorption permettrait d'évaluer l'ampleur de ce phénomène ainsi que son impact sur les performances du réacteur. Dans la présente étude, l'hystérésis entre la sorption et la désorption est supposé négligeable.

2.2.3.2 La chaleur de sorption

Dans le Chapitre 1, la chaleur différentielle de sorption a été décrite comme étant la combinaison de la chaleur latente de vaporisation de l'eau et d'une énergie de liaison qui sera désormais appelée chaleur complémentaire de sorption. Dans les conditions de fonctionnement envisagées dans le cadre de ces travaux, la chaleur complémentaire de sorption est considérée comme étant variable en fonction de la quantité d'eau adsorbée. Ainsi la chaleur différentielle de sorption est donnée de la façon suivante :

$$\Delta h_{ads} = Q^{diff} = L^{sat}(T) + \Delta h_{comp}(\bar{q}) \quad (2-31)$$

Les données tirées de [33] permettent d'évaluer l'ordre de grandeur de la chaleur complémentaire de sorption, et de proposer un modèle de cette dernière :

$$\Delta h_{comp}(\bar{q}) = a_{\Delta h} \bar{q}^n \quad (2-32)$$

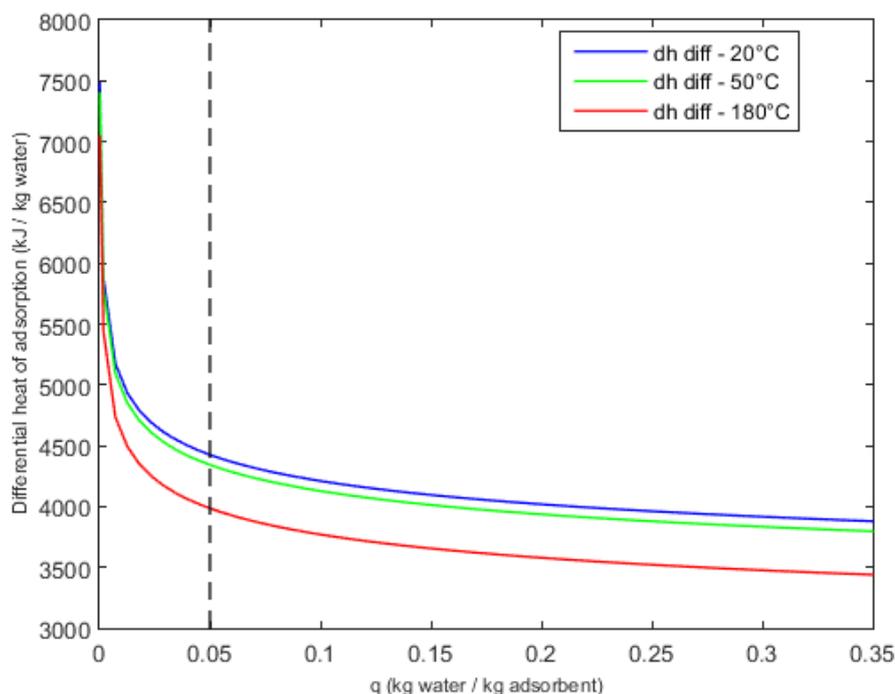


Figure 2-13 : Chaleur différentielle de sorption, fonction puissance

Dans la Figure 2-13 sont représentés les résultats du modèle de chaleur différentielle de sorption pour différentes températures, la chaleur complémentaire de sorption étant donnée par une fonction puissance.

Comme pour les isothermes de sorption, les résultats obtenus pour de faibles taux d'humidité (humidité relative inférieure à 20%) doivent être analysés avec précaution au vu des incertitudes qui subsistent dans cette zone. Toutefois, dans les conditions de fonctionnement envisagées, notamment en ce qui concerne la température de charge, le taux d'humidité résiduelle dans les grains de zéolite est de l'ordre de 5% (Figure 2-3). La chaleur complémentaire de sorption peut donc être représentée par une fonction affine :

$$\begin{aligned} \text{pour } \bar{q} \geq 0,05 \text{ kg eau / kg zeolite : } \Delta h_{comp}(\bar{q}) &= a_{\Delta h} \bar{q} + b_{\Delta h} \\ \Delta h_{ads} = Q^{diff} = L^{sat}(T) + a_{\Delta h} \bar{q} + b_{\Delta h} \end{aligned} \quad (2-33)$$

La chaleur différentielle de sorption obtenue par ce biais est illustrée dans la Figure 2-14.

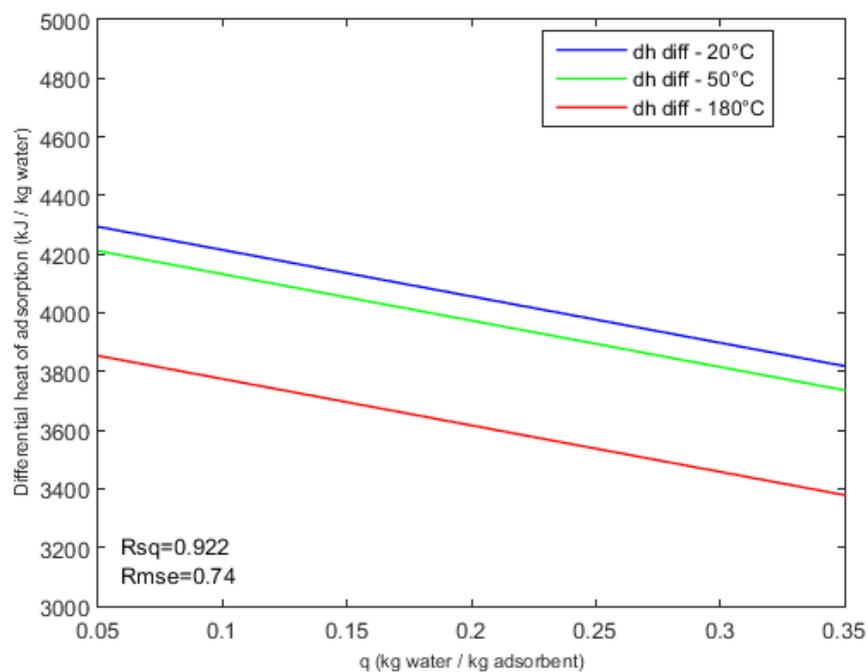


Figure 2-14 : Chaleur différentielle de sorption, fonction affine

Le manque de données et les difficultés de mesures, notamment aux basses pressions partielles de vapeur d'eau et pour des faibles teneurs en eau du matériau, ont été mis en évidence dans le présent chapitre. Or, c'est précisément la zone qui produit le plus de chaleur lors de la phase d'hydratation. En plus des mesures, la calibration du modèle de chaleur de sorption par rapport aux informations disponibles comme celles fournies par le projet STAID (Chapitre 3), est une façon d'améliorer les qualités des estimations fournies par ce dernier.

2.2.3.3 La cinétique de sorption

2.2.3.3.1 Aspects théoriques

Les grains de zéolite sont des adsorbants hétérogènes vu qu'ils présentent une double porosité qui est issue de l'agglomération de cristaux de zéolite (Figure 2-15).

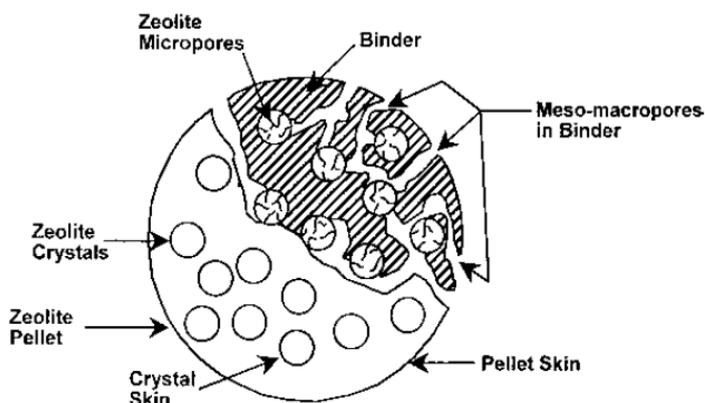


Figure 2-15 : Structure d'un grain de zéolite ([109])

La cinétique d'adsorption dans ces derniers se déroule donc à plusieurs échelles. Avant d'atteindre un site d'adsorption, la molécule doit franchir la couche limite entourant la bille, puis traverser le réseau macroporeux et microporeux.

Les modèles habituellement utilisés pour décrire le transfert de masse entre les phases solides et gazeuses sont récapitulés dans le tableau suivant :

Modèles	Equation
Diffusion	$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^2 D_e \frac{\partial q}{\partial x} \right)$ <p>Avec $\bar{q} = \frac{3}{r_b^2} \int_0^{r_b} x^2 q dx$</p> <p>Il vient</p> $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3D_e}{r_b} \frac{\partial q}{\partial x} \Big _{x=r_b}$
Linear Driving Force (LDF)	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{ldf} (q_{eq} - \bar{q})$
Quadratic Driving Force (QDF)	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{qdf} \frac{(q_{eq} - \bar{q})^2}{2\bar{q}}$
Equilibre	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\partial q_{eq}}{\partial t}$

Tableau 2-9 : Quelques modèles usuels ([107],[110], [111])

Où \bar{q} est la quantité moyenne d'adsorbat dans la particule.

- Le modèle de diffusion : l'hypothèse selon laquelle la diffusion des molécules de vapeur d'eau dans une bille de zéolite, dans des conditions isothermes ([111]) est gouvernée par une loi de Fick est formulée. Les solutions analytiques dans le Tableau 2-10 permettent d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion effectif à partir de données obtenues par des méthodes volumétriques ou gravimétriques dans des conditions isothermes. Bien que ce modèle soit généralement considéré comme étant le plus rigoureux, il est peu utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption lors de l'utilisation dans les conditions réelles d'un procédé d'adsorption. En effet, vu qu'il s'agit de coupler les équations de transfert de masse et de chaleur à l'échelle de la particule et de la colonne d'adsorption dans des conditions généralement non-isobares et non-isothermes, la résolution numérique peut très vite devenir coûteuse. De plus, la mesure des paramètres n'est pas aisée.

Modèle	Méthode gravimétrique	Méthode volumétrique
Diffusion	$\frac{\bar{q} - \bar{q}_0}{q_{eq} - \bar{q}_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n\pi^2} e^{-[D_e n^2 \pi^2 t / r_b^2]}$	$\frac{\bar{q} - \bar{q}_0}{q_{eq} - \bar{q}_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{(9+9\alpha+q_n^2\alpha^2)} e^{-[D_e q_n^2 t / r_b^2]} \text{ où}$ $\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2}$
LDF (Linear Driving Force) ou PFOM (Pseudo First Order Model)	$\frac{\bar{q} - \bar{q}_0}{q_{eq} - \bar{q}_0} = 1 - e^{-k_{ldf}t}$	$\frac{\bar{q} - \bar{q}_0}{q_{eq} - \bar{q}_0} = 1 - e^{-\frac{(1+\alpha)}{\alpha} k_{ldf}t}$

Tableau 2-10 : Solutions analytiques des différents modèles, dans des conditions isothermes ([111])

- Le modèle LDF est souvent utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption de façon simple dans les procédés d'adsorption. Cette expression est obtenue à partir du modèle de diffusion en supposant que la quantité d'adsorbant au sein de la bille suit un profil parabolique. Le coefficient k_{ldf} est un coefficient effectif qui représente les résistances au transfert de matière qu'une molécule de vapeur d'eau rencontre avant d'atteindre un site d'adsorption. Plusieurs expressions sont proposées dans la littérature pour évaluer ce paramètre (Tableau 2-11, p. 90). Notons que si les allures des courbes obtenues à l'aide des modèles de diffusion et LDF sont similaires dans l'ensemble, le modèle LDF tend à sous-estimer les quantités adsorbées par rapport au modèle de diffusion pour des temps courts et les surestime aux temps longs.
- Le modèle QDF permet une meilleure approximation, lorsque la quantité d'eau adsorbée initiale dans la particule est faible ([111]), de la quantité d'eau adsorbée par la particule au cours du temps.

- Enfin, dans le modèle d'équilibre, il est supposé qu'il n'existe pas de résistance au transfert de matière ([110]): les phases solides et gazeuses sont à l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse doit toutefois être vérifiée afin de s'assurer de la validité de ce modèle.

$k_{ldf} = \frac{15D_e}{r_b^2}$	<p>Cette expression est obtenue à partir du modèle de diffusion en supposant que la quantité d'adsorbant au sein de la bille suit un profil parabolique. Les résistances au transfert de matière au sein de la particule sont prises en compte.</p>
$\frac{1}{k_{ldf}} = \frac{r_b}{3k_f} \frac{q_{eq}\rho_b}{c} + \frac{r_b^2}{15\varepsilon_b D_e^*} \frac{q_{eq}\rho_b}{c} + \frac{r_c^2}{15D_c}$	<p>Cette expression met en évidence la dépendance du coefficient LDF à la température, la géométrie de la bille et aux conditions hydrodynamiques. Les résistances au transfert de matière dans la couche limite autour de la bille, dans le réseau macroporeux et dans les micropores sont prises en compte dans cette expression.</p>

Tableau 2-11 : Evaluation du paramètre k_{ldf} ([110],[111],[112])

Remarque : D'autres modèles, décrits succinctement dans l'Annexe C, peuvent aussi être trouvés dans la littérature.

2.2.3.3.2 Le choix du modèle LDF

Des performances satisfaisantes

Les données tirées de [113] sont utilisées pour mettre en évidence les bonnes performances du modèle LDF par rapport à d'autres modèles (LDF ou PFOM, PSOM³¹, Elovich³¹) disponibles dans la littérature (Figure 2-16).

³¹ PSOM : Pseudo Second Order Model

LDF ou PFOM

PSOM

Elovich

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_1(q_{eq} - \bar{q})$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_2(q_{eq} - \bar{q})^2$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{el}e^{-b\bar{q}}$$

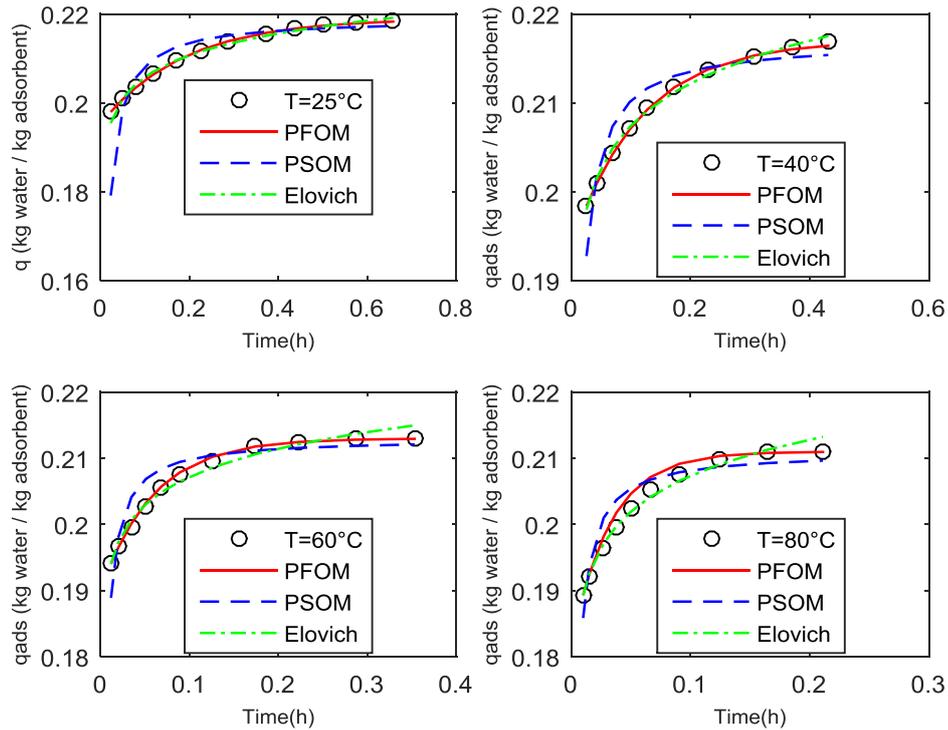


Figure 2-16 : Comparaison de trois modèles de cinétique de sorption (PFOM, PSOM, Elovich) pour 4 températures différentes

La cinétique de sorption sera donc décrite par une loi de type LDF car malgré les imprécisions qui ont été mentionnées plus haut (p. 88), cette dernière donne des résultats satisfaisants (Tableau 2-12).

Température	PFOM (LDF)	PSOM	Elovich
25°C	0,997	0,999	0,991
40°C	0,91	1	0,968
60°C	0,995	1	0,978
80°C	0,97	1	0,984

Tableau 2-12 : R² de différents modèles cinétiques

Evaluation du paramètre LDF

L'ordre de grandeur du paramètre LDF ainsi que son comportement en fonction de la température sont déterminés l'aide des données issues de [107] vu que la configuration qui y est étudiée est similaire à la nôtre (c.-à-d. les mesures traitent de la cinétique d'adsorption de la vapeur d'eau sur des grains sphériques de zéolite). Les coefficients de diffusion effectifs déterminés sont moyennés sur toute la plage d'humidité relative pour chacune des températures traitées. Il est important de noter qu'en faisant cela, l'impact de la pression partielle de vapeur d'eau sur le coefficient de diffusion effectif est négligé par rapport à l'influence de la température sur ce

dernier. Les moyennes ainsi obtenues sont corrélées par une expression similaire à la loi d'Arrhenius :

$$D_e = a_{D_e} e^{b_{D_e}/T} \quad (2-34)$$

Le paramètre k_{ldf} est alors donné par l'expression :

$$k_{ldf} = \frac{15D_e}{r_b^2} \quad (2-35)$$

Le paramètre LDF obtenu est représenté dans la Figure 2-17.

Notons cependant qu'à des températures plus élevées, des incertitudes importantes apparaissent vu le manque de données. En phase de charge, le paramètre LDF sera utilisé comme un paramètre ajustable.

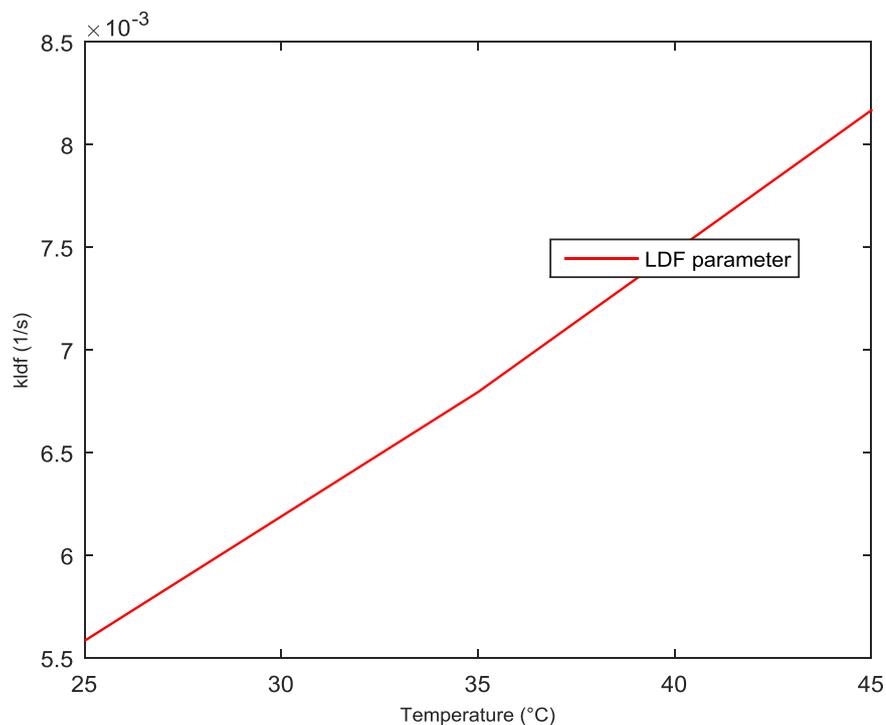


Figure 2-17 : Coefficient LDF

2.2.3.4 Récapitulatif des modèles de sorption

Les sous-modèles d'équilibre, de chaleur et de cinétique de sorption dans les modèles 1T et 2T sont récapitulés dans le Tableau 2-13.

	Modèle	Remarques
Equilibre de sorption	$\begin{cases} \text{pour } RH \leq 65\% : q_{eq}/q^{sat} = a_1 e^{b_1(p_v/p^{sat}(T))} + c_1 e^{d_1(p_v/p^{sat}(T))} \\ \text{pour } RH > 65\% : q_{eq}/q^{sat} = a_2 e^{b_2(p_v/p^{sat}(T))} + c_2 e^{d_2(p_v/p^{sat}(T))} \end{cases}$	q^{sat} est la quantité d'eau adsorbée à saturation
Chaleur de sorption	$\Delta h_{ads} = Q^{diff} = L^{sat}(T) + \Delta h_{comp}(\bar{q})$ $\Delta h_{comp}(\bar{q}) = a_{\Delta h} \bar{q}^n$ <p>pour $\bar{q} \geq 0,05 \text{ kg eau / kg zeolite}$: $\Delta h_{comp}(\bar{q}) = a_{\Delta h} \bar{q} + b_{\Delta h}$</p>	Entre 0 et 180°C, chaleur latente peut être donnée par ([114]) : $L^{sat}(T) = 2501 - 2,65T$ où T est en °C
Cinétique de sorption	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{idf} (q_{eq} - \bar{q}) \text{ avec } k_{idf} = \frac{15D_e}{r_b^2}, \text{ où } D_e = a_{D_e} e^{b_{D_e}/T}$	k_{idf} est un paramètre ajustable en phase de charge

Tableau 2-13 : Sous-modèles décrivant l'équilibre, la chaleur et la cinétique de sorption

Les modèles d'équilibre, de chaleur et de cinétique de sorption ayant été décrits, la résolution des équations des modèles de transferts couplés 1T et 2T peut avoir lieu.

2.3 Simulation d'un réacteur de stockage de chaleur

Les différents modèles présentés précédemment permettent d'estimer l'état du réacteur à lit fixe de grains de zéolite parcouru par un flux d'air humide à chaque instant. La simulation de ce procédé afin d'en évaluer l'état passe par la résolution d'un système d'équations aux dérivées partielles (EDP). L'utilisation de méthodes de résolution numériques est nécessaire vu que l'obtention d'une solution analytique au système d'EDP est difficile. Après avoir défini les grandeurs d'intérêt de notre problème et présenté Dymola®, l'outil de simulation, les méthodes numériques utilisées seront décrites.

2.3.1 Grandeurs d'intérêt

La variation de la densité d'énergie (en J/m^3) entre deux instants s'écrit :

$$\Delta E(t) = -(1 - \varepsilon)\rho_s |\Delta h_{ads}| [\tilde{q}(t) - \tilde{q}(t_0)]$$

Où $\tilde{q}(t) = \frac{\int_{\Omega} \bar{q}(t) d\Omega}{\int_{\Omega} d\Omega}$ est la moyenne spatiale de la quantité d'eau adsorbée dans le lit fixe (2-36)

La puissance déstockée est donnée par :

$$P = Q_{vin} \rho_{fin} C_{p_{fin}} (T(z=L) - T_{fin}) \quad (2-37)$$

2.3.2 Outil de simulation

L'environnement de modélisation et de simulation utilisé dans cette thèse est la plateforme Dymola, qui exploite le langage Modelica ([115]).

2.3.2.1 Le langage Modelica

Modelica, qui est un langage non-propriétaire et open-source, peut se définir comme un langage orienté-objet et orienté-équation pour la modélisation de systèmes physiques complexes. C'est un langage dont la structure s'appuie sur la capacité à décrire directement, en utilisant l'écriture formelle des équations, le fonctionnement des systèmes physiques à modéliser. Langage acausal, Modelica est fondé sur les équations liant les variables et les paramètres des modèles sans assigner de causalité. Langage orienté objet, il est extrêmement intéressant pour la création de bibliothèques de modèles hiérarchiques et réutilisables.

Modelica peut être utilisé pour décrire des systèmes complexes, qu'ils soient à caractère continu ou discret, multi-domaines, multi-fluides ou encore multiphasiques. En effet, après avoir établi un système d'équations décrivant les phénomènes physiques d'intérêt et vérifié la cohérence de ce dernier, le reste du travail est réservé au compilateur et au solveur du système d'équations résultant.

Une bibliothèque de composants de base est disponible dans les environnements de développement (ex. Dymola) pour divers domaines (thermodynamique, hydraulique et fluide, thermique, etc.) D'autres librairies plus spécialisées sont aussi disponibles moyennant une licence d'accès. Modelica offre aux utilisateurs la possibilité de créer leurs propres bibliothèques de modèles ou de modifier des bibliothèques prêtes à l'emploi, afin de mieux s'adapter à leurs besoins de modélisation et de simulation spécifiques.

2.3.2.2 La plateforme Dymola

L'environnement de modélisation et de simulation Dymola permet de faire tourner les modèles Modelica. Différents solveurs numériques sont disponibles dans Dymola et le choix de l'algorithme d'intégration se fait en fonction des spécificités du problème à traiter ([116]) :

- le calcul des points de restitution, c.-à-d. forcer la résolution du système d'équations aux instants fixés par le maillage de sortie défini par l'utilisateur ou par interpolation aux points souhaités.
- le nombre d'évènements du système, par exemple privilégier des solveurs à un seul antécédent (ex. Esdirk) lorsque le nombre d'évènements d'une simulation sont importants.
- l'ordre d'intégration du système, par exemple des pas de temps de simulation courts et des algorithmes à ordre d'intégration réduit (fixe ou variable) sont plus adaptés pour les systèmes comportant des dérivées importantes.
- la raideur du système, par exemple pour les systèmes présentant simultanément des signaux à dynamique lente et rapide, le solveur doit savoir gérer le pas de temps et la stabilité du système.

2.3.3 Méthodes numériques

2.3.3.1 Discrétisation spatiale des équations

La méthode des volumes finis est utilisée pour résoudre numériquement les équations aux dérivées partielles (écrites sous forme conservative) des modèles 1T et 2T. Le lit fixe de grains de zéolite est subdivisé en N volumes élémentaires d'épaisseur dz et de section S (Figure 2-8 et Figure 2-18).

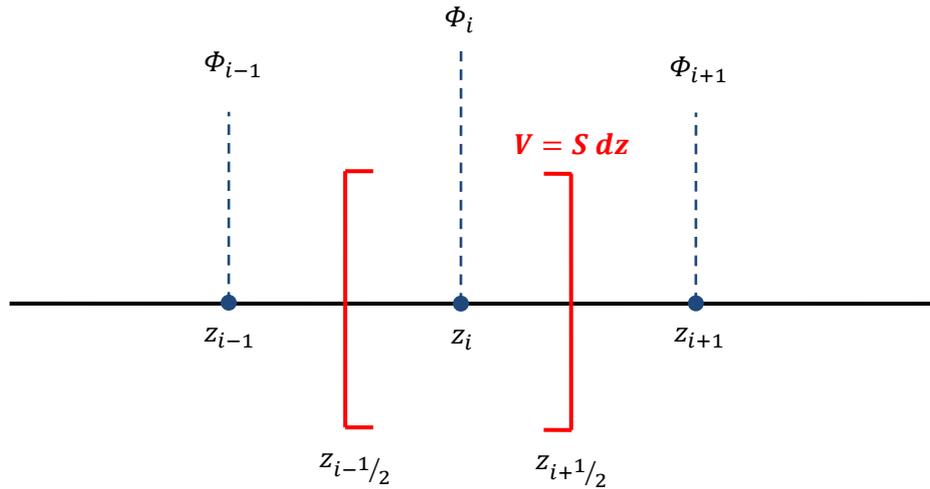


Figure 2-18 : Représentation de la maille i avec le flux Φ_i

Les dérivées du premier ordre sont données par :

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_i = \frac{\Phi_i - \Phi_{i-1}}{\Delta z} \quad (2-38)$$

Quant aux dérivées du second ordre, elles sont approchées par :

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right|_i = \frac{\Phi_{i+1} - 2\Phi_i + \Phi_{i-1}}{\Delta z^2} \quad (2-39)$$

Notons de plus que les flux advectifs sont évalués suivant la règle suivante :

$$\text{schéma upwind} : u_D \geq 0 \quad \begin{cases} \Phi_{i+1/2} = \Phi_i \\ \Phi_{i-1/2} = \Phi_{i-1} \end{cases} \quad (2-40)$$

La gestions des conditions aux limites se fait à l'aide de nœuds fictifs.

2.3.3.2 Intégration temporelle des équations

Le choix du solveur numérique dans Dymola se fait de façon à prendre en compte la raideur du système d'équations. Ainsi, suivant les besoins de la simulation réalisée, les solveurs DASSL (pas de temps variable) ou Emdirk23a (pas de temps fixe) sont utilisés.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre, des modèles permettant de prévoir le comportement dynamique d'un réacteur de stockage de chaleur ont été proposés. La modélisation a été réalisée de façon à pouvoir intégrer rapidement des données sur de nouvelles générations de matériaux et coupler le réacteur à d'autres modèles : bâtiment/sous-station/quartier.

Moyennant certaines hypothèses, récapitulées ci-dessous, les transferts de chaleur et de masse dans un lit fixe de grains de zéolite parcourus par de l'air humide ont été décrits :

- Equilibre de sorption : un modèle à double exponentielle dont les paramètres évoluent avec l'humidité relative.
- « Chaleur » de sorption : la chaleur différentielle d'adsorption est considérée comme étant la combinaison de la chaleur latente de vaporisation et d'une chaleur complémentaire de sorption. Cette dernière varie de façon affine dans les conditions de fonctionnement envisagées.
- Cinétique de sorption : la loi LDF est sélectionnée en considérant que les résistances au transfert de matière externe et dans les micropores des grains de zéolite sont négligeables. En phase de charge, le paramètre LDF est un paramètre ajustable.
- Equations de conservation
 - Quantité de mouvement : loi de Darcy avec le coefficient de perméabilité donné par l'équation de Carman-Kozeny pour des particules lisses.
 - Bilan de masse : 1D avec dispersion axiale
 - Bilan d'énergie : 1D avec dispersion axiale
 - Un modèle à une température où l'équilibre thermique entre les différentes phases est supposé
 - Un modèle à deux températures

Toutefois, il faudrait des données supplémentaires pour évaluer :

- l'impact de l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption sur les paramètres de l'équilibre de sorption ;
- l'influence de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau sur la cinétique de sorption.

Ce chapitre a démontré la nécessité d'obtenir des données de bonne qualité, notamment à basse pression partielle de vapeur d'eau, afin d'avoir des résultats fiables. En effet, l'estimation correcte des propriétés de sorption est fondamentale pour une prédiction satisfaisante des performances du système de stockage de chaleur. La complémentarité entre la modélisation et l'expérimentation, notamment dans les zones où il y a un manque de données ou qui posent des difficultés de mesure, est ainsi soulignée.

Comme il y a peu d'écarts entre les modèles 1T et 2T (Annexe D), le modèle 1T est sélectionné pour prévoir les performances du système de stockage de chaleur et dimensionner ce dernier.

Dans le Chapitre 3, le modèle 1T sera validé puis une analyse de sensibilité sera menée pour mettre en évidence l'influence des différents paramètres sur les performances du réacteur de stockage.

Chapitre 3. Validation expérimentale du modèle 1T

Sommaire

3.1	<i>Cas de référence : le projet STAID</i>	100
3.1.1	Conception du réacteur	101
3.1.2	Dispositif expérimental	103
3.1.3	Comparaison mesures / modèle : analyse visuelle.....	105
3.1.4	Bilan.....	118
3.2	<i>Analyse de sensibilité du modèle 1T</i>	125
3.2.1	Choix de la méthode	126
3.2.2	Application	129
3.2.3	Bilan.....	134
3.3	<i>Conclusions</i>	135

Après avoir vérifié la bonne implémentation numérique du modèle 1T présenté dans le Chapitre 2 ([117], Annexe D), l'étape de la validation expérimentale s'attache à vérifier que les résultats de simulation sont suffisamment proches des mesures. Il s'agit de s'assurer que le modèle représente bien la réalité et est basé sur des hypothèses acceptables.

Les erreurs de prévision d'un modèle sont dues à des incertitudes sur les valeurs des paramètres, sur les valeurs des variables d'entrée et sur les équations. Les types d'incertitudes à traiter peuvent alors être dues à :

- un manque de connaissance (par exemple les conditions de température et d'humidité relative optimales pour obtenir un dégagement de chaleur important) ;
- des erreurs de mesure ou d'échantillonnage ;
- la variabilité de certaines caractéristiques du système modélisé (variabilité des isothermes de sorption au cours des cycles de charge et de décharge) ;
- une erreur dans la modélisation du phénomène (par exemple l'oubli de phénomènes importants).

Dans le cas d'un écart important entre la simulation et la mesure, il faut déterminer l'origine de l'erreur. L'analyse du résidu, écart mesure – prédiction, est utile à cet effet.

Pour la validation expérimentale du modèle 1T, une comparaison entre les mesures issues du projet STAID et les résultats de modélisation est menée suivie d'une analyse de sensibilité de ce dernier.

3.1 Cas de référence : le projet STAID

Le projet ANR STAID (Stockage Inter Saisonnier de l'Énergie Thermique dans les Bâtiments, [118]), dont les partenaires sont le CETHIL, EDF R&D, le CETIAT, l'IRCE Lyon et le LOCIE, a pour objectif la mise au point et l'évaluation d'un système compact de stockage de chaleur inter saisonnier pour une utilisation dans les bâtiments résidentiels. Ce dernier serait couplé à un bâtiment BBC ($50 \text{ kWh}_{\text{ep}}/\text{m}^2/\text{an}$) via le système de ventilation. Le cycle stockage/déstockage se produirait plusieurs fois par an ou parfois seulement partiellement au lieu d'être strictement inter-saisonnier. Les éléments suivants serviraient alors à définir les périodes de stockage/déstockage de chaleur :

- les besoins en chauffage du bâtiment ;
- la zone³² climatique ;
- l'espace disponible pour le système (limitation sur le volume) ;

³² La RT 2012 répartit la France en 8 zones climatiques, regroupées en trois zones hiver (H1, H2, H3) et quatre zones été (a, b, c, d) ([135]).

- la volonté du client (rentabilité, prix).

L'effacement des hyper-pointes de consommations (pointe journalière de 18h - 20h), notamment durant les jours les plus froids de l'année, étant un des objectifs visés par l'utilisation d'un tel système, ce dernier a été dimensionné pour couvrir les besoins de ces périodes. Ainsi, pendant les hyper-pointes de consommation une puissance de 2 kW doit être déstockée et une quantité d'énergie de l'ordre de 4 kWh doit être stockée par le système de stockage de chaleur pour remplir les besoins de chauffage d'une maison individuelle BBC de 100m² de type "Mozart" ([51]).

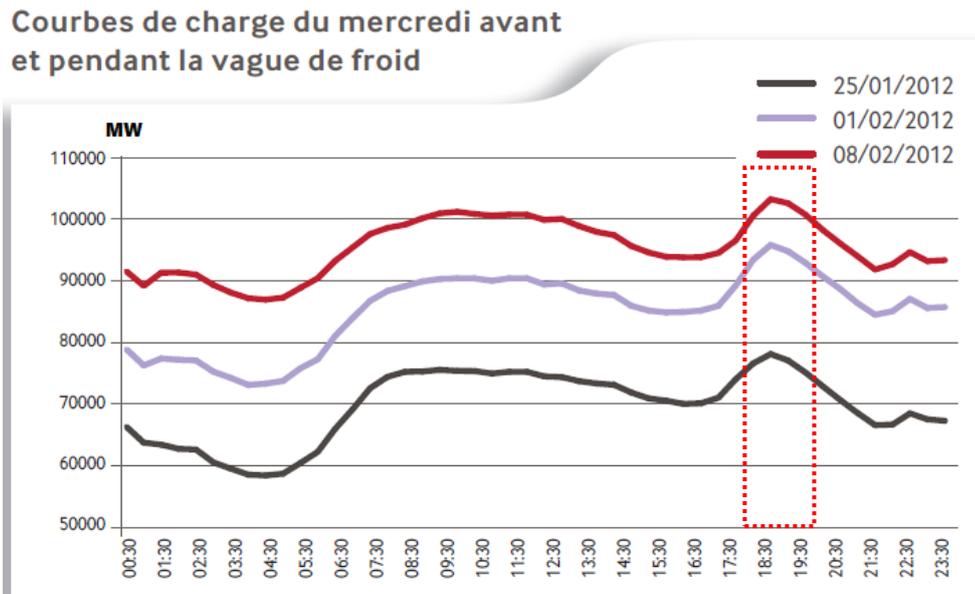


Figure 3-1 : Hyper-pointes de consommation (encadré rouge) pendant la vague de froid de 2012 ([119])

3.1.1 Conception du réacteur

C'est sur cette base qu'un réacteur de stockage ouvert air humide/zéolite a été fabriqué par le CETIAT et qu'une campagne d'essais a été menée en ambiance contrôlée (la justification du choix du couple zéolite/H₂O est donnée dans l'Annexe A). L'idée est de déterminer quelles sont les conditions de fonctionnement et les puissances de chauffage accessibles aux bornes du prototype de réacteur en fonction de paramètres tels que :

- l'humidité relative du flux d'air parcourant le lit ;
- la quantité et l'épaisseur des lits de grains de zéolite.

Le fonctionnement du banc repose sur le principe suivant :

- Pendant la phase de charge, de l'air chaud et sec est appliqué (120°C - 180°C, humidité relative ambiante) en entrée du réacteur afin de déshydrater la zéolite. L'air à la température souhaitée est fourni par un générateur d'air chaud.

- Pendant la phase de décharge, de l'air froid et humide (20°C, 50% - 70% d'humidité relative, 120 m³/h - 180 m³/h) parcourt le réacteur et hydrate la zéolite.

Le réacteur a été conçu de manière modulaire : chaque module peut délivrer une puissance comprise entre 0,5 kW et 1 kW. Rappelons ici que le prototype est conçu de façon à pouvoir fournir au minimum 2 kW pendant 2h.

La structure du banc expérimental est la suivante :

- deux modules (Figure 3-2) de forme cylindrique contenant des cassettes remplies de grains sphériques de zéolite (1,6-2,5 mm de diamètre, Annexe A),
- deux conduits verticaux calorifugés pour l'alimentation et la reprise du flux d'air avec équilibrage des pertes de charges pour chacun des modules,
- des vannes hydrauliques motorisées à chaque « étage » et en entrée-sortie de chaque module pour permettre une circulation du flux d'air dans 1 ou 2 modules.



Figure 3-2 : Prototype du projet STAID, deux modules remplis contenant des grains de zéolite

Chaque module est constitué de 3 zones :

- une zone supérieure de diffusion d'air, cette dernière ayant été conçue de façon à permettre une répartition la plus homogène possible de l'écoulement d'air au sein du lit de grains de zéolite (limiter les zones mortes, les recirculations d'air, etc.),
- une zone centrale correspondant à une cassette remplie de grains de zéolite (Figure 3-3) dont l'élément bas est constitué d'un caillebotis sur lequel est fixé un tamis ; la hauteur du lit obtenu peut varier entre 10 et 20 cm de façon à modifier la puissance fournie par un module,
- une zone inférieure de reprise d'air.

Un filtre a été installé en amont du prototype afin de minimiser l'encrassement de la zéolite au cours des phases de déshydratation.

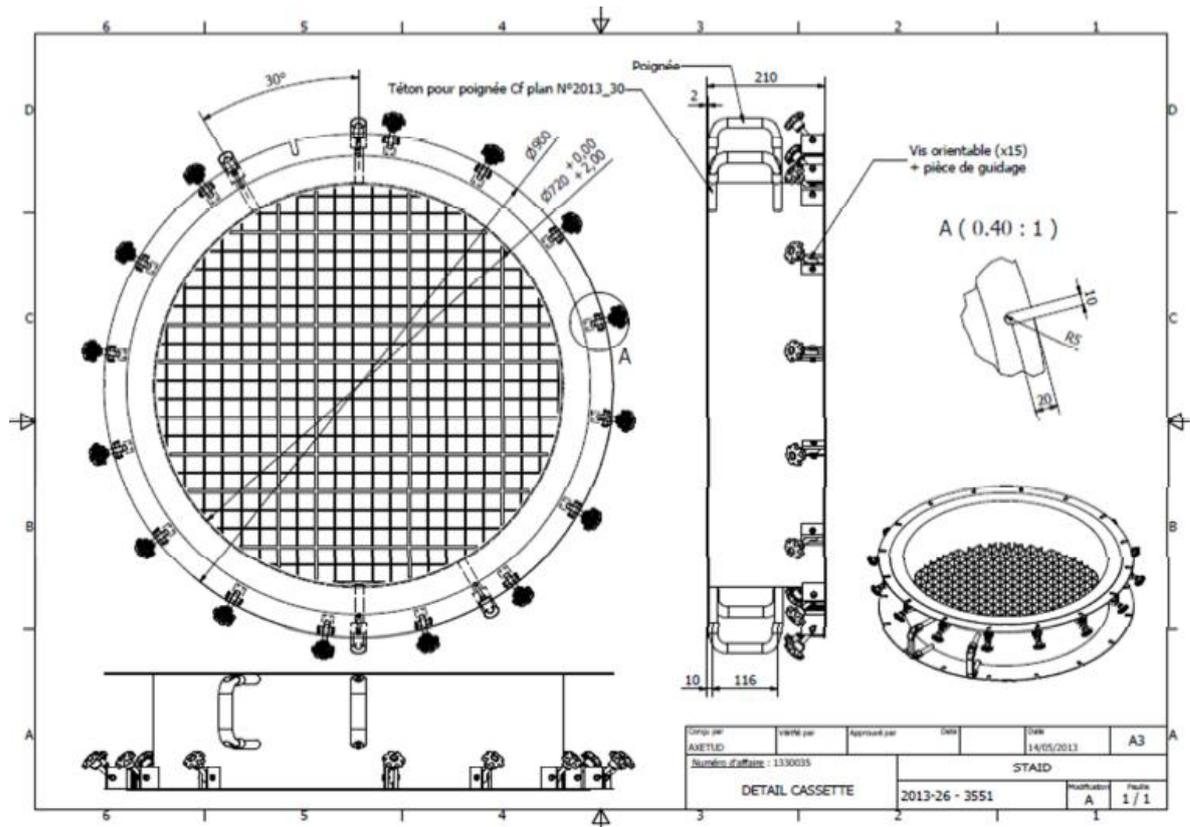


Figure 3-3 : Dimensions de la cassette du prototype STAID contenant des grains de zéolite

Dans le but de caractériser les phases de déshydratation et d'hydratation de la zéolite, différentes configurations ont été testées :

- deux modules en série,
- deux modules en parallèle,
- un seul module.

Suivant le débit, la température et l'humidité relative en entrée du réacteur, le lit de grains de zéolite subit des phases de déshydratation et d'hydratation successives.

3.1.2 Dispositif expérimental

3.1.2.1 Métrologie

En plus de la température ambiante et le débit en entrée du réacteur, les grandeurs suivantes sont mesurées aux bornes de chaque module :

- la température,
- les pertes de charge,
- l'hygrométrie.

Les moyens de mesures utilisés sont présentés dans le Tableau 3-1.

	Plage visée	Appareil de mesure
Température	120 à 180°C en charge	Sondes PT100 1/10 DIN, sonde Téflon (contrainte thermique de 180°C), bobinée 4mm, 4 fils, longueur de câble 10m précision : ± 0,15°C
	18 à 65°C en décharge	
Pertes de charge	0 à 500 Pa	Manomètres différentiels Prises de pression en amont et en aval des modules précision : ± 0,25%
Hygrométrie	la plus basse possible en charge	Hygromètres à point de rosée (technologie à miroir refroidi) Utilisation d'un double effet Peltier gamme: -65°C à 25°C précision : ± 0,2°C
	50 à 70% en décharge	
Débit	10 à 750 m ³ /h	Débitmètre à ultrasons précision : ± 5%

Tableau 3-1 : Instrumentation du prototype STAID

Précisons que le type d'hygromètre sélectionné ne convient pas pour des écoulements présentant des températures supérieures à 90°C. Durant la phase de charge, seule une mesure de l'humidité de l'air en amont du générateur d'air chaud, c'est à dire l'air admis dans le circuit du banc expérimental, est faite.

3.1.2.2 Protocole opératoire

Le déroulement des essais est le suivant :

- une phase de déshydratation pour assécher la zéolite ;
- une phase de refroidissement libre du prototype toutes vannes fermées afin que ce dernier se retrouve à température ambiante sans réintroduction d'humidité dans les modules ;
- une phase d'hydratation pendant laquelle une centrale de traitement d'air conditionne de l'air issu de l'extérieur du bâtiment puis l'achemine vers l'entrée du prototype.

Configuration	Essai	Charge		Décharge		
		T (°C)	Q _v (m ³ /h)	HR (%)	Q _v (m ³ /h)	T (°C)
1 module	1	180	180	70	180	20
2 modules en parallèle	2	180	180	70	180	20
2 modules en série	3	180	180	70	180	20
2 modules en parallèle	4	120	180	70	180	20
2 modules en parallèle	5	120	180	50	180	20
2 modules en série	6	120	180	70	180	20
1 module	7	180	180	70	180	20
2 modules en parallèle	8	180	120	70	120	20

Tableau 3-2 : Récapitulatif des essais réalisés dans le projet STAID

Les essais numérotés de 1 à 6 et l'essai n°8 ont été réalisés avec une masse de zéolite de 40 kg dans les deux modules. L'essai n°7 quant à lui a été réalisé avec une masse de zéolite réduite de moitié. La conception modulaire du réacteur permet d'explorer à travers les configurations série et parallèle comment augmenter la densité d'énergie du réacteur et la puissance fournie par ce dernier.

3.1.3 Comparaison mesures / modèle : analyse visuelle

Les résultats de modélisation sont confrontés aux essais 1 à 5 (Tableau 3-3).

Configuration	Charge	Décharge
1 module	1D	1H
2 modules en parallèle	2D	2H
2 modules en série	3D	3H
2 modules en parallèle	4D	4H
2 modules en parallèle	5D	5H

Tableau 3-3 : Dénomination des essais utilisés lors de la comparaison mesures/modèle

Les variables observées sont :

- la température en sortie du réacteur,
- l'humidité spécifique en sortie du réacteur,
- les pertes de charge aux bornes des différents modules.

Les résidus seront aussi évalués :

$$r = y_{STAID} - y_{Model} \quad (3-1)$$

3.1.3.1 Phase de décharge

3.1.3.1.1 Configurations module seul ou modules en série

Les essais 1H et 3H (les consignes de l'essai 3H sont données dans la Figure 3-4), en plus de permettre d'évaluer la quantité d'énergie et la puissance déstockées pendant la phase de décharge, servent à étudier l'influence de l'augmentation de la longueur du réacteur sur les performances de ce dernier.

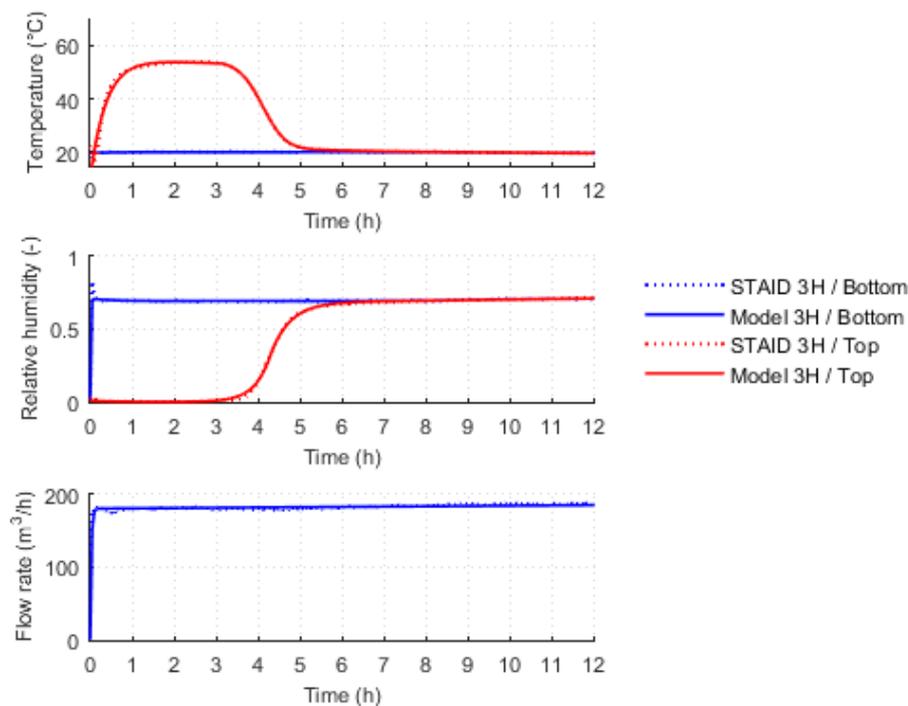


Figure 3-4 : Température, humidité relative et débit de consigne pendant l'essai 3H (en bleu : le module bas, en rouge : le module haut)

Dans le cas du module seul (essai 1H), l'évolution temporelle de la température suit les étapes suivantes (Figure 3-5) :

- phase 1 : une montée en température pendant environ 20 min ;
- phase 2 : un "plateau" de température d'environ 58°C pendant presque 4h ;
- phase 3 : lorsque l'humidité spécifique atteint la valeur de consigne, la production de chaleur cesse car l'équilibre de sorption est atteint. Par conséquent, la température en sortie du réacteur baisse ;
- phase 4 : la stabilisation de la température autour de sa consigne, soit 20°C ; les pertes de charge se stabilisent elles aussi.

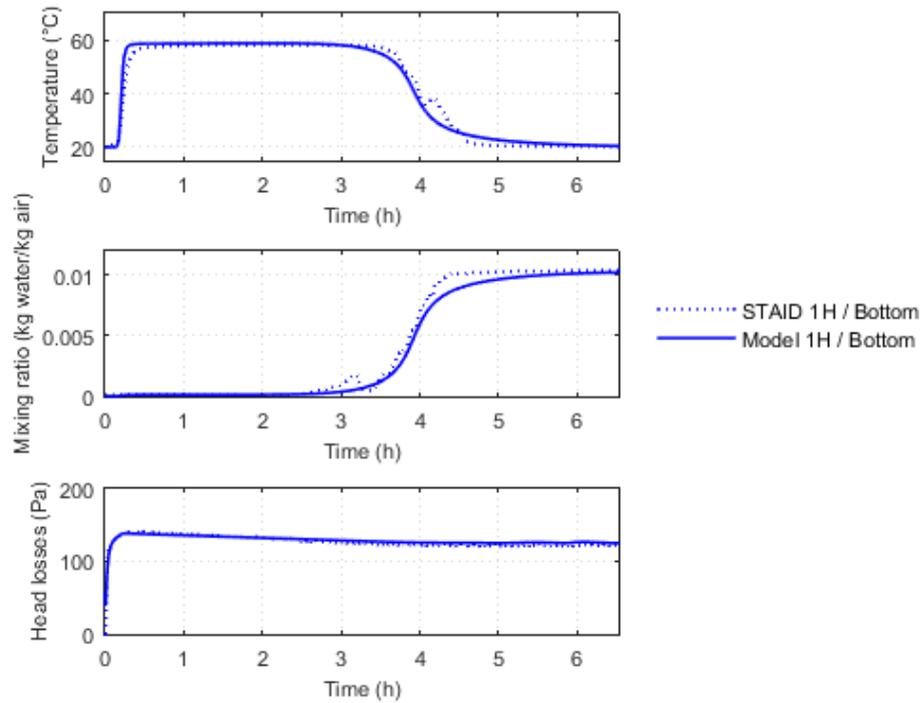


Figure 3-5 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge en sortie du module bas pendant l'essai 1H

Une bonne concordance est obtenue entre les mesures et le modèle sur la majeure partie de l'essai 1H pour les trois variables observées dans la Figure 3-5. Des écarts relativement importants, pour la température et l'humidité spécifique notamment (Figure 3-6), apparaissent toutefois à des moments donnés :

- Autour de 15 min et 4,5h environ pour la température ;
- Pour ce qui est de l'humidité spécifique, entre 3,5h et 4,5h.

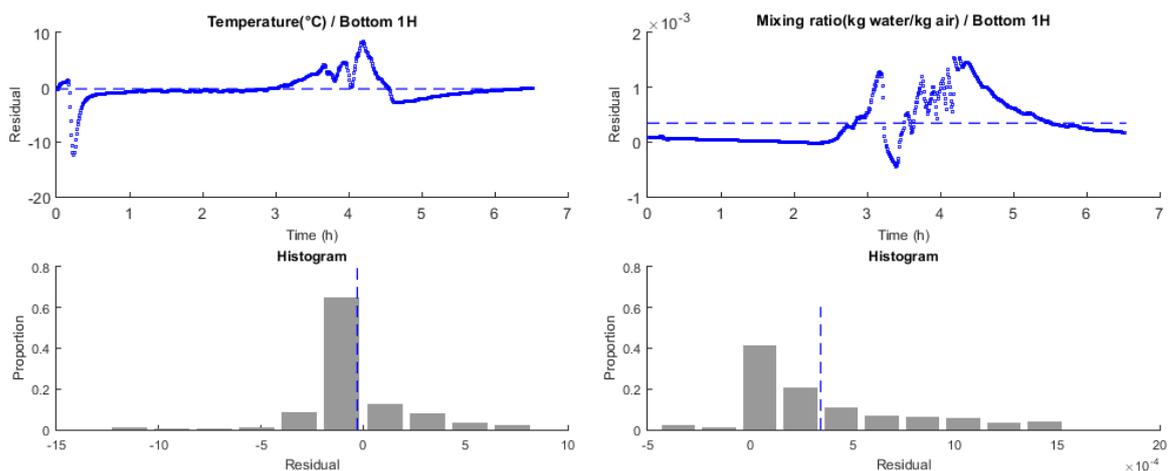


Figure 3-6 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module bas pendant l'essai 1H (à gauche : $r_T(^{\circ}C)$, à droite : $r_{\omega}(kg\ water/kg\ air)$)

Deux explications peuvent être proposées :

- Autour de 15 minutes, l'initialisation du modèle est une possible explication de l'écart observé.
- Entre 3,5h et 4,5h, des différences apparaissent à la fois pour la température et l'humidité spécifique :
 - soit il s'agit d'un bruit de mesure lié par exemple à une perturbation dans l'environnement (ouverture d'une porte par exemple).
 - soit il s'agit d'un phénomène local dans le réacteur, un point chaud par exemple, qui n'est pas pris en compte dans le modèle. En effet, un point chaud pourrait être à l'origine d'une désorption d'eau dans le réacteur. Si tel est le cas, ce phénomène devrait être observé pour toutes les mesures traitées.

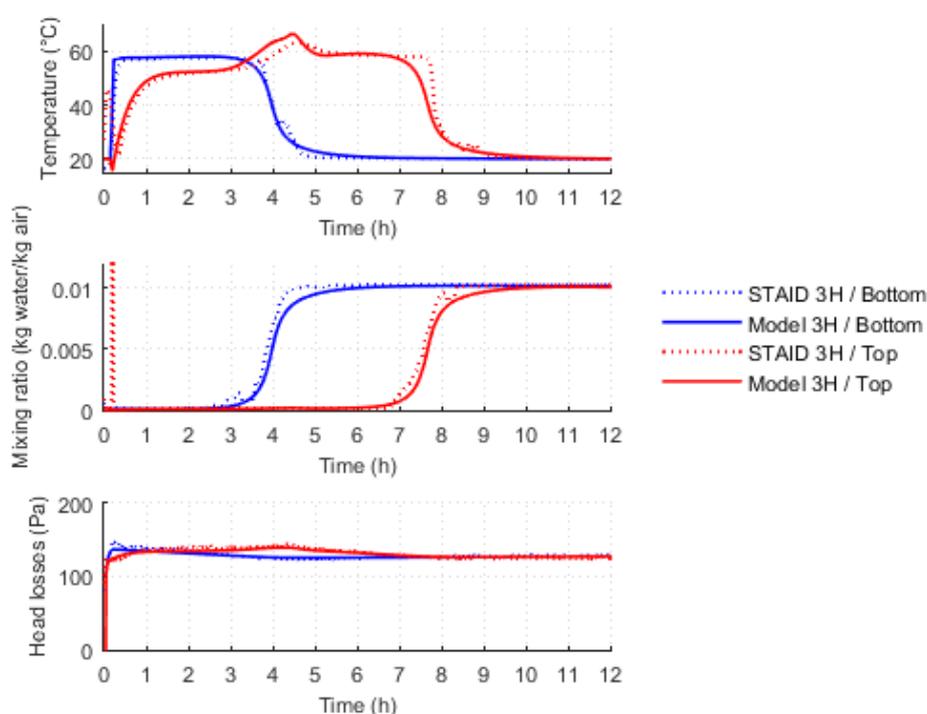


Figure 3-7 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 3H

Lorsque les deux modules sont en série (essai 3H), les étapes 1 à 4 décrites plus haut sont retrouvées pour le module bas. Dans le cas du module haut, tout se passe comme si un lit deux fois plus long était étudié. Ainsi, jusqu'à environ 4,5h, la puissance déstockée par le module bas (Figure 3-7) sert à réchauffer le module haut. La phase de montée en température est donc plus longue et la production de chaleur est moins importante dans le module haut. La phase de "plateau" n'est atteinte qu'au bout de ces 4,5h. A partir de ce moment, la chaleur produite par le second module est un peu plus importante, avec un "plateau" de température d'environ 60°C. Ensuite, une baisse de température suivie d'une phase de stabilisation est observée. Finalement, si la chaleur dégagée dans le cas de la

configuration en série est un peu plus importante, il faut tenir compte de la phase de chauffage du second module pendant laquelle la puissance fournie par le réacteur est variable et n'atteint pas la valeur la valeur cible de 2 kW.

Une bonne concordance est aussi obtenue entre les mesures et le modèle pour les trois variables étudiées comme le montre la Figure 3-7. L'observation des résidus obtenus pour le module bas met de nouveau en évidence des écarts entre 3,5h et 4,5h comme lors de la phase de décharge de l'essai 1H.

L'étude des résidus montre également des disparités à des intervalles temporels donnés, notamment entre 8h et 9h pour le module haut (Figure 3-8).

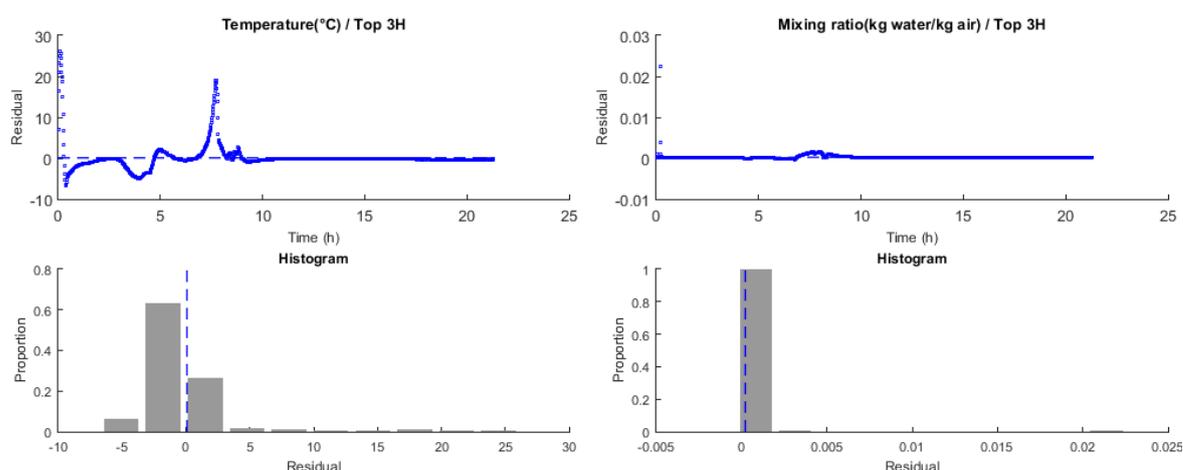


Figure 3-8 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module haut pendant l'essai 3H (à gauche : $r_T(^{\circ}C)$, à droite : $r_{\omega}(kg\ water/kg\ air)$)

Les hypothèses émises concernant le module bas de l'essai 1H s'appliquent ici aussi pour les deux modules.

3.1.3.1.2 Configurations en parallèle

Ici, les sorties des essais 2H, 4H et 5H sont comparées aux résultats de modélisation. Ces trois essais permettent d'examiner l'influence des paramètres suivants sur les performances du réacteur :

- le débit (en supposant que les pertes de charge sont équilibrées dans les deux modules, la mise en parallèle des modules entraîne a priori un débit réduit de moitié par rapport à la configuration où un seul module est traité),
- l'humidité relative (50% ou 70%),
- la température de charge (120°C ou 180°C).

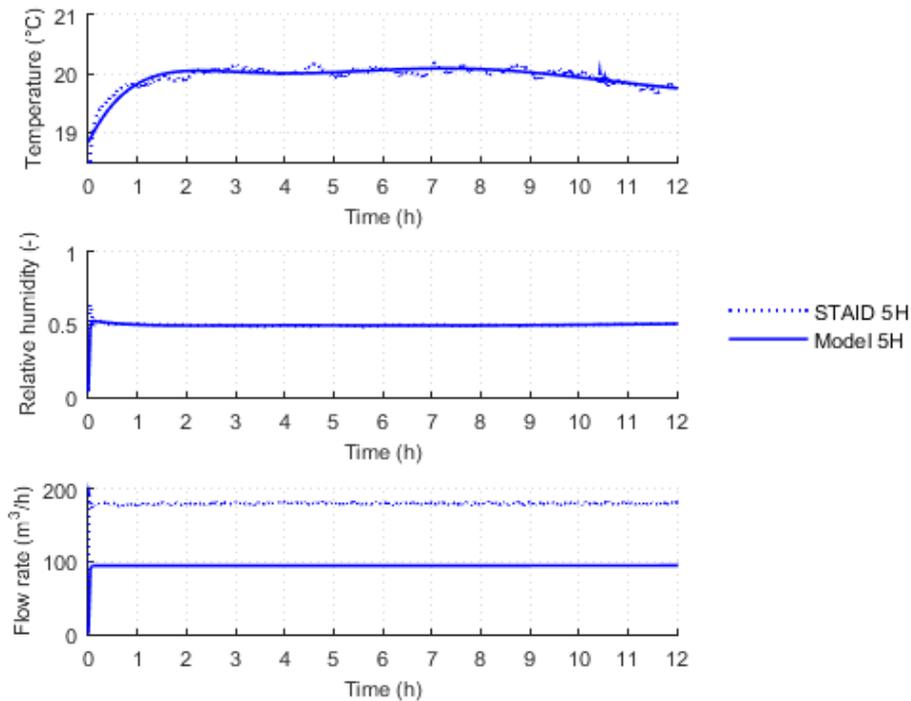


Figure 3-9 : Température, humidité relative et débit de consigne pendant l'essai 5H

Pour chacun des modules au cours des essais 2H, 4H et 5H, les étapes décrites lors des essais 1H et 3H sont aussi observées à quelques différences près (Figure 3-10, Figure 3-11, Figure 3-12) :

- phase 1 : une montée en température qui dure entre 50 min et 1h, ceci du fait du débit moins important dans les modules ;
- phase 2 : un "plateau" de température qui vaut 58°C lors des essais 2H et 4H, 46°C lors de l'essai 5H ;
- phase 3 : l'équilibre de sorption étant atteint, une baisse de température qui dure entre 2h et 3h a lieu ;
- phase 4 : la stabilisation pour les trois variables étudiées.

Au cours des essais 4H et 5H la phase de charge a été effectuée à une température de 120°C. Cela implique une autonomie plus faible que lorsque la charge s'effectue à 180°C comme lors de l'essai 2H.

Les écarts observés entre les modules bas et haut dans la configuration en parallèle sont vraisemblablement dus à la différence des pertes de charge entre ceux-ci (pertes de charge : Figure 3-10, Figure 3-11, Figure 3-12) : l'hypothèse des pertes de charge équilibrées entre les deux modules n'est pas vérifiée.

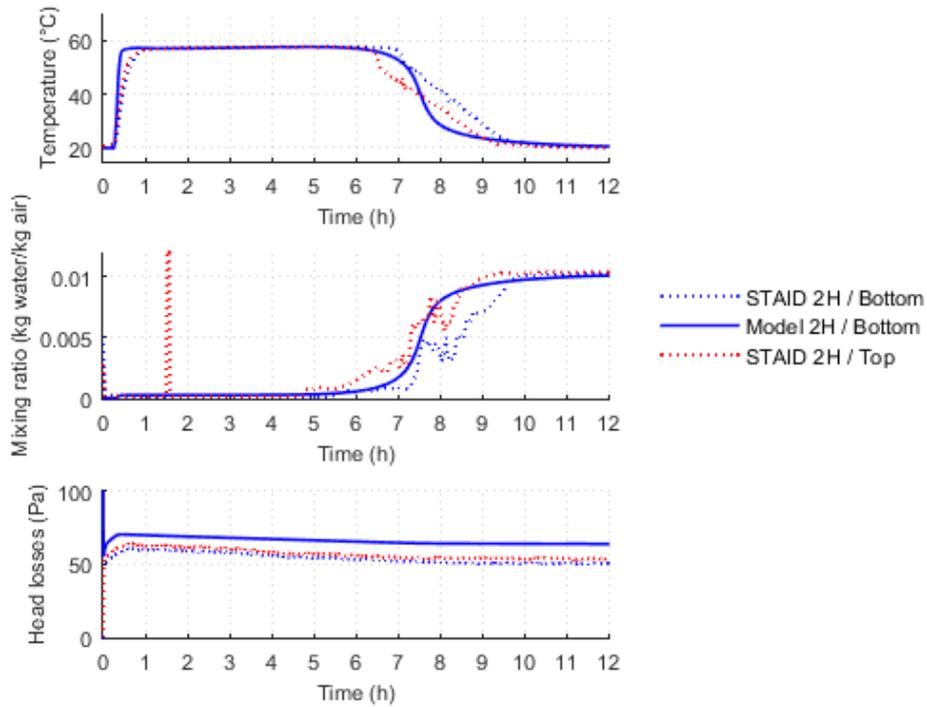


Figure 3-10 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 2H

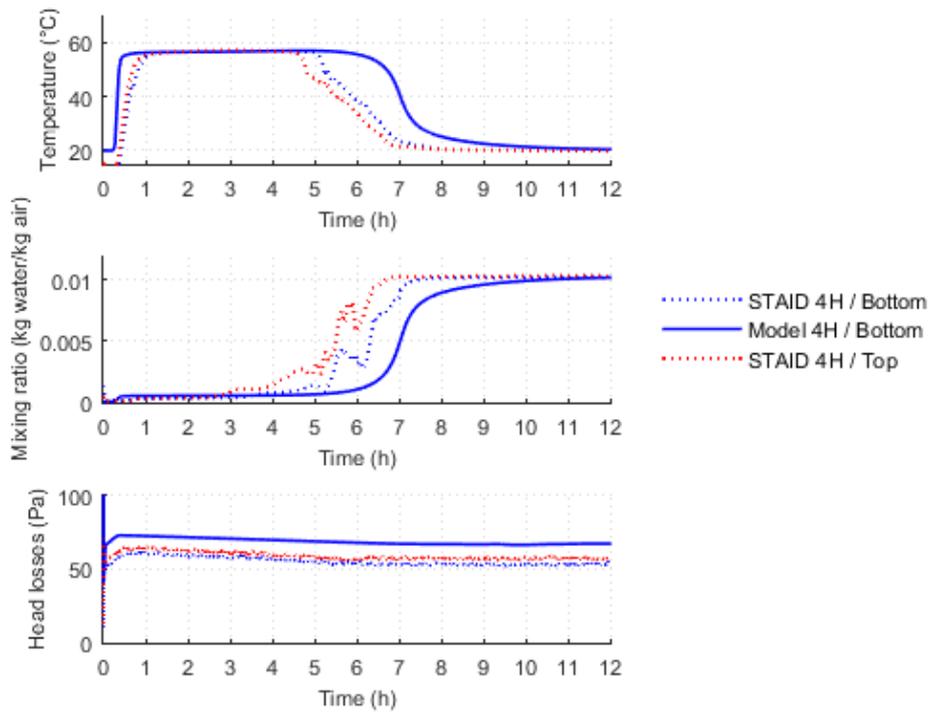


Figure 3-11 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 4H

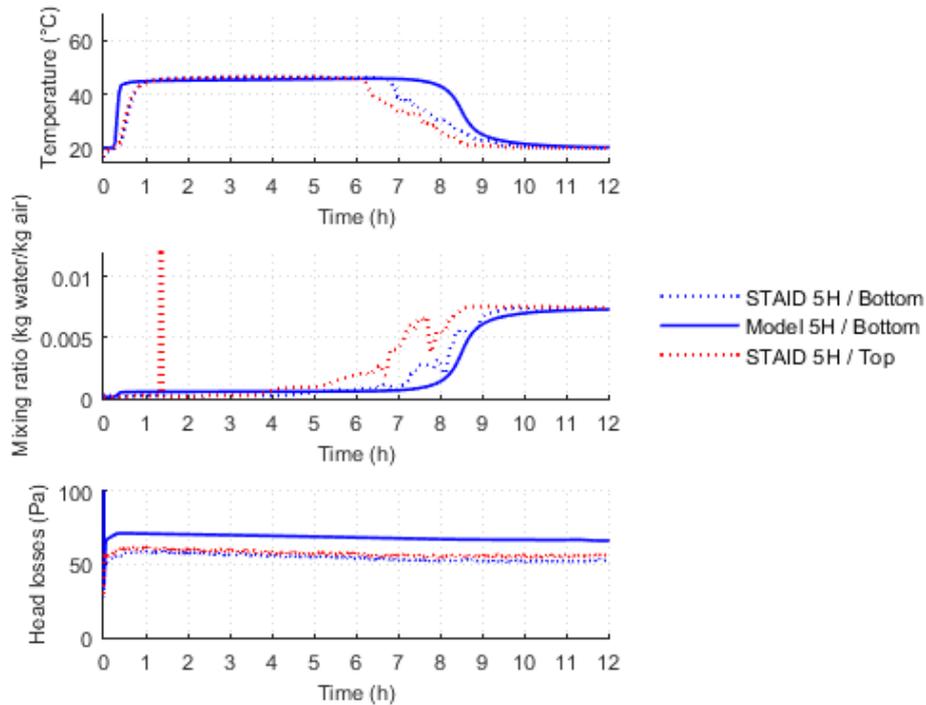


Figure 3-12 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 5H

La configuration en parallèle permet d'obtenir un "plateau" de température plus vite que la configuration en série.

Le modèle décrit correctement les phases 1 et 2 ainsi que la phase 4. La troisième phase, qui correspond à la baisse de température n'est cependant pas bien décrite par la modélisation, ceci au cours des trois essais. Les écarts observés entre les mesures et le modèle correspondent à cette phase (Figure 3-13).

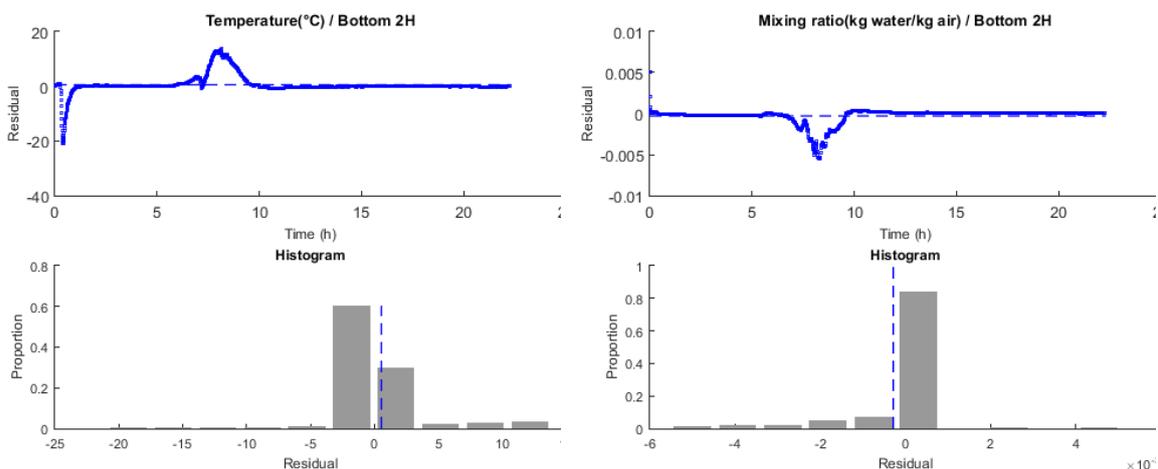


Figure 3-13 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module haut pendant l'essai 2H (à gauche : $r_T(^{\circ}C)$, à droite : $r_{\omega}(kg\ water/kg\ air)$)

Plusieurs explications sont possibles :

- L'hypothèse d'un phénomène local tel qu'un point chaud a été formulée lors de l'analyse des courbes obtenues lors des essais 1H et 3H. Cette dernière peut aussi être appliquée ici vu qu'un "décrochage" est constaté lors de la phase de baisse de température. Le débit étant moindre dans les deux modules, il est probable qu'au lieu de provoquer une hausse de température ponctuelle comme ce qui a été constaté lors des essais 1H et 3H, cela ralentisse la baisse température.
- Une autre possibilité est que lorsque le débit est réduit, un modèle monodimensionnel ne suffit plus pour représenter correctement la dynamique des transferts de chaleur et de masse dans les modules.

3.1.3.2 Phase de charge

Les résultats issus de la simulation sont comparés aux données provenant des essais 2D, 3D, 4D et 5D. L'état initial de l'essai 1D n'est pas connu, raison pour laquelle cet essai n'est pas pris en compte dans la comparaison qui a lieu dans cette section.

A titre de rappel, le type d'hygromètre sélectionné ne convient pas pour des écoulements présentant des températures supérieures à 90°C. Durant la phase de charge, seule une mesure de l'humidité de l'air en amont du générateur d'air chaud, c'est à dire l'air admis dans le circuit du banc expérimental, est faite. Ainsi les mesures relatives aux températures, au débit et aux pertes de charge seront présentées dans le cadre de cette comparaison.

La configuration est parallèle pendant les essais 2D, 3D, 4D et 5D. La température de charge est de 180°C au cours des essais 2D et 3D, et de 120°C pour les essais 4D et 5D.

Seuls les résultats des essais 2D et 4D sont présentés ci-après vu que les phases de décharge précédant ces dernières se déroulent avec une humidité relative de 70% et une température de consigne de 20°C. Les essais 2D (Figure 3-14) et 4D (Figure 3-15) mettent en évidence l'influence de la température sur la quantité d'énergie stockée.

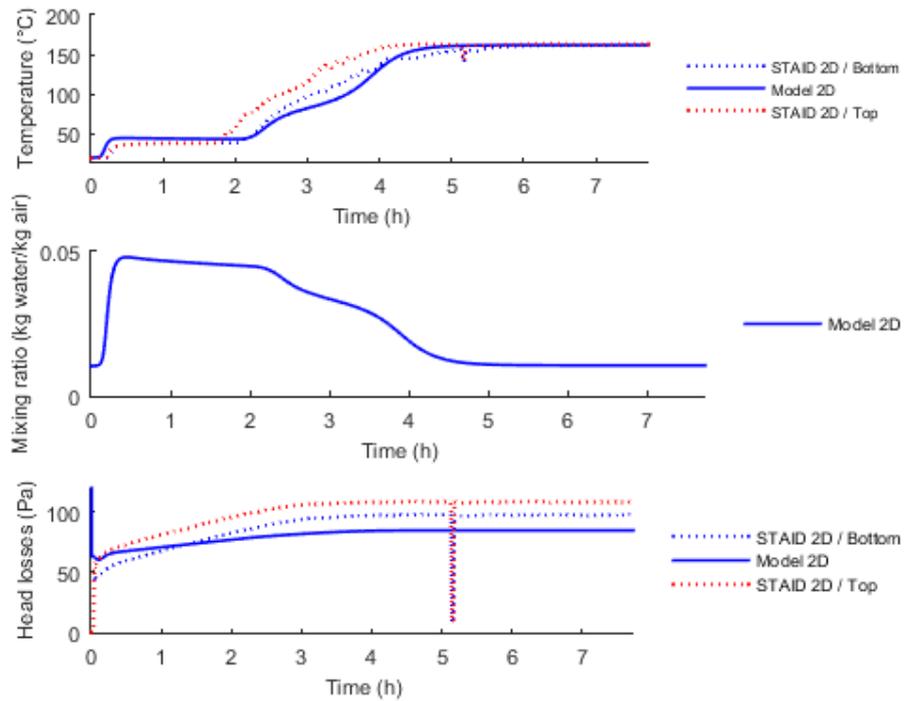


Figure 3-14 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 2D

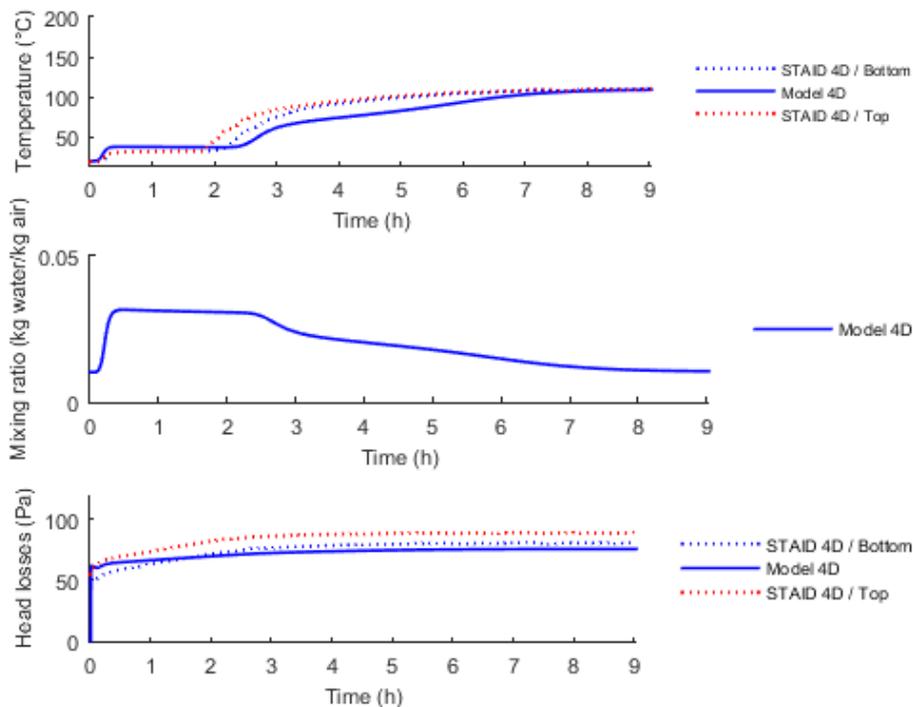


Figure 3-15 : Mesures vs modèle 1T ; température, humidité spécifique et pertes de charge dans le module bas (en bleu) et dans le module haut (en rouge) pendant l'essai 4D

Les écarts entre le module bas et le module haut (mesures) sont dus à la différence de pertes de charge entre les deux modules, ce qui a déjà été observé pendant la phase de décharge.

Afin de faciliter la description des différentes étapes du processus de séchage, l'humidité spécifique obtenue par le biais de la simulation est aussi illustrée. Les étapes peuvent être identifiées lors de l'essai 2D :

- phase 1 : palier autour de 20°C lié à l'inertie thermique du système.
- phase 2 : montée en température liée à une phase d'adsorption. En effet, la dérivée de la quantité d'eau adsorbée, calculée à l'aide du modèle, est positive pendant ce laps de temps comme l'illustre la Figure 3-16. Notons l'augmentation de l'humidité spécifique pendant la même période.
- phase 3 : palier de température autour de 40°C lié au début de la désorption qui dure un peu moins de 2h. Au cours de cette période, l'humidité spécifique décroît lentement. En effet, le flux d'air chaud et sec assèche de proche en proche les couches de grains de zéolite, de l'entrée à la sortie du module. Ainsi, il y a une compétition entre l'adsorption de l'eau en amont de la sortie de module et la désorption en cette extrémité.
- phase 4 : l'humidité spécifique décroît plus vite et la température de sortie augmente. Les dernières molécules d'eau désorbables à ce niveau de température sont extraites des grains de zéolite.
- phase 5 : une stabilisation de la température et des pertes de charge a lieu. La température atteinte au cours de cette phase vaut 163°C, ceci étant lié aux pertes thermiques vers l'extérieur.

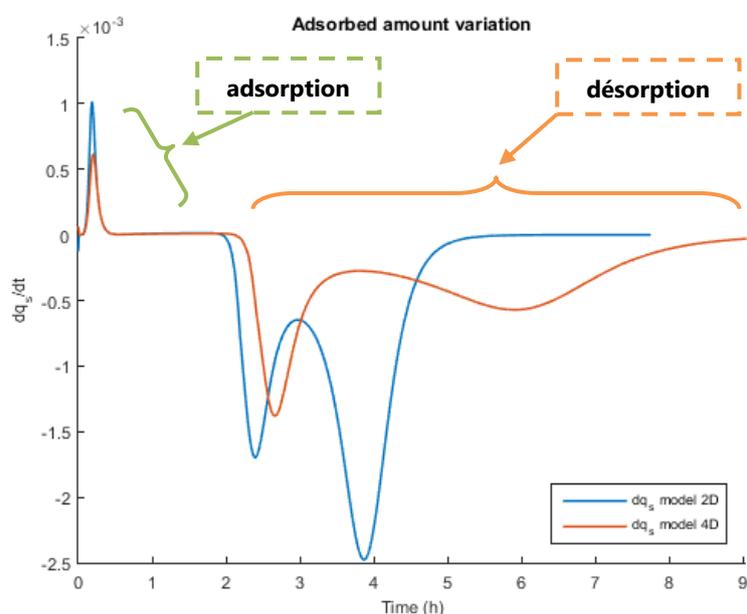


Figure 3-16 : Variation de la quantité d'eau adsorbée/désorbée par les grains de zéolite pendant les essais 2D et 4D

Les mêmes phases peuvent être constatées lors de l'essai 4D pour une température de charge de 120°C à quelques différences près (Figure 3-15) :

- le palier de température de la phase 3 vaut environ 30°C ;
- la température se stabilise à 110°C lors de la phase 5.

Ainsi, la température de charge impacte notamment la quantité d'énergie maximale qui peut être stockée dans le réacteur. En effet, cette dernière définit la quantité d'eau désorbable pendant la phase de charge. Quant à la durée de charge, qui peut être définie comme étant la durée nécessaire pour atteindre 80% de la quantité d'énergie maximale stockable à une température de charge donnée, celle semble être surtout influencée par le débit.

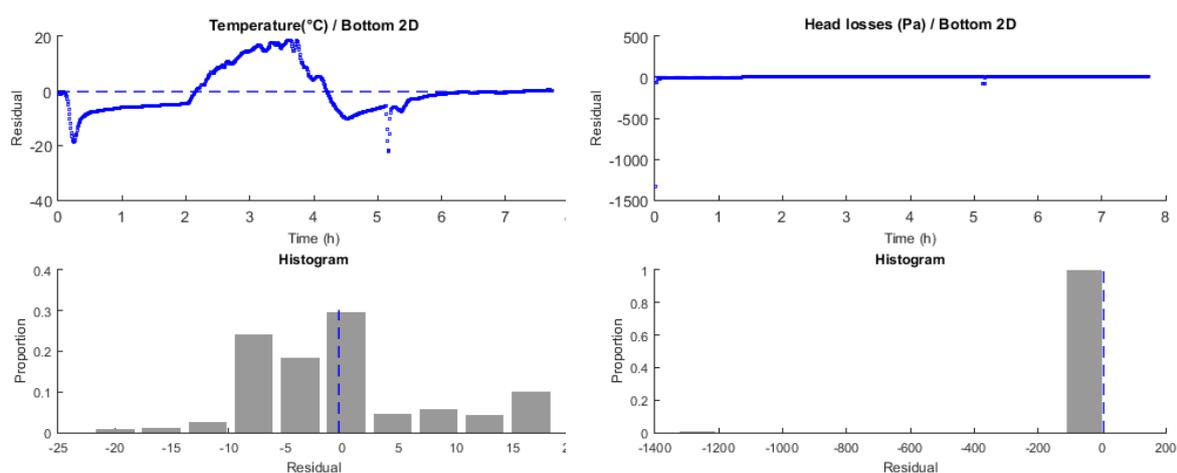


Figure 3-17 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module bas pendant l'essai 2D (à gauche : $r_{T(^{\circ}C)}$, à droite : $r_{PdC(Pa)}$)

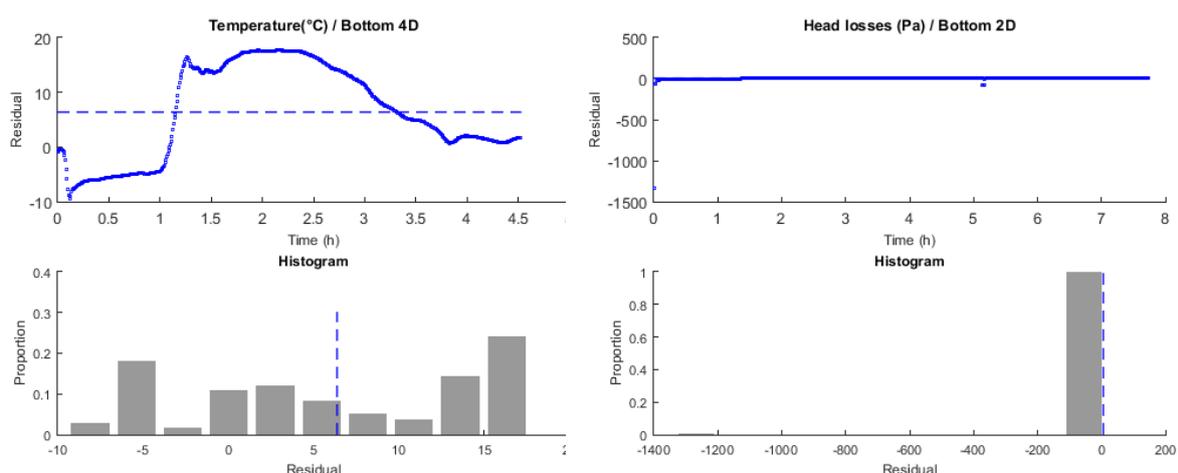


Figure 3-18 : Mesures vs modèle 1T, résidus et leurs histogrammes dans le module bas pendant l'essai 4D (à gauche : $r_{T(^{\circ}C)}$, à droite : $r_{PdC(Pa)}$)

Une bonne adéquation entre les mesures et les résultats de simulation peut être constatée dans la Figure 3-17 et la Figure 3-18, ceci bien qu'il y ait quelques écarts notamment lors des phases 3 et 4 du processus de séchage.

En effet, le modèle surestime la température atteinte lors de la phase 3 d'environ 7°C et est en "retard" de presque 20 min pendant la phase 4 par rapport aux mesures. Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer cela :

- l'état initial précédant la charge n'a pas été correctement estimé. En effet, selon que la quantité d'eau contenue par les grains est sous-estimée ou non, le palier de la phase 3 par exemple ne sera pas au même niveau ;
- la désorption étant endothermique, il est probable que le modèle de chaleur de sorption établi dans le Chapitre 2 (p. 86) sous-estime les quantités d'énergie mises en jeu pour une quantité d'eau adsorbée importante. A contrario il les surestime lorsqu'il y a moins d'eau dans le matériau, ceci à une température de charge donnée.

Remarque concernant l'essai 6D

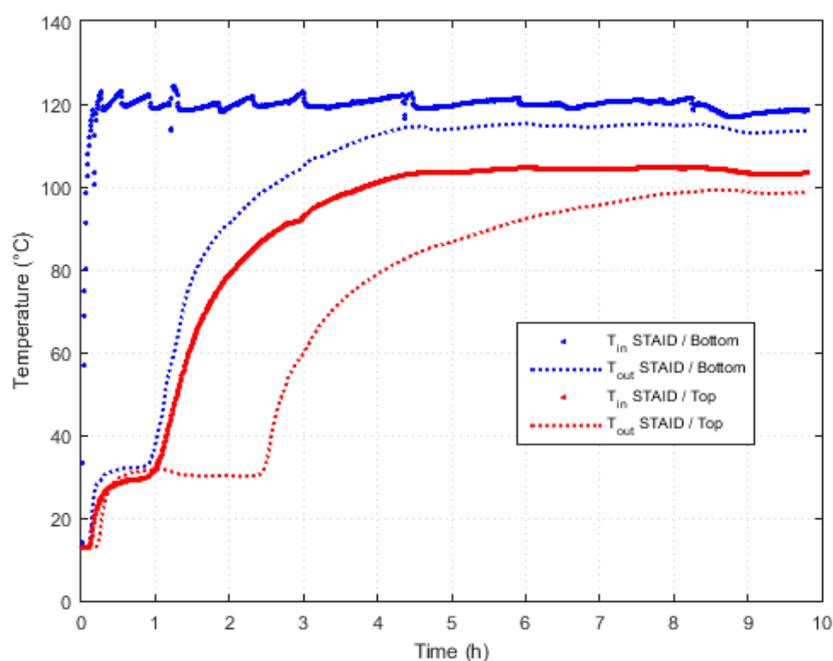


Figure 3-19 : Températures mesurées en entrée et sortie des modules bas et haut pendant l'essai 6D

Les différentes phases de séchage identifiées pour les essais 2D et 4D se retrouvent au cours de l'essai 6D (Figure 3-19). Le palier de la phase 3 est à environ 30°C pour les deux modules. Alors que la phase 3 dure un peu moins d'1h dans le module bas, cette durée est quasiment doublée dans le module haut. Notons que la durée du palier de la phase 3 dans le module haut est similaire à celle des configurations en parallèle dans les essais 2D et 4D. Au cours de la phase 5, la température se stabilise autour de 113°C dans le module bas. Dans le module haut, la température en fin

d'essai est de 98°C. En plus des pertes vers l'extérieur à travers les parois du module, la configuration en série occasionne des pertes de chaleur supplémentaires, notamment sur la portion entre les deux modules. Cette différence de température entre les deux modules indique que la configuration en série, telle qu'elle est réalisée dans ce prototype, conduit à un état de charge différent entre les deux modules. C'est un inconvénient supplémentaire de la configuration en série.

3.1.4 Bilan

3.1.4.1 Phase de décharge

En définitive, dans toutes les configurations étudiées, les étapes suivantes sont observées dans chacun des modules :

- phase 1 : une montée en température ;
- phase 2 : un "plateau" de température (notons que dans la configuration en série, la phase de montée précédant ce plateau est plus longue que dans les autres configurations) ;
- phase 3 : une baisse de température car l'équilibre de sorption est atteint ;
- phase 4 : une stabilisation de la température et de l'humidité spécifique autour des valeurs de consigne ainsi qu'une stabilisation des pertes de charge.

Dans la Figure 3-20 sont illustrées les puissances déstockées au cours des essais 1H, 2H, 3H, 4H et 5H.

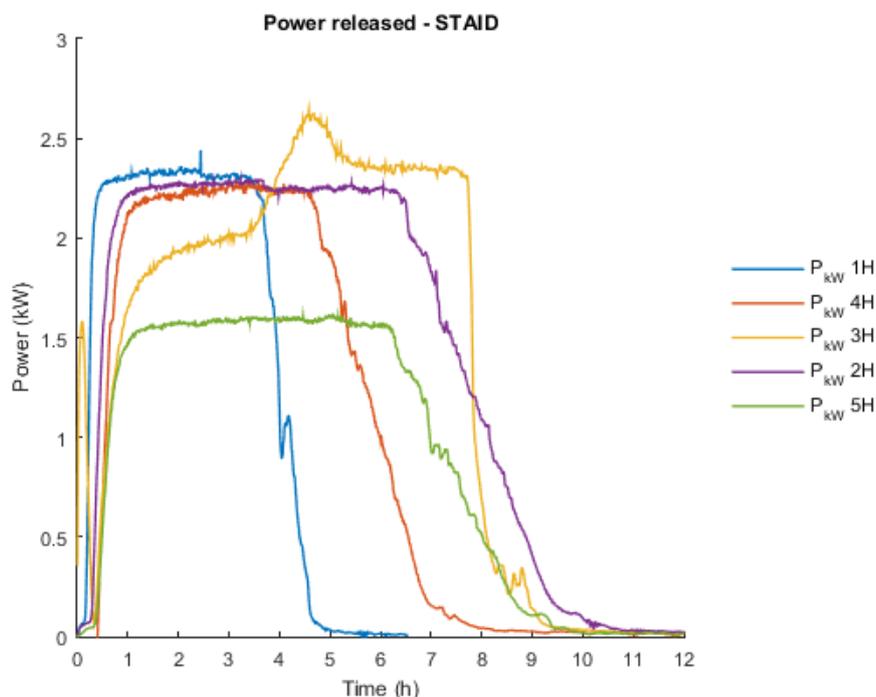


Figure 3-20 : Puissance dégagée pendant les essais 1H, 2H, 3H, 4H et 5H

Rappelons que ce réacteur a été conçu de façon à fournir une puissance de 2 kW et stocker une quantité d'énergie de l'ordre de 4 kWh permettant de répondre aux besoins de chauffage pendant les hyper-pointes de consommation. Dans la Figure 3-21 sont récapitulées l'autonomie, la puissance "moyenne" fournie et la durée nécessaire pour atteindre le niveau minimum de puissance requis dans les quatre configurations pour traitées, ces grandeurs étant définies de la façon suivante :

- l'autonomie est la durée pendant laquelle la puissance fournie par le réacteur est supérieure à la puissance seuil de 2 kW,

$$Autonomy = \Delta t_{P \geq P_{threshold}} \quad (3-2)$$

- la puissance "moyenne" est égale à la moyenne de la puissance fournie pendant le laps de temps où cette dernière est supérieure à la puissance seuil,

$$P_{mean} = mean_{\Delta t_{P \geq P_{threshold}}} (P) \quad (3-3)$$

- la durée d'amorçage (ou le temps de réactivité) est égale à la durée nécessaire pour atteindre la puissance seuil.

$$Responsiveness = t_{P \geq P_{threshold}} - t_0 \quad (3-4)$$

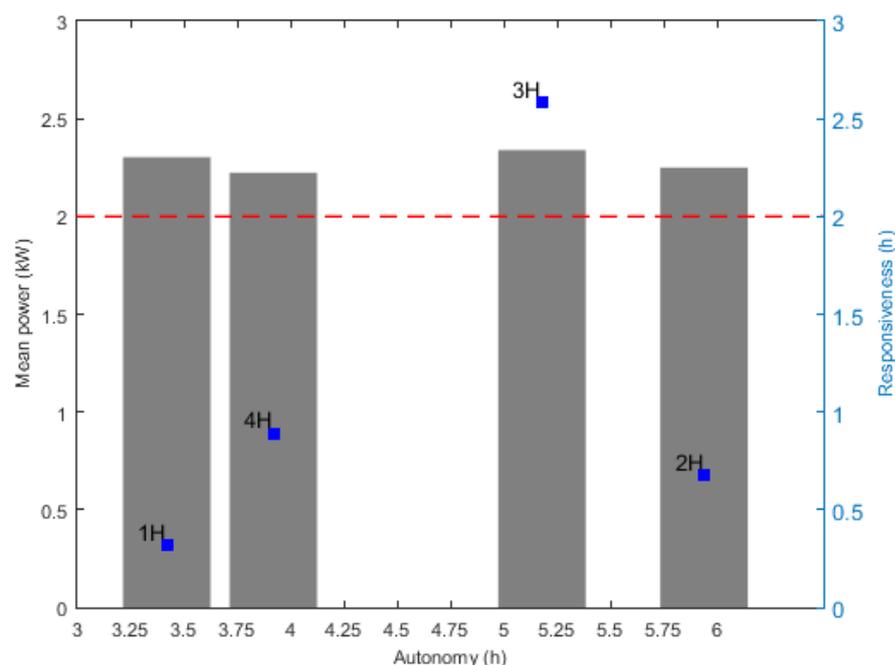


Figure 3-21 : Les configurations répondant au cahier des charges pendant la décharge (la puissance seuil en rouge, la puissance "moyenne" en gris et la durée d'amorçage en bleu; calculs faits à l'aide des mesures)

Les paramètres de consigne utilisés lors des essais 1H, 2H, 3H et 4H permettent d'atteindre le niveau minimum de performances requis, ce n'est pas le cas lors de l'essai 5H.

L'autonomie la plus élevée est obtenue lors de l'essai 2H avec une durée d'amorçage de moins d'1h. L'autonomie atteinte lors de l'essai 3H est aussi élevée, toutefois la durée d'amorçage de cette configuration est de plus de 2,5h : *il faudrait enclencher le système de stockage 2,5h avant l'occurrence de la pointe d'hyperconsommation*. Rappelons, en outre, que la puissance fournie est variable.

L'autonomie la plus faible est produite lors de l'essai 1H. Le temps d'amorçage est néanmoins le plus court, ce qui est intéressant. La configuration en parallèle, moyennant les bonnes conditions aux limites comme le montrent les essais 2H, 4H et 5H, permet d'augmenter l'autonomie du système tout en limitant l'augmentation de la durée d'amorçage du système de stockage, bien que celui soit d'environ 1h.

La comparaison des résultats des essais 2H et 4H montre que la température de charge impacte de façon substantielle l'autonomie. L'humidité relative quant à elle semble surtout impacter le niveau de puissance atteint par le réacteur (essais 4H et 5H).

Les profils de température obtenus en sortie du module bas lors des essais 1H et 2H indiquent que la durée des phases de montée et de baisse de température est influencée par le débit.

Comme le montrent les coefficients de détermination (Tableau 3-4) et l'estimation des quantités d'énergie déstockées présentée dans la Figure 3-22 pour les configurations traitées ici, le modèle est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

	Essai 1H	Essai 2H	Essai 3H	Essai 4H	Essai 5H
<i>R² puissance fournie</i>	0,98	0,98	0,96	0,75	0,87

Tableau 3-4 : Coefficient de détermination R², phase de décharge

En particulier, le modèle représente bien la dynamique des transferts de chaleur et de masse du module seul et de la configuration en série pour un débit en entrée du réacteur de 180 m³/h.

Toutefois, lorsque que le débit diminue, environ 90 m³/h dans les configurations en parallèle, le modèle devient moins performant (coefficients de détermination de la puissance fournie lors des essais 4H et 5H, Tableau 3-4). En effet, la phase de baisse de température en particulier n'est pas bien décrite par le modèle. Dans toutes les configurations étudiées, les plus grandes disparités entre le modèle et les mesures ont lieu lors de cette phase. Les écarts observés peuvent provenir de la combinaison des éléments suivants :

- une mauvaise prise en compte de l'influence du débit par le modèle monodimensionnel ;
- la température de charge impacte l'état initial lors de la phase de décharge. Ainsi si ces paramètres d'initialisation sont mal évalués, les écarts entre les mesures et le modèle sont impactés ;
- la non prise en compte d'un phénomène local tel qu'un point chaud qui expliquerait en partie le changement de dynamique indiqué par une flèche jaune sur les courbes des essais 1H, 2H, 3H, 4H et 5H (une analyse des résidus issus de la comparaison entre les mesures de l'essai 4H et les simulations est proposée en Annexe E) ;
- des erreurs de mesure ;
- les erreurs de description du réacteur.

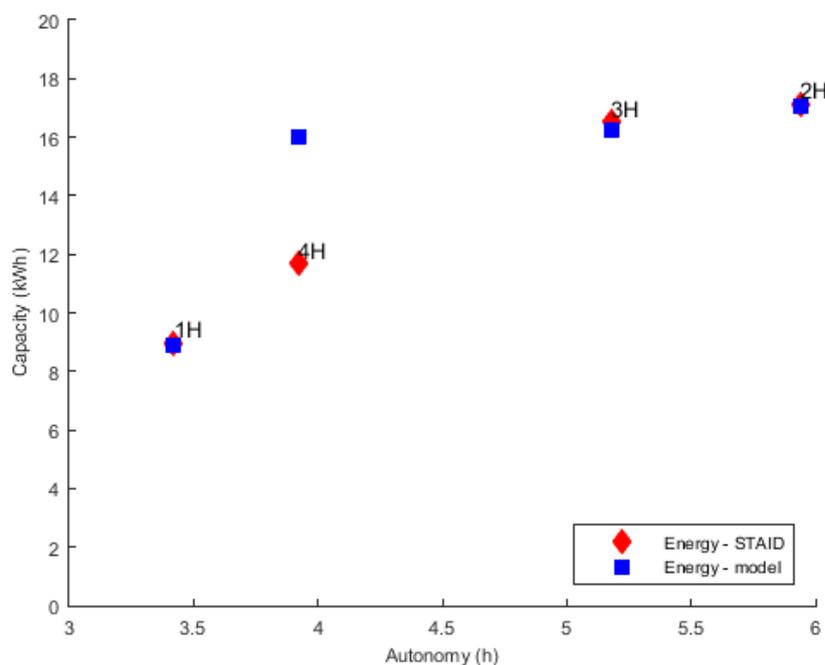


Figure 3-22 : Mesures vs modèle 1T, quantité d'énergie déstockée phase de décharge

3.1.4.2 Phase de charge

En conclusion, dans toutes les configurations traitées, le séchage des billes de zéolite dans les deux modules suit le déroulement suivant :

- phase 1 : palier (dont la valeur est similaire à la température de consigne de la phase de décharge) lié à l'inertie thermique du système ;
- phase 2 : montée en température et augmentation de l'humidité spécifique dues à une phase d'adsorption ;
- phase 3 : palier de température dont la valeur et la durée dépend du débit et de la température de charge. Il est lié au début de la désorption qui dure un peu moins de 2h. Au cours de cette période, l'humidité spécifique décroît

lentement. En effet, le flux d'air chaud et sec assèche de proche en proche les couches de billes de zéolite, de l'entrée à la sortie du réacteur. Ainsi, il y a une compétition entre l'adsorption de l'eau en amont de la sortie de réacteur et la désorption en cette extrémité ;

- phase 4 : l'humidité spécifique décroît plus vite et la température de sortie augmente. Les dernières molécules d'eau désorbables à ce niveau de température sont extraites des billes de zéolite.
- phase 5 : une stabilisation de la température et des pertes de charge a lieu. La température atteinte au cours de cette phase est impactée par les pertes thermiques vers l'extérieur. Dans la configuration en série, il faut aussi tenir compte de l'impact des pertes liées à la portion entre les deux modules.

Les puissances consommées au cours des essais 2D, 3D, 4D et 5D sont représentées dans la Figure 3-23.

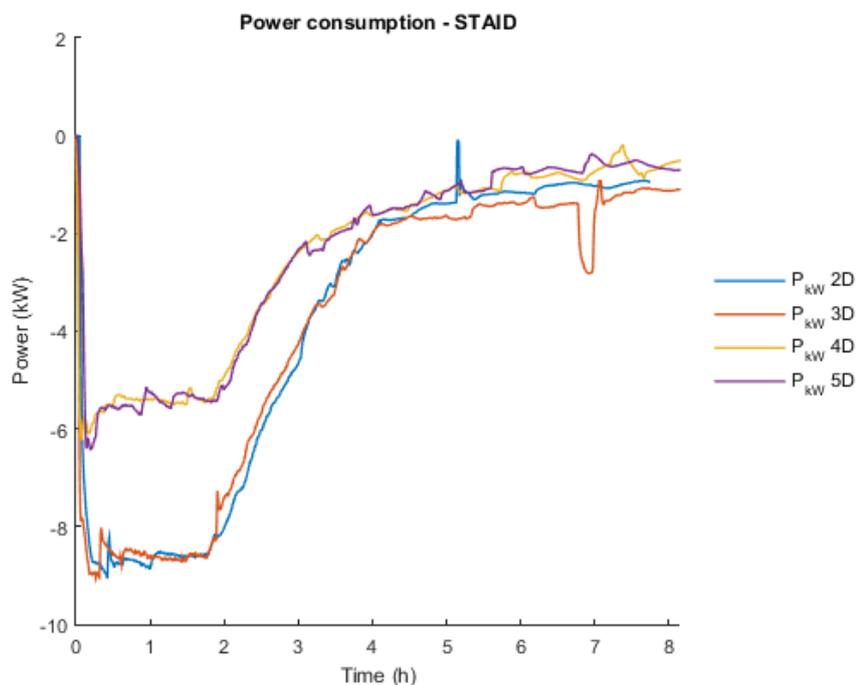


Figure 3-23 : Puissance consommée pendant les essais 2D, 3D, 4D et 5D

En considérant que la durée de charge est égale au laps de temps nécessaire pour que le module soit chargé à 80%, il faut un peu plus de 3 h pour que le module soit considéré comme chargé (Figure 3-24) dans les configurations en parallèle.

$$t_{charge} = \Delta t_{0,8E_{max}} \quad (3-5)$$

L'analyse visuelle des profils de température et de pertes de charge montre que le modèle représente correctement l'évolution de la température et des pertes de charge.

	Essai 2D	Essai 3D	Essai 4D	Essai 5D
<i>R² puissance fournie</i>	0,73	0,68	0,74	0,76

Tableau 3-5 : Coefficient de détermination R², phase de charge

Cependant, comme le montrent les coefficients de détermination dans le Tableau 3-5 et la Figure 3-24, l'évaluation des performances du réacteur l'aide du modèle n'est pas suffisamment bonne dans toutes les configurations traitées.

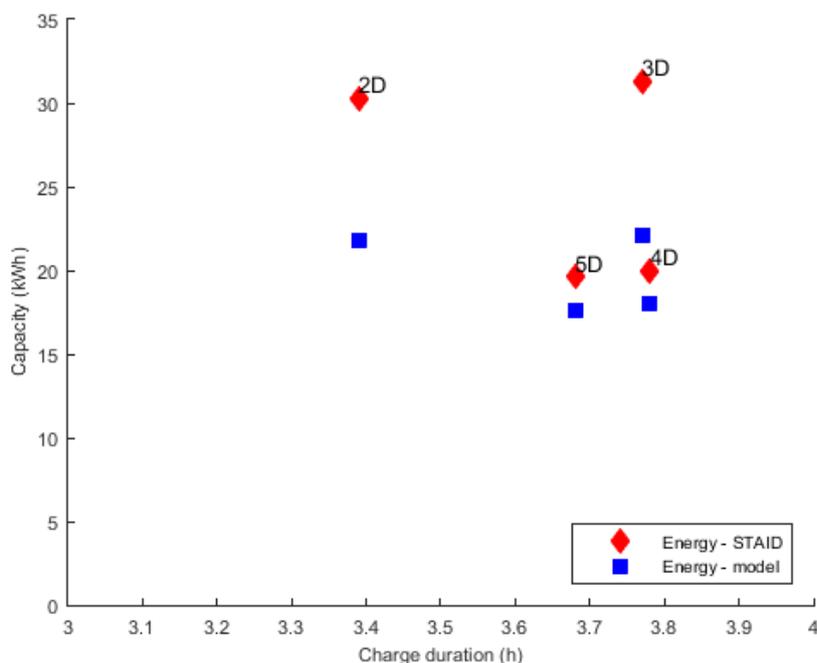


Figure 3-24 : Quantité d'énergie stockée : comparaison mesures/modèle, phase de charge

Plusieurs hypothèses sont formulées pour expliquer ces écarts :

- les isothermes, la chaleur et la cinétique de sorption ont été modélisés en prenant appui sur des données issues de la littérature. La plage de température de ces dernières s'étend au maximum à 100°C, notamment pour les isothermes de sorption. Il est donc probable que plus la température de charge est éloignée de cette plage de température (ce qui est le cas au cours de l'essai 2D), moins le modèle est performant.
- l'humidité relative de décharge impacte l'état initial lors de la phase de charge. Ainsi si ces paramètres d'initialisation sont mal évalués, les écarts entre les mesures et le modèle sont impactés ;
- des erreurs de mesure ;
- les erreurs de description du réacteur.

La confrontation du modèle 1T aux mesures issues du projet STAID a été menée dans la première partie de ce chapitre. De façon générale, il permet une bonne estimation

des performances du réacteur de stockage dans plusieurs configurations. Toutefois des écarts ont été notés dans certaines configurations. L'analyse de sensibilité qui suit a pour objectif de déterminer les paramètres les plus influents sur les sorties du modèle 1T.

3.2 Analyse de sensibilité du modèle 1T

La comparaison mesures / modèle faite dans la section précédente a mis en évidence qu'une des sources possibles d'erreur était la méconnaissance de la valeur de certains paramètres. L'évaluation de l'effet des paramètres sur les sorties d'intérêt du modèle permet de savoir si l'erreur de modélisation provient effectivement de la mésestimation d'un d'eux. Généralement, seuls certains d'entre eux ont réellement une influence forte sur les sorties considérées.

En étudiant, qualitativement ou quantitativement, comment la réponse d'un modèle réagit à des perturbations sur ses variables d'entrée, l'analyse de sensibilité permet :

- de comprendre le comportement du modèle et de vérifier son bon fonctionnement ;
- de fournir des éléments pour approfondir l'étude des paramètres les plus influents sur la réponse du modèle ;
- d'aider à simplifier le modèle en négligeant les paramètres les moins influents du modèle ;
- de faire ressortir des zones critiques dans l'espace des variables d'entrée qui génèrent des sorties irréalistes ;
- de comprendre les interactions entre les variables d'entrée ;
- de calibrer les variables du modèle par rapport à certaines informations disponibles (mesures, contraintes).

Le caractère incontournable des méthodes d'analyse de sensibilité lors de la construction, la comparaison ou l'utilisation d'un modèle numérique est mis en lumière par la définition ci-dessus. Pour l'utilisateur d'un modèle, l'analyse de sensibilité est essentielle lors de la validation d'une méthode ou d'un code de calcul car elle permet d'orienter les efforts de recherche ou encore fournir des informations sur le niveau de précision requis pour chaque variable de ce modèle.

Une grande diversité de méthodes (Figure 3-25) peuvent être mises en œuvre selon l'objectif à atteindre pour réaliser une étude de sensibilité et chacune présente des avantages et des inconvénients en termes de précision, de temps de calcul et de facilité d'application.

Il est possible de distinguer deux classes de méthodes d'analyse de sensibilité :

- les méthodes d'analyse locale, qui évaluent quantitativement l'impact d'une petite variation autour d'une valeur de référence des entrées sur la variabilité de la sortie du modèle ;
- les méthodes d'analyse globale, qui s'intéressent à la variabilité de la sortie du modèle dans l'intégralité de son domaine de variation en attribuant à chaque variable d'entrée sa contribution à la variabilité de la sortie.

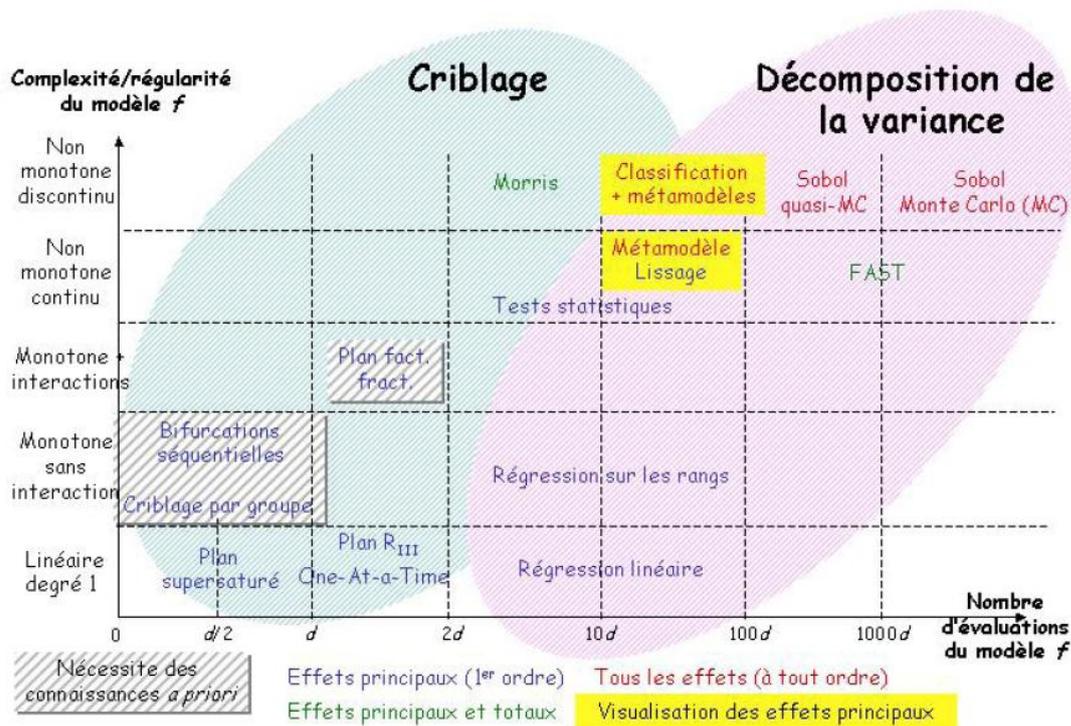


Figure 3-25 : Synthèse des méthodes d'analyse de sensibilité ([120])

L'étude de sensibilité est exposée en deux parties :

- le choix et la présentation de la méthode d'analyse de sensibilité ;
- la présentation des résultats.

3.2.1 Choix de la méthode

En suivant la méthodologie proposée par B. Iooss (Figure 3-26), la méthode de Morris, une technique d'analyse de sensibilité globale qualitative est appliquée au modèle 1T. Les éléments suivants guident ce choix :

- le modèle est supposé non linéaire et non monotone car de nombreuses interactions peuvent s'opérer entre les paramètres d'entrée ;
- l'analyse de sensibilité porte sur une dizaine de paramètres ;
- le coût CPU est supérieur à la minute.

La méthode de Morris permet, à moindre coût et sans hypothèses sur le modèle, de déterminer quels facteurs peuvent être considérés comme ayant un effet :

- négligeable ;
- linéaire et additif ;
- non linéaire ou en interaction avec d'autres paramètres.

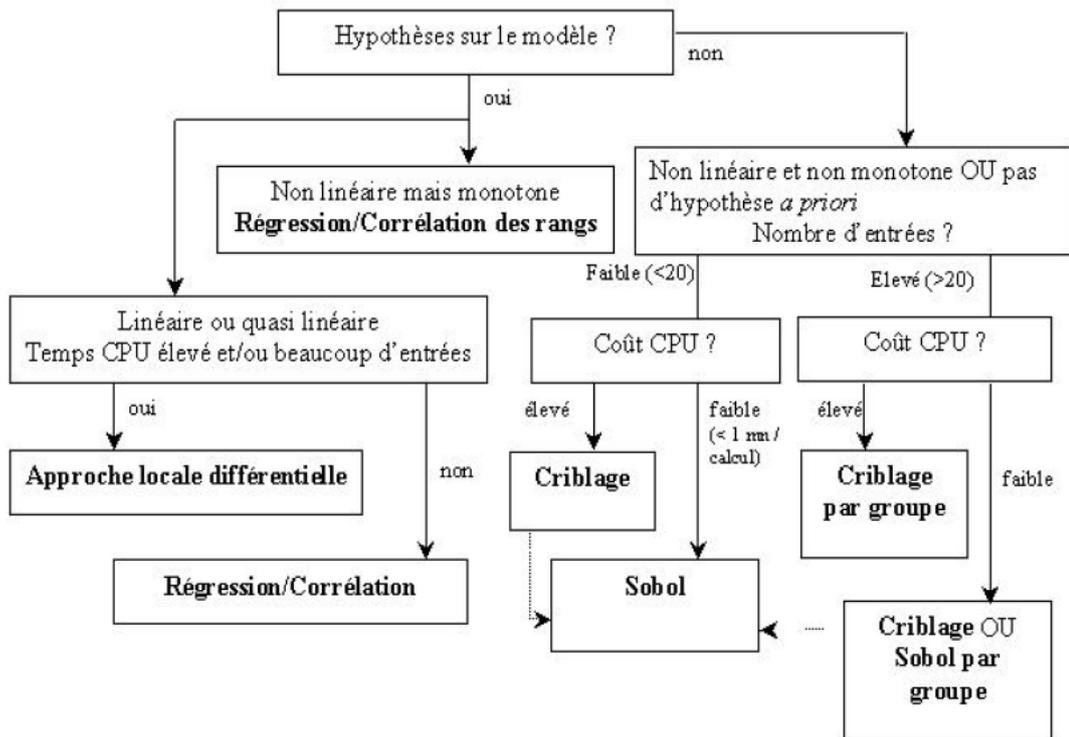


Figure 3-26 : Diagramme de choix de la méthode d'analyse de sensibilité adéquate ([120])

Avant de présenter les résultats de l'étude, la méthode de Morris, les indices de sensibilité ainsi que les principales étapes de cette dernière sont présentés ci-dessous.

3.2.1.1 Description de la méthode

La méthode de Morris consiste à observer les effets élémentaires de la modification d'un unique paramètre. En répétant aléatoirement cette opération pour différents niveaux de discrétisation d'un paramètre, et cela pour chacun des paramètres, il est possible d'évaluer leur effet moyen sur des variables d'intérêt.

La sensibilité de la sortie à un des facteurs X_i est mesurée en comparant des résultats où seul ce paramètre X_i aura varié. C'est la raison pour laquelle cette méthode est également classée parmi les méthodes *One At a Time* (OAT). Notons qu'elle est robuste si le modèle possède une certaine régularité.

Considérons un modèle avec d facteurs continus à valeurs dans $[0,1]^d$ et une discrétisation avec p niveaux. Ces facteurs peuvent prendre les niveaux : $\left\{0, \frac{1}{p-1}, \frac{2}{p-1}, \dots, 1\right\}$. L'échantillonnage implique la construction d'une suite de r trajectoires (ou répétitions) pour lesquelles chaque facteur varie une seule fois par trajectoire, et ainsi chaque trajectoire passe par $d + 1$ nœuds différents (en comptant le nœud de départ). Le nœud de départ est choisi aléatoirement ainsi que la direction de chaque pas entre deux nœuds successifs. La longueur de chaque pas est égale à $\frac{1}{p-1}$. Le nombre de simulations nécessaires à cette méthode est alors donné par

$n = r \times (d + 1)$ avec d le nombre de paramètres et r le nombre de répétitions du plan d'expériences ([120]). L'effet élémentaire du facteur X_i est alors estimé en divisant l'écart entre les sorties pour deux entrées successives où seul le facteur X_i varie par le pas δ de l'échantillonnage, soit :

$$EE_i^{(k)} = \frac{F(x_1^k, \dots, x_i^k + \delta, \dots, x_d^k) - F(x_1^k, \dots, x_i^k, \dots, x_d^k)}{\delta} \quad (3-6)$$

3.2.1.2 Mesures de sensibilité

L'analyse statistique de cette collection d'effets élémentaires permet de définir les indices de sensibilité suivants :

- l'effet absolu moyen μ_i^* (ou la moyenne des valeurs absolues des variations), qui mesure l'effet du paramètre X_i sur la sortie étudiée, est donné par

$$\mu_i^* = \frac{1}{r} \sum_{k=1}^r |EE_i^{(k)}| \quad (3-7)$$

- l'écart-type des effets élémentaires σ_i , qui rend compte des interactions et/ou des effets non linéaires du facteur X_i , est défini par

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{r-1} \sum_{k=1}^r (EE_i^{(k)} - \mu_i)^2} \quad (3-8)$$

où l'effet moyen μ_i vaut $\mu_i = \frac{1}{r} \sum_{k=1}^r EE_i^{(k)}$

Ces indices peuvent être interprétés de la façon suivante :

- Plus l'effet absolu moyen μ_i^* est important, plus le paramètre X_i contribue à la variabilité de la sortie.
- Lorsque la valeur de l'écart-type σ_i est faible, cela suggère une relation entre le paramètre étudié et la sortie.
- A contrario, lorsque la valeur de σ_i est élevée, cela met en évidence soit des effets non-linéaires soit des interactions avec au moins un autre paramètre.

Les interprétations qui peuvent être effectuées sont récapitulées dans le Tableau 3-6.

	σ_i faible	σ_i élevé
μ_i^* faible	Facteur négligeable	Facteur influent, effet non linéaire et / ou interactions
μ_i^* élevé	Facteur influent, effet linéaire	Facteur influent, effet non linéaire et / ou interactions

Tableau 3-6 : Mesures de sensibilité, méthode de Morris

Le tracé de σ_i en fonction de μ_i^* permet de distinguer ces trois groupes.

3.2.1.3 Principales étapes

L'étude de sensibilité des paramètres impactant les performances du réacteur de stockage de chaleur suit les étapes suivantes :

1. Définition des gammes de valeurs possibles des paramètres incertains ;
2. Génération d'un plan d'expérience à partir des intervalles d'étude des différents paramètres ;
3. Simulation pour chaque jeu de paramètres et obtention des sorties correspondantes ;
4. Calcul des indices de sensibilité définis plus haut.

3.2.2 Application

3.2.2.1 Paramètres et sorties étudiées

Le modèle 1T comporte un certain nombre de paramètres dont une estimation a été faite à l'aide de corrélations ou sur les bases de données expérimentales. Toutefois, des imprécisions dans leur estimation subsistent et les sorties du modèle en sont impactées. Dans l'étude de sensibilité présentée dans cette section, ces paramètres sont fixés à une valeur probable ([120]).

Les paramètres dont l'impact sur les sorties du modèle sont évalués sont présentés dans le Tableau 3-7 :

#	Paramètre	Définition	Unité	Valeur par défaut
1	k_{ldf}	Paramètre LDF	s^{-1}	0,001
2	Δh_{ads}	Chaleur complémentaire de sorption	kJ/kg	1200
3	ε	Porosité du lit de billes de zéolite	-	0,32
4	$p_K = 36K_k$	Constante de Kozeny	-	150
5	D_z	Coefficient de dispersion massique	m^2/s	0,001
6	K_z	Coefficient de dispersion thermique	$W/m.K$	0,01
7	h_w	Coefficient d'échange entre le lit et la paroi	$W/m^2.K$	20
8	h_0	Coefficient d'échange entre le lit et le milieu ambiant	$W/m^2.K$	10

Tableau 3-7 : Paramètres observés par la méthode de Morris

L'intervalle de variation est de $\pm 10\%$ autour des valeurs de référence de chacun de ces paramètres. Les plages de sensibilité sont discrétisées en 4 niveaux et le nombre

de répétitions est fixé à 8. La méthode de Morris nécessite alors 72 simulations alors qu'il en aurait fallu 65536 (4^8) pour un plan factoriel complet à 4 niveaux, soit plusieurs jours de simulation contre trois heures avec la présente méthode.

A partir de la densité d'énergie et de la puissance calculée lors des différents tirages, la sensibilité des critères rappelés dans le Tableau 3-8 aux paramètres définis plus haut est évaluée.

Phase de décharge	La capacité utile	$E_{discharge} = \Delta t_{P \geq P_{threshold}} \times mean_{\Delta t_{P \geq P_{threshold}}}(P)$
	La durée d'amorçage	$Responsiveness = t_{P \geq P_{threshold}} - t_0$
Phase de charge	La durée de charge	$t_{charge} = \Delta t_{0.8E_{max}}$
	La capacité maximale	E_{max}

Tableau 3-8 : Sorties étudiées lors de l'analyse de sensibilité du modèle

3.2.2.2 Résultats et discussion

Dans un premier temps, les résultats en phase de décharge pour des débits de 90 et 180 m³/h sont décrits avant d'en faire autant avec ceux en phase de charge, ceci pour un module seul. Les puissances seuil valent respectivement 1 kW et 2 kW.

Dans les graphes suivants, les résultats sont présentés de la façon suivante :

- en abscisses, l'effet absolu moyen μ^*
- en ordonnées, l'écart-type σ

3.2.2.2.1 Phase de décharge

La quantité maximale d'énergie fournie par le réacteur et la durée d'amorçage valent respectivement 7,8 kWh et 30 min dans le cas de référence (les paramètres prennent les valeurs de base renseignées dans le Tableau 3-7).

La variation de la porosité du lit (ε) implique en moyenne une modification de la capacité utile d'environ 1 kWh (*maximum energy density*, partie supérieure de la Figure 3-27), ce qui représente une variation moyenne de 13% par rapport au cas de référence. Ce paramètre représente un écart-type de 0,012 kWh : comme cette valeur est faible devant l'effet moyen absolu, cette sortie dépend de la porosité de façon linéaire et/ou interagit peu avec les autres paramètres. L'autre paramètre influençant la capacité utile est la chaleur complémentaire de sorption (Δh_{comp}) : une perturbation de cette dernière conduit à une modification moyenne de 9,6% par rapport au cas de référence. Les paramètres restants ont peu d'influence sur l'estimation de la capacité utile du réacteur pendant la phase de décharge.

Pour l'autre sortie d'intérêt en phase de décharge qui est la durée d'amorçage (*responsiveness*, partie inférieure de la Figure 3-27), le paramètre le plus influent est la

chaleur complémentaire de sorption (Δh_{comp}) avec une variation moyenne de 38% par comparaison au cas de référence. Ensuite viennent le coefficient de transfert de chaleur entre le lit et la paroi (h_w), le coefficient de transfert entre le lit et l'air ambiant (h_0), la porosité (ϵ), le coefficient de dispersion massique (D_z) et le paramètre LDF (k_{LDF}), ceci avec une variabilité moyenne comprise entre 4 et 11% relativement au cas de base. L'écart type pour ces paramètres étant faible devant l'effet moyen absolu, la durée d'amorçage dépend de façon linéaire de ces derniers. De plus, ces derniers n'interagissent pas. Les paramètres restants ont peu d'influence sur l'évaluation de la durée d'amorçage pendant la phase de décharge.

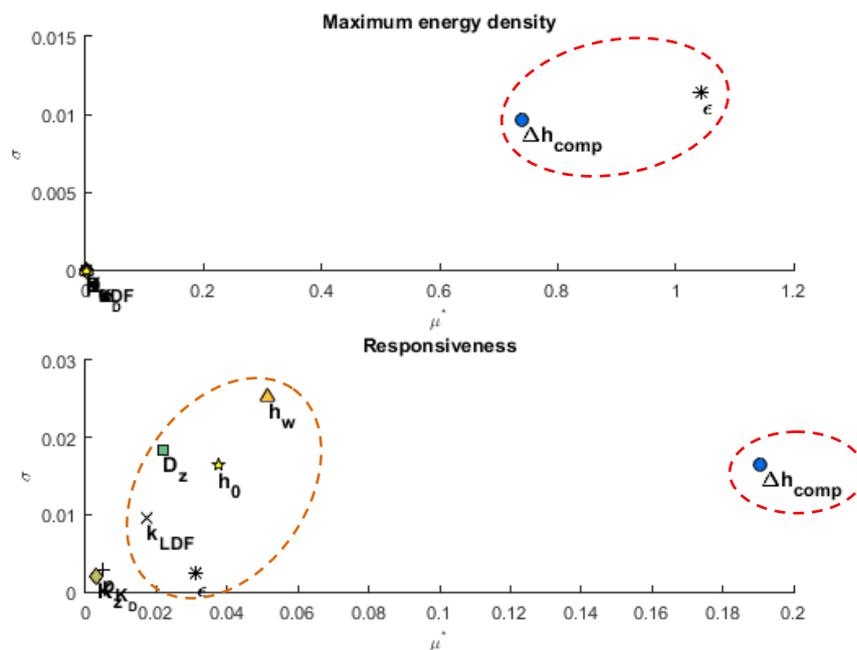


Figure 3-27 : Sensibilités en phase de décharge, $Q_v = 90 \text{ m}^3/\text{h}$

Pour un débit de $180 \text{ m}^3/\text{h}$, la quantité maximale d'énergie fournie par le réacteur et la durée d'amorçage valent respectivement 7,8 kWh et 12 min dans le cas de référence (valeurs de base renseignées dans le Tableau 3-7).

Les constats faits pour la capacité utile pour un débit de $90 \text{ m}^3/\text{h}$ sont identiques (partie supérieure de la Figure 3-28). A contrario, concernant la durée d'amorçage, les paramètres les plus influents sont dans l'ordre : la chaleur complémentaire de sorption, la porosité et le coefficient de transfert entre le lit et la paroi. Les variations moyennes induites par ces trois paramètres par rapport au cas de référence valent entre 3 et 25%. Les autres paramètres sont non influents. Cette fois encore, le comportement linéaire de cette sortie en fonction des paramètres est mis évidence vu que l'écart type est petit devant l'effet moyen absolu pour ces paramètres.

L'étude de sensibilité menée pour des débits $90 \text{ m}^3/\text{h}$ et $180 \text{ m}^3/\text{h}$ met donc deux éléments en évidence :

- la forte influence quelle que soit le débit de la chaleur de sorption et de la porosité du lit sur les sorties d'intérêt en phase de décharge. Ceci montre qu'il est impératif de bien évaluer ce paramètre pour améliorer les performances du modèle ;
- ensuite, l'impact du débit sur l'estimation de la durée d'amorçage notamment en mis en lumière de façon indirecte. En effet, suivant que le débit est de 90 ou 180 m³/h, un nombre plus ou moins important de paramètres est considéré comme étant influent ou non (6 puis 3). Cela confirme ce qui a été identifié lors de la comparaison entre les mesures et les résultats expérimentaux.

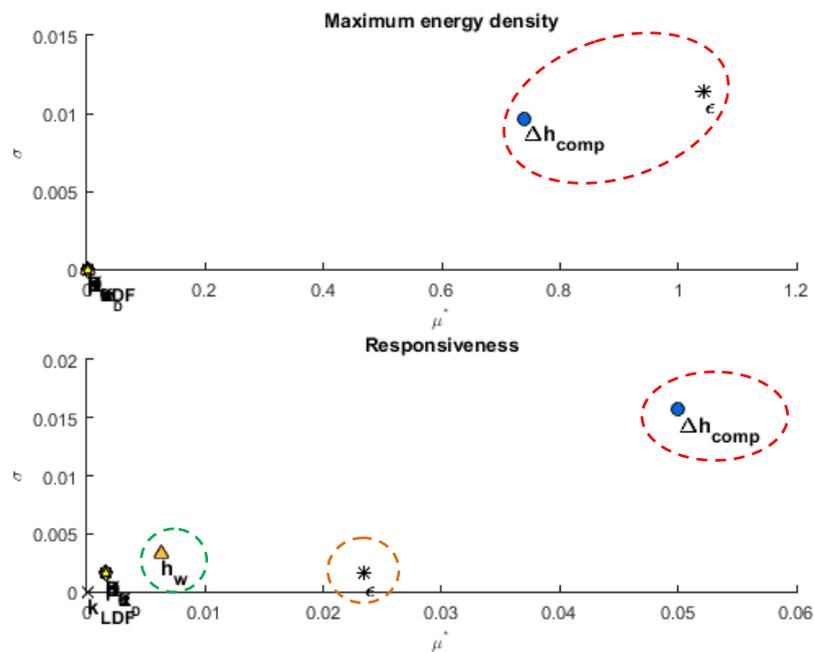


Figure 3-28 : Sensibilités en phase de décharge, $Q_v = 180 \text{ m}^3/\text{h}$

3.2.2.2.2 Phase de charge

Il ressort de l'analyse de sensibilité en phase de charge que les paramètres influents pour les deux sorties d'intérêt sont la porosité du lit (ϵ) et la chaleur complémentaire de sorption (Δh_{comp}), ceci pour les deux débits étudiés (Figure 3-29 et Figure 3-30). Pour la durée de charge, un facteur influent supplémentaire est le paramètre LDF qui caractérise la cinétique d'adsorption (*charge duration*, partie inférieure de la Figure 3-29 et de la Figure 3-30).

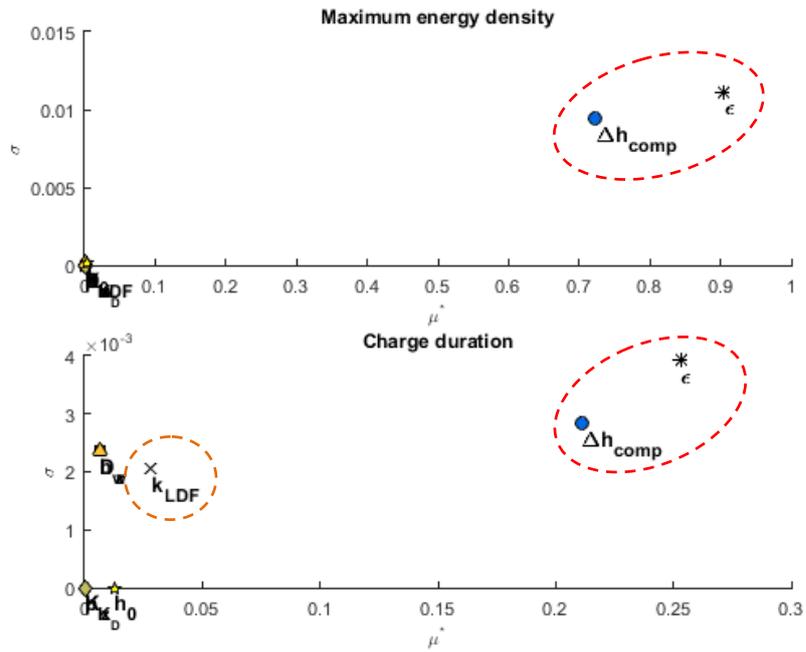


Figure 3-29 : Sensibilités en phase de charge, $Q_v = 90 \text{ m}^3/\text{h}$

Pour un débit de $180 \text{ m}^3/\text{h}$, une modification de la porosité implique une variation moyenne de l'ordre de 8% (en comparaison au cas de référence) de la durée de charge. Lorsqu'il s'agit d'une perturbation de la chaleur complémentaire de sorption, la variabilité moyenne est de 7% par rapport au cas de base.

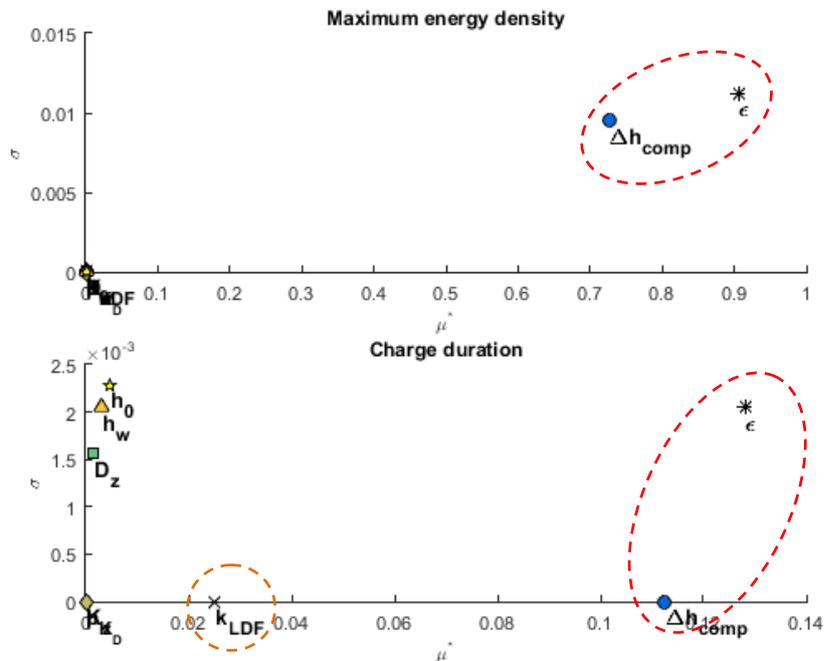


Figure 3-30 : Sensibilités en phase de charge, $Q_v = 180 \text{ m}^3/\text{h}$

Finalement, l'influence de la chaleur complémentaire de sorption et de la porosité sur l'estimation des performances du réacteur ont de nouveau été mises en évidence.

3.2.3 Bilan

Pour conclure, l'analyse de sensibilité a permis de mettre en lumière plusieurs éléments.

En effet, que ce soit en phase de décharge ou de recharge, la chaleur complémentaire de sorption (Δh_{comp}) et la porosité (ε) sont des paramètres qui influent significativement sur l'évaluation du comportement du module et donc du réacteur. La réduction des écarts entre les mesures et les résultats du modèle 1T passe donc par la détermination des valeurs optimales de ces paramètres.

Dans le cas de la chaleur complémentaire de sorption, il a été vu dans le Chapitre 2 que cette dernière dépend de la quantité d'eau adsorbée. Une estimation fiable des isothermes de sorption est donc fondamentale, ceci sur toute la plage de d'humidité relative envisagée. Rappelons que pour les faibles teneurs en eau la mesure peut cependant s'avérer délicate. En plus des mesures, une procédure d'optimisation peut permettre de déterminer la valeur de la chaleur de sorption pour les faibles teneurs en eau.

Quant à la porosité, il a été montré dans l'état de l'art que cette dernière n'est pas constante sur toute la section du lit : une distinction peut être faite entre les zones en proche paroi et au cœur du lit. Néanmoins, en combinant l'évaluation de la distribution de la taille de billes de zéolite par le biais de la mesure et la modélisation de la porosité moyenne d'un lit fixe de billes de zéolite, il est possible de diminuer les écarts entre les mesures et la modélisation. Un autre élément à avoir à l'esprit est qu'il faut veiller lors de la conception du lit à ce que l'empilement soit le plus stable possible. Le cas échéant, la porosité moyenne évaluée peut être faussée au fil du temps vu que cette dernière évoluera.

Une influence du débit sur l'estimation des performances du réacteur est constatée de façon qualitative, notamment pendant la phase de décharge.

Dans tous les cas, comme $\sigma \ll \mu^*$, les sorties d'intérêt évoluent linéairement en fonction de variables étudiées et/ou ces dernières interagissent peu les unes avec les autres.

3.3 Conclusions

En définitive, une comparaison entre les mesures et les résultats de modélisation a été menée suivie d'une analyse de sensibilité du modèle 1T présenté dans le Chapitre 2. Les données issues du projet STAID ont servi de base à la validation expérimentale du modèle monodimensionnel à une température.

Au terme de la première partie de ce chapitre, plusieurs conclusions et hypothèses suivantes ont été formulées.

En phase de décharge, les configurations permettant de répondre au cahier de charges définies dans le cadre du projet STAID, en termes de puissance et d'autonomie, sont celles en parallèle moyennant les conditions aux limites adéquates.

- En effet, deux éléments permettent de trancher dans ce sens : la durée d'amorçage et la variabilité de la puissance fournie. Il a été montré que si la configuration en série permet de fournir une quantité d'énergie importante, la puissance délivrée est variable et la puissance seuil requise, n'est atteinte qu'au bout d'une durée de 2,5h (dans les conditions opératoires de l'essai 3H).
- La température de charge impacte l'autonomie du système, l'humidité relative joue sur le niveau de puissance atteint. La durée d'amorçage quant à elle est influencée par le débit.

En phase de charge, la configuration en parallèle est aussi plus intéressante vu qu'elle permet notamment d'obtenir un état de charge identique dans les deux réacteurs, ce qui n'est pas le cas de la configuration en série.

Dans l'ensemble, le modèle 1T prédit de façon correcte les performances du réacteur. Toutefois des écarts apparaissent entre les mesures et les simulations :

- lors de la phase de baisse de température dans les configurations en parallèle en phase de décharge ;
- au cours des phases 3 et 4 dans toutes les configurations en phase de charge.

Les explications suivantes ont été proposées :

- phase de décharge :
 - une mauvaise prise en compte de l'influence du débit par le modèle monodimensionnel ;
 - l'impact de la température de charge sur l'état initial ;
- phase de charge :
 - les isothermes, la chaleur et la cinétique de sorption ont été modélisées en prenant appui sur des données issues de la littérature.

La plage de température de ces dernières s'étend au maximum à 100°C, notamment pour les isothermes de sorption. Il est donc probable que plus la température de charge est éloignée de cette plage de température (ce qui est le cas au cours de l'essai 2D), moins le modèle est performant.

- l'humidité relative de décharge impacte l'état initial lors de la phase de charge.
- communes aux deux phases : des erreurs de mesure, des erreurs de description du réacteur.

Enfin, l'analyse de sensibilité a permis de confirmer ces hypothèses en mettant en évidence la nécessité d'évaluer de façon fiable la chaleur complémentaire de sorption et la porosité du lit. Pour ce faire, il a été proposé pour ces deux paramètres, d'appuyer à la fois sur les mesures et des procédures d'identification pour déterminer les valeurs optimales de ceux-ci. Pour la chaleur complémentaire de sorption en particulier, cette approche est très intéressante dans les zones à faible teneur en eau du matériau.

Finalement, malgré les limites qui ont été identifiées, le modèle 1T qui a été développé dans le Chapitre 2 est un bon outil de dimensionnement et de pilotage d'un réacteur de stockage à lit fixe de grains de zéolite parcouru par un flux d'air humide. Il permet une bonne estimation des paramètres suivants :

- l'autonomie (3-2),
- la puissance "moyenne" (3-3),
- la durée d'amorçage (3-4),
- la durée de charge (3-5).

Dans le Chapitre 4, le modèle 1T est utilisé pour déterminer les conditions d'utilisation permettant de répondre aux besoins thermiques lors du dimensionnement d'un système de stockage de chaleur pour le chauffage d'un bâtiment basse consommation.

Chapitre 4. Stockage de chaleur dans une maison individuelle ou dans un îlot de logements

Sommaire

4.1	<i>La maison Mozart</i>	142
4.1.1	Estimation des besoins de chauffage	142
4.1.2	Dimensionnement du système de stockage de chaleur	147
4.1.3	Utilisation du modèle 1T	152
4.2	<i>Un îlot de bâtiments résidentiels</i>	157
4.2.1	Estimation des besoins de chauffage	157
4.2.2	Effacement de la semaine la plus froide : dimensionnement du système de stockage	161
4.2.3	Bilan	164
4.3	<i>Conclusions</i>	166

L'effacement des pointes de consommation a été identifié comme étant une utilisation possible d'un système de stockage de chaleur dans l'introduction de ce manuscrit. Rappelons que l'effacement désigne la capacité à moduler la courbe de charge à la baisse sur un horizon temporel (au sens de l'effacement) donné. Vuillecard ([121]) distingue les trois types d'effacement suivants :

- les solutions d'effacement court qui permettent par des délestages de réduire les appels de puissance pendant une durée limitée ;
- les technologies d'effacement à durée moyenne qui permettent d'exploiter un stock d'énergie thermique pour étendre la durée du délestage ;
- les solutions d'effacement long ou permanent qui peuvent être réalisées soit par des solutions biénergie soit par substitution soit en améliorant la performance énergétique du bâtiment par rénovation par exemple.

Dans ce chapitre, deux stratégies d'effacement de durée moyenne à longue (au sens de l'effacement) sont proposées pour une maison individuelle et pour un îlot de logements :

- L'objectif de la première stratégie est d'effacer le système de chauffage du bâtiment ou de l'îlot pendant 1 heure ou 2 heures à partir de 18 h, heure à laquelle l'hyper-pointe de consommation a lieu.
- Quant à la seconde stratégie, il s'agit remplacer au moins partiellement le système de chauffage du bâtiment ou de l'îlot pendant la semaine la plus froide de l'année.

"La France a connu début février 2012 un événement météorologique exceptionnel avec une vague de froid d'une durée et d'une ampleur inédite depuis presque vingt ans. Cette vague de froid a conduit à des pics de consommation électrique dépassant pour la première fois le seuil symbolique de 100 GW, soit 30% de plus qu'il y a dix ans. De surcroît, les consommations ont dépassé la pointe maximale précédente, datant de l'hiver dernier, pendant 18h sur les trois jours les plus froids, autour de 19h, mais aussi sur la plage horaire comprise entre 8h et 14h." ([119]). Au cours d'une vague de froid, les éléments de vigilance sont donc non seulement la durée de cette dernière, mais aussi l'existence de deux pointes de consommation.

Le dimensionnement du système de stockage est proposé, en considérant une densité d'énergie du stockage de zéolite de 120 kWh/m³ (sur la base des résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre 3 pour une température de charge de 120°C) et un échangeur de chaleur ayant une efficacité de 85%. Des systèmes de stockage modulaires seront présentés. De cette façon, un module permet d'obtenir un niveau de puissance minimum et est complètement exploité pendant sa durée d'utilisation. La mise en parallèle de plusieurs modules permet d'augmenter la puissance fournie lors que c'est nécessaire. Le modèle 1T est ensuite

utilisé, sans couplage au modèle de bâtiment, pour déterminer les conditions d'utilisation qui permettent de répondre aux besoins des usagers.

Quelles sources de chaleur pour la charge du système de chaleur?

La chaleur issue d'un panneau solaire ou la chaleur fatale industrielle peuvent être envisagées pour réaliser la charge du système de stockage de chaleur. Dans tous les cas, l'élément clé est le niveau de température qui peut être atteint car la température de charge impacte fortement l'autonomie du système de stockage (Chapitre 3).

L'énergie solaire, peut être intégrée sur tous les bâtiments ou presque, sous forme thermique en particulier, ceci de façon à optimiser la consommation énergétique sans rien perdre en termes de confort ou de qualité d'usage. Dans le Chapitre 1, il a été rappelé que les performances des meilleurs capteurs solaires thermiques actuellement disponibles ont une température de fonctionnement autour de 150°C.

Quant à la récupération et la valorisation de la chaleur fatale issue de l'industrie, ces dernières constituent un potentiel d'économies d'énergie à exploiter. Une revue du gisement de chaleur fatale dans l'industrie a été proposée par Berthou et Bory ([122]). Cette dernière met en évidence que les secteurs présentant un potentiel de récupération et de valorisation de la chaleur fatale important sont notamment l'industrie agroalimentaire et l'industrie papetière. Les entreprises papetières sont implantées sur l'ensemble du territoire français, avec deux régions dominantes : Nord-Pas-de-Calais et Rhône-Alpes (Figure 4-1). Les entreprises agroalimentaires (secteurs de la transformation notamment) quant à elles sont aussi réparties sur l'ensemble du pays, avec une dominance des régions Île-de-France, Rhône-Alpes, Aquitaine et Provence-Alpes-Côte d'Azur (Figure 4-2).

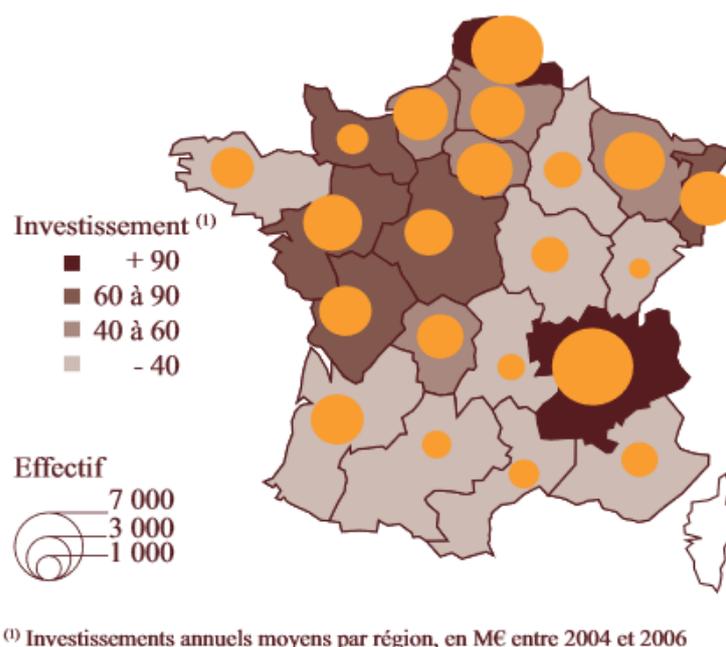


Figure 4-1 : Implantation régionale, industrie papetière en 2008 ([123])

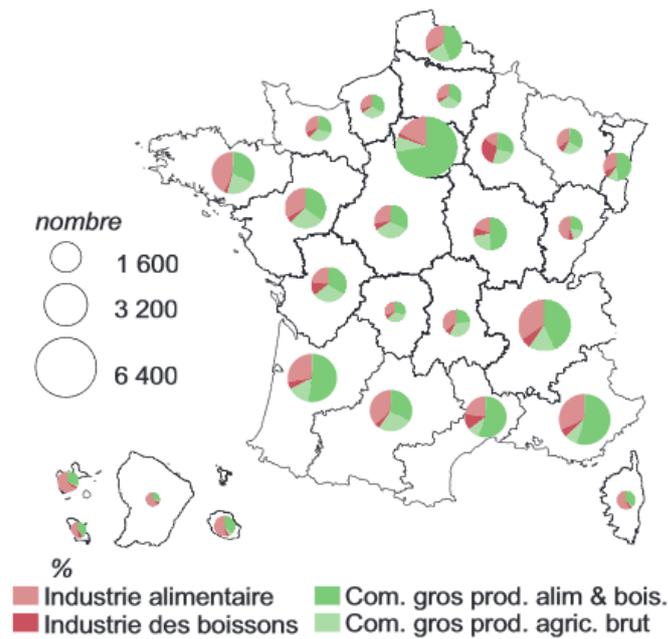


Figure 4-2 : Implantation régionale, industrie agroalimentaire en 2013 ([124])

Dans le cadre du stockage de chaleur pour l'habitat, cette distribution sur l'ensemble du territoire français est un élément intéressant parce qu'il est nécessaire de limiter la distance entre le gisement et les besoins.

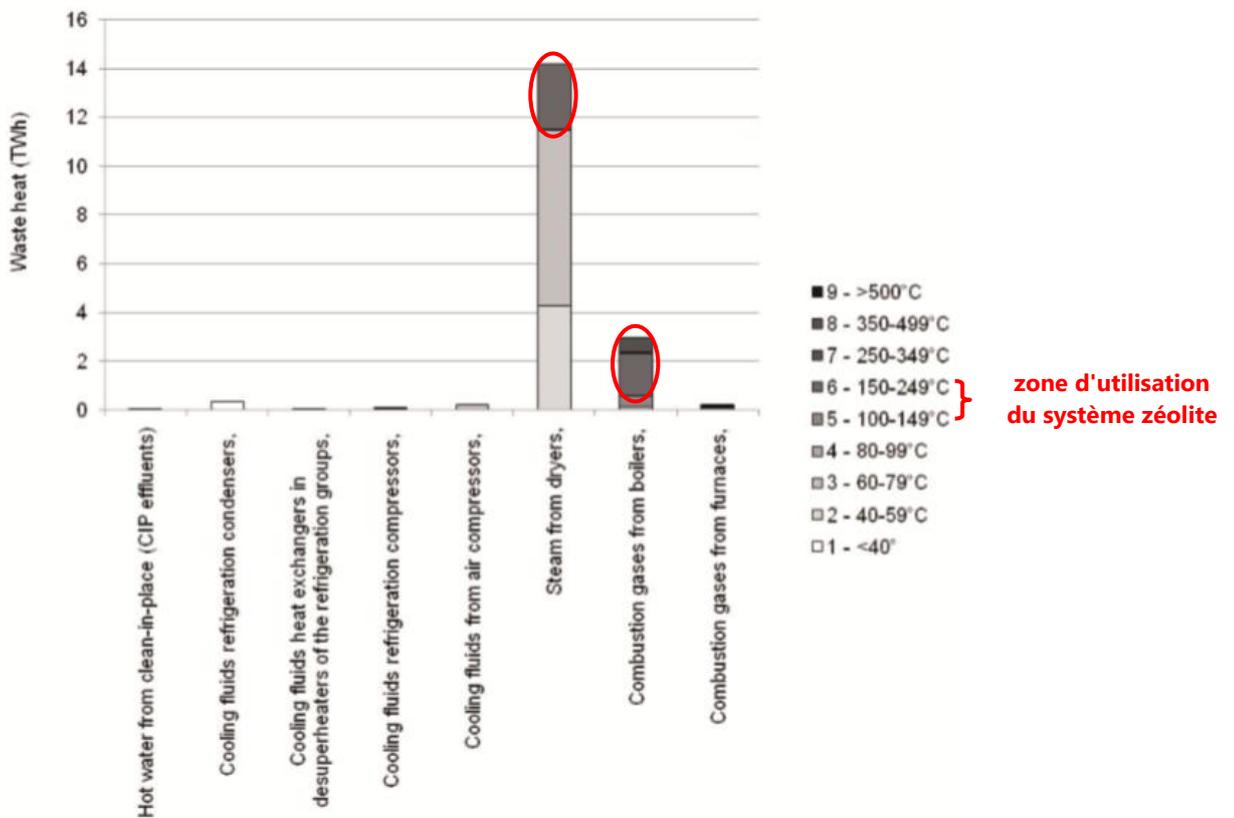


Figure 4-3 : Industrie papetière, chaleur fatale par effluents et par température ([122])

L'analyse de ces deux filières industrielles par effluents et par température (Figure 4-3 et Figure 4-4) montre que la vapeur d'eau issue des séchoirs constitue un gisement important. En outre, cet effluent présente des niveaux de température compatibles avec la charge du système de stockage. Les niveaux de température atteints par les gaz de combustion issus de chaudières conviennent aussi pour la charge d'un système de stockage de chaleur bien que cet effluent représente un gisement moins important.

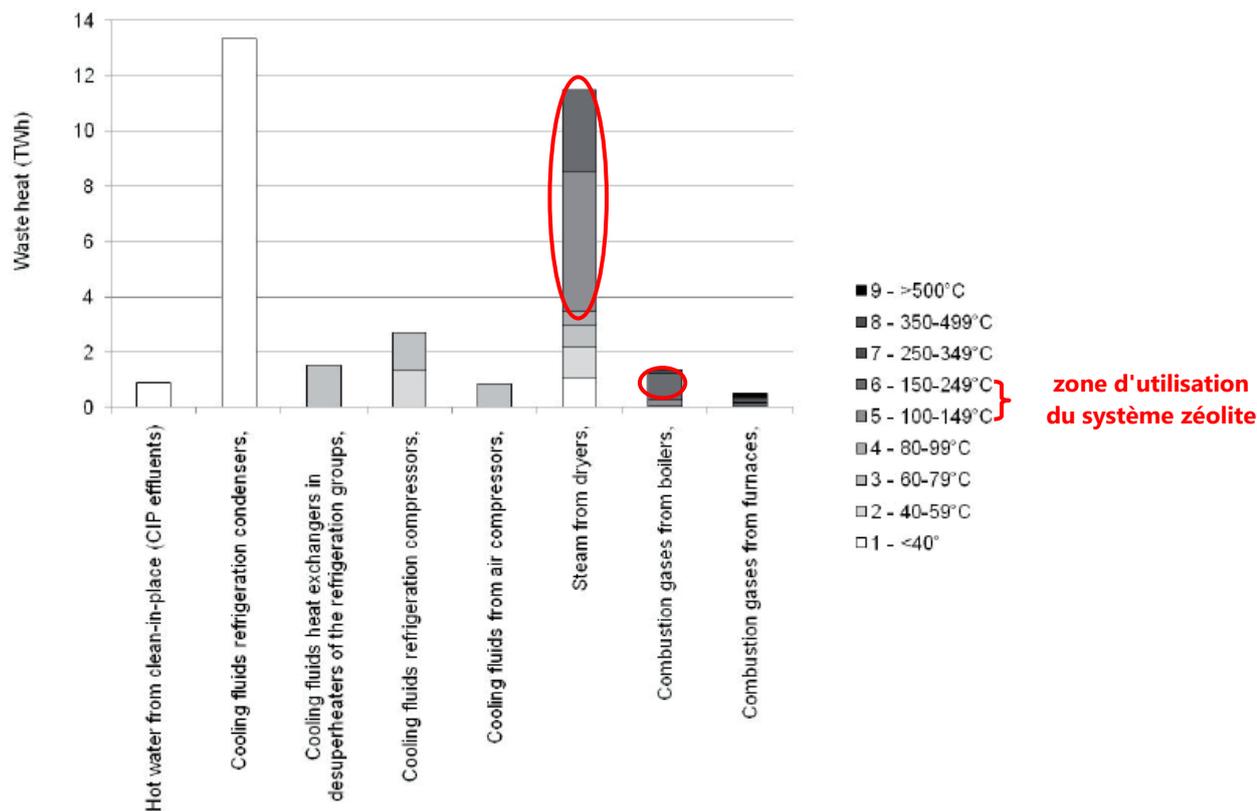


Figure 4-4 : Industrie agroalimentaire, chaleur fatale par effluents et par température ([122])

Dans le tableau suivant, le mode de charge envisagé est décrit suivant la source de chaleur considérée.

Source de chaleur	Mode de charge
Solaire thermique	In situ : la charge et la décharge du système de stockage ont lieu au même endroit.
Chaleur fatale	Ex situ, sur le site industriel : la charge et la décharge du système de stockage s'effectuent en des lieux différents.

Tableau 4-1 : Mode de charge par source de chaleur

Quelles sources d'humidité pour la décharge du système de stockage de chaleur?

Dans le cas d'une maison individuelle l'humidité extraite du logement peut être complétée afin d'atteindre la consigne d'humidité relative nécessaire à l'obtention du niveau de puissance requis. Un humidificateur et un appoint d'eau sont alors nécessaires.

Pour un groupe de logements, un appoint d'eau et un humidificateur sont aussi requis.

4.1 La maison Mozart

Rappelons que le système de stockage de chaleur fonctionnerait de la façon suivante dans une maison individuelle :

- La chaleur issue d'un panneau solaire (journée ensoleillée ou été) est utilisée pour préchauffer l'air à l'aide d'un échangeur de chaleur. L'air chaud ainsi obtenu circule à travers le module de stockage et déshydrate la zéolite. C'est la phase de charge (Figure 2-1).
- Lors des pointes de consommations en hiver, de l'air froid et humide circule à travers le système de stockage et hydrate le matériau. La chaleur produite est transmise à l'air ambiant entrant dans la pièce par le biais d'un échangeur de chaleur. Le chauffage de l'habitat est ainsi réalisé. C'est la phase de décharge (Figure 2-2).

L'évaluation de la quantité d'énergie à stocker pour effacer le système de stockage ainsi que la puissance nécessaire au maintien de la température de consigne de chauffage dans la maison sont présentées. Rappelons que la modification de la puissance fournie par le réacteur à une température d'entrée donnée se fait en contrôlant le débit et/ou l'humidité relative en entrée du réacteur. Ceci est important du point de vue de la régulation des paramètres en entrée du réacteur, point qui sera abordé plus loin.

4.1.1 Estimation des besoins de chauffage

La maison Mozart (Figure 4-5) est une maison de plain-pied sur vide sanitaire et sous-combles non aménagés de 100 m² habitable (SHON 118 m²) bien isolée.

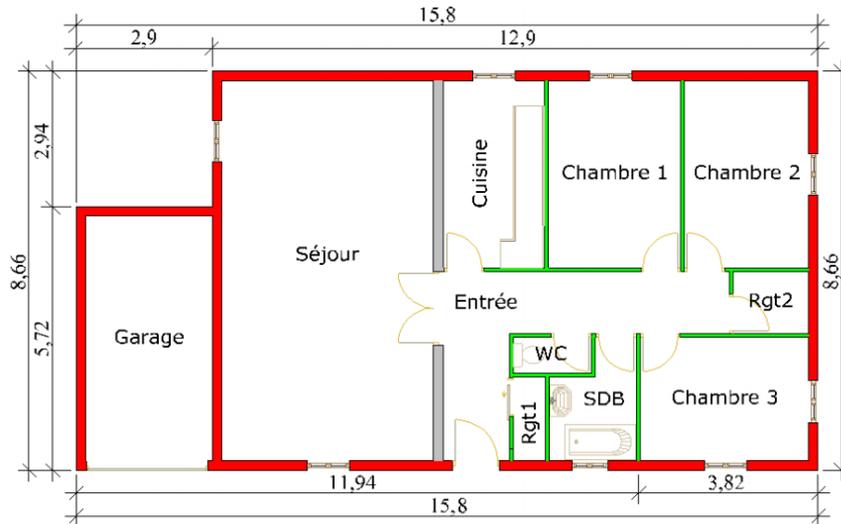


Figure 4-5 : Plan de la maison Mozart

4.1.1.1 Modèle

Le modèle thermique du bâtiment (Figure 4-6) est réalisé sous Dymola à partir des composants de la bibliothèque BuildSysPro, une bibliothèque open-source pour la simulation énergétique du bâtiment au quartier ([125], [126]).

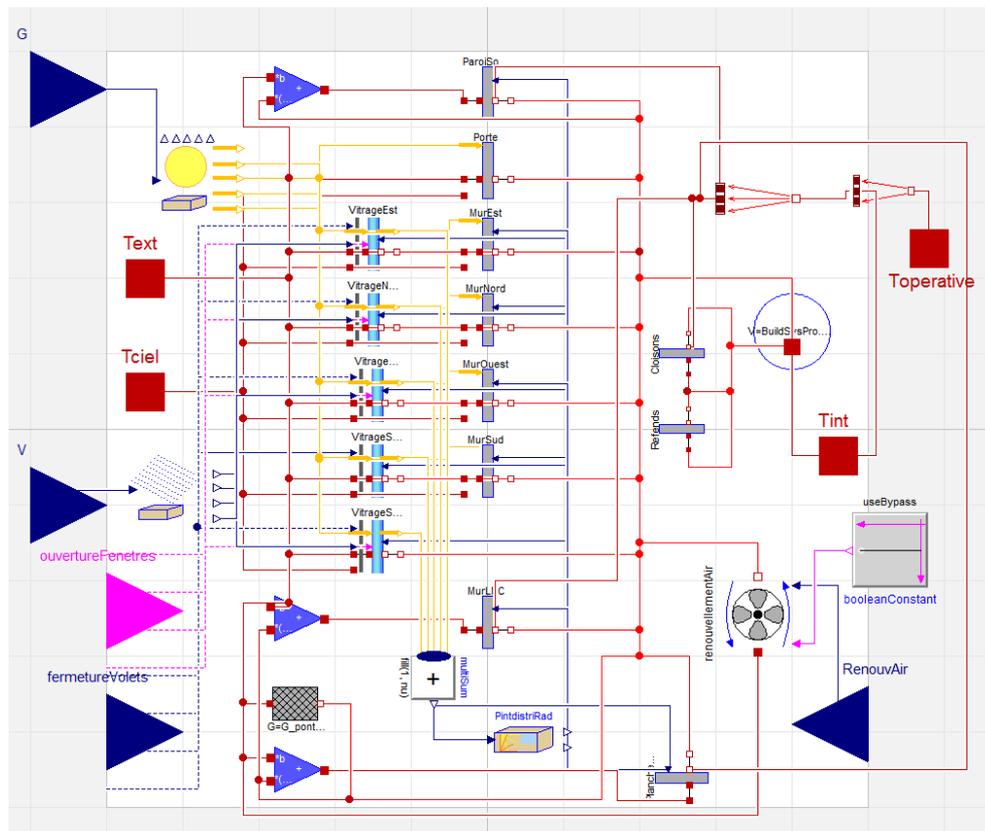


Figure 4-6 : BuildSysPro, modèle monozone thermique de la maison Mozart

Les éléments constitutifs du modèle sont :

- l'air ambiant représenté par un nœud d'air d'un volume de 249,6 m³ ;
- quatre murs (représentatifs de chacune des orientations cardinales) modélisés de façon multicouche ;
- les vitrages associés et les flux radiatifs les traversant ;
- un plafond associé à des combles bien isolés par le biais d'un coefficient proposé dans la réglementation thermique ;
- les infiltrations d'air et les ponts thermiques ;
- la circulation d'air avec l'extérieur (débit d'infiltration ou exfiltration par ventilation et/ou infiltration).

4.1.1.1.1 Enveloppe

Les caractéristiques des parois et des vitrages sont données dans le Tableau 4-2 et le Tableau 4-3.

Parois opaques verticales	Surface	Coefficient d'échange thermique (intérieur/extérieur)	Coefficient d'absorption extérieur	Emissivité de la paroi intérieure
Murs extérieurs	87,5	7,7/25		
Plancher	100	5,9	0,6	0,9
Plafond	100	10		

Tableau 4-2 : Paramétrage des parois opaques

Parois vitrées	Coefficient d'absorption (direct/diffus)	Coefficient de transmission solaire (direct/diffus)	Coefficient de transmission lumineuse	Coefficient de transfert thermique
4 fenêtres	0,1	0,6	0,7	1,43

Tableau 4-3 : Paramétrage des vitrages

Les caractéristiques thermiques des matériaux constitutifs des parois non vitrées sont données dans le Tableau 4-4.

Matériaux	λ (W/m ² .K)	ρ (kg/m ³)	C _p (J/kg.K)
Solives en bois	0,05	100	980
Plaques de plâtre	0,01	850	800
Béton	1,75	2300	920
Isolant XPS	0,03	35	1200
Laine de verre	0,04	30	930

Tableau 4-4 : Caractéristiques des matériaux constitutifs des parois opaques

4.1.1.1.2 Ventilation

Une ventilation efficace qui fonctionne selon les besoins en hiver et en été est nécessaire afin d'avoir une bonne qualité d'air et en même temps réduire la consommation d'énergie liée à cette dernière. Dans une maison BBC, deux solutions peuvent être utilisées :

- la ventilation mécanique double-flux permet de récupérer la chaleur contenue dans l'air vicié extrait des pièces humides pour réchauffer l'air neuf insufflé dans les pièces de vie. La consommation est réduite pour chauffer l'air l'hiver et améliorer le confort l'été. L'inconvénient de ce système est qu'il nécessite deux ventilateurs, ce qui est à l'origine de l'augmentation de la consommation d'électricité.
- la ventilation mécanique contrôlée simple flux hygro-réglable régule le débit de renouvellement d'air en fonction du taux d'humidité contenu dans l'air. Une maison occupée sera ainsi plus ventilée qu'une maison inoccupée.

D'un point de vue énergétique, les solutions double-flux s'adaptent mieux à un climat froid que les solutions simple flux hygro-réglable ([127]). Une ventilation mécanique double flux à récupération de chaleur est sélectionnée étant donné que cette étude sera menée en climat froid.

4.1.1.2 Scénarios

Pour cette étude, les météo choisies sont celles de Trappes, Nancy et Macon qui correspondent aux zones les plus froides du climat français (Figure 4-7).



Figure 4-7 : Zones thermiques françaises - RT 2012

La RT2012 impose une consommation énergétique maximum de 65 kWh_{ep}/m²/an dans les zones H1a et H1b, et de 60 kWh_{ep}/m²/an pour la zone H1c concernant les 5 usages que sont le chauffage, l'ECS, l'éclairage, le rafraîchissement et les auxiliaires. Les fichiers météorologiques des zones traitées contiennent des données telles que la température extérieure, les flux solaires (direct et diffus), la vitesse du vent, etc. Seuls les flux solaires et la température extérieure sont utilisés par le modèle thermique.

Dans le tableau ci-dessous sont récapitulés la température de consigne et les différents apports internes thermiques (occupants, usages spécifiques et éclairage) pris en compte. Les valeurs choisies sont issues de la RT2012.

3 adultes (ou équivalent)		Présence	Absence (semaine ou vacances)/Sommeil
Température de consigne		19 °C	16° (réduit de semaine) 7°C (réduit de vacances)
Apports internes	<i>Occupant</i>	90 W /pers	70% des apports maximum (sommeil) 0% des apports maximum (absence)
	<i>Usages spécifiques</i>	5,7 W/m ²	20% des apports maximum (absence en semaine ou sommeil) 0% des apports maximum (vacances)
	<i>Eclairage</i>	2 W/m ²	0% des apports maximum

Tableau 4-5: Température de consigne et apports internes - RT2012

4.1.1.3 Résultats

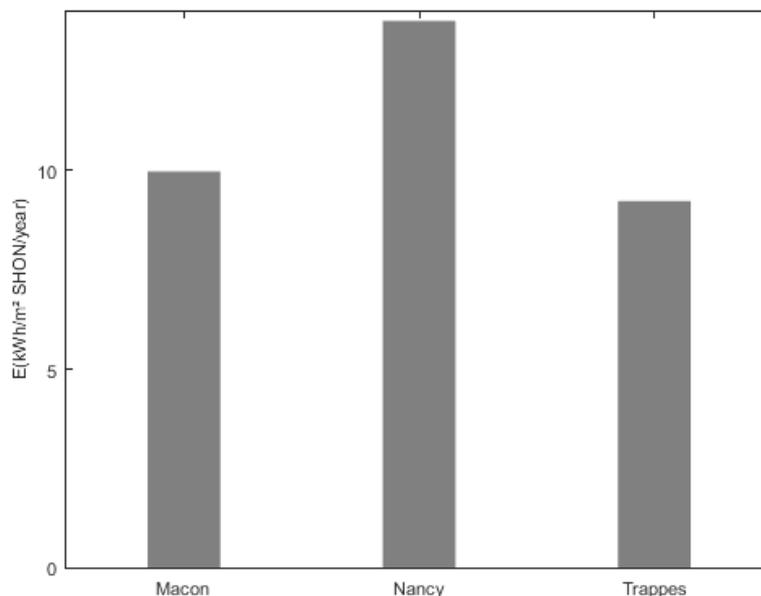


Figure 4-8 : Besoin annuel en énergie utile, maison Mozart

Sur la base des hypothèses décrites plus haut, le besoin annuel en énergie utile de chauffage est estimé par simulation. Le rendement du système de chauffage ainsi que le coefficient de conversion de l'énergie finale à l'énergie primaire (2,58) ne sont pas pris en compte dans les résultats présentés dans la Figure 4-8.

4.1.2 Dimensionnement du système de stockage de chaleur

4.1.2.1 Stratégie 1 : effacement de l'hyper-pointe de 18h - 20h

Pour effacer le système de chauffage pendant 1 heure ou 2 heures à partir de 18h, la répartition annuelle des besoins d'effacement est déterminée et présentée sous la forme de boîte à moustaches chacune des trois villes considérée (Figure 4-9).

Une boîte à moustaches?

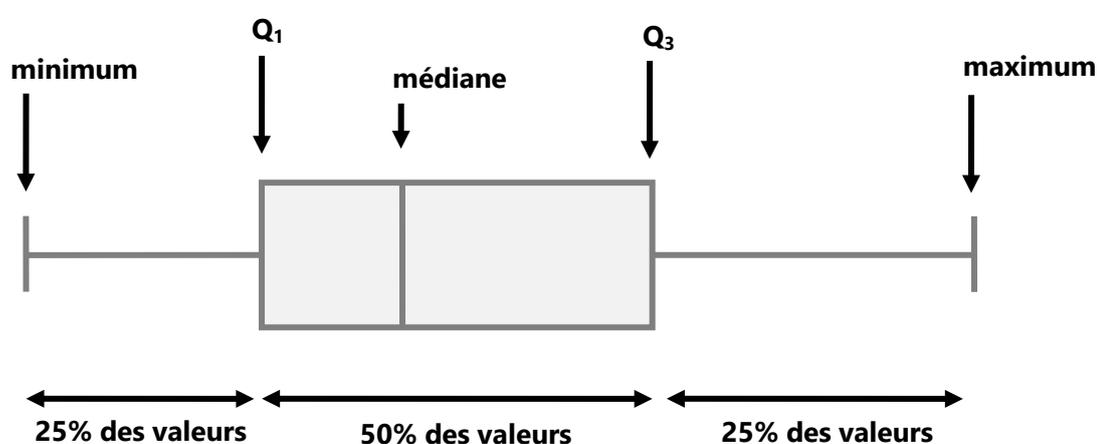


Figure 4-9 : Représentation d'une boîte à moustaches

- 1er quartile : nombre noté Q_1 partageant les valeurs de la série en deux groupes tels que au moins 25% des valeurs de la série sont inférieures à Q_1 , et au moins 75% des valeurs lui sont supérieures.
- Médiane : nombre partageant les valeurs de la série en deux groupes tels qu'au moins 50% des valeurs de la série sont inférieures à la médiane, et au moins 50% des valeurs lui sont supérieures.
- 3ème quartile : nombre noté Q_3 partageant les valeurs de la série en deux groupes tels que au moins 75% des valeurs de la série sont inférieures à Q_3 , et au moins 25% des valeurs lui sont supérieures.

Avec une quantité d'énergie de 1,3 kWh, le système de chauffage peut être complètement effacé pendant au moins 1 heure à Trappes au cours des jours pour lesquels une puissance de chauffage est nécessaire pour maintenir la température de consigne à 19°C entre 18h et 19h (partie supérieure de la Figure 4-10). A Nancy, une quantité d'énergie de 3,1 kWh est nécessaire pour effacer complètement le système de chauffage pendant 2 heures ou plus au cours des jours où un besoin d'effacement existe (partie inférieure de la Figure 4-10).

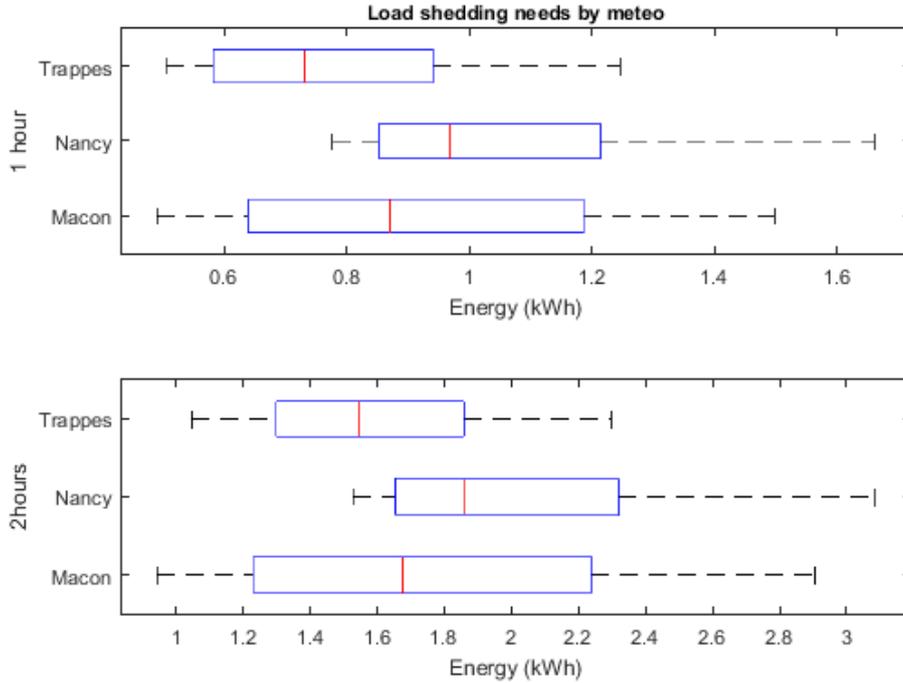


Figure 4-10 : Répartition annuelle des besoins d'effacement, maison Mozart

La puissance que le système de stockage doit fournir afin de maintenir la température intérieure à la température de consigne est un paramètre aussi important que la quantité d'énergie nécessaire pour effacer le système de chauffage.

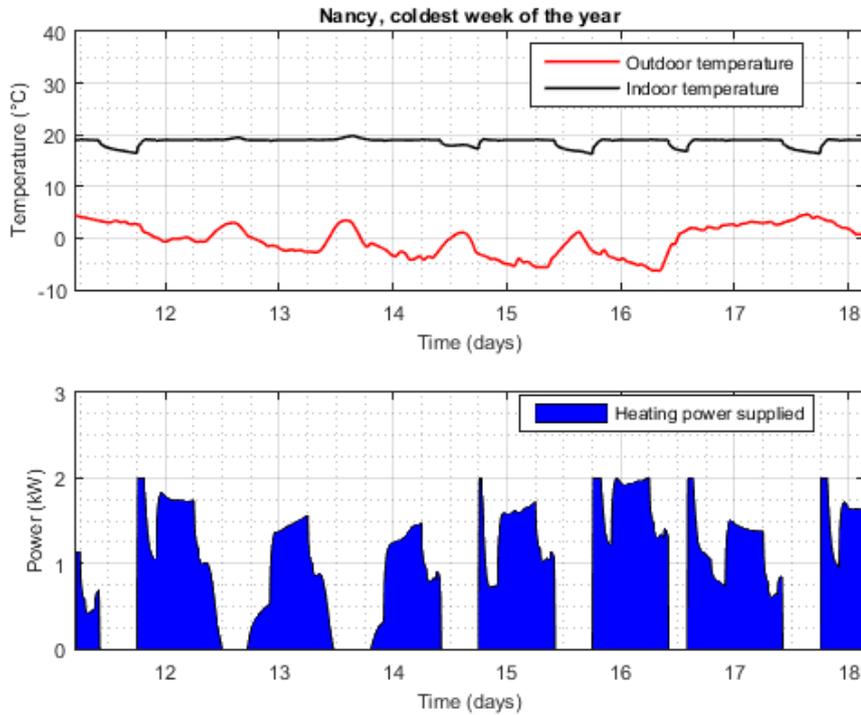


Figure 4-11 : Températures intérieure et extérieure, puissance de chauffage au cours de la semaine la plus froide à Nancy

Dans la Figure 4-11 sont représentées les températures extérieure et intérieure ainsi que la puissance de chauffage fournie au cours de la semaine la plus froide à Nancy. En considérant la journée la plus froide, ainsi que la journée où la température extérieure la plus basse de l'année est atteinte, la puissance de déstockage à 18h vaut 2 kW dans le premier cas et 1,25 kW dans le second.

Le système de stockage sera donc constitué de deux modules dont la taille est déterminée par la quantité d'énergie nécessaire au cours de la journée où la température extérieure est la plus basse de l'année. Le fonctionnement des deux modules en parallèle, moyennant une consigne d'humidité relative appropriée, permet d'effacer la pointe pendant au moins 1 heure (ou 2 heures) au cours de la journée la plus froide de l'année. A titre d'illustration, un module suffit pour fournir les 1,25 kW nécessaires au cours de la journée où la température la plus basse est atteinte. A débit égal, les deux modules fonctionnant en parallèle permettent d'atteindre les 2 kW requis au cours de la journée la plus froide.

Dans la Figure 4-12, est illustré le volume de stockage d'un module dans les villes considérées.

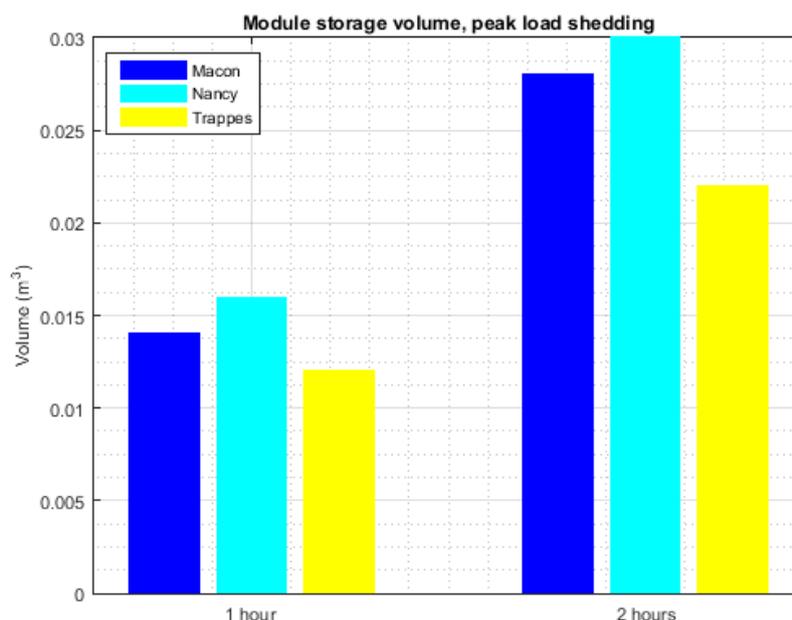


Figure 4-12 : Effacement de la pointe de 18h - 20h, volume d'un module

La charge du système de stockage peut être effectuée en dehors de la plage horaire 18h - 20h : lors de journées ensoleillées ou à l'aide d'un appoint électrique pendant les heures creuses.

Le point faible de cette stratégie est que la durée d'amorçage du réacteur (qui a été évaluée dans les configurations traitées dans le Chapitre 3) comparée à la période pendant lequel celui fonctionne (1h à 2h) est relativement importante (il faut environ

15 min pour atteindre la puissance cible avec 1 module pour un débit de 180 m³/h en entrée du réacteur).

Les nombreuses phases de marche/arrêt du système de stockage et le surdimensionnement nécessaire pour tenir compte des pertes thermiques et de la durée d'amorçage seraient coûteux d'un point de vue énergétique.

4.1.2.2 Stratégie 2 : effacement de la semaine la plus froide

A partir des résultats de simulation, la semaine la plus froide est recherchée dans les trois villes étudiées.

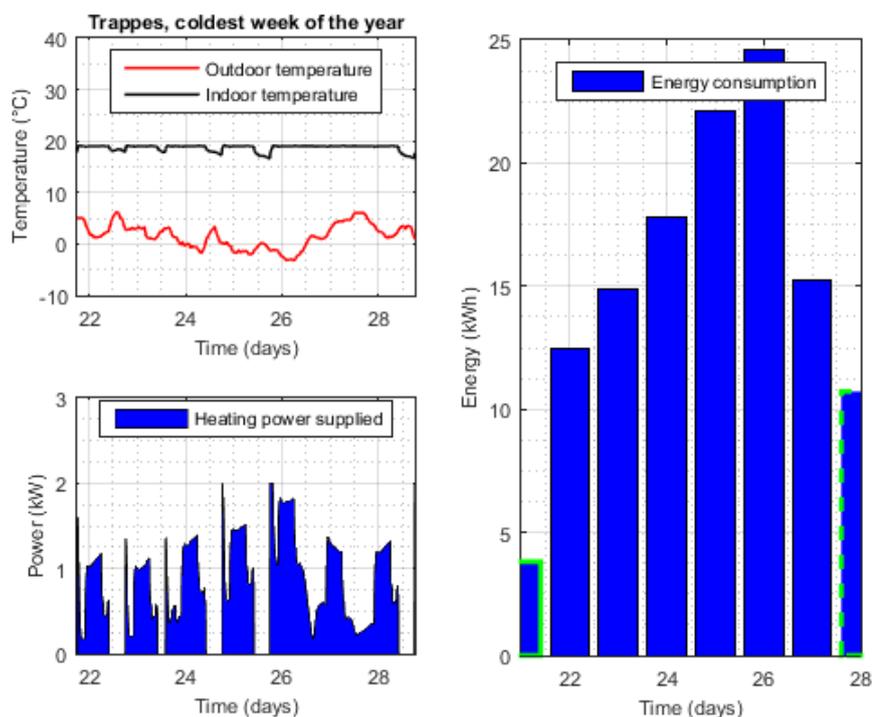


Figure 4-13 : Semaine la plus froide à Trappes, maison Mozart

Dans la Figure 4-13 sont représentées, les températures intérieure et extérieure et la puissance de chauffage fournie au cours de la semaine la plus froide à Trappes, ainsi que la quantité d'énergie journalière consommée au cours de cette dernière.

La répartition des besoins de stockage (Figure 4-14) montre qu'une quantité d'énergie d'environ 25 kWh permet a priori de remplacer le système de stockage pendant toute la semaine considérée à Trappes, ceci à condition de prévoir des périodes de charge d'un jour à l'autre. Ces dernières pourraient avoir lieu au cours des périodes de réduit par exemple.

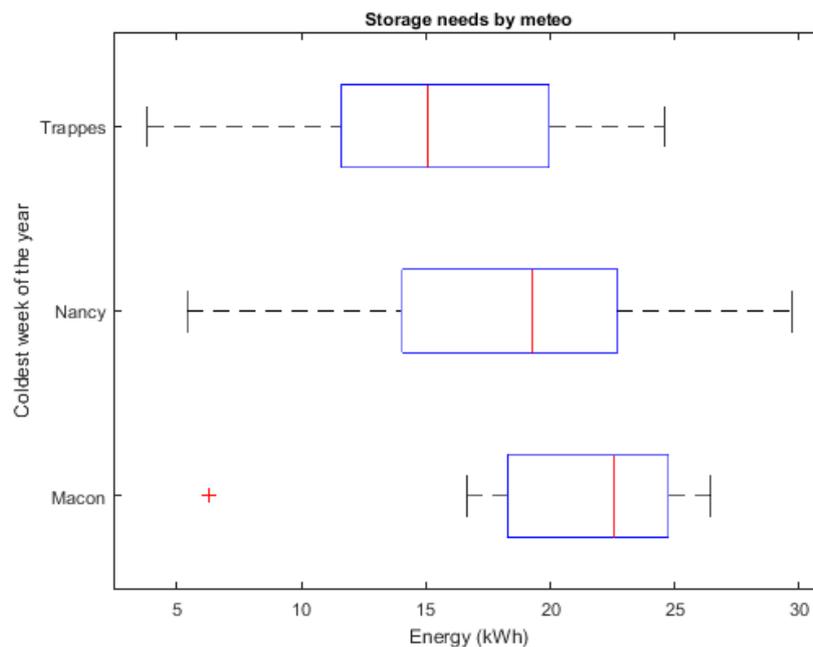


Figure 4-14 : Répartition des besoins de stockage pendant la semaine la plus froide, maison Mozart

Or, l'observation des profils de puissance de chauffage fournis dans la Figure 4-13 met en évidence 2 jours pendant lesquels le système de chauffage fonctionne sans interruption, compromettant la recharge du système de stockage d'un jour à l'autre. Une façon de résoudre ce problème est de prévoir deux modules montés en parallèle ayant une quantité d'énergie de 25 kWh chacun. Ainsi, moyennant une consigne d'humidité relative adéquate, la puissance de déstockage et l'autonomie du système de stockage peuvent être modulées en fonction des besoins aux cours de ces 2 jours. Dans le Tableau 4-6 sont récapitulés les quantités d'énergie et volume de stockage d'un module.

Météo	Quantité d'énergie (kWh)	Volume(l)
Macon	26,4	250
Nancy	29,7	290
Trappes	24,6	240

Tableau 4-6 : Effacement de la semaine la plus froide, quantité d'énergie et volume d'un module

La faiblesse de cette stratégie est la durée de charge des modules : en effet, cette dernière doit pouvoir avoir lieu dans le laps de temps fournit par les réduits par exemple. Si cette durée n'est pas suffisante, au lieu de prévoir une recharge d'un jour à l'autre, l'alternative consisterait à prévoir le nombre de modules nécessaires pour effacer complètement la semaine la plus froide. Ainsi, il y aurait par exemple quatre

modules seuls et deux modules montés en parallèle pour les deux jours où le système de stockage fonctionne sans interruption.

4.1.2.3 Bilan

Deux stratégies d'effacement ont été proposées : l'effacement de la pointe de 18h - 20h pendant au moins une heure (horizon temporel moyen, au sens de l'effacement) et l'effacement de la semaine la plus froide de l'année (horizon temporel long, au sens de l'effacement).

La première stratégie conduit à des volumes de stockage moins importants que la seconde. Le nombre d'heures disponibles pour réaliser la charge du système, aussi bien à l'aide du solaire thermique qu'un appoint électrique, en font aussi une stratégie a priori plus intéressante.

Toutefois, au vu des durées d'amorçage qui ont été évaluées dans différentes configurations (Chapitre 3, 3.1.3), la deuxième stratégie peut s'avérer plus intéressante vu que le réacteur fonctionnerait pendant plusieurs heures à la suite. Pour cette dernière stratégie, soit une recharge du système de stockage est possible d'un jour à l'autre pendant les périodes de réduit et deux modules suffisent alors. Soit, la recharge n'est pas possible, et dans ce cas il faut 6 modules, dont 2 montés en parallèle pour effacer complètement la semaine la plus froide.

4.1.3 Utilisation du modèle 1T

Le but ici est de vérifier à l'aide du modèle 1T (sans couplage au modèle de bâtiment) que les réacteurs dimensionnés dans les 2 stratégies présentées précédemment ont des performances satisfaisantes. En effet, moyennant la consigne d'humidité relative adéquate, est-ce que système de stockage ainsi dimensionné permet bien d'effacer le système de chauffage pendant au moins une heure à partir de 18h? C'est aussi l'occasion d'évaluer le temps de charge et l'opérabilité de tels systèmes. La recharge du système de stockage doit effectivement pouvoir se faire pendant les périodes de réduit dans le cas de la stratégie 2.

Les modules de stockage dans les deux stratégies traitées présentent un facteur de forme identique à celui des modules du projet STAID (Chapitre 3). Dans les deux cas, le débit de ventilation est constant et au moins égal à 165 m³/h.

En phase de décharge, la température en entrée du réacteur est supposée égale à 19°C. Rappelons que le modèle de la maison Mozart est en thermique pure. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle l'humidité relative à l'intérieur de la maison est comprise en 30% et 70% est formulée. Avec un humidificateur, l'humidité relative en entrée du réacteur peut être portée à 90%.

Ainsi, les consignes en entrée du réacteur de stockage en phase de décharge sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{cons} = 19^{\circ}C \\ 30\% \leq HR \leq 70\% \text{ (jusqu'à } 90\% \text{ avec un humidificateur)} \\ Q_{cons} \geq 165 \text{ m}^3/h \end{array} \right. \quad (4-1)$$

En phase de charge, la température de déshydratation est fixée à 120°C ce qui permet d'obtenir une densité d'énergie de l'ordre de 120 kWh/m³, valeur qui a été utilisée plus haut pour déterminer le volume des modules de stockage. Les consignes d'entrée en phase de charge sont donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{cons} = 120^{\circ}C \\ HR \text{ faible} \\ Q_{cons} \geq 165 \text{ m}^3/h \end{array} \right. \quad (4-2)$$

Les dimensions du système de stockage traité ci-dessous sont celles qui ont été déterminées pour une météo nancéenne.

4.1.3.1 Stratégie 1 : effacement de la pointe de 18h - 20h

Dans le haut de la Figure 4-15, la puissance fournie par un module seul pour différentes humidités relatives est représentée. La puissance obtenue lorsque les deux modules sont mis en parallèle est illustrée dans la partie inférieure de cette même figure.

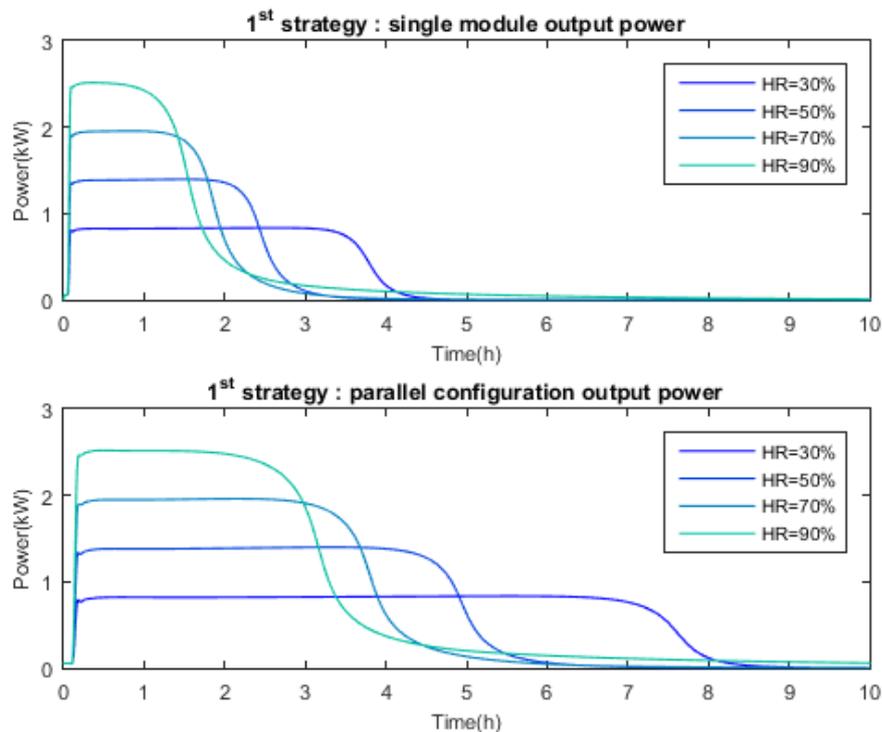


Figure 4-15 : Effacement de la pointe de 18h - 20h, phase de décharge

La possibilité de moduler la puissance fournie par le réacteur ainsi que son autonomie en mettant en parallèle les modules et/ou en modifiant l'humidité relative

en entrée de ce dernier en fonction des besoins en chauffage est mise en lumière. Or, le pilotage du système de stockage nécessite de prendre en compte la durée d'amorçage (Chapitre 3) de celui-ci.

Une commande prédictive sera donc appropriée afin de décider au bon moment si les deux modules doivent être mis en parallèle ou non avec la consigne d'humidité relative adéquate. Concernant l'humidité relative en particulier, la commande prédictive servira aussi à déterminer quand l'utilisation de l'humidificateur est nécessaire. De la sorte, le système de stockage fournit la puissance de chauffage au moment où l'utilisateur en a besoin.

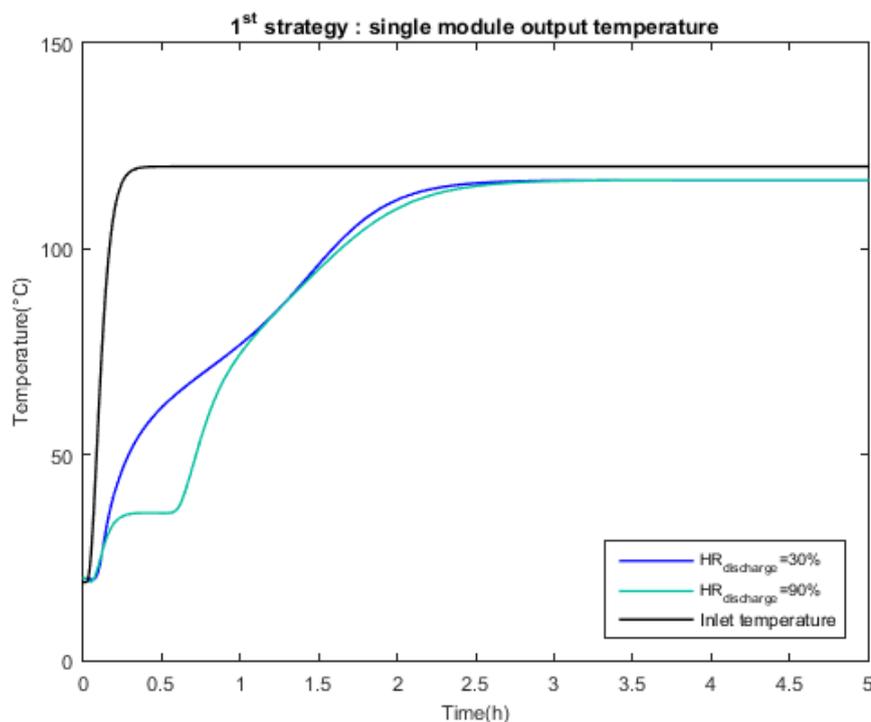


Figure 4-16 : Effacement de la pointe de 18h - 20h, phase de charge

Dans la Figure 4-16 sont représentées la température en entrée du réacteur ainsi que la température en sortie en phase de charge, ceci que la décharge ait été réalisée avec une humidité relative de 30 ou de 90%. Au bout de 2 heures, avec une température de charge de 120°C et un débit de 165 m³/h, le système de stockage est rechargé.

4.1.3.2 Stratégie 2 : effacement de la semaine la plus froide

Dans la Figure 4-17 sont illustrées les puissances de chauffage fournies par le système de stockage pour différentes humidités relatives. Les résultats concernant un module seul sont présentés dans la partie supérieure de cette figure. La configuration en parallèle est représentée dans la partie basse de cette dernière.

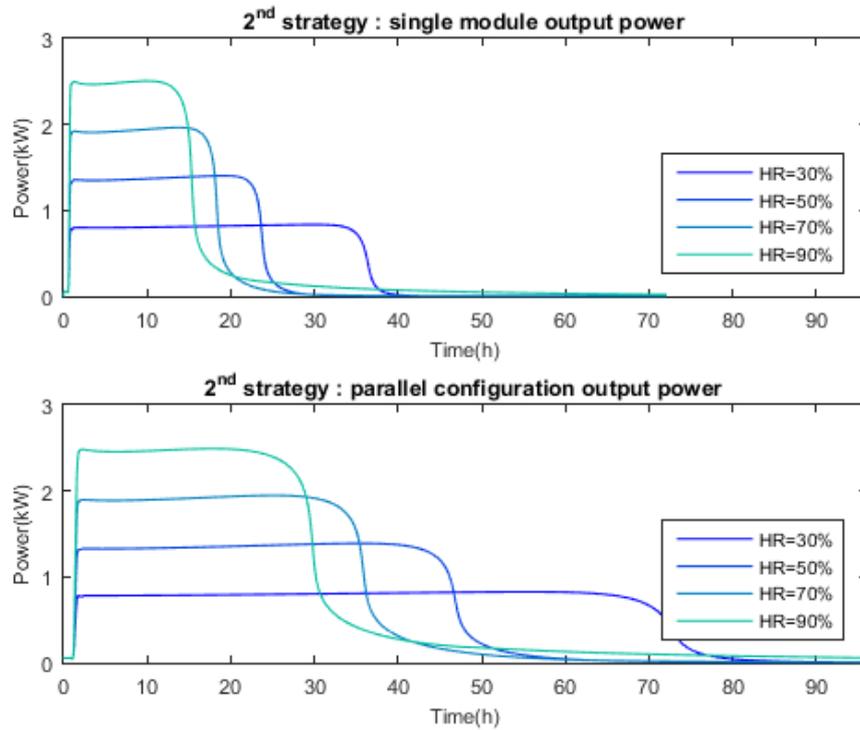


Figure 4-17 : Effacement de la semaine la plus froide, phase de décharge

Ici aussi moyennant les consignes adéquates et la configuration adaptée, la puissance de chauffage permet de répondre aux besoins de l'utilisateur. L'intérêt d'une commande prédictive pour la régulation de ce système de chauffage est de nouveau mis en évidence.

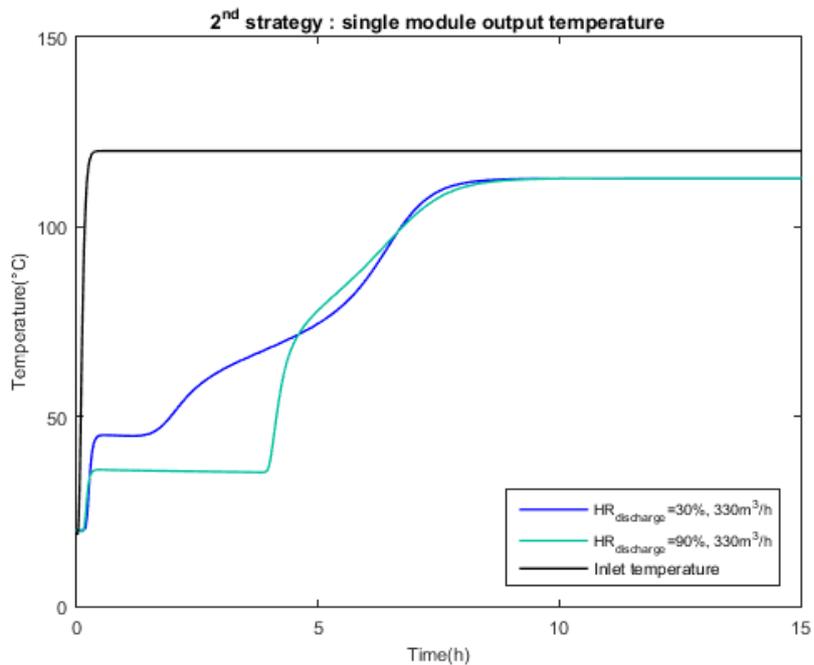


Figure 4-18 : Effacement de la semaine la plus froide, phase de charge

Dans la Figure 4-18 sont illustrées la température en entrée du réacteur et la température en sortie pour des humidités relatives en phase de décharge de 30% et 90%. Avec un débit de 330 m³/h et une température de charge de 120°C, il faut 8 heures pour charger le système de stockage comme le montre la Figure 4-18. Afin de réduire le temps de charge, il est donc possible d'ajuster le débit. La charge des modules dans la stratégie 2 pendant les périodes de réduit peut donc avoir lieu moyennant le débit adéquat.

Dans la partie suivante, une méthode de dimensionnement d'un système de stockage pour un îlot de maisons Mozart est proposée.

4.2 Un îlot de bâtiments résidentiels

L'idée est d'utiliser un conteneur / une citerne, pour le chauffage d'un logement collectif ou d'un îlot (Figure 4-19). La charge se ferait par le biais de la chaleur fatale récupérée dans l'industrie (papeterie, agroalimentaire).

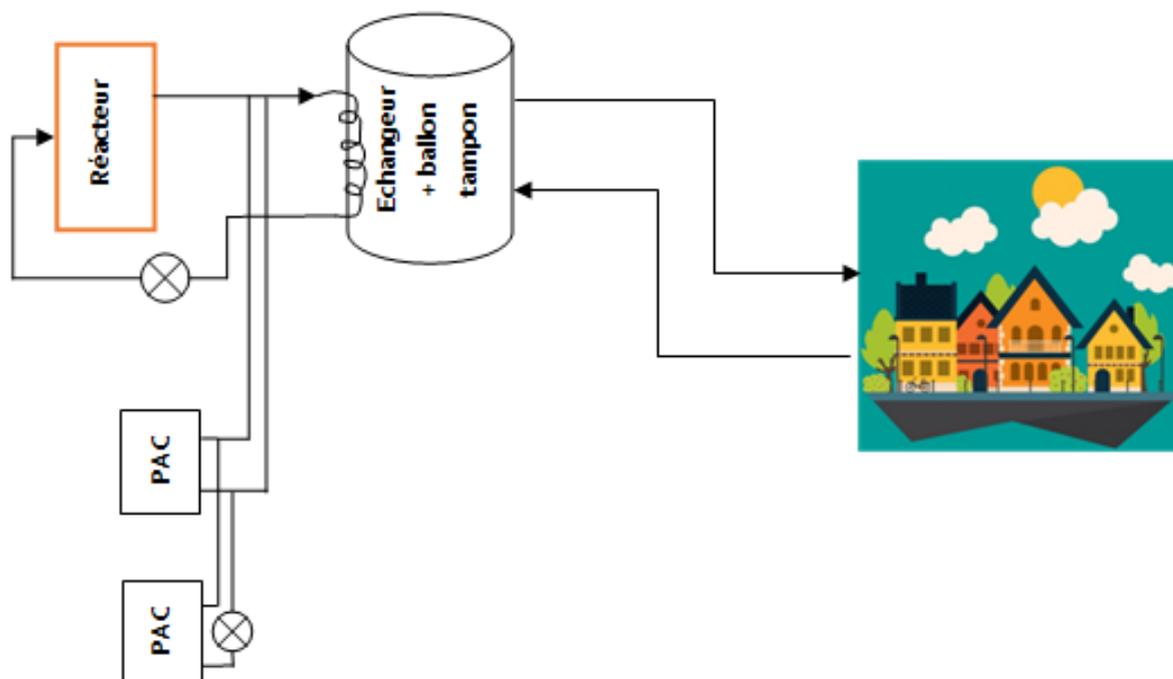


Figure 4-19 : Système de stockage chaleur, îlot de bâtiments

Le conteneur serait ensuite acheminé par camion et connectée au réseau d'un îlot de logements pour fournir l'énergie thermique nécessaire au chauffage.

L'objectif de ce cas d'étude est d'évaluer la faisabilité d'un système de stockage à l'échelle d'un îlot de maisons Mozart. La mutualisation de l'investissement dans un tel système pourrait rendre ce dernier plus intéressant à cette échelle.

4.2.1 Estimation des besoins de chauffage

La puissance consommée a un rôle essentiel dans le dimensionnement d'un système de chaleur nécessaire afin de répondre aux besoins des usagers. Les besoins de chauffage, et donc le fonctionnement du système de chauffage, varient fortement d'un foyer à l'autre en raison des sources de dispersion listées dans le Tableau 4-7.

Technique	Comportemental	Socio-économique	Météo
Type d'équipement	Occupation	Composition du foyer	Zone climatique
Type de bâtiment	Activités	Revenu	Conditions météorologiques

Tableau 4-7 : Sources diversité d'une courbe de charge ([128])

L'évaluation des besoins à satisfaire dans un îlot ou un quartier, ne peut pas se limiter à réaliser la somme des besoins moyens en kWh/m² sur une année. En effet, les pics de besoins sont aussi dimensionnant pour un système de production de chaleur et ont donc un impact sur son coût : ce dernier doit pouvoir satisfaire les besoins instantanés les plus élevés. En dehors des périodes de pointe, plus les besoins sont éloignés des pics, plus l'installation apparaît surdimensionnée, ce qui rend plus difficile son amortissement. Le foisonnement des courbes de charge devrait permettre de réduire les coûts liés aux périodes de pointe, il doit donc être simulé. En outre, le coût du watt installé est une raison supplémentaire pour s'intéresser à la notion de foisonnement.

4.2.1.1 Le foisonnement

Le foisonnement est le phénomène par lequel la demande de chaleur d'un groupe de bâtiments est lissée du fait que les usagers n'allument pas leurs convecteurs au même moment : les pics de consommation ne se produisent pas simultanément. Les pics de besoins sont atténués par cet effet de lissage sur la journée, la semaine ou l'année. Cela permet de dimensionner le système de stockage de chaleur en deçà de la somme des puissances maximales de chacun des usagers de l'îlot.

A l'échelle d'un îlot, des paramètres tels que la morphologie urbaine et la performance énergétique des bâtiments sont à prendre en compte, ainsi que la mixité d'usage. Ce dernier critère notamment qui traduit la diversité d'éléments tels que l'habitat ou les équipements est très important lorsque le foisonnement est traité. Le facteur de diversité (ou coefficient de foisonnement) est défini par :

$$F_{diversité}(\Delta t) = \frac{P_{max\ agrégée\ n\ usagers}(\Delta t)}{\sum P_{max\ unitaire}(\Delta t)} \quad (4-3)$$

C'est un indicateur adimensionnel borné dans l'intervalle [0,1] :

- une valeur proche de zéro indique que le foisonnement est élevé : les appels de puissance sont asynchrones et la puissance agrégée maximale est relativement faible par rapport à la somme des puissances maximales appelées par les usagers.
- une valeur proche de l'unité signifie que la répartition des instants d'usage est quasiment synchrone : la pointe agrégée s'approche de la somme des puissances maximales appelées par les usagers.

Rappelons que seul l'usage chauffage est pris en compte et que l'îlot est constitué de maisons Mozart : en plus des sources de dispersion décrites plus haut, la taille de la population doit être bien choisie pour obtenir un foisonnement satisfaisant.

4.2.1.2 Modèle

Le modèle décrit dans la section 4.1.1.1 de ce chapitre est utilisé pour représenter chacune des maisons Mozart de l'îlot. La météo choisie pour cette étude est celle de Nancy.

Suivant les conditions d'utilisation des maisons de l'îlot (occupation, apports internes, température de consigne) et de caractéristiques telles l'inertie thermique de ces dernières, les moments de mise en route des systèmes de chauffage pour maintenir la température de consigne sont différents. Ainsi, afin de générer du foisonnement dans un îlot de maisons Mozart à Nancy, ces deux leviers sont utilisés.

Pour ce qui est des conditions d'utilisation (ou paramètres comportementaux), un déphasage en amplitude et temporel est introduit dans les scénarios (occupation, apports internes, température de consigne), afin d'impacter le moment où le système de chauffage se met en route.

L'inertie thermique des bâtiments de l'îlot est modifiée via l'épaisseur des murs extérieurs afin de générer des écarts en amplitude et temporels des besoins thermiques. L'agrégation des courbes de charge résultantes pour une population de n maisons Mozart permet d'obtenir un profil de charge lissé.

4.2.1.3 Résultats

En tenant compte des hypothèses explicitées dans le paragraphe précédent, le profil de charge ainsi que le besoin annuel en énergie utile de chauffage d'un îlot de 50 maisons Mozart sont déterminés par simulation. Le rendement du système de chauffage ainsi que le coefficient de conversion de l'énergie finale à l'énergie primaire (2,58) ne sont pas pris en compte dans les résultats présentés dans la Figure 4-20 et la Figure 4-21.

Le facteur de diversité annuel vaut 0,94 : à l'échelle de l'année, la pointe lissée s'approche de la somme des puissances maximales appelées par les usagers. Le système de chauffage est dimensionné de façon idéale : cela rend le phénomène de foisonnement moins visible dans la Figure 4-21. Toutefois, le profil de charge agrégé est en deçà des puissances maximales de chacun des usagers de l'îlot, ce qui permet de réduire la puissance installée du système de stockage lors de son dimensionnement.

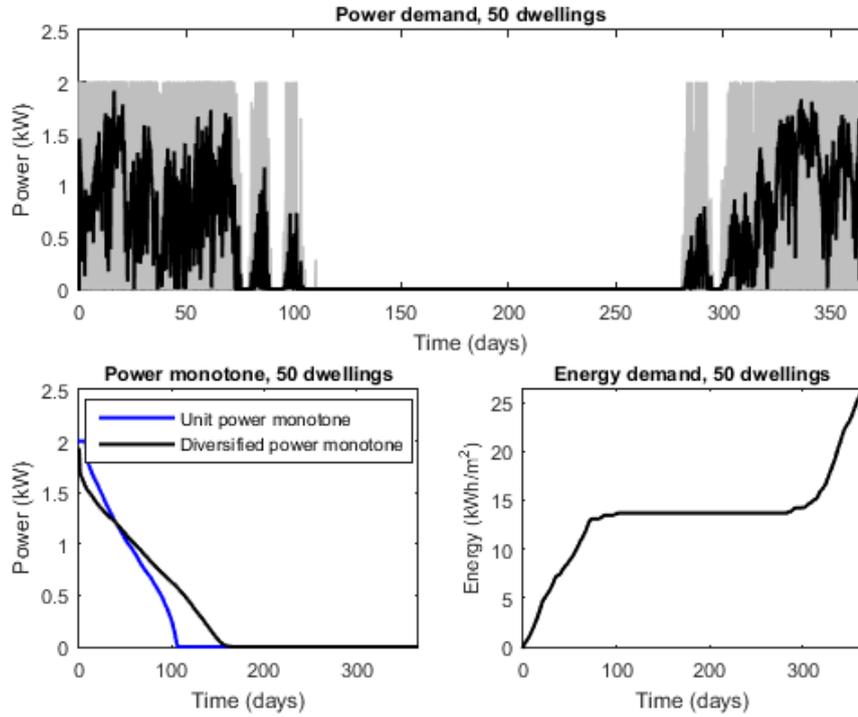


Figure 4-20 : Profil de charge, monotone de puissance et besoin en énergie, îlot de $n=50$ maisons Mozart

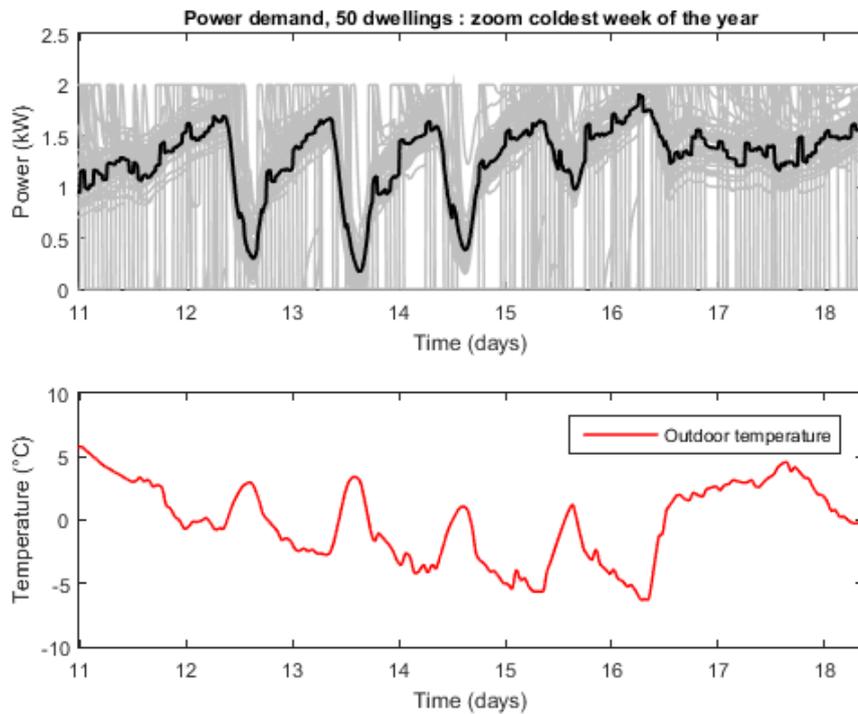


Figure 4-21 : Profil de charge et température extérieure pendant la semaine la plus froide de l'année à Nancy, $P_{nominale} = 2 \text{ kW}$

Notons que sur le terrain, il y a un système d'émission par pièce de vie, soit environ 3 kW dans une maison de 100 m². Si les simulations sont de nouveau réalisées avec une puissance nominale de chauffage de 3 kW, le foisonnement est plus visible avec un facteur de diversité valant 0,69 comme le montre la Figure 4-22. L'intérêt de la prise en compte du foisonnement est encore plus marqué.

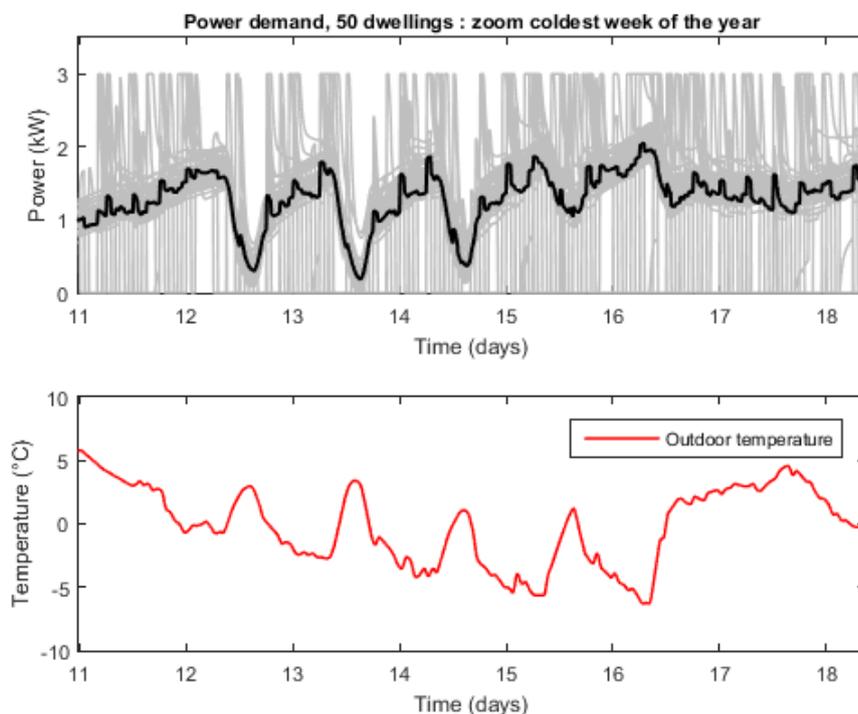


Figure 4-22 : Profil de charge et température extérieure pendant la semaine la plus froide de l'année à Nancy, $P_{\text{nominale}} = 3 \text{ kW}$

4.2.2 Effacement de la semaine la plus froide : dimensionnement du système de stockage

4.2.2.1 Sans recharge

Le système de stockage est dimensionné de façon à effacer complètement la semaine la plus froide. En effet, ce dernier doit pouvoir répondre aux besoins de chauffage sans avoir à être rechargé. Le profil de puissance au cours de la semaine la plus froide est illustré dans la Figure 4-23. Dans cette dernière, la puissance minimum de chauffage à fournir au cours de toute la semaine est de 16,5 kW. A partir de l'aire sous la courbe de puissance minimum (encadrée en gris dans la Figure 4-23), la quantité d'énergie minimum à stocker est déterminée. Cette grandeur sert à évaluer un volume de stockage unitaire.

Rappelons que la durée d'amorçage doit être la plus basse possible (Chapitre 3) : ce volume de stockage unitaire est donc subdivisé en modules. Pour déterminer la taille de ces derniers, la quantité d'énergie minimum journalière est recherchée. En

moyenne, cette grandeur s'élève environ à 360 kWh. Le volume d'un module est alors d'environ 340 litres, ce qui fait 8 modules dans le conteneur. Dans le tableau ci-dessous, les paramètres relatifs au volume de stockage unitaire sont récapitulés.

	Conteneur	Module
Energie	3 MWh	357 kWh
Volume	27,4 m ³	3,4 m ³

Tableau 4-8 : Le conteneur, volume unitaire de stockage (sans recharge possible)

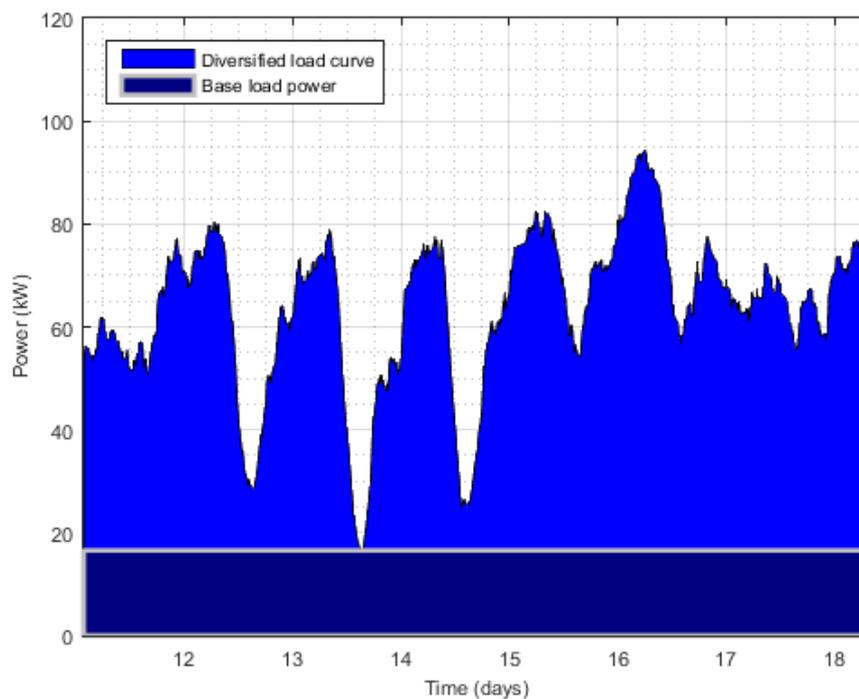


Figure 4-23 : Puissance agrégée au cours de la semaine la plus froide à Nancy, îlot de $n=50$ maisons Mozart

Ensuite, le système de stockage doit aussi pouvoir répondre aux besoins de chauffage les plus élevés. Le nombre journalier moyen de modules nécessaires pour répondre à l'ensemble des besoins de l'îlot est évalué sur la base des besoins énergétiques journaliers (Figure 4-24).

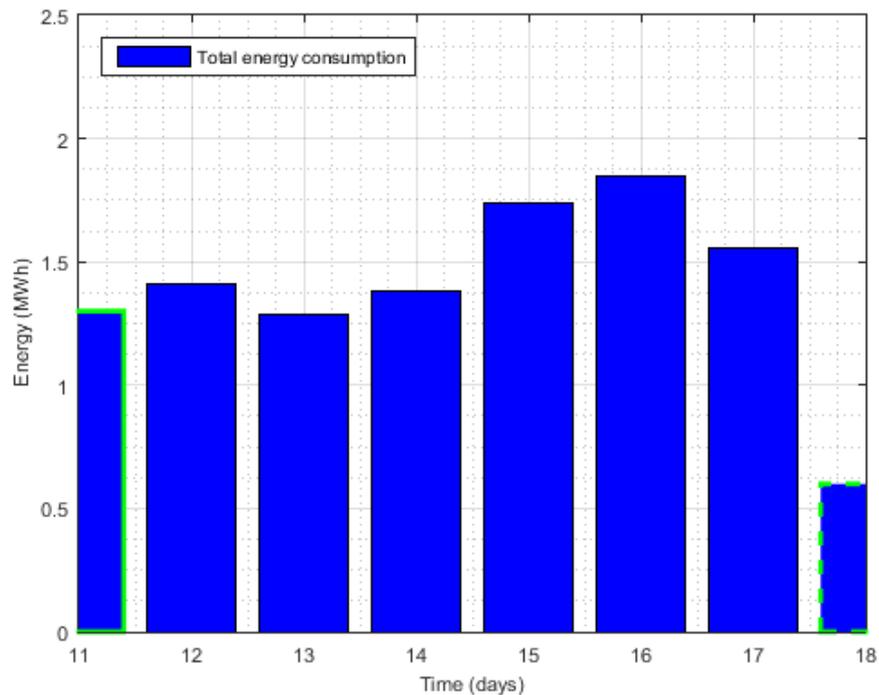


Figure 4-24 : Besoins énergétiques journaliers, îlot de $n=50$ maisons Mozart

Finalement, il faut 4 conteneurs contenant chacun 8 modules de 340 litres avec les paramètres de température, de débit et d'humidité relative adéquats pour satisfaire les exigences de chauffage de l'îlot pendant la semaine la plus froide de l'année à Nancy.

4.2.2.2 Avec recharge

Cette fois-ci la recharge d'un volume de stockage unitaire de stockage est possible d'un jour à l'autre au cours de la semaine la plus froide. Pour ce faire, un module ou le conteneur de stockage pourraient être amenés sur le site industriel pour réaliser la charge de ce dernier dans un laps de temps fonction du débit de charge. La répartition journalière de la demande d'énergie (Figure 4-24) montre qu'en moyenne une quantité d'énergie de 1,4 MWh permet de répondre aux besoins de chauffage pendant toute la semaine considérée à Nancy, si des périodes de recharge d'un jour à l'autre sont envisagées.

Il a été vu plus haut que le système de stockage doit pouvoir fournir au moins 20 kW tous les jours de cette semaine et la quantité d'énergie journalière correspondante a été calculée. Elle a permis de définir le volume et le contenu énergétique d'un module. De la sorte, le volume de stockage unitaire sera cette fois constitué de 4 modules de $3,4 \text{ m}^3$ (Tableau 4-9). Un des avantages de la configuration en parallèle est d'augmenter l'autonomie du système de stockage en limitant la durée d'amorçage de ce dernier.

	Conteneur	Module
Energie	1,4 MWh	357 kWh
Volume	13,6 m ³	3,4 m ³

Tableau 4-9 : Le conteneur, volume unitaire de stockage (recharge possible)

Ainsi, afin de répondre aux besoins pendant les deux jours au cours desquels la puissance de chauffage appelée de l'îlot ne descend pas en dessous de 55 kW (Figure 4-23), un second volume de stockage unitaire est installé. Il y a donc deux conteneurs de 13,6 m³ chacun, ce qui correspond à un volume équivalent de 544 litres par maison dans l'îlot.

Pour une stratégie d'effacement similaire, il a été montré (4.1.2.2) qu'il faut deux modules de 290 litres, soit 580 litres pour répondre aux besoins de chauffage d'une maison Mozart à Nancy (Tableau 4-6). Avec des émetteurs ayant une puissance nominale de 2 kW, le volume de stockage équivalent par maison dans l'îlot est inférieur au volume de stockage pour une maison seule à Nancy : l'intérêt du foisonnement est mis en évidence.

4.2.3 Bilan

En définitive, deux méthodes de dimensionnement d'un système de stockage de chaleur ont été proposées afin de répondre aux besoins d'un îlot de 50 maisons Mozart. Le volume unitaire de stockage est un conteneur. Ce dernier contient le nombre de modules, qui dépend de la stratégie choisie, permettant de répondre aux besoins de chauffage de l'îlot pendant la semaine la plus froide.

	Type	Dim extérieures	Dim intérieures	Poids	Volume
STOCKAGE	Container 6 pieds	1980 x 1950 x 1910 mm	1800 x 1860 x 1730 mm	570 Kg	6 M3
	Container 8 pieds	2438 x 2200 x 2260 mm	2275 x 2106 x 2050 mm	715 Kg	10 M3
	Container 10 pieds	2991 x 2438 x 2591 mm	2820 x 2350 x 2390 mm	1380 Kg	16 M3
DRY	Container 20 pieds	6058 x 2438 x 2591 mm	5898 x 2350 x 2390 mm	2300 Kg	33 M3
	Container 40 pieds	12192 x 2438 x 2591 mm	12032 x 2350 x 2390 mm	3860 Kg	67 M3
	Container 20 HC	6058 x 2438 x 2896 mm	5898 x 2350 x 2698 mm	2450 Kg	37 M3
	Container 40 HC	12192 x 2438 x 2896 mm	12032 x 2350 x 2698 mm	3860 Kg	70 M3
REEFER	Container 20 Frigo	6058 x 2438 x 2591 mm	5300 x 2250 x 2200 mm	3600 Kg	26 M3
	Container 40 Frigo	12192 x 2438 x 2591 mm	11043 x 2250 x 2200 mm	5800 Kg	54 M3
	Container 40 Frigo HC	12192 x 2438 x 2591 mm	11043 x 2250 x 2450 mm	6200 Kg	64 M3

Figure 4-25 : Dimensions d'un conteneur ([129])

La stratégie avec recharge possible permet logiquement d'aboutir à un système de stockage deux fois plus compact que la stratégie sans recharge possible.

Plusieurs questions se posent toutefois concernant la phase de charge. Par exemple, en plus de la durée de charge en elle-même, il faut tenir compte de la longueur des trajets aller-retour entre les sites de décharge et de séchage. Ces informations doivent être obtenues afin de trancher définitivement quant à la supériorité du cas avec recharge par rapport à la stratégie sans recharge.

4.3 Conclusions

Dans ce chapitre, le modèle 1T et les conclusions tirées au terme du Chapitre 3 ont été utilisés pour proposer des stratégies d'effacement et dimensionner le système de stockage de chaleur dans deux cas d'étude : une maison Mozart et un îlot de maisons.

Les besoins en chauffage de la maison Mozart ont été estimés par simulation à l'aide d'un modèle en thermique pure. Deux dimensionnements ont été proposés afin d'effacer soit la pointe de 18h - 20h soit la semaine la plus froide. Les principaux avantages et inconvénients de chacune de ces stratégies sont récapitulés dans le tableau suivant.

Système de stockage de chaleur	Compacité	Cycles marche/arrêt Durée d'amorçage par rapport à la durée d'utilisation
Effacement de la pointe de 18h - 20h	+	-
Effacement de la semaine la plus froide	-	+

Tableau 4-10 : Comparaison des stratégies 1 et 2, maison Mozart

L'utilisation du modèle 1T a alors permis de mettre en évidence la nécessité d'une commande prédictive pour le pilotage du système de stockage. De cette façon, en tenant compte de la durée d'amorçage effective du système de stockage, la mise en parallèle ou non des modules et la consigne d'humidité relative sont choisies et anticipées afin de fournir au bon moment la puissance de chauffage dont l'utilisateur a besoin. Concernant la durée de charge lorsqu'on souhaite effacer la semaine la plus froide, il est possible de réduire celle-ci en augmentant le débit de charge.

Quant à l'îlot de 50 maisons Mozart, la notion de foisonnement est considérée lors de l'estimation des besoins en chauffage de ce dernier. L'idée est d'utiliser un conteneur / une citerne, pour le chauffage de l'îlot de logements. La charge se ferait par le biais de la chaleur fatale récupérée dans l'industrie (papeterie, agroalimentaire). Le conteneur, un volume unitaire de stockage constitué de modules, serait ensuite acheminé par camion et connectée au réseau d'un îlot de logements pour fournir l'énergie thermique nécessaire au chauffage.

Sur cette base, au cours de la semaine la plus froide, selon que la recharge du système de stockage est envisagée ou non, deux dimensionnements sont proposés. Conformément aux attentes, le volume de stockage nécessaire est moins important dans le premier cas. Pour des stratégies d'effacement similaires, la comparaison du volume de stockage équivalent par maison dans l'îlot au volume de stockage pour une maison seul permet de souligner l'importance de la prise en compte de

l'effacement : un volume équivalent de **544 litres** par maison dans l'îlot vs **580 litres** pour répondre aux besoins de chauffage d'une maison Mozart à Nancy.

Conclusion générale

Aux niveaux français, européen et mondial, des objectifs ambitieux concernant l'augmentation de la part des EnR dans le mix énergétique offrent un cadre propice au déploiement des systèmes de stockage d'énergie. Le stockage de chaleur notamment pour le chauffage de l'habitat résidentiel (bâtiment ou îlot) contribuerait au lissage de la courbe de charge et éviterait l'utilisation, en période de pointe, des centrales les plus polluantes ou l'importation d'électricité carbonée. Les systèmes de stockage de chaleur thermochimiques, avec une densité d'énergie élevée et un faible impact des pertes dans le temps, sont adaptés à l'application visée. C'est dans ce cadre, avec la paire de travail zéolite/eau choisie en collaboration avec le projet STAID, que ce sont inscrits ces travaux de thèse.

Comme nous l'avons montré dans la revue de littérature (Chapitre 1), les systèmes de stockage thermochimiques en sont majoritairement au stade expérimental. Des évolutions techno-économiques (matériaux, réacteurs et procédés dans leur ensemble) sont nécessaires afin que ces derniers deviennent rentables et soient plus répandus. Les projets décrits dans le Chapitre 1 montrent en général un écart entre la densité énergétique théorique accessible et celle des prototypes, principalement dû à la mauvaise qualité des transferts couplés de chaleur et de masse. Par ailleurs, la source de chaleur envisagée pour la phase de charge du système de stockage de chaleur est souvent l'énergie solaire, ceci pour le chauffage d'un bâtiment résidentiel.

Développer des méthodes de simulation rapides et génériques d'un système de stockage de chaleur thermochimique pour le chauffage de l'habitat résidentiel reposant sur des modèles fiables est un donc enjeu important.

Ces travaux de thèse ont donc été menés, avec la paire zéolite/eau, de façon à répondre aux objectifs suivants :

- Développer un modèle fiable, généralisable (à d'autres matériaux tels que le ZM15 [18]) et nécessitant un minimum d'informations qui permet de prévoir et d'analyser le comportement dynamique du système de stockage.
- Proposer des stratégies d'effacement pour un bâtiment ou un îlot de logements pour différents horizons temporels (au sens de l'effacement) et dimensionner des systèmes de stockage thermique en conséquence.

La caractérisation du matériau dans les conditions opératoires de l'application visée, un point clé

Dans le Chapitre 2, un modèle monodimensionnel à une température (modèle 1T) permettant de prévoir le comportement dynamique d'un lit fixe de grains de zéolite parcourus par un flux d'air humide été développé sous Dymola®. La modélisation a été conçue de façon à pouvoir intégrer rapidement des données sur de nouvelles générations de matériaux et coupler le réacteur à d'autres modèles : bâtiment/sous-station/quartier (temps de calcul).

Moyennant certaines hypothèses, les transferts couplés de chaleur et de masse dans le lit fixe ont été décrits. L'accent a été mis sur la description des propriétés du couple zéolite/eau vu que ces dernières contrôlent en grande partie les performances du système de stockage de chaleur. L'obtention de données expérimentales est un élément clé lors de la modélisation de l'équilibre de sorption. Si les essais de caractérisation menés dans le cadre de cette thèse ont permis d'identifier et comprendre les difficultés liées à la mesure des propriétés de sorption (Annexe B), les résultats obtenus ne permettent pas décrire de façon satisfaisante l'équilibre de sorption zéolite/eau. Il existe dans la littérature des données expérimentales concernant les propriétés de sorption de nombreux couples adsorbant/adsorbat. Toutefois, celles portant sur la sorption de la vapeur d'eau par une zéolite soulèvent les questions portant sur :

- la mise en forme de l'échantillon d'adsorbant (poudre, grains) lors de mesures,
- la possibilité d'extrapoler les mesures obtenues avec l'échantillon au système étudié,
- la correspondance entre la gamme de température et de pression des mesures et celle du système étudié, pendant les phases de décharge et de charge.

La nécessité d'obtenir des données de bonne qualité, notamment à basse pression partielle de vapeur d'eau, et dans les conditions opératoires de l'application étudiée afin d'avoir des résultats de simulation fiables a ainsi été mise en évidence dans le Chapitre 2. En particulier, il faudrait des données supplémentaires pour évaluer :

- l'impact de l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption sur les paramètres de l'équilibre de sorption et sur les performances du système de stockage de chaleur ;
- l'influence de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau sur la cinétique de sorption.

Durée d'amorçage, puissance déstockée et la configuration en parallèle

Dans le Chapitre 3, une comparaison entre les mesures et les résultats du modèle 1T présenté dans le Chapitre 2 a été menée, suivie d'une analyse de sensibilité de ce

dernier. Les données issues du projet STAID ont servi comme cas de référence lors de la validation expérimentale du modèle 1T.

En s'appuyant sur des critères tels que durée d'amorçage et la variabilité de la puissance fournie par le réacteur, les configurations permettant de répondre au cahier de charges définies dans le cadre du projet STAID, sont celles en parallèle moyennant les conditions aux limites adéquates. Il a été montré que la puissance délivrée est variable et la puissance seuil requise, n'est atteinte qu'au bout d'une durée de 2,5h dans la configuration en série (dans les conditions opératoires de l'essai 3H). La température de charge impacte l'autonomie du système et la densité d'énergie du réacteur (essais 2D et 4D). L'humidité relative quant à elle joue sur le niveau de puissance fournie par le réacteur (essais 4D et 5D). La durée d'amorçage quant à elle est surtout influencée par le débit et la configuration choisie (série ou parallèle).

La configuration en parallèle est aussi plus intéressante en phase de charge vu qu'elle permet notamment d'obtenir un état de charge identique dans les deux réacteurs, ce qui n'est pas le cas de la configuration en série.

La chaleur de sorption et la porosité du lit, des paramètres à estimer plus précisément pour améliorer les prévisions du modèle

Dans l'ensemble, le modèle 1T prédit de façon correcte les performances du réacteur. En effet, il permet une bonne estimation de critères tels que :

- l'autonomie,
- la durée d'amorçage,
- la puissance moyenne fournie,
- la durée de charge.

Le modèle 1T est un bon outil de dimensionnement et de pilotage du réacteur, notamment pour déterminer les consignes et les configurations qui permettent de répondre aux besoins de chauffage des usagers pendant l'hyper-pointe de consommation.

Toutefois des écarts apparaissent entre les mesures et les simulations :

- lors de la phase de baisse de température dans les configurations en parallèle en phase de décharge ;
- au cours des phases 3 (palier de température) et 4 (extraction des dernières molécules d'eau désorbables au niveau de température de charge choisi) dans toutes les configurations en phase de charge.

Les explications suivantes ont été proposées :

- phase de décharge :
 - une mauvaise prise en compte de l'influence du débit par le modèle monodimensionnel ;

- l'impact de la température de charge sur l'état initial.
- phase de charge :
 - les isothermes, la chaleur et la cinétique de sorption ont été modélisées en prenant appui sur des données issues de la littérature. La plage de température de ces dernières s'étend au maximum à 100°C, notamment pour les isothermes de sorption. Il est donc probable que plus la température de charge est éloignée de cette plage de température (ce qui est le cas au cours de l'essai 2D), moins le modèle est performant.
 - l'humidité relative de décharge impacte l'état initial lors de la phase de charge.
- communes aux deux phases : des erreurs de mesure, des erreurs de description du réacteur.

L'analyse de sensibilité a permis de confirmer ces hypothèses en mettant en évidence la nécessité d'évaluer de façon fiable la chaleur complémentaire de sorption et la porosité du lit. Pour ce faire, il a été proposé pour ces deux paramètres, de s'appuyer à la fois sur les mesures et des procédures d'identification pour déterminer les valeurs optimales de ceux-ci. Pour la chaleur complémentaire de sorption en particulier, cette approche est très intéressante dans les zones à faible teneur en eau du matériau.

La complémentarité entre l'expérimentation et les modèles numériques pour apporter des solutions appropriées aux problématiques posées par les systèmes de stockage de chaleur a été fortement soulignée.

Effacement de la pointe de 18h - 20h ou de la semaine la plus froide de l'année : la maison ou l'îlot, impact du foisonnement

Dans le Chapitre 4, deux cas d'études ont été traités : la maison individuelle BBC et l'îlot de logements BBC. Plusieurs objectifs étaient visés :

- définir différentes stratégies d'effacement et dimensionner de systèmes de stockage en conséquence,
- utiliser le modèle 1T dans un cas d'application pour définir les conditions opératoires permettant de répondre aux besoins de chauffage des usagers,
- évaluer le potentiel de la chaleur fatale comme alternative à la ressource solaire pendant la phase de charge du système de stockage de chaleur,
- évaluer la faisabilité d'un système de stockage de chaleur à adsorption dans le cadre de stratégies d'effacement de la pointe de consommation à l'échelle d'un îlot de logements.

Les besoins en chauffage de la maison Mozart ont été estimés par simulation à l'aide d'un modèle en thermique pure en climat froid. Deux dimensionnements ont été proposés afin d'effacer soit la pointe de 18h - 20h soit la semaine la plus froide de l'année.

Les principaux avantages et inconvénients de chacune des stratégies d'effacement suggérées sont récapitulés dans le Tableau 4-10.

L'utilisation du modèle 1T, sans couplage avec le modèle de bâtiment, a permis de mettre en évidence la nécessité d'une commande prédictive pour le pilotage du système de stockage. De cette façon, en tenant compte de la durée d'amorçage du système de stockage, la mise en parallèle ou non des modules et la consigne d'humidité relative sont choisies et anticipées afin de fournir au bon moment la puissance de chauffage dont l'utilisateur a besoin. Lorsqu'on souhaite effacer la semaine la plus froide, il est possible de réduire la durée de charge en augmentant le débit pendant la phase de déshydratation.

Quant à l'îlot de 50 maisons Mozart, la notion de foisonnement est considérée lors de l'estimation des besoins en chauffage de ce dernier. Le volume unitaire de stockage dans ce cas de figure est un conteneur constitué du nombre de modules permettant de répondre aux besoins de chauffage de l'utilisateur. Le nombre de modules dépend de la stratégie d'effacement choisie.

Au cours de la semaine la plus froide, selon que la recharge du système de stockage est envisagée ou non, deux dimensionnements sont proposés. Pour des stratégies d'effacement similaires (semaine la plus froide), la comparaison du volume de stockage équivalent par maison dans l'îlot au volume de stockage pour une maison seule permet de souligner l'importance de la prise en compte du foisonnement. En effet, pour répondre aux besoins de chauffage à Nancy, un volume équivalent de 544 litres par maison dans l'îlot suffit contre 580 litres pour une maison Mozart.

Perspectives

Pour faire suite à ces travaux, il faudrait en premier lieu caractériser le couple zéolite/eau (ou de tout autre paire de travail) sur toute la plage de température et d'humidité relative envisagée pour le système de stockage de chaleur. Si les essais de caractérisation menés dans le cadre de cette thèse ont permis d'identifier et comprendre les difficultés liées à la mesure des propriétés de sorption (Annexe B), les résultats obtenus ne permettent pas décrire de façon satisfaisante l'équilibre de sorption zéolite/eau. La description de l'équilibre de sorption doit être particulièrement soignée aux basses pressions partielles, zone à fort contenu énergétique, et pour des températures de plus de 100°C. Il est de plus nécessaire que les mesures soient faites avec le matériau tel qu'il sera mis en œuvre dans le système de stockage.

Le couplage du modèle 1T à un modèle thermo-hygro-aéraulique d'une maison Mozart ou à un modèle d'îlot de bâtiments est aussi à réaliser. Ceci permettrait par exemple d'évaluer la fréquence d'utilisation d'un humidificateur en phase de décharge ou d'un appoint pour réaliser la déshydratation du matériau. L'optimisation des consignes en entrée du réacteur afin d'obtenir à tout instant le meilleur compromis entre l'autonomie et la puissance déstockée est un autre enjeu de ce couplage. Cela nécessite la mise en place d'une commande prédictive pour piloter le système de stockage en fonction des besoins des usagers et de l'ordre d'effacement.

La prise en compte des autres usages dans le modèle de bâtiment permettrait de modéliser de façon plus réaliste le foisonnement à l'échelle de l'îlot de logements.

La compréhension du lien entre la structure de l'empilement de grains de zéolite, qui est aléatoire et localement hétérogène, l'hydrodynamique et les performances du réacteur à lit est à étudier. La méthodologie suivante pourrait être adoptée :

- la génération d'empilements numériques et l'évaluation de leur représentativité puisque ces derniers sont le siège des phénomènes de transferts couplés à traiter,
- l'étude de l'hydrodynamique, sans prendre en compte l'adsorption, pour différents empilements numériques afin d'évaluer l'impact de la variabilité locale sur cette dernière,
- l'étude de l'écoulement autour d'un grain pour différents débits, coefficients de diffusion, cinétiques d'adsorption,
- l'étude de l'hydrodynamique dans un empilement de grains de zéolite.

Enfin, il serait intéressant d'évaluer l'intérêt économique de cette solution de stockage d'énergie dans différents territoires énergétiques (proportion d'EnR, forme de la demande, contrainte de réseau). La comparaison de cette technologie de stockage d'énergie thermique avec d'autres systèmes concurrents tels que le stockage de chaleur géologique, à l'échelle de l'îlot notamment, est un autre point qui pourrait être étudié.

Références

- [1] World Bank, «The SE4ALL Global Tracking Framework Overview,» 2012.
- [2] «Développement Durable - Ministère du Développement Durable,» [En ligne]. Available: <http://www.developpement-durable.gouv.fr>.
- [3] ADEME, «Les Chiffres Clés 2014 - Climat, Air et Energie,» 2014.
- [4] RTE, «Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France - Edition 2014,» 2014.
- [5] F. Kuznik et K. Johannes, «A review on chemisorption in low-energy buildings,» *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 2333-2341, 2014.
- [6] J.-C. Hadorn, Thermal Energy Storage for solar and low energy buildings, state of the art by the IEA Solar Heating and Cooling Program Task 32, 2005.
- [7] W. Van Helden, M. Bakker et A. Hauer, «Materials for compact thermal energy storage : a new IEA joint SHC / ECES Task,» *Proceedings of the ASME 3rd International Conference on Energy Sustainability ES2009*, 2009.
- [8] E. Palomo Del Barrio, «Le stockage de l'énergie thermique dans le contexte énergétique actuel, applications et perspectives de développement,» *EcoTechnologies*, 2009.
- [9] K. E. N'Tsoukpoe et al, «A review on long term sorption solar energy storage,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, 2009.
- [10] A. H. Abedin et M. A. Rosen, «A critical review of thermochemical energy storage systems,» *The Open Renewable Journal*, vol. 4, 2011.

- [11] M. Bakker, «Chemical reactions for seasonal heat storage,» *Eurotherm 93*, 2011.
- [12] P. Pinel, C. A. Cruickshank, I. Beausoleil-Morrison et A. Wills, «A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, 2011.
- [13] P. Tatsidjodoung, N. Le Pierrès et L. Luo, «A review of potential materials for thermal energy storage in buildings,» *Renewable and Sustainable Energy reviews*, vol. 18, pp. 327-349, 2013.
- [14] P. Tatsidjodoung, «Procédé de stockage d'énergie solaire thermique par adsorption pour le chauffage des bâtiments: Modélisation et Simulation numérique,» *Thèse Université de Grenoble*, 2014.
- [15] T. Yan, R. Z. Wang, T. X. Li, L. W. Wang et I. T. Fred, «A review of promising candidate reactions for chemical heat storage,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 13-31, 2015.
- [16] N. Yu, R. Z. Wang et L. W. Wang, «Solar thermal storage for solar energy,» *Progress in Energy and Combustion*, vol. 39, pp. 489-514, 2013.
- [17] International Energy Agency, Technology Roadmap, Energy-efficient buildings : heating and cooling equipment, 2011.
- [18] S. Hongois, «Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle,» *Thèse INSA Lyon*, 2011.
- [19] D. Aydin, S. P. Casey et S. Riffat, «The latest advancements on thermochemical heat storage systems,» *Renewable and Sustainable energy Reviews*, vol. 41, pp. 356-367, 2015.
- [20] A. Solé, I. Martorell et L. F. Cabeza, «State of the art on gas-solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 47, pp. 386-398, 2015.
- [21] IEA-ETSAP and IRENA, «Thermal Energy Storage,» *Technology Brief E17*, January 2013.

- [22] D. Gondre, K. Johannes et F. Kuznik, «Specification requirements for inter-seasonal heat storage systems in a low energy residential house,» *Energy Conversion and Management*, vol. 77, pp. 628-636, 2014.
- [23] W. Van Helden, «Thermochemical storage of heat,» *EcoTechnologies*, 2009.
- [24] D. Leinekugel-le-Cocq, «Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulé en pression,» *Thèse Université Claude Bernard Lyon 1*, 2004.
- [25] F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, 1999.
- [26] L. M. Sun et F. Meunier, «Adsorption. Aspect théoriques». *Techniques de l'Ingénieur J2730*.
- [27] B. Michel, P. Neveu et N. Mazet, «Comparison of closed and open thermochemical processes for long-term thermal energy storage applications,» *Energy*, vol. 72, pp. 702-716, 2014.
- [28] L. Hui, K. E. N'Tsoukpoe, N. Le Pierrès et L. Luo, «Evaluation of a seasonal storage system for house heating using different absorption couples,» *Energy Conversion and Management*, vol. 52, pp. 2427-2436, 2011.
- [29] J. Jänchen, «Main trends in the developments of sorption materials,» *Eurotherm 93*, 2011.
- [30] Y. I. Aristov, «Challenging offers of material science for adsorption heat transformation : a review,» *Applied Thermal Engineering*, 2011.
- [31] Y. I. Aristov, «Challenging offers of material science for adsorptive storage of thermal energy,» *Eurotherm 93*, 2011.
- [32] D. J. Close et R. V. Dunkle, «Use of adsorbent beds for energy storage in drying of heating systems,» *Solar Energy*, vol. 19, 1975.
- [33] R. Gopal, B. R. Hollebone, C. H. Langford et R. Shigeishi, «The rates of solar energy storage and retrieval in a zeolite-water system,» *Solar Energy*, vol. 28,

1981.

- [34] R. A. Shigeishi, C. H. Langford et H. B. R., «Solar energy storage using chemical potential changes associated with drying of zeolites,» *Solar Energy*, vol. 19, 1975.
- [35] S. M. Auerbach, C. K. A. et P. K. Dutta, Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker Inc, 2003.
- [36] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler et U. Hellwig, «Optimization of thermochemical storage by dealumination of zeolitic storage materials,» *Ecosstock 2006*, 2006.
- [37] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach et W. Brösicke, «Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat,» *Solar Energy*, vol. 76, 2004.
- [38] B. Mette, H. Kerskes, H. Drück et H. Müller-Steinhagen, «Experimental and numerical investigations on the water vapor adsorption isotherms and kinetics of binderless zeolite 13X,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 71, pp. 555-561, 2014.
- [39] M. -M. Druske, A. Fopah-Lele, K. Korhammer, H. U. Rammelberg, N. Wegscheider, W. Ruck et T. Schmidt, «Developed materials for thermal energy storage : synthesis and characterization,» *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 96-99, 2014.
- [40] E. -P. Ng et S. Mintova, «Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 114, pp. 1-26, 2008.
- [41] S. K. Henninger, F. P. Schmidt et H. -M. Henning, «Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, pp. 1692-1702, 2010.
- [42] SHC/ECES Task 32, «Thermal energy storage : Material development for system integration,» 2010.

180

- [43] K. E. N'Tsoukpoé, M. Perier-Muzet, N. Le Pierrès, L. Luo et D. Mangin, «Thermodynamic study of LiBr-H₂O absorption process for solar heat storage with crystallisation of the solution,» *Solar Energy*, vol. 104, pp. 2-15, 2014.
- [44] R. Weber et V. Dorer, «Long-term heat storage with NaOH,» *Vacuum*, vol. 82, pp. 708-716, 2008.
- [45] B. Fumey, R. Weber, P. Gantenbein, X. Daguénet-Frick, T. Williamson et V. Dorer, «Development of a closed sorption heat storage prototype,» *Energy Procedia*, vol. 46, pp. 134-141, 2014.
- [46] K. E. N'Tsoukpoé, N. Le Pierrès et L. Luo, «Experimentation of a LiBr-H₂O absorption process for long term solar thermal storage,» *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 331-341, 2012.
- [47] J. A. Quinnell, J. H. Davidson et J. Burch, «Liquid calcium chloride solar storage : concept and analysis,» *Proceedings of the ASME International Conference on Energy Sustainability*, 2010.
- [48] B. Michel, «Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide,» *Thèse de l'Université de Perpignan via Domitia*, 2012.
- [49] F. E. Marias, «Analyse, conception et expérimentation de procédés de stockage thermique résidentiel de longue durée par réaction thermochimique à pression atmosphérique,» *Thèse Université Grenoble Alpes*, 2015.
- [50] A. Krönauer, E. Lävemann, S. Brückner et A. Hauer, «Mobile Sorption Heat Storage in Industrial Waste Heat Recovery,» *Energy Procedia*, vol. 73, pp. 272-280, 2015.
- [51] K. Johannes, F. Kuznik, J.-. Hubert, F. Durier et C. Obrecht, «Design and characterisation of a high powered energy dense zeolite thermal energy storage system for buildings,» *Applied Energy*, vol. 159, pp. 80-86, 2015.
- [52] K. Visscher et J. Veldhuis, «Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building an renewable

energy system,» *Building Simulation*, 2005.

- [53] H. Lahmidi, S. Mauran et V. Goetz, «Definition, test and simulation of a thermochemical storage adapted to solar thermal systems,» *Solar Energy*, vol. 80, 2006.
- [54] M. Van Essen, J. C. Gores, L. P. J. Bleijendaal, H. S. R. Zondag et W. Van Helden, «Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage,» *Proceedings Effstock Conference*, 2009.
- [55] I. M. Van de Voort, «Characterization of a thermochemical storage material,» *TU/e Master Thesis*, 2007.
- [56] C. J. Ferchaud, R. A. A. Scherpenborg, H. A. Zondag et R. De Boer, «Thermochemical seasonal solar heat storage in salt hydrates for residential applications - Influence of the water vapor pressure on the desorption kinetics of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$,» *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 2436-2440, 2014.
- [57] K. Linnow, M. Niermann, D. Bonatz, K. Posern et M. Steiger, «Experimental studies of the mechanism and kinetics of hydration reactions,» *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 394-404, 2014.
- [58] H. U. Rammelberg, T. Schmidt et W. Ruck, «Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage - kinetics and energy release,» *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 362-369, 2012.
- [59] V. M. Van Essen, L. P. J. Bleijendaal, B. W. J. Kikkert et M. Bakker, «Application of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ for thermochemical seasonal solar heat storage,» *Proceedings 5th International Renewable Energy Storage Conference IRES*, 2010.
- [60] F. Marias, P. Neveu, G. Tanguy et P. Papillon, «Thermodynamic analysis and experimental study of solid/gas reactor operating in open mode,» *Energy*, vol. 66, pp. 757-765, 2014.
- [61] Y. I. Aristov et L. G. Gordeeva, «"Salt in porous matrix" adsorbents : design of the phase composition and sorption properties,» *Kinetics and Catalysis*, vol. 50, 2009.

- [62] Y. I. Aristov, G. Restuccia, G. Cacciola et V. N. Parmon, «A family of new working materials for solid sorption air conditioning system,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 22, pp. 191-204, 2002.
- [63] Y. I. Aristov, «Novel adsorbent research : challenging offer of material science,» *ZAE Symposium - Material development for thermal energy storage : phase change materials and chemical reactions*, 2008.
- [64] L. W. Wang, R. Z. Wang et R. G. Oliveira, «A review on adsorption working pairs for refrigeration,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, 2009.
- [65] F. B. Cortés, F. Chejne, F. Carrasco-Marin et A. Pérez-Cadenas, «Water sorption on silica- and zeolite - supported hygroscopic salts for cooling applications,» *Energy Conversion and Management*, vol. 53, pp. 219-223, 2012.
- [66] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici et A. Auroux, «Enhancing the heat storage density of silica-alumina by addition of hygroscopic salts (CaCl₂, Ba(OH)₂, and LiNO₃),» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 140, pp. 351-360, 2015.
- [67] C. Laguérie, «Techniques de mise en contact entre phases solides et gazeuses». *Techniques de l'Ingénieur A5850*.
- [68] G. Eigenberger, «Fixed-bed reactors,» *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. B4, 1992.
- [69] B. Fiers, «Transfert de chaleur en proche paroi en dispersion dans un milieu poreux granulaire. Application aux réacteurs en lit parcourus par un fluide gazeux,» *Thèse INPL*, Octobre 2009.
- [70] K. E. N'Tsoukpoe, G. Restuccia, T. Schmidt et X. Py, «The size of sorbents in low pressure sorption or thermochemical energy storage processes,» *Energy*, vol. 77, pp. 983-998, 2014.
- [71] P. Trambouze et J. -P. Euzen, «Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en oeuvre,» *Technip - Publications de l'institut français du pétrole*, 2002.
- [72] K. Visscher et J. Veldhuis, «Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building and renewable

energy system,» *Building Simulation*, 2005.

- [73] B. Mette, H. Kerskes et H. Drück, «Process and reactor design for thermochemical energy stores,» *ISES Proceedings*, 2011.
- [74] H. A. Zondag, A. Kalbasenka, M. Van Essen, L. Bleijendaal, R. Schuitema, W. Van Helden, W. Planje et L. Krosse, «First studies in reactor concepts for thermochemical storage,» *Eurosun*, 2008.
- [75] B. Michel, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou et J. Xu, «Thermochemical process for seasonal storage of solar energy : characterization and modeling of a high-density reactive bed,» *Energy*, vol. 47, pp. 553-563, 2012.
- [76] F. Marias, G. Tanguy, J. Wytttenbach, S. Rougue et P. Papillon, «Thermochemical storage : results of pilot storage with moist air,» *Eurotherm 93*, 2011.
- [77] H. A. Zondag, M. Van Essen, R. Schuitema, L. Bleijendaal, K. A., W. Van Helden et M. Bakker, «Engineering assessment of reactor designs for thermochemical storage of solar heat,» *Proceedings Effstock Conference*, 2009.
- [78] P. Pardo, «Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique,» *Thèse INP Toulouse*, 2013.
- [79] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici et A. Auroux, «Heats of water sorption studies on zeolite-MgSO₄ composites as potential thermo chemical heat storage materials,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 112, 2013.
- [80] M. Kaviany, *Principles of heat transfer in porous media*, Springer Verlag, 1995.
- [81] S. Bories, A. Mojtabi, M. Prat et M. Quintard, «Transferts de chaleur dans les milieux poreux. Conduction, Convection et Rayonnement.» *Techniques de l'Ingénieur BE 8250*.
- [82] A. Testu, «Transfert de chaleur en proche paroi en dispersion dans un milieu poreux granulaire. application aux réacteurs en lits parcourus par un fluide gazeux,» *Thèse INPL*, 23 Novembre 2005.
- [83] R. P. Dias, C. S. Fernandes, J. A. Teixeira, M. Mota et A. Yelshin, «Permeability

analysis in bisized porous media : wall effect between particles of different size,» *Journal of Hydrology*, vol. 349, pp. 470-474, 2008.

- [84] P. -Y. Lanfrey, Z. V. Kuzeljevic et M. P. Dudukovic, «Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles,» *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 1891-1896, 2010.
- [85] L. Shen et Z. Chen, «Critical review of the impact of tortuosity on diffusion,» *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 3748-3755, 2007.
- [86] T. Leppärjärvi, I. Malinen, J. Kangas et J. Tanskanen, «Utilization of Pisat temperature dependency in modelling adsorption on zeolites,» *Chemical Engineering Science*, vol. 69, 2012.
- [87] NIST, «Adsorbent Database Search Engine,» [En ligne]. Available: <http://adsorbents.nist.gov/>.
- [88] Elsevier, «Chemical Data,» [En ligne]. Available: <https://www.elsevier.com/solutions/reaxys>.
- [89] Springer, «Materials,» [En ligne]. Available: <http://materials.springer.com/>.
- [90] T. Duforestel, «Des transferts couplés de masse et de chaleur à la conception bioclimatique : recherches sur l'efficacité énergétique des bâtiments,» *HDR Université Claude Bernard Lyon 1*, 21 Janvier 2015.
- [91] J. Villiermaux, «Réacteurs chimiques - Principes». *Techniques de l'Ingénieur J4010*.
- [92] K. Foo et B. H. Hameed, «Insights into the modelling of adsorption isotherm systems,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [93] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès et M. Krimissa, «Sorption isotherme : A review on physical bases, modeling and measurement,» *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp. 249-275, 2007.
- [94] M. Trcka et J. L. M. Hensen, «Overview of HVAC system simulation,» *Automation in Construction*, vol. 19, pp. 93-99, 2010.

- [95] D. Schawe, «Theoretical and experimental in adsorption heat pump with heat adsorbers,» *Thèse Université de Stuttgart*, 2001.
- [96] J. -L. Houzelot, «Réacteurs chimiques polyphasés - Couplage réaction / diffusion,» *Techniques de l'Ingénieur J4012*.
- [97] M. Nijemeisland, «Influence of catalyst particle geometry on fixed bed reactor near wall heat transfer using CFD,» *Worcester Polytechnic Institute PhD*, January 2003.
- [98] A. A. Iordanidis, «Mathematical modeling of catalytic fixed bed reactors,» *University of Twente PhD*, 2002.
- [99] A. A. Iordanidis, M. Van Sint Annaland, A. E. Kronberg et J. A. M. Kuipers, «A critical comparison between the wave model and the standard model,» *Chemical Engineering Science*, vol. 58, 2003.
- [100] A. G. Dixon, M. Nijemeisland et E. H. Stitt, «Systematic mesh development for 3D CFD simulation of fixed beds :contact points study,» *Computers and Chemical Engineering*, vol. 48, 2012.
- [101] A. G. Dixon, M. E. Taskin, M. Nijemeisland et E. H. Stitt, «Systematic mesh development for 3D CFD simulation of fixed beds :single sphere study,» *Computers and Chemical Engineering*, vol. 35, 2011.
- [102] F. Augier, F. Idoux et J. Y. Delenne, «Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles,» *Chemical Engineering Science*, vol. 65, 2010.
- [103] A. Guardo, M. Coussirat, M. A. Larrayoz, F. Recasens et E. Egusquiza, «Influence of the turbulence model in CFD modeling of wall to fluid heat transfer in packed beds,» *Chemical Engineering Science*, vol. 60, 2005.
- [104] R. Berger, «EUROKIN spreadsheet on requirements for measurement of intrinsic kinetics in the gas-solid fixed bed reactor,» 2011.
- [105] M. Clause, «Etude des procédés d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissements indirects,» *Thèse CNAM*, 2003.

- [106] Y. Wang et M. D. Levan, «Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapour on zeolites 5A and 13X and silica gel : pure components,» *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 54, 2009.
- [107] Y. K. Ryu, S. J. Lee, J. W. Kim et C.-. Lee, «Adsorption equilibrium and kinetics of H₂O on zeolite 13X,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 18, 2001.
- [108] J.-H. Kim, C.-H. Lee, W. -S. Kim, J. -S. Lee et J.-T. Kim, «Adsorption equilibria of water vapour on alumina, zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite,» *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 48, 2003.
- [109] S. Sircar et A. L. Myers, *Gas separation by zeolites*, Marcel Dekker Inc., 2003.
- [110] M. H. Chahbani, J. Labidi et J. Paris, «Effect of mass transfer kinetics on the performance of adsorptive heat pumps,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 22, 2002.
- [111] S. Sircar et J. R. Hufton, «Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work?»,» *Adsorption*, vol. 6, 2000.
- [112] A. Gorbach, M. Stegmaier et G. Eigenberger, «Measurement and modelling of water vapour adsorption on zeolite 4A-equilibria and kinetics,» *Adsorption*, vol. 10, 2004.
- [113] W. Kwapinski et E. Tsotas, «Determination of kinetics and equilibria for adsorption of water vapor on single zeolite particles by magnetic suspension balance,» *Chemical Engineering Technologies*, 2004.
- [114] Y. Jannot, «Transferts thermiques, métrologie et séchage,» [En ligne]. Available: www.thermique55.com. [Accès le 2014].
- [115] Dassault Systèmes, «Dymola,» [En ligne]. Available: www.3ds.com.
- [116] H. Blervaque, «Règles de modélisation des systèmes énergétiques dans les bâtiments basse consommation,» *Thèse Mines ParisTech*, 20 Octobre 2014.
- [117] S. Metchueng Kamdem, K. Johannes, K. Kuznik, B. Hassan et J.-. Roux, «Sensitivity analysis of the energy density in a thermo chemical heat storage

reactor,» *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 405-412, 2014.

[118] «ANR l'Agence Nationale de la recherche,» [En ligne]. Available: www.agence-nationale-recherche.fr.

[119] RTE, «La vague de froid de février 2012,» 2012.

[120] B. Iooss, «Revue sur l'analyse de sensibilité globale de modèles numériques,» *Journal de la Société Française de Statistique, Société Française de Statistique et Société Mathématique de France*, vol. 152, pp. 1-23, 2011.

[121] C. Vuillecard, «Méthode de construction d'une offre d'effacement électrique basée sur les technologies gaz naturel : Application - micro-cogénération et chaudière hybride,» *Thèse Ecole des Mines de Paris*, Mars 2013.

[122] M. Berthou et D. Bory, «Overview of waste heat in the industry in France,» *ECEEE Proceedings*, 2012.

[123] INSEE, «L'industrie papetière en chiffres,» 2008.

[124] MinAgri, «Entreprises agroalimentaires,» 2013.

[125] G. Plessis, A. Kaemmerlen et A. Lindsay, «BuildSysPro : a Modelica library for modelling buildings and energy systems,» *Proceedings of the International Modelica*, 2014.

[126] M. Schumann, «Vers une plate-forme de modélisation du bâtiment au quartier multiphysique avec Modelica et BuildSysPro (Towards a multiphysics modelling platform for buildings and districts with Modelica and BuildSysPro),» chez *IBPSA France SIMUREX 2015 Conference*, 2015.

[127] O. Sidler, «La ventilation des bâtiments,» *Les fiches d'informations techniques de la MAF sur la RT 2012*, vol. T19, Février 2013.

[128] A. Grandjean, «Introduction de non linéarités et de non stationnarités dans les modèles de représentation de la demande électrique résidentielle,» *Thèse Ecole des Mines de Paris*, Janvier 2013.

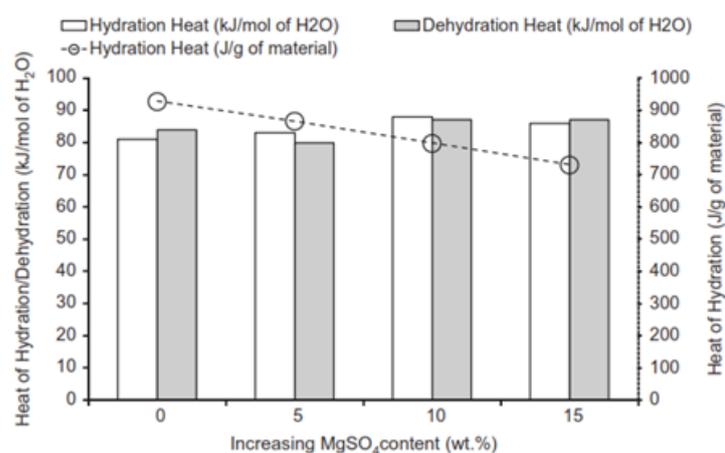
- [129] Cubner, «Cubner-Le conteneur nouvelle définition,» [En ligne]. Available: www.cubner.com/dimensions-containers.
- [130] M. Steiger, K. Linnow, H. Juling, G. Gülker, A. El Jarad, S. Brüggerhoff et D. Kirchner, «Hydration of MgSO₄.H₂O and generation of stress in porous materials,» *Journal of Crystal Growth and Design*, 2007.
- [131] F. Bertsch, B. Mette, S. Asenbeck, H. Kerkes et H. Müller-Steinhagen, «Low temperature chemical storage – an investigation of hydration reactions,» *Symposium Thermische Solarenergie*, 2009.
- [132] F. Auger, P. Flandrin et P. Gonçalvès, «Time-frequency toolbox,» *CNRS France-Rice University*, 1996.
- [133] RTE, «Bilan prévisionnel de l'équilibre offre-demande d'électricité en France - Edition 2009,» 2009.
- [134] A. Marchand, A. Pacault et J. Mesnil, *La thermodynamique mot à mot*, De Boeck-Wesmael s.a., 1995, pp. 98-101.
- [135] ADEME, «L'efficacité énergétique des bâtiments, contexte et enjeux,» 2012. [En ligne]. Available: <http://www2.ademe.fr>.

Annexes

Annexe A. Le projet STAID : le choix de la paire zéolite/H₂O

Le projet STAID a pour objectif la mise au point et l'évaluation d'un système compact de stockage de chaleur inter saisonnier pour une utilisation dans les bâtiments résidentiels.

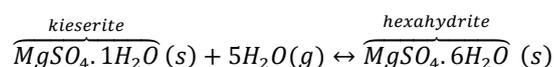
Initialement, un composite zéolite / sulfate de magnésium a été sélectionné en raison des caractéristiques intéressantes que ce type de matériau peut présenter (Chapitre 1 p. 28). Toutefois, des études menées à l'IRCE Lyon dans le cadre du projet STAID (20°C, HR=50%, 50 ml/min) montrent que le sulfate de magnésium est inexploité lorsque ce dernier est combiné à une zéolite NaX ([79]). En effet, la chaleur d'hydratation / déshydratation ne varie pas de façon significative, voire est dégradée, avec l'ajout du sulfate de magnésium (Figure A-1).



TG-DSC analysis of the heats of hydration/dehydration using zeolite Na-X and its corresponding composites materials containing 5, 10, and 15 wt% MgSO₄.

Figure A-1 : Chaleur d'hydratation/déshydratation pour une zéolite NaX contenant différentes quantités de MgSO₄ ([79])

La maîtrise des hydrates formés au cours de la décharge n'est pas aisée lorsque le sulfate de magnésium est ainsi confiné dans la zéolite. Lors de l'hydratation, la croissance d'un cristal s'accompagne d'une pression d'hydratation qui est associée à une augmentation de volume ([130]). L'accès aux sites d'adsorption ainsi qu'au sulfate de magnésium par les molécules d'eau est alors entravé. Dans la Figure A-2, les courbes d'équilibre des réactions d'hydratation suivantes sont représentées:



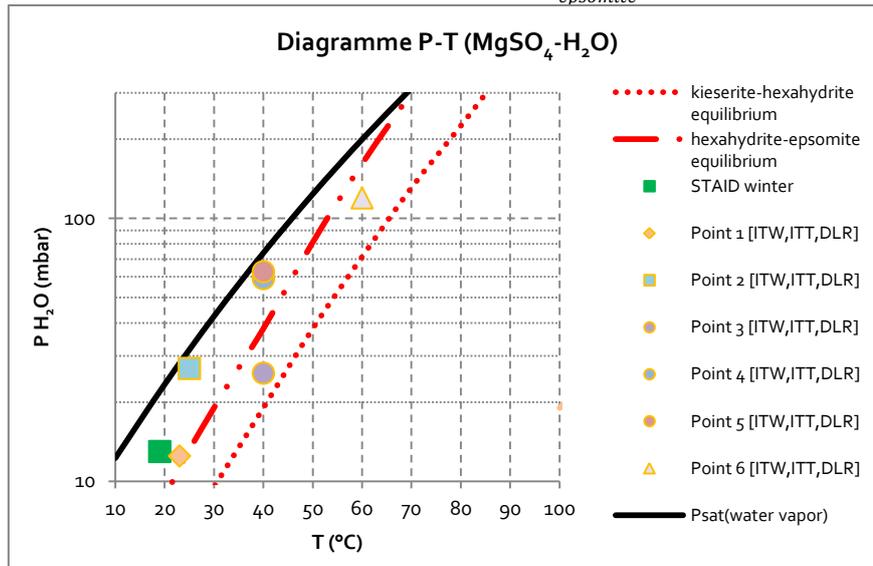
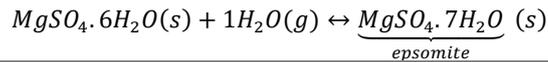


Figure A-2 : Isostères d'adsorption de la vapeur d'eau sur une zéolite 13X et courbes d'équilibre $MgSO_4+H_2O$ (d'après [131])

Le point 1 (23°C, HR = 45%), qui correspond aux conditions de température et de pression de la phase de décharge dans le cadre du projet STAID (23°C, HR = 45%), est quasiment situé sur la courbe d'équilibre de la réaction epsomite/hexa hydrate : il en résulte une élévation de température et une cinétique d'hydratation faibles. Il est probable qu'au début de l'hydratation, la réaction kiesérite/hexa hydrate a lieu, générant ainsi un peu de chaleur. Or vu les conditions de fonctionnement, l'hexa hydrate formé se met tout de suite à réagir avec la vapeur d'eau pour former de l'epsomite. Cette réaction génère beaucoup moins de chaleur que la première, et vu la proximité avec la courbe d'équilibre, la cinétique d'hydratation est lente.

Quant au point 2 (25°C, HR=85%), les mêmes remarques peuvent être faites à ceci près que vu la valeur d'humidité relative, il est possible que le sulfate de magnésium repasse en solution.

La comparaison des points 2 et 5 (40°C, HR=85%) semble indiquer qu'une augmentation de la température d'entrée permet d'obtenir une élévation de température plus importante.

Enfin, le point 6 (60°C, HR=60%) présente une élévation de température d'environ 30°C : une température d'entrée plus élevée ainsi que des conditions de fonctionnement favorables pour la réaction d'hydratation kiesérite/hexahydrate permettent d'obtenir ce résultat.

L'impact de l'écart à l'équilibre et du choix des conditions de travail sur la chaleur dégagée au cours de la l'hydratation du sulfate de magnésium est ainsi mis en évidence. Lorsque le sulfate de magnésium est confiné dans la zéolite, les propriétés

du matériau obtenu ne sont a priori pas une simple superposition de celles des matériaux d'origine.

D'autres types de zéolites ont été testés comme support au sulfate de magnésium ([79]), mais les chaleurs d'hydratation obtenues dans les conditions de fonctionnement envisagées ne sont pas non plus améliorées.

C'est ainsi que parmi les matériaux étudiés dans le cadre du projet STAID, une zéolite NaX (Figure A-3) a été sélectionnée en recherchant un compromis entre la densité d'énergie, le prix et la porosité qui impacte les pertes de charges aux bornes du réacteur.

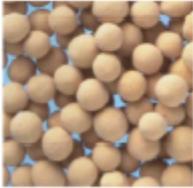

CECA Data sheets

SILIPORITE® G5 BEADS 1.6-2.5 mm

REVISION 5
UPDATED ON MARCH 2008

DESCRIPTION

SILIPORITE® G5 Beads 1.6-2.5 mm is an aluminosilicate, type X Zeolite, sodium form, having an effective pore opening of 10 angstroms.



TYPICAL PROPERTIES	VALUES	TEST CONTROL
Particle size		
➤ Above 1.6 mm (% weight)	96	009
➤ Above 2.5 mm (% weight)	3	
Crushing strength (kg)	3.5	007
Loss on ignition (% weight, 1 hour at 950°C)	2.5	001
Water adsorption capacity	21.5	002 A
➤ At 23 ± 2°C and 10 % relative humidity (2.375 mm Hg) (% weight)		
Water adsorption capacity	23.5	002 A
➤ At 23 ± 2°C and 50 % relative humidity (11.88 mm Hg) (% weight)		
Bulk density	0.61-0.69	006

APPLICATIONS	STANDARD PACKAGING
<p>SILIPORITE® G5 Beads 1.6-2.5 mm is used for :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ NATURAL GAS, ➤ PETROCHEMISTRY & REFINERY : <ul style="list-style-type: none"> ✘ LPG and Natural gas sweetening. ✘ Hydrocarbon Stream purification 	<p>SILIPORITE® G5 is shipped in:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Metallic drum Net Weight : 125 Kg ➤ Big bag Net Weight : 800 kg

Figure A-3 : Caractéristiques de la zéolite choisie dans le projet STAID

Annexe B. Essais de caractérisation de la paire zéolite/H₂O

1 Objectif des mesures

Le but est de caractériser l'adsorption de la vapeur d'eau sur des grains de siliporite afin de déterminer les isothermes et cinétiques de sorption.

Cela permettrait de mettre à l'épreuve les hypothèses formulées dans les modèles :

- quel est l'impact de l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption ?
- cinétique de sorption vs cinétique d'adsorption et cinétique de désorption ?

Sur cette base, des modèles décrivant l'équilibre, la cinétique et la chaleur de sorption de la vapeur d'eau sur les billes de siliporite seraient sélectionnés et validés.

2 Cahier des charges des mesures

2.1 Echantillon

Afin de s'assurer que les grains de siliporite à caractériser ont déjà été cyclés, ces derniers sont hydratés pour séchés à 150°C avant de procéder aux mesures de caractérisation proprement dites.



Figure B-1 : Grains de siliporite saturés en humidité à T ≈ 20°C

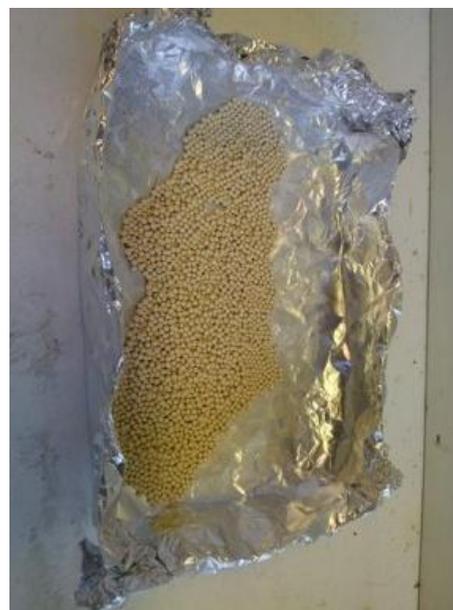


Figure B-2 : Grains de siliporite séchés à 150°C

Après cette opération, un échantillon de grains de zéolite d'environ 50 mg (4 grains) est prélevé pour réaliser les essais de caractérisation.

2.2 Isothermes de sorption

- 4 températures : 20°C, 30°C, 40°C, 50°C
- Pressions partielles cibles en montée et descente :
 - 0 à 10 % par incréments de 2 % (zone importante lors de l'évaluation par la méthode isostérique de la chaleur de sorption)
 - 10 à 70 % par incréments de 10 %
 - 70 à 90 % par incréments de 5 % (zone de la condensation capillaire, importante lors du choix du type de modèle décrivant l'équilibre de sorption)
 - Un essai multi-cycle (2 cycles) à 20°C
L'idée est de vérifier au moins une fois que le décalage d'un cycle à l'autre n'est pas significatif, que le comportement du matériau lors de la sorption est « stable ».
 - Un cycle pour les autres températures (30°C, 40°C, 50°C)
- Critères d'arrêt
 - $dm/dt \leq 0,002\%/min$ pendant 30 min (ceci pour une exploitation correcte des cinétiques de sorption)
 - $t_{max\ palier} = 600\ min$

3 Description du dispositif expérimental

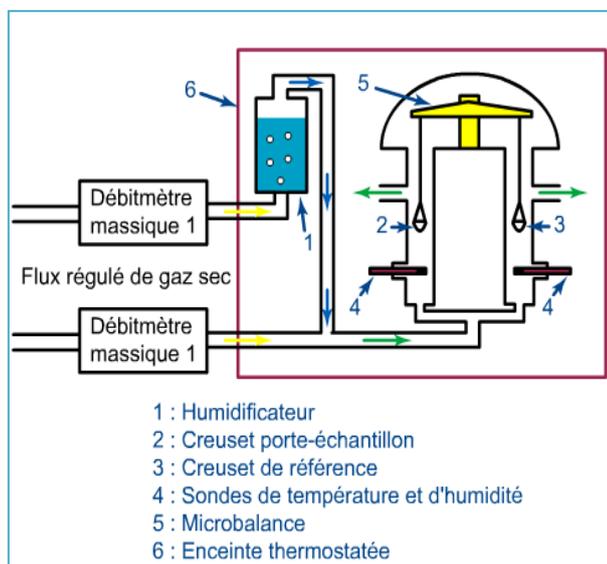


Figure B-3 : Dispositif expérimental

Il s'agit d'une méthode gravimétrique dynamique basée sur la mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps dans des conditions ambiantes fixées.

La plage de températures possibles est égale ou supérieure à T_{ambiante} et inférieure ou égale à 45°C. D'un côté de la balance, une référence est placée, de l'autre l'échantillon à analyser est mis en place. Les références et les échantillons sont disposés sur des plateaux de quartz ou dans des petits creusets eux aussi en quartz. Les deux côtés de la balance sont balayés par un flux de gaz constitué par le mélange d'un flux de gaz sec (ici de l'azote) et d'un flux de gaz saturé en vapeur d'eau dans les proportions souhaitées, obtenues et réglées à l'aide de fluxmètres de précision. Des sondes combinées d'humidité et de température Rotronic sont situées juste en dessous des nacelles contenant l'échantillon et la référence, afin de permettre une vérification de l'humidité relative et de la température. Enfin la tête de la microbalance est balayée par un flux constant de gaz sec afin d'éviter les problèmes de dérive ou d'instabilité de la mesure de masse générée par une accumulation d'humidité à cet endroit.

4 Exemple de résultats obtenus

Les résultats présentés dans cette section concernent un échantillon de 50 mg, pour un cycle à 20°C.

Les critères d'arrêt choisis sont :

- $dm/dt \leq 0,002\%/min$ pendant 10 min
- $t_{\text{max palier}} = 500$ min

La durée du cycle est alors de 50h.

Dans la Figure B-4 sont illustrées les pressions partielles cibles en montée et descente :

- 0 à 30% par incréments de 5%. Notons dans la figure ci-dessous, la difficulté à atteindre la cible pour les pressions partielles basses en montée et en descente. Pour essayer de comprendre l'origine de ce phénomène, qui s'accroît lorsque $T=30^\circ\text{C}$, des essais à vide, c.-à-d. sans matériau, ont été menés, afin d'assurer la sonde de mesure de l'humidité relative n'en était pas à l'origine. Il s'avère que c'est la zéolite qui est à l'origine de ce comportement et que la sonde est en parfait état de marche (tests à vide effectués pour des incréments de 1%, 2%, 5% et 10% d'humidité relative).

Aux basses pressions partielles, la zéolite qui est très hygroscopique a tendance à fortement adsorber toute la vapeur d'eau présente dans son environnement. Cela implique une réinjection fréquente de vapeur d'eau dans l'environnement et donc une difficulté à atteindre une valeur stable de l'humidité relative.

- 30 à 70% par incréments de 10 %
- 70 à 90% par incréments de 5 %

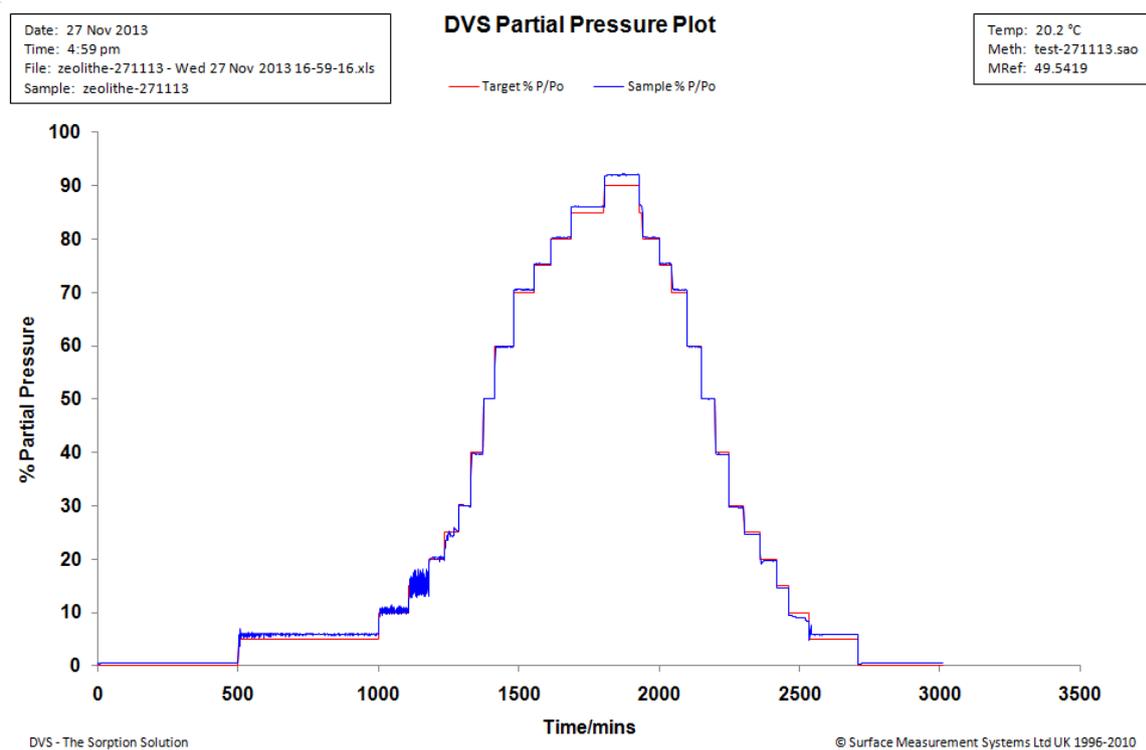


Figure B-4 : Pressions partielles cibles

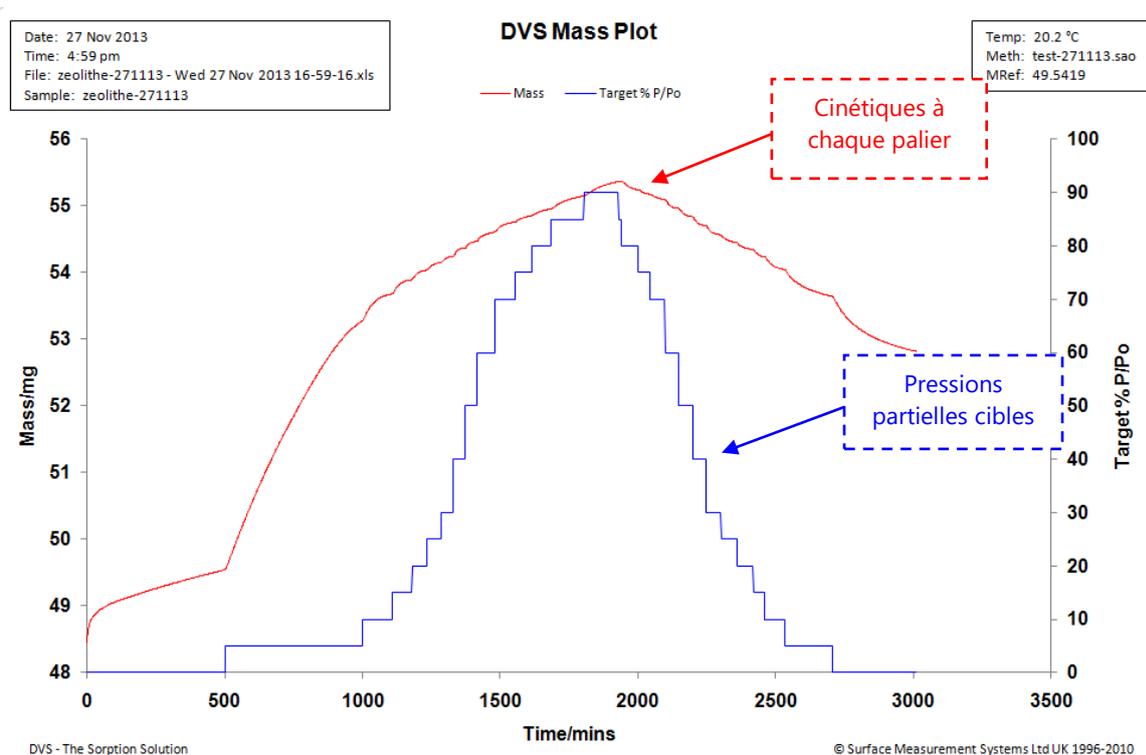


Figure B-5 : Cycle d'adsorption/désorption

Un aperçu de ce à quoi ressemble un cycle d'adsorption/désorption est donné dans la Figure B-5.

Ci-dessous, les isothermes de sorption et de désorption de la vapeur d'eau sur des grains de siliporite sont représentées. Plusieurs informations peuvent être tirées de ces courbes concernant le mécanisme de sorption et la structure de l'échantillon :

- Sur toute la plage de pression partielle, il existe une hystérésis entre l'adsorption et la désorption. Cela indique des résistances au transfert de matière dans l'échantillon (due à la diffusion).
- L'hystérésis observée pour les pressions partielles basses (zone encadrée en orange dans la Figure B-6), indique la présence de micropores : la vapeur d'eau est « piégée » dans les micropores.
- Enfin, l'hystérésis constatée pour les pressions partielles importantes (zone encadrée en vert dans la Figure B-6), indique la présence de mésopores et peut aussi être liée à la condensation capillaire.

Ces remarques concernant l'hystérésis doivent toutefois être prises avec un peu de recul. En effet, les cinétiques à chaque palier, ne sont pas vraiment des cinétiques vu que la stabilisation n'est pas atteinte, résultant en des points des équilibres qui n'en sont pas vraiment. De plus, la zéolite étant très hygroscopique, les résultats aux basses pressions partielles peuvent être faussés.

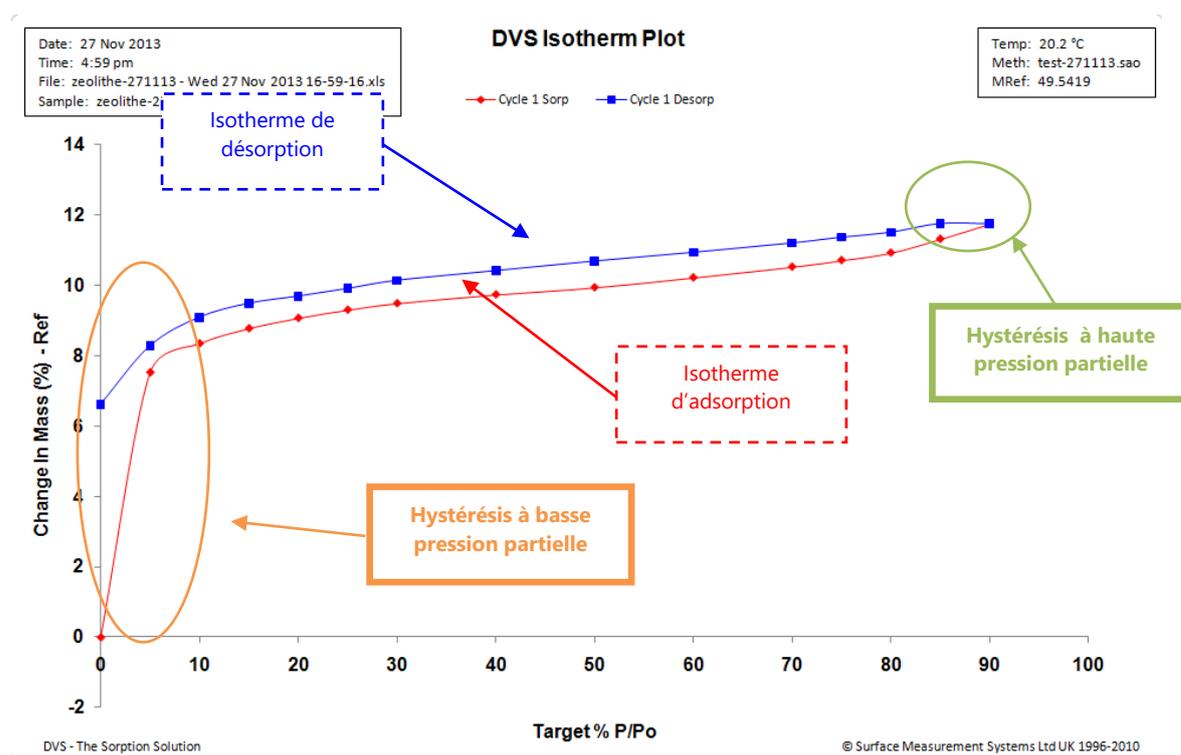


Figure B-6 : Isothermes d'adsorption et de désorption

Dans la Figure B-7, l'idée est d'estimer sur la base de la méthodologie mise en place à partir de données tirées de la littérature, ceci malgré les remarques effectuées plus haut, l'ordre de grandeur du paramètre LDF.

Notons

En phase de décharge un paramètre LDF de l'ordre de $1e^{-3}$ semble être correct. C'est cet ordre de grandeur qui est utilisé lors des études de sensibilité.

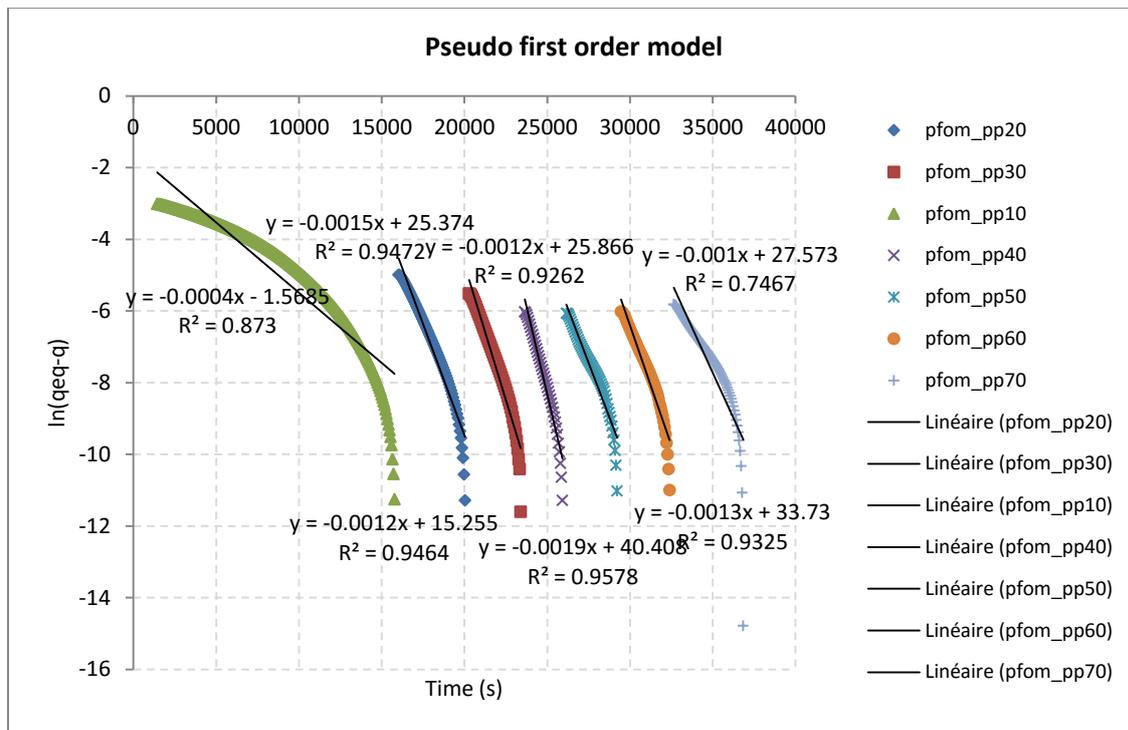


Figure B-7 : Ordre de grandeur du coefficient LDF

Annexe C. Cinétique d'adsorption d'un solide sur un gaz

Article	Authors	Journal	Model	Equation	Description of parameters / Case study
Critical review in adsorption kinetic models	Hue Qui, Bing-Cain Pan, Qing-Jean Zhang, Wei-Ming Zhang, Quant-Xing Zhang	Journal of Zhejiang University Science, 2009	Pseudo-first order rate equation (Lagergren, 1898)	$\frac{dq}{dt} = k_{p1} (q_e - q)$	Adsorption of pollutants from wastewater
			Pseudo-second order rate equation	$\frac{dq}{dt} = k_{p2} (q_e - q)^2$	Adsorption of divalent metal ions onto peat (adsorption follows the Langmuir equation, limiting step may be chemical adsorption)
			Elovich's equation	$\frac{dq}{dt} = ae^{-\alpha q}$	a the desorption constant, α the initial adsorption rate. Kinetics of chemisorption of gases onto heterogeneous solids (rate of chemisorption of carbon dioxide on manganese dioxide that decreases exponentially with an increase in the amount of gas adsorbed)
			Second order rate equation	$\frac{dq}{dt} = -k_2 q^2$	Adsorption reactions occurring in soil and soil minerals (recently used to describe fluoride adsorption onto acid-treated spent bleaching earth and phosphamidon adsorption on an antimony (V) phosphate cation exchanger)

Review of second order models for adsorption systems	Yuh-Shan Ho	Journal of Hazardous Materials B136, 2006	Intraparticle diffusion model	$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)$	D_s intraparticle diffusion coefficient. Used to describe mass transfer in an amorphous and homogeneous sphere. Analytical exact solution for the "infinite" bath case: sphere initially free of solute and concentration of the solute at the surface remains constant. Two expressions: one at short time, one at long time.
			Intraparticle diffusion model (or Weber-Morris model)	$q = k_{int} t^{1/2}$	k_{int} the intraparticle diffusion rate It is essential for the $q \approx t^{1/2}$ to go through the origin if the intra-particle diffusion is the sole rate-limiting step.
			Intraparticle diffusion model (or Dumwald-Wagner model)	$F = \frac{\bar{q}}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 K t)$ $\log(1 + F^2) = -\frac{K}{2.303} t$	K the rate of adsorption. Reasonable to model different kinds of adsorption systems
			Double exponential model (DEM)	$q = q_e - \frac{D_1}{m_a} \exp(-K_1 t) - \frac{D_2}{m_a} \exp(-K_2 t)$	D_1 and K_1 adsorption rate and diffusion parameters of the rapid step, D_2 and K_2 adsorption rate and diffusion parameters of the slow step. Can describe a process where the adsorbent offers two different types of adsorption sites (first type site: rapid adsorption, second-type site: slower adsorption). lead and copper adsorption onto activated carbon: rapid phase (external and internal diffusions), slow phase (intraparticle diffusion)

Adsorption equilibrium and kinetics of H ₂ O on zeolite 13X	Young Ki Ryu, Seung Ju Lee, Jong Wha Kim and Chang-Ha Lee	Korean J. Chem. Eng. 18 (4)	Solid diffusion model	$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right)$	D _e effective diffusivity. Analytical solution for given initial and boundary conditions
			LDF model	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15 D_e}{R_p^2} (q_e - \bar{q})$	
			Vermeulen model	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\pi D_e}{R_p^2} \left(\frac{q_e^2 - \bar{q}^2}{2 \bar{q}} \right)$	Superior to the LDF approximation for a steep isotherm, linked to Langmuir isotherm.
			Nakao&Suzuki model	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{K D_e}{R_p^2} (q_e - \bar{q})$	K is a function of the half-time cycle.
Modeling and parameter estimation for a fixed-bed adsorption process for CO ₂ capture using zeolite 13X	Wangyun Won, Seunghun Lee, Kwang Soon Lee	Separation and Purification Technology 85 (2012)	Empirical model combining LDF and QDF terms	$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k^L (q_e - \bar{q}) + k^Q q_e - \bar{q} \frac{(q_e - \bar{q})}{\bar{q}}$ $k^L = \alpha^L \exp\left(-\beta^L / T\right)$ $k^Q = \alpha^Q \exp\left(-\beta^Q / T\right)$	

Annexe D. Modèle 1T ou Modèle 2T ?

La comparaison des modèles à une température et à deux températures montre peu de différences entre ceux-ci dans les conditions opératoires prévues pour notre système de stockage.

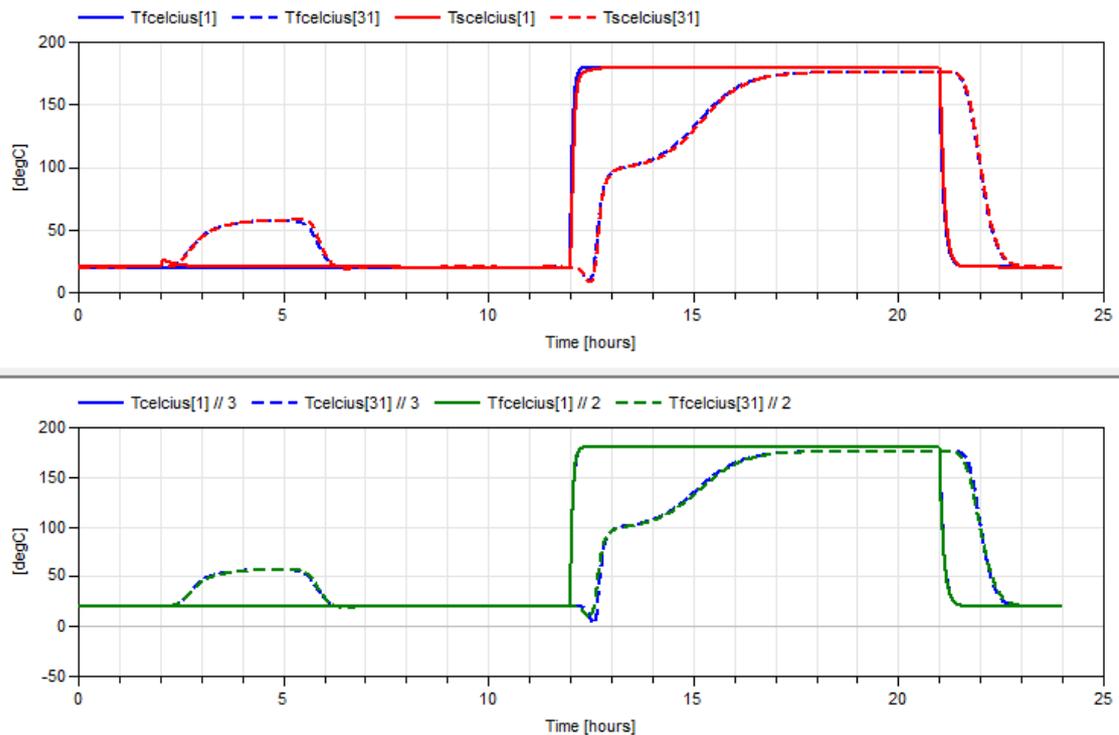


Figure D-1 : Comparaison des modèles 1T et 2T, températures en entrée et en sortie du réacteur

Le modèle 1T est donc sélectionné pour prévoir les performances du système de stockage de chaleur et dimensionner ce dernier.

Annexe E.Publication



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Energy Procedia 48 (2014) 405 – 412

Energy
Procedia

SHC 2013, International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry
September 23-25, 2013, Freiburg, Germany

Sensitivity analysis of the energy density in a thermo chemical heat storage device

Syntia Metchueng Kamdem^{a, b, *}, Kévyng Johannes^b, Frédéric Kuznik^b, Hassan Bouia^a,
Jean Jacques Roux^b

^a EDF R&D, Site des Remardières, 77818 Moret sur Loing Cedex, France
^b Centre Thermique de Lyon UMR 5008, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Abstract

Numerical simulation is used to present the spatial and temporal evolution of the temperature, the moisture content, the energy density and the instantaneous power in a fixed bed of zeolite beads during water adsorption. The sensitivity of the released energy density to some parameters (reactor geometry, feed relative humidity and temperature, kinetic coefficient, wall heat transfer coefficient, axial mass and thermal dispersion, permeability) is analyzed. To obtain optimal performances from the fixed-bed reactor and to meet the heating needs of a building, balance has to be found between the latter variables since they have an influence on the discharge duration and the power levels obtained.

© 2014 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
Selection and peer review by the scientific conference committee of SHC 2013 under responsibility of PSE AG

Keywords: thermal energy storage; zeolite; heat and mass transfer; sorption; energy density; instantaneous power.

* Corresponding author. Tel.: +33-160-736-317.
E-mail address: syntia.metchueng-kamdem@insa-lyon.fr

1876-6102 © 2014 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
Selection and peer review by the scientific conference committee of SHC 2013 under responsibility of PSE AG
doi:10.1016/j.egypro.2014.02.047

Annexe F. Corrélations entrées/résidu : analyse temps-fréquence

L'objectif est d'étudier les corrélations entre les résidus et les entrées, afin de voir si ces dernières sont mal prises en compte.

1 Rappels sur la transformée de Fourier

Joseph Fourier a montré qu'une fonction périodique pouvait être décomposée en une somme infinie de fonctions exponentielles périodiques complexes. La transformée de Fourier (TF) permet de décomposer un signal $x(t)$, généralement complexe et dépendant de la variable $t \in R$, en fonctions exponentielles complexes de différentes fréquences. Les coefficients de la décomposition sont les coefficients de la transformée de Fourier $X(f)$:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f) \cdot e^{2i\pi ft} df \quad (\text{F-1})$$

Pour calculer la valeur d'un coefficient de Fourier à la fréquence f , le signal $x(t)$ est multiplié par une exponentielle de fréquence f et intégré sur toute la plage temporelle :

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot e^{-2i\pi ft} dt \quad (\text{F-2})$$

Les signaux étant échantillonnés à la fois en temps et en amplitude la plupart du temps, ces derniers peuvent être assimilés à une suite contenant un nombre fini d'éléments. La transformée de Fourier d'un signal échantillonné $x_e(t)$ de période d'échantillonnage T_e est alors donnée par :

$$X(f) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n e^{-2i\pi n T_e f} \quad (\text{F-3})$$

C'est la Transformée de Fourier Discrète (TFD). La TFD se fait sur toute la durée du signal et donne donc un spectre moyen. Par conséquent, la TFD permet de dire en quelles quantités les fréquences existent mais elle ne dit pas à quels instants ces fréquences sont présentes. L'analyse spectrale classique convient donc à l'étude des signaux stationnaires pour lesquels chaque composante fréquentielle existe à tout instant, mais ne convient pas aux signaux non stationnaires.

Or, les signaux qui sont traités dans cette rubrique rentrent dans cette seconde catégorie.

2 La transformée de Fourier à Court Terme

L'idée générale de la Transformée de Fourier à Court Terme (TFCT) est d'effectuer une analyse de Fourier non pas sur la totalité du signal mais sur chaque portion du signal après avoir découpé ce dernier en trames. La durée de la trame est constante et doit être telle que le segment de signal étudié soit stationnaire. L'expression mathématique de cette transformation est la suivante :

$$X(k, f) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_n h(n - k) e^{-2i\pi n T_e f} \quad (\text{F-4})$$

Le résultat obtenu correspond à une représentation temps-fréquence du signal. Le signal est caractérisé par $x(t)$, h est une fonction de fenêtrage centrée en t . Pour obtenir la représentation spectrale autour de t , il suffit de déplacer par translation la fenêtre h et d'effectuer une transformation de Fourier sur le signal ainsi fenêtré.

La fenêtre d'analyse h peut être choisie arbitrairement, la plus simple étant la fonction créneau sur une durée T d'analyse inférieure à la durée du signal mais il est également judicieux de choisir toute fonction possédant à la fois une bonne localisation temps-fréquence (Ex : la fenêtre de Hamming, Hanning, de Gauss . . .) ainsi qu'une bonne régularité (décroissance rapide, fonction n fois dérivable, . . .).

Le spectrogramme est le carré du module de la transformation de Fourier à court terme associé à une distribution d'énergie :

$$\text{spectrogramme}(k, f) = |X(k, f)|^2 \quad (\text{F-5})$$

Le principe d'incertitude d'Heisenberg impose une valeur minimale pour la surface du "rectangle" représentant la localisation temps-fréquence. Le choix d'une taille de fenêtre unique pour représenter un signal par un spectrogramme impose par conséquent un compromis parfois difficile entre la précision de la localisation temporelle et celle de la localisation fréquentielle.

3 Application de TFCT

La TFCT est appliquée en phase de décharge à la configuration où le modèle est le moins performant, à savoir l'essai 4H. Le calcul faisant appel à une fenêtre de lissage, une fenêtre de *Hamming* de largeur $1h$ sera utilisée. Cette dernière permet d'obtenir un compromis entre une bonne résolution spectrale et une bonne localisation temporelle des composantes des signaux. Les différents spectrogrammes ont été calculés grâce à la boîte à outil développée par Auger et al. ([132]).

La forte amplitude de la composante basse fréquence présente dans les différents signaux (résidus) masque les autres composantes présentes dans ceux-ci comme le montre la Figure F-1.

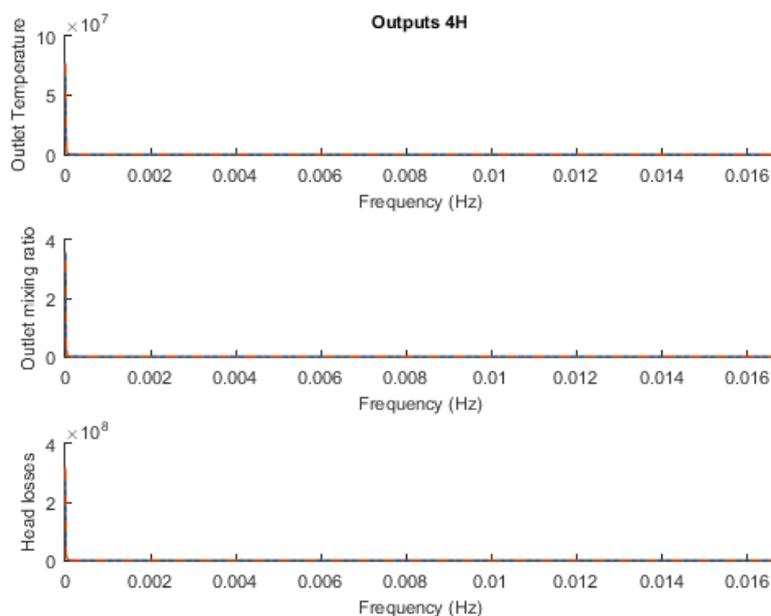


Figure F-1 : DSP des résidus pendant l'essai 4H

Les signaux sont donc filtrés à l'aide d'un filtre passe-haut de Butterworth d'ordre 4 (Figure F-2).

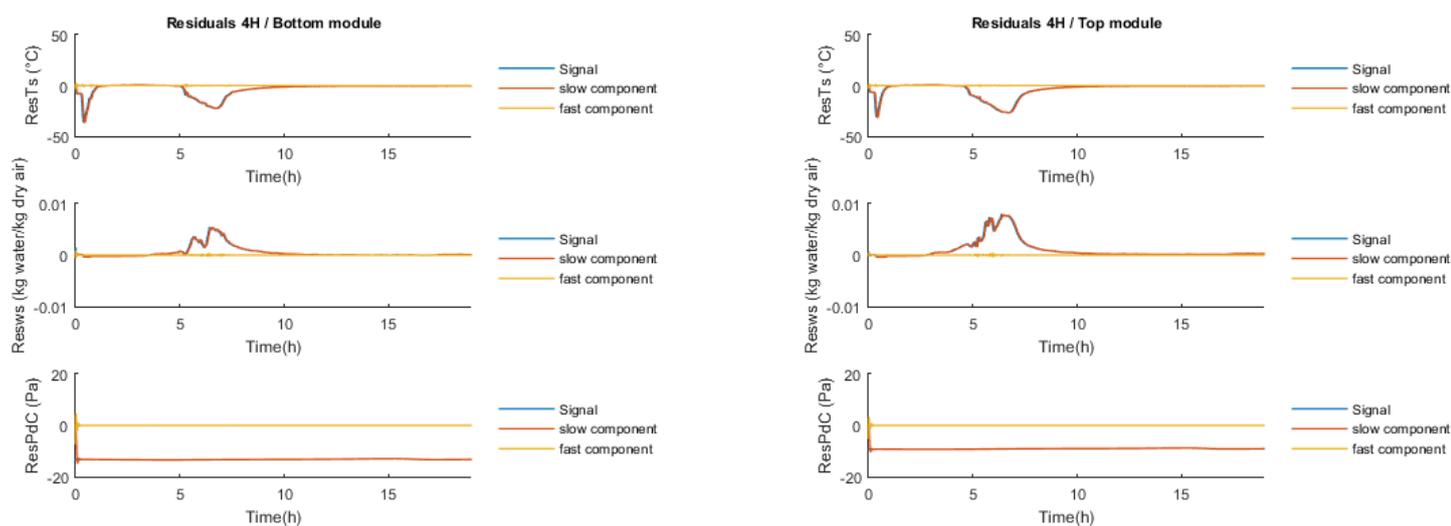


Figure F-2 : Résidus avec leurs composantes basses fréquences et haute fréquence dans les deux modules (essai 4H)

Les spectrogrammes obtenus pour les résidus sur la température et l'humidité spécifique en sortie du réacteur sont alors les suivants :

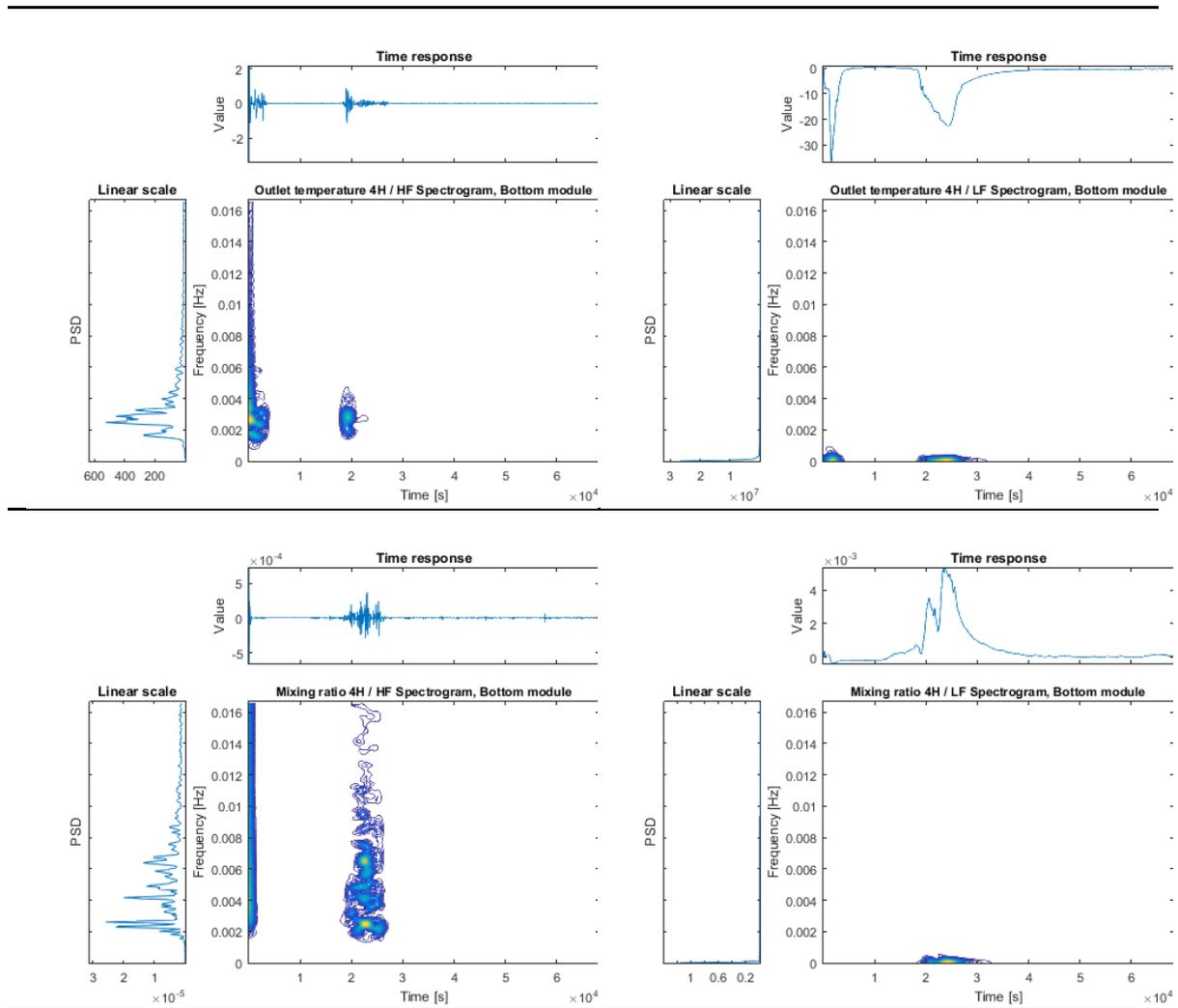


Figure F-3 : Spectrogrammes des résidus de température et d'humidité spécifique dans le module bas pendant l'essai 4H (dynamique rapide à gauche et dynamique lente à droite)

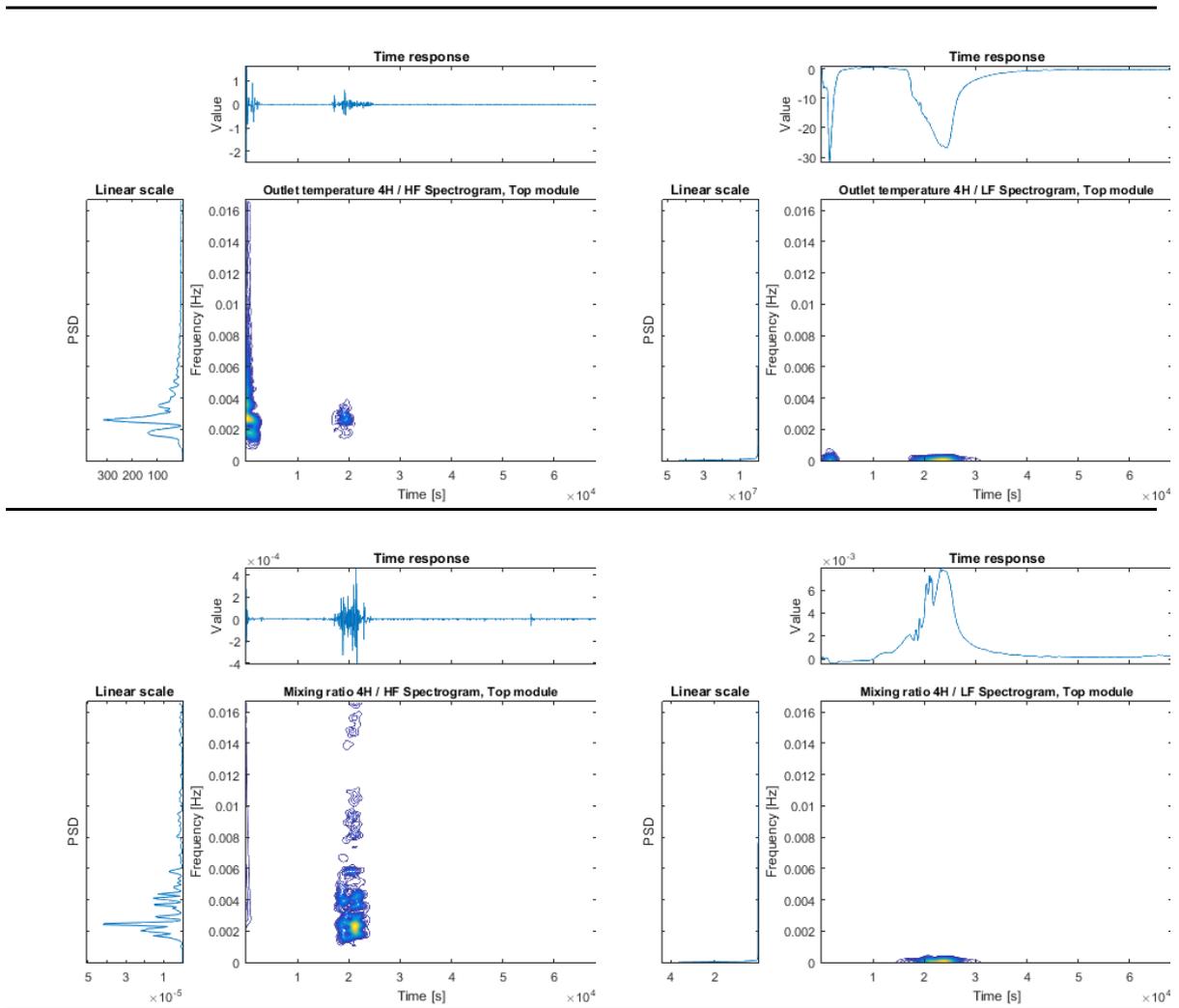
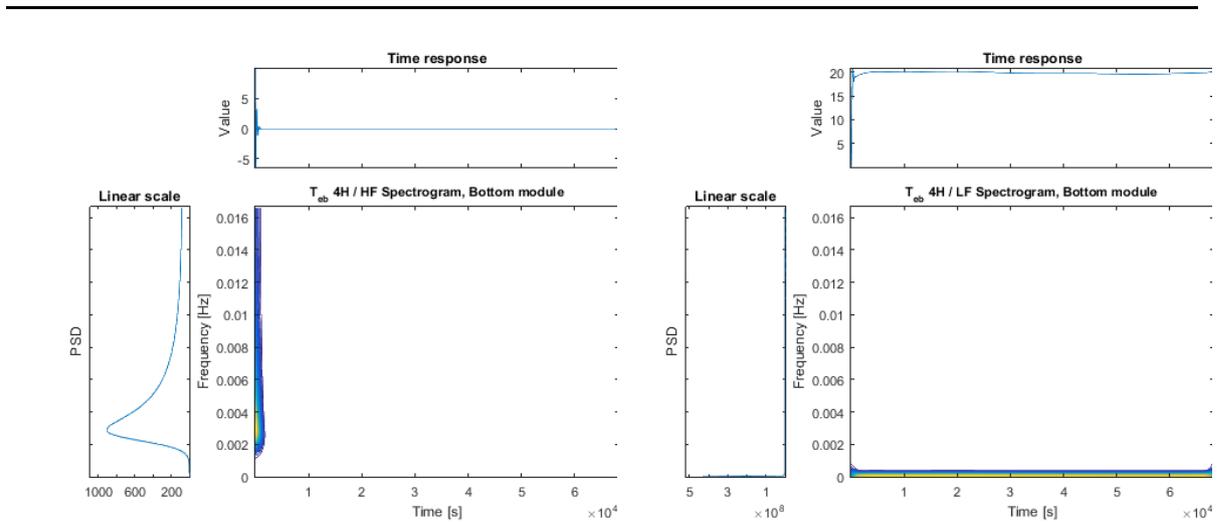


Figure F-4 : Spectrogrammes des résidus de température et d'humidité spécifique dans le module haut pendant l'essai 4H (dynamique rapide à gauche et dynamique lente à droite)

Quant aux entrées, leurs spectrogrammes sont regroupés dans la Figure F-5 ci-après.



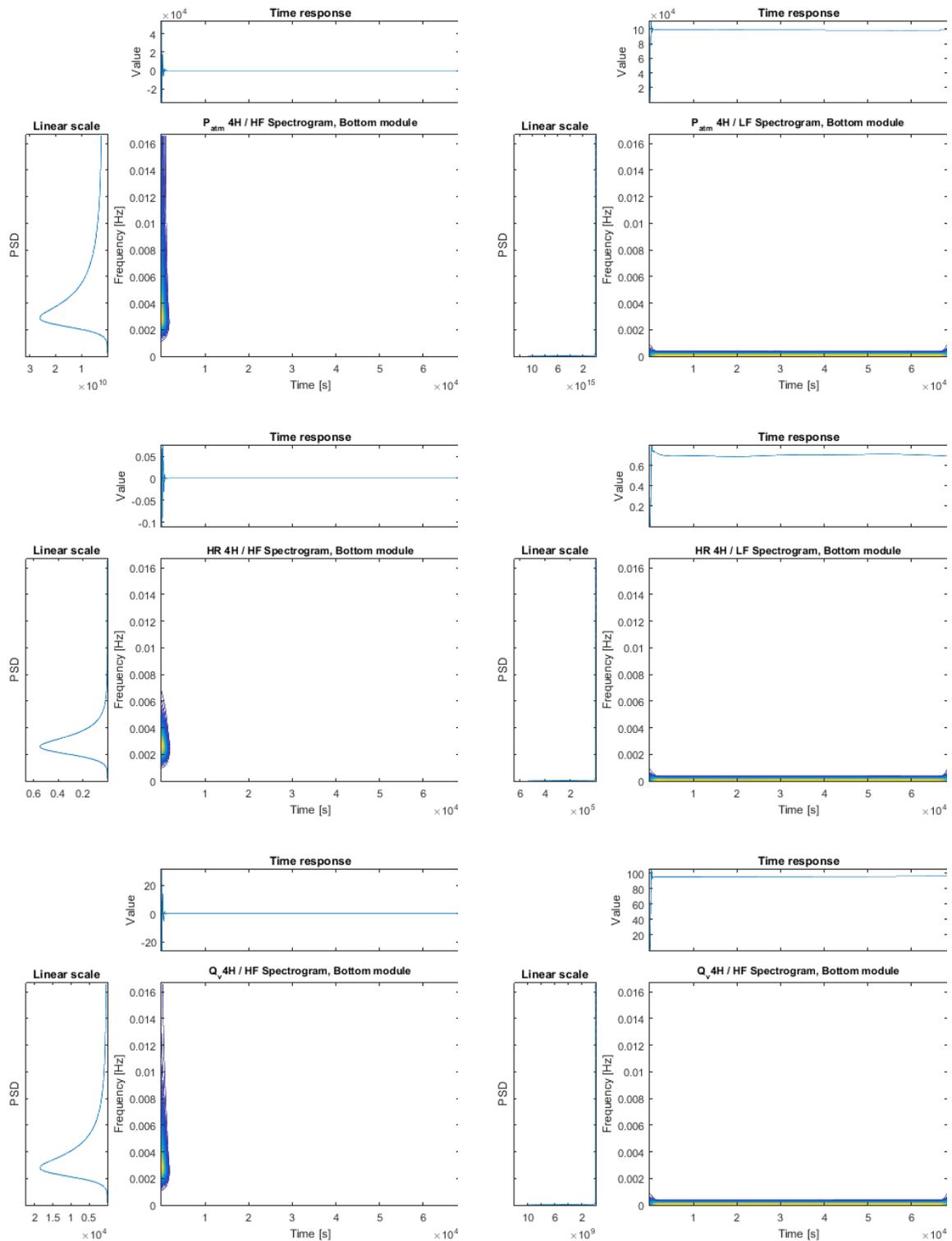


Figure F-5 : Spectrogrammes (dynamique rapide à gauche et lente à droite) des entrées du module bas (essai 4H)

Une entrée mal prise en compte par le modèle, et donc corrélée au résidu, sur une gamme de fréquence donnée l'est sur toute la plage de mesure : les deux signaux possèdent la même signature sur toute la durée de mesure. Si des perturbations

liées à l'initialisation sont mises en lumière, l'analyse des spectrogrammes des résidus et des entrées dans le cas l'essai 4H ne permet pas de mettre en évidence des corrélations entre ces deux groupes de paramètres.

Par contre, il est intéressant de noter qu'aussi bien dans le module haut que le module bas, le résidu de température semble être corrélé à celui de l'humidité spécifique aux alentours de 5,5h (20000 secondes dans la Figure F-3 et la Figure F-4).

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

<p>NOM : METCHUENG KAMDEM Prénoms : Syntia</p>	<p>DATE de SOUTENANCE : XX/06/2016</p>
<p>TITRE : Stockage de chaleur dans l'habitat par sorption zéolite/H₂O - Modélisation, Validation et Etude de cas</p>	
<p>NATURE : Doctorat Ecole doctorale : MEGA Spécialité : Energétique</p>	<p>Numéro d'ordre : 2016 - ISAL - XXXX</p>
<p>RESUME : Aux niveaux français et européen, des objectifs ambitieux concernant l'augmentation de la part des EnR dans le mix énergétique offrent un cadre propice au déploiement des systèmes de stockage d'énergie. Le stockage de chaleur notamment pour le chauffage de l'habitat résidentiel contribuerait au lissage de la courbe de charge et éviterait l'utilisation, en période de pointe, des centrales les plus polluantes ou l'importation d'électricité carbonée. Les systèmes de stockage de chaleur thermochimiques, avec une densité d'énergie élevée et de faibles pertes thermiques dans le temps, sont adaptés à l'application visée.</p> <p>Ces travaux de thèse portent sur la conception d'un système de stockage de chaleur à adsorption qui serait utilisé pour effacer le système de chauffage d'une maison individuelle ou d'un îlot de logements pendant les périodes de pointe de consommation en hiver. Le couple zéolite/H₂O, qui présente des caractéristiques intéressantes telle qu'une densité énergétique importante et remplit les conditions d'innocuité requises pour un système de stockage de chaleur pour l'habitat, est mis en œuvre dans réacteur modulaire à lit fixe.</p> <p>Un modèle numérique monodimensionnel de transferts couplés de masse et de chaleur dans un lit fixe de grains de zéolite parcourus par un flux d'air humide été élaboré. Ce dernier a été conçu de façon à pouvoir intégrer rapidement des données sur de nouvelles générations de matériaux et coupler le réacteur à d'autres modèles : bâtiment/sous-station/quartier. La nécessité d'obtenir des données sur les propriétés de sorption du couple zéolite/H₂O afin d'avoir des résultats de simulation fiables a été mise en évidence, notamment à basse pression partielle de vapeur d'eau et dans les conditions d'utilisation de l'application étudiée. L'étape de validation expérimentale montre que le modèle monodimensionnel permet une estimation satisfaisante de critères tels que : l'autonomie, la durée d'amorçage et la puissance moyenne fournie en phase de décharge ainsi que la durée de charge. Ce modèle est donc un bon outil de dimensionnement et de pilotage du réacteur. L'analyse de sensibilité, avec la méthode de Morris, a montré que l'amélioration des prévisions du modèle requiert une évaluation plus précise de la chaleur complémentaire de sorption et de la porosité du lit.</p> <p>Deux cas d'étude ont été traités : la maison BBC et un îlot de 50 maisons BBC. Après avoir estimé les besoins de chauffage d'une maison BBC à l'aide d'un modèle en thermique pure en climat froid, deux dimensionnements ont été proposés afin d'effacer soit l'hyper-pointe de 18h-20h soit la semaine la plus froide en hiver. Si la première stratégie aboutit à un système de stockage plus compact, la seconde permet de réduire le nombre de cycles marche/arrêt. La nécessité d'une commande prédictive pour le pilotage du système de stockage a été mise en lumière. Quant à l'îlot de 50 maisons BBC, la notion de foisonnement est considérée lors de l'estimation des besoins en chauffage pendant la semaine la plus froide en hiver à Nancy. La phase de charge du conteneur, un volume unitaire de stockage constitué du nombre de modules permettant de répondre aux besoins thermiques des usagers, se ferait par le biais de la chaleur fatale récupérée dans l'industrie (papetière ou agroalimentaire). Au cours de la semaine la plus froide, selon que la recharge du système de stockage est envisagée ou non, deux dimensionnements sont proposés. Pour des stratégies d'effacement similaires (semaine la plus froide en hiver), la comparaison du volume de stockage équivalent par maison dans l'îlot au volume de stockage pour une maison seule permet de souligner l'importance de la prise en compte du foisonnement. En effet, pour répondre aux besoins de chauffage à Nancy, un volume équivalent de 544 litres par maison dans l'îlot suffit contre 580 litres pour une maison BBC.</p>	
<p>MOTS-CLÉS : stockage de chaleur thermochimique ; zéolite ; transferts de chaleur et de masse ; sorption ; densité d'énergie ; puissance instantanée ; chaleur fatale industrielle ; foisonnement.</p>	
<p>Laboratoire (s) de recherche : Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon (CETHIL - UMR 5008)</p>	
<p>Directeur de thèse : Frédéric KUZNIK</p>	
<p>Président de jury :</p>	
<p>Composition du jury :</p>	