



HAL
open science

Stockage d'énergie thermique par un composite zéolite/MgSO₄-H₂O : étude thermocinétique du système MgSO₄ – H₂O et étude expérimentale des composites

Larysa Mikolaivna Okhrimenko

► **To cite this version:**

Larysa Mikolaivna Okhrimenko. Stockage d'énergie thermique par un composite zéolite/MgSO₄-H₂O : étude thermocinétique du système MgSO₄ – H₂O et étude expérimentale des composites. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEM001 . tel-01844255

HAL Id: tel-01844255

<https://theses.hal.science/tel-01844255>

Submitted on 19 Jul 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 : 2018LYSEM001

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Sciences, Ingénierie, Santé

Spécialité de doctorat : Génie de Procédés
Discipline : Science de Matériaux

Soutenue publiquement le par :
Larysa OKHRIMENKO

**Stockage d'énergie thermique par un
composite zéolite/MgSO₄ : étude
thermocinétique du système MgSO₄ – H₂O
et étude expérimentale des composites**

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :	DENOYEL Renaud MAZET Nathalie	Directeur de recherche, CNRS, Marseille Directrice de recherche, CNRS, Perpignan
Examineur s:	LORENTE Sylvie BENNICI Simona	Professeur, INSA, Toulouse Chargé de recherche, CNRS, Mulhouse
Directeur de thèse :	FAVERGEON Loïc	Maître de conférences, ENSM, Saint Etienne
Co-directeur de thèse	KUZNIK Frédéric	Professeur, INSA, Lyon
Encadrant de thèse :	JOHANNES Kévyn	Maître de conférences, Université Lyon1, Lyon
Invitée :	PIJOLAT Michèle	Professeur, ENSM, Saint Etienne

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX MECANIQUE ET INGENIERIE GENIE DES PROCEDES SCIENCES DE LA TERRE SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	K. Wolski Directeur de recherche S. Drapier, professeur F. Gruy, Maître de recherche B. Guy, Directeur de recherche D. Graillot, Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES INFORMATIQUE SCIENCES DES IMAGES ET DES FORMES GENIE INDUSTRIEL MICROELECTRONIQUE	O. Roustant, Maître-assistant O. Boissier, Professeur JC. Pinoli, Professeur X. Delorme, Maître assistant Ph. Lalevée, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AUGUSTO	Vincent	CR	Image, Vision, Signal	CIS
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BADEL	Pierre	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BEIGBEDER	Michel	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
CAMEIRAO	Ana	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
CHRISTIAN	Frédéric	PR	Science et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	MR	Sciences des Images et des Formes	SPIN
DEGEORGE	Jean-Michel	MA(MDC)	Génie industriel	Fayol
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DJENIZIAN	Thierry	PR	Science et génie des matériaux	CMP
DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAUCHEU	Jenny	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FOREST	Valérie	MA(MDC)	Génie des Procédés	CIS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Sciences de la Terre	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Sciences des Images et des Formes	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GONZALEZ FELIU	Jesus	MA(MDC)	Sciences économiques	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche	Mécanique et ingénierie	CMP
NORTIER	Patrice	PR1	Génie des Procédés	SPIN
O CONNOR	Rodney Philip	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PERES	Véronique	MR	Génie des Procédés	SPIN
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Sciences des Images et des Formes	SPIN
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
SANAUR	Sébastien	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Christophe Pijolat et Philippe Grosseau, les directeurs du centre SPIN, pour m'avoir accueillie durant ces trois dernières années au sein de leur laboratoire de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint Étienne.

Mille merci à mon directeur de thèse Loïc Favergeon d'avoir encadré mon travail, de m'avoir accompagnée tout au long de ces années de recherches et qui m'a fortement soutenu aux moments les plus délicats. Je le remercie pour sa confiance et la liberté qui m'ont permis d'avancer et devenir autonome, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils précieux pour trouver « les grandes solutions » aux, toujours, « petite questions ».

Je tiens également à remercier Michèle Pijolat, la directrice de la première année de ma thèse, pour le temps passé ensemble, la rigueur dans le travail, pour le savoir de transférer son amour vers la science. Les échanges scientifiques ont été remarquables, bien précieux et inoubliables. J'ai eu l'honneur de travailler à ses côtés et avec le grand respect je dis merci.

Mes remerciements iront aussi à mes co-directeur de thèse Frédéric Kuznik et encadrant de thèse Kévy Johanes pour leur accueil chaleureux au sein du laboratoire CETHIL d'INSA de Lyon, pour nos réunions certes rares mais pleines de discussions pointues, des précieux conseils et des sources de réflexion.

Je suis bien reconnaissante à l'ensemble des membres de mon jury d'avoir accepté de juger le contenu scientifique de mon manuscrit, de participer à ma soutenance, et enfin pour avoir fait de ce jour un grand moment inoubliable dans ma vie professionnelle. Je remercie Renaud Denoyel, directeur de recherche au sein de CNRS à Marseille, Nathalie Mazet, directrice de recherche au sein de CNRS à Perpignan, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi que Sylvie Lorente, professeur d'INSA de Toulouse, et Simona Bennici, chargée de recherche au sein de CNRS de Mulhouse, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je souhaite également à remercier Michel Soustelle pour les échanges scientifiques ce que l'on a eu au cours de ces trois années, ses encouragements qui m'ont permis de surmonter certaines difficultés, sa sympathie et sa disponibilité hors des réunions d'équipe.

Mes remerciements sont également adressés à toutes les personnes qui n'ont pas que participer au déroulement de cette thèse mais m'ont permis de réaliser certains « mes caprices scientifiques » et de remonter mon moral quand je lâchais les mains : tout d'abord Richard Drogo qui a eu la patience pour m'aider à monter mes manips, réparer, modifier et ensuite re-réparer mon appareil, pour son humeur et le sens positif de la vie ; Marc Rouvière et Maxime Minot pour leurs aides sur certaines manipulations et le dépannage au quotidien ; Laëticia Vieille pour sa sympathie et la disponibilité pour Raman, conseils sur

TG et DSC ; Véronique Pères pour sa bonne humeur et les conseils bien précieux ; Olivier Valfort d'avoir me former en DRX et tomographie de rayons X, réaliser les analyses sous vapeur ; Marie-Claude Bertholin avec qui c'était grand plaisir de réaliser les mesures de granulométrie en papotant et partagent les histoires de la vie ; Eric Serris pour la modélisation en 3D et les conseils sur les matériaux poreux ; Marilynne Mondon, Sergio Sao-Joao pour la formation sur les MEB, leur disponibilité pour répondre à mes questions et l'aide lors des observations ; Gilles Blanc pour sa gentillesse, les discussions pendant la préparation des échantillons en résine et les mesures en microscopie optique ; Frédéric Gallice et Daniel Garcia pour les analyses ICP, Jérôme Mancuso pour le dépannage informatique ; Andrée-Aimée Toucas toujours très gentille et aimable, qui refuse jamais pour l'aide dans les recherches bibliographiques et Nathalie Celle et Céline Bachekour pour leur aide administratif et leur bonne humeur et le sourire.

Je tiens également à remercier tous mes collègues de PTSI (l'ancien PRESSIC) qui font la partie d'une grande famille, pour leurs conseils et l'écoute pendant les réunions, petites sorties inoubliables en équipe et l'ambiance juste géniale : Jean-Paul Viricelle, Philippe Breuil, Mathilde Rieu, Maelig Ollivier, Christophe Pijolat, Guy Tournier. Les doctorants et post-doctorants qui ont ajouté la couleur dans ma vie comme dans la vie d'équipe : tout d'abord mon collègue de bureau Juan-Carlos Pereira avec qui l'on a partagé 3 ans de vie quand même, pour son sourire rayonnant, motivation incassable, son positif dans la vie, son soutien au moment vraiment difficile et les histoires de ses voyages au travers du monde, cela va me vraiment manquer mais si l'on gardera le contact (je viendrai pour ton mariage n'importe où et n'importe quand ☺) ; mon premier collègue de bureau Omar Al Haj qui m'a accompagné les premiers jours d'installation à l'école ; João Preturlan avec qui l'on a gâché pas mal de brouillons pour d'écrire nos théorèmes sur les différents sujets, pour nos discussions longues mais plein de bon sens et scientifiques, pour son humeur dans la vie quotidienne, son esprit extrêmement ouvert et sa gentillesse ; Mathilde Gestin, une petite de C0, pour les bons moments, toujours souriante et très serviable ; Sondes Hamdi qui m'a fait découvrir la culture de la Tunisie avec ses beaux paysages et bien sûr la gourmandise tunisienne ; Mohamad Hijazi, Didier Grondin, Mariana Marino avec qui j'ai passé les premières années de la thèse, qui m'ont partagé leur idées sur tel ou tel sujet ; et avec qui j'ai passé pas beaucoup du temps mais riche en émotion et humeur : Romaric Collet, Gita Nematbakhsh, Thomas Cavoué, Andrien Reynaud, Omar Kassem et Lenaic Desfougeres. Merci beaucoup pour les gâteaux des réunions, soirées entre les doctorants, les conférences. Ne sont pas oubliés les autres collègues de SPIN et SMS qui ont animé les pauses-café, les soirées dehors du travail : Jie Xu, Xavier Bednarek, Maxym Bourel, Michal Mroz, Briec Evangelista, Sylvain Martin, Klervi Rannou, Hervé Chapuis, Fayssal Boucheikhchoukh, Solmaz Borromandi-Barati, Saheb Maghsoodloobabakhani, Son Ho-Van, Kien Pham-Trung, Haithem Louati. Pour résumer, je remercie toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de connaître au cours de ces 3 années.

Je remercie également tous mes amis qui ont vécu cette aventure de loin mais avec moi : Alona, Alla et Sergie ; qui m'ont encouragé et qui ont montré la sincérité d'amitié au moment difficile, qui m'ont donné l'aide inestimable : Karl et Tiphaine, Audry et Benjamin. Ce travail n'a pas pu être supportable sans ma famille : mes parents, mon frère Slavik et ma soeur Jenia avec ses familles qui ont été toujours là avec moi et pour moi. Leur soutien sans faille, leur croyance en moi m'ont toujours motivé, m'ont donné la force d'aller plus loin, et rien dans cette vie ne sera pas suffisamment pour exprimer ma gratitude vers eux. Je tiens également remercier ma belle-famille, pour les visites et les repas familiales, pour leur encouragement.

Et enfin, je dédie ce travail à la personne qui a vu en moi la force d'une battante, le cœur de la taille d'une planète, qui croyait toujours en moi, même si j'ai voulu arrêter ce parcours, sans qui cette thèse n'aurait jamais eu lieu ou peut-être avait été abandonné, sur les épaules de qui j'ai pu mettre mes problèmes, qui me supporte et m'encourage, à toi mon chéri Olivier. Merci pour ta patience, ton amour, pour ce monde magnifique ce que tu as créé autour de moi et pour moi, merci pour le cadeau le plus cher au monde...

« La chose la plus précieuse que vous pouvez faire est une erreur.
Vous ne pouvez rien apprendre en étant parfait. »

Adam Osborne

Table des matières

Table des matières.....	i
Nomenclature.....	v
Contexte.....	1
Introduction générale	2
Référence.....	3
Chapitre 1 Etude bibliographique.....	4
1.1. Le contexte et les enjeux du stockage de chaleur.....	4
1.2. Etat de l'art du stockage d'énergie thermique.....	6
1.2.1 Critères de sélection des matériaux de stockage.....	7
1.2.2 Principe de fonctionnement du système de stockage par chaleur sensible..	7
1.2.3 Principe de fonctionnement du système de stockage par chaleur latente....	8
1.2.4 Système de stockage par sorption physique.....	9
I. Définition.....	9
II. Principes de fonctionnement.....	9
III. Matériaux de stockage par sorption physique.....	11
1.2.5 Système de stockage par réaction chimique.....	17
I. Définition et principe de fonctionnement.....	17
II. Matériaux pour le stockage par voie chimique	17
1.2.6 Stockage à sorption par composite	22
1.2.7 Classification des systèmes de stockage par sorption	25
1.2.8 Systèmes existants de stockage d'énergie thermique par sorption et par voie chimique	27
1.3. Etat de l'art du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	31
1.3.1. Etude thermodynamique.....	31
1.3.2. Etude cinétique de la déshydratation et l'hydratation.....	33
Conclusion de l'étude bibliographique	38
Référence.....	39
Chapitre 2 Résultats expérimentaux du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	45
2.1 Caractérisation du solide étudié	45
2.1.1. Morphologie.....	46
2.1.2. Granulométrie.....	49
2.1.3. Etude diffractométrique	51
2.1.4. Isotherme de sorption et surface spécifique.....	52

2.1.5.	Tomographie.....	53
2.1.6.	Conclusions sur le choix du solide initial	55
2.2	Analyses thermogravimétriques de la déshydratation	56
2.2.1	Choix des conditions expérimentales	56
2.2.2	Condition d'analyse.....	59
I.	Protocole opératoire.....	59
II.	Influence de la masse initiale d'échantillon et reproductibilité.....	60
2.2.3	Résultats expérimentaux.....	61
I.	Effet de la pression de vapeur d'eau	61
II.	Effet de la température.....	63
III.	Étude de la déshydratation sous pression de vapeur d'eau avec paliers de température.....	64
IV.	Effet de la surface spécifique.....	65
2.2.4	Etude in-situ par diffraction des rayons X.....	67
2.3	Analyse thermogravimétrique de l'hydratation	68
2.3.1	Choix des conditions expérimentales	68
2.3.2	Mode opératoire	69
2.3.3	Résultats expérimentaux.....	70
I.	Influence de la pression de vapeur d'eau sur l'hydratation de SH2.....	70
II.	Influence de la pression de vapeur d'eau sur l'hydratation de SH1	73
2.3.4	Étude in-situ de l'hydratation par diffraction des rayons X.....	74
2.3.5	Etude in-situ par spectroscopie Raman.....	75
	Conclusion des résultats expérimentaux	79
	Référence.....	80
Chapitre 3 Modélisation thermodynamique du système $MgSO_4-H_2O$		81
3.1	Modèle d'équilibre thermodynamique entre la vapeur d'eau et les hydrates.....	81
3.1.1	Règle des phases de Gibbs	81
3.1.2	Équilibre dans le cas d'hydrates stœchiométriques.....	83
3.1.3	Équilibre dans le cas d'un hydrate non-stœchiométrique	84
I.	Hydrate non-stœchiométrique avec molécules d'eau délocalisées et mobiles.....	85
II.	Hydrate non-stœchiométrique avec molécules d'eau localisées	89
3.2	Application de modèle thermodynamique au système $MgSO_4-H_2O$	94
3.2.1	Calcul de teneur en eau.....	95
3.2.2	Équilibre entre la vapeur d'eau et les hydrates non-stœchiométriques	97
3.2.3	Variation des paramètres thermodynamiques avec la température.....	99

Conclusion.....	102
Références	103
Chapitre 4 Modélisation cinétique du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	104
4.1. Modélisation de la réaction de déshydratation	104
4.1.1 Test de pseudo-stationnarité.....	104
4.1.2 Mécanisme réactionnel de la déshydratation de $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	107
I. Lois de Fick et coefficient de diffusion.....	108
II. Lois cinétiques	110
4.1.3 Application du modèle aux données expérimentales.....	111
4.1.4 Variation du paramètre cinétique k avec la température et avec la pression de vapeur d'eau	114
4.1. Modélisation de la réaction d'hydratation	117
4.2.1 Interprétation phénoménologiques des courbes expérimentales d'hydratation	117
4.2.2 Modélisation cinétique par germination-croissance.....	118
4.2.3 Lois cinétiques pour l'hydratation d'hydrates de MgSO_4	121
4.2.4 Application du modèle aux données expérimentales pour différentes conditions d'hydratation	124
4.2.5 Variation des paramètres cinétiques avec la température et la pression de vapeur d'eau	126
Conclusion.....	128
Références	129
Chapitre 5 Développement du composite zéolite/ MgSO_4	130
5.1 Matrice poreuse.....	130
5.2 Synthèse du composite zéolite/ MgSO_4	131
5.3 Caractérisation des matériaux poreux	132
5.3.1 Caractérisation par ICP-AES.....	132
5.3.2 Etude par diffraction des rayons X.....	132
5.3.3 Surface spécifique, isothermes de sorption et distribution des tailles de pores	134
5.3.4 Morphologie.....	142
5.4 Résultats expérimentaux de thermogravimétrie.....	142
5.4.1 Isobares expérimentales des zéolites et des composites.....	143
5.4.2 Courbes cinétiques expérimentales	148
5.5 Couplage ATG-DSC et chaleur d'hydratation	150

Table des matières

Conclusion.....	153
Référence.....	154
Conclusion générale.....	155
Annexes.....	159
Annexe 1 Solutions strictement régulières	159
Annexe 2.1 Pseudo-stationnarité.....	161
Annexe 2.2 Méthode du test pseudo-stationnarité	162
Annexe 2.3 Description du couplage thermogravimétrie-calorimétrie.....	163
Annexes 2.4 Résultats de la modélisation de la réaction de déshydratation	164
Annexe 2.5 Modèle cinétique à deux processus	166
Annexes 3.1 Résultats des isobares obtenues pour les zéolites et les composites	169
Annexes 3.2 Courbes ATG-DSC.....	171
Références	172
Liste des figures.....	173
Liste des tableaux	179

Nomenclature

Abréviations :

ATG	Analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
BET	Méthode de calcul de la surface spécifique développée par Brunauer, Emmet et Teller
BJH	Méthode de distribution de taille de pores développée par Barrett, Joyner et Halenda
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
ICP - AES	Spectrométrie d'émission à source plasma à couplage induit
TES	Stockage d'énergie thermique

Lettres:

<i>a</i>	Activité chimique
<i>B</i>	Coefficient qui dépend de la température et est indépendant de la pression et de la composition
<i>C</i>	Concentration d'espèce diffusant (mol.m^{-3})
<i>C₀</i>	concentration des molécules d'eau dans l'atmosphère à la surface du grain (mol.m^{-3})
<i>C₁</i>	Concentration initial du grain (mol.m^{-3})
<i>C_s</i>	concentration des molécules d'eau à la surface du grain (mol.m^{-3})
<i>C_p</i>	Capacité calorimétrique massique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
<i>d</i>	Diamètre équivalent (nm)
<i>D</i>	Coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

E_a	Energie d'activation du processus élémentaire ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
F	Degré de liberté du système
G_D	Facteur géométrique
G_{298}^0	Enthalpie libre de réaction à 298 K ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
H_{298}^0	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
\vec{J}	Flux de diffusion ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)
k	Coefficient de transfert à la surface ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
$K(T)$	Constant d'équilibre de la réaction
L	Rapport du coefficient de transfert à la surface et du coefficient de diffusion multiplié par le rayon
m	Masse de matériau (g)
M	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
n_0	Quantité initiale de solide réactant (mol)
N_0	Nombre de sites préférentiels
P	Pression de vapeur d'eau
q	Quantité d'eau adsorbée
Q	Quantité d'énergie (J)
r	Rayon d'un grain sphérique (m)
s_0	Surface initiale d'un grain (m^2)
s_p	Aire de la surface active (m^2)
S_{BET}	Surface spécifique (m^2g^{-1})
S_{298}^0	Entropie standard de formation à 298 K ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
t	Temps (s, min ou h)
T	Température (K ou °C)
V	Volume de la zone réactionnelle (m^3)
V_m	Volume molaire ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
x_i	Fraction molaire de molécules d'eau ou de lacunes d'eau

X Concentration de l'espèce

Lettres grecques :

α	Degré d'avancement de la réaction
β	Coefficient
\mathfrak{B}	Coefficient indépendant de la température mais dépend de la composition
γ	Fréquence surfacique de germination (nb germ.m ⁻² .s ⁻¹)
γ_i	Coefficient d'activité de molécules d'eau ou de lacunes d'eau
δ	Epaisseur de couche à la surface
ε	Quantité de molécules d'eau
ρ	Masse volumique (kg.m ⁻³)
ν	Coefficient stœchiométrique d'espèce
μ	Potentiel chimique (J.mol ⁻¹)
τ	Temps où un germe apparaît sur la surface d'un grain (s)
φ	Nombre de phase en équilibre
ϕ	Réactivité surfacique de croissance (mol.m ⁻² .s ⁻¹)

L'exposant *eq* réfère à l'état d'équilibre du système

Contexte

La hausse du prix des sources d'énergies d'origine fossile en raison de leur raréfaction inéluctable, la croissance régulière de la demande d'énergie et le problème climatique au cours de ces dernières années sont devenus la réalité incontestable de notre société. Dans ce contexte énergétique l'Union Européenne a imposé en 2007 aux Etats membres les objectifs pour 2020 de 1) diminuer la consommation d'énergie de 20 %, de 2) couvrir 20 % de la consommation finale d'énergie par les énergies renouvelables et de 3) réduire les émissions de CO₂ de 20 %.

A l'échelle de la France, l'ADEME s'est engagée au travers de son Grenelle de l'environnement à augmenter la part des énergies renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie à 23 %, réduire de 14 % les émissions de CO₂ pour 2020 par rapport à 2005 ainsi que diviser ce chiffre par quatre à l'horizon 2050.

En France, la consommation d'énergie finale du secteur résidentiel-tertiaire atteint 45,1 % de la consommation totale [1]. Cela fait de ce secteur un candidat de choix pour la transition énergétique. L'énergie solaire est la source d'énergie renouvelable la plus prometteuse dans le secteur résidentiel comme substitut aux énergies fossiles pour le chauffage du bâtiment et la production d'eau chaude sanitaire. Néanmoins son caractère intermittent oblige à trouver des moyens d'améliorer l'efficacité énergétique et la flexibilité des systèmes. Il s'agit de rechercher de nouveaux systèmes de stockage d'énergie thermique capable d'équilibrer et de concilier l'offre pendant les périodes d'ensoleillement et la demande en énergie. Cela permet d'abaisser le coût des factures énergétiques des foyers et de diminuer, de manière significative, les émissions de gaz à effet de serre. C'est également un moyen de rationaliser la gestion des énergies à l'échelle du réseau. C'est dans ce contexte que s'inscrit le sujet de cette thèse.

Introduction générale

Le stockage d'énergie thermique est une technologie intéressante du point de vue de son potentiel et de son coût abordable. Parmi les différents procédés de stockage d'énergie thermique, ceux utilisant des réactions chimiques renversables possèdent notamment les densités de stockage théoriques les plus importantes. Parmi tous les systèmes solide/gaz étudiés, le couple sulfate de magnésium / vapeur d'eau se révèle comme un des candidats prometteurs [2]. Ce matériau possède une densité énergétique de l'ordre de $2,8 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-3}$, correspond aux critères de sélection comme matériau non-toxique, non-corrosif et avec une température de fonctionnement pouvant être assurée par un système de capteur solaire. Néanmoins la poudre de sulfate de magnésium présente l'inconvénient de former des agglomérats au cours des cycles déshydratation/hydratation rendant ainsi difficile le transfert de vapeur d'eau et conduisant à la réduction de la performance du système [3].

Les composites formés d'une matrice poreuse et d'un sel hygroscopique permettent de réduire le problème du transfert du gaz et de bénéficier de la chaleur à la fois issue de la réaction chimique sur le sel hygroscopique et de l'adsorption sur le matériau poreux. Le composite zéolite/ MgSO_4 montre des résultats intéressants pour l'application du stockage inter-saisonnier de l'énergie thermique [4]. Néanmoins le développement d'un tel système reste un défi technologique, le frein principal étant la compréhension incomplète des phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

Cette thèse, financée par l'ARC Energie de la région Rhône-Alpes, a donc pour principal objectif l'étude des réactions chimiques d'hydratation et de déshydratation mises en jeu dans le système « sulfate de magnésium/vapeur d'eau ».

Dans le premier chapitre, un état de l'art des systèmes de stockage d'énergie thermique par chaleur sensible, par chaleur latente, par sorption ainsi que par réaction chimique est présenté. En se basant sur ces recherches bibliographiques, le couple réactif $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ est sélectionné pour le stockage d'énergie thermique par réaction chimique. Les études menées pour analyser la réactivité du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ sont également détaillées, aussi bien du point de vue thermodynamique que cinétique.

Ce système étant retenu, la caractérisation du solide de sulfate de magnésium initial et tout au long de la réaction, ainsi que les études expérimentales par thermogravimétrie font l'objet du deuxième chapitre. La caractérisation du matériau par différentes techniques permet de déterminer les propriétés morphologiques et physico-chimiques du solide étudié ainsi que leurs évolutions au cours des réactions. L'étude par thermogravimétrie des réactions de déshydratation et d'hydratation permettront à la fois de déterminer la dépendance de la teneur en eau dans le solide avec la température et la pression de vapeur d'eau, et d'obtenir les courbes de vitesse de réaction pour différentes conditions de température et de pression de vapeur d'eau.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'équilibre thermodynamique entre le sulfate de magnésium et la vapeur d'eau. Les différents modèles thermodynamiques de la littérature sont tout d'abord présentés, puis, en se basant sur les résultats du chapitre précédent, le modèle adéquat est retenu et appliqué aux données expérimentales. Les variations des paramètres thermodynamiques en fonction de la température sont alors déterminées.

Le quatrième chapitre présente la modélisation cinétique des réactions de déshydratation et d'hydratation. Les résultats expérimentaux obtenus par thermogravimétrie sont exploités et les caractérisations physico-chimiques de la poudre sont utilisées afin d'écrire les mécanismes correspondants et d'en déduire des modèles physico-chimiques adaptés. La confrontation des modèles aux courbes expérimentales permet de déterminer les variations des différents paramètres cinétiques avec la température et la pression de vapeur d'eau.

Dans le cinquième et dernier chapitre, le matériau composite zéolite/MgSO₄ a été développé et caractérisé. Ces études montrent l'importance du procédé de synthèse choisi sur les capacités de sorption et du transfert de masse. La nature de la zéolite ainsi que la teneur en MgSO₄ dans la matrice poreuse sont également étudiées. L'impact de ces deux paramètres sur la capacité du composite à fixer la vapeur d'eau est présenté.

Référence

- [1] Monnoyer-Smith L. and al., "Bilan énergétique de la France pour 2014. Technical report, Ministère de l'Écologie du Développement durable et de l'Énergie, Commissariat général au développement durable - Service de l'observation et des statistiques - Sous-direction des statistiques de l'énergie," 2015.
- [2] K. E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, and W. K. L. Ruck, "A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage," *Appl. Energy*, vol. 124, pp. 1–16, 2014.
- [3] F. Kuznik and K. Johannes, "A Review on Chemisorption Heat Storage in Low-energy Buildings," *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 2333–2341, 2014.
- [4] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, and J.-J. Roux, "Development and characterisation of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 7, pp. 1831–1837, Jul. 2011.

Chapitre 1 Etude bibliographique

Au cours de ce chapitre d'étude bibliographique, les différents systèmes de stockage d'énergie thermique vont être présentés et comparés afin de bien comprendre leur fonctionnement, les matériaux candidats, les atouts et les faiblesses de chaque type du système. L'étude bibliographique permet de faire le point sur les critères de sélection, les technologies utilisées, les matériaux étudiés pour les procédés de stockage. Dans la seconde partie de l'étude bibliographique, nous allons nous focaliser sur l'état de l'art des couples réactifs choisis pour le travail de cette thèse. Cela nous permettra de clarifier les objectifs de la thèse et la procédure d'étude.

1.1. Le contexte et les enjeux du stockage de chaleur

En 2007 l'Union Européenne s'est engagée dans les objectifs ambitieux de lutte contre le changement climatique et l'amélioration de l'efficacité énergétique. Elle y avait fixé la réduction des émissions de gaz à effet serre de 20 %, la réduction de la consommation d'énergie de 20 % et l'augmentation de la part d'énergie renouvelable de 20 % par rapport aux niveaux de 1990 d'ici 2020 [1].

A l'échelle de la France, les objectifs fixés pour 2020 sont l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie à 23 %, la réduction de 14 % des émissions de CO₂ par rapport à 2005 ainsi que diviser ce chiffre par quatre à l'horizon 2050 (ADEME). La loi de transition énergétique pour la croissance verte et la stratégie nationale bas carbone adoptée en 2015, a permis de confirmer les objectifs du pays et de renforcer la stratégie politique en matière d'énergie et changement climatique.

La consommation française d'énergie du secteur résidentiel-tertiaire représente 45,1 % de la consommation totale d'énergie en 2014, juste devant le secteur du transport 32,5 %, l'industrie 15,8 % et l'agriculture 3,1 % [2]. Au niveau des émissions de gaz à effet de serre cela représente plus de 72 millions de tonnes de CO₂ soit 24 % des émissions totale de CO₂. D'après la répartition de la consommation finale d'énergie du secteur tertiaire (Figure 1.1), la majorité de l'énergie est consommée sous forme de chaleur : le chauffage de l'habitat représente 47 % et la production d'eau chaude sanitaire représente 10 %.

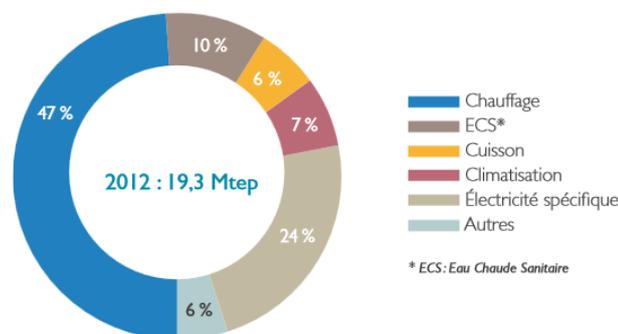


Figure 1.1 Répartition de la consommation d'énergie finale en 2012 dans les habitats (ADEME 2015).

En effet le secteur résidentiel-tertiaire apparait comme un élément clé dans la transition énergétique. Surtout que selon des normes de la réglementation thermique 2015, pour une diminution de la facture énergétique des foyers, la consommation maximale annuelle des nouveaux bâtiments doit être inférieure à $0,18 \text{ GJ.m}^{-2}$ (soit 50 kWhep.m^{-2}) par an en moyenne. Ainsi les actions pour une meilleure isolation thermique du bâtiment et pour l'accroissement des énergies renouvelables dans l'habitat jouent un rôle essentiel dans une telle politique de réduction des gaz à effet de serre et dans cette recherche d'une meilleure efficacité énergétique.

En tenant compte du progrès technologique significatif de ces dernières années dans le domaine des énergies renouvelables, l'énergie solaire - source d'énergie propre et renouvelable à l'échelle humaine – a été identifiée comme une solution prometteuse depuis de nombreuses décennies. De plus, l'ADEME dans son scénario de 2050, a une supposition très optimiste des évolutions du coût de productions des énergies renouvelables dont l'énergie solaire : il a été estimé la baisse du coût d'environ 60 %. Cependant, la production d'énergie à partir du soleil est, par nature, intermittente. L'exemple d'une maison individuelle de 120 m^2 munie de 10 m^2 de capteur solaire situé à Chambéry, présenté sur la Figure 1.2, met en évidence un excès d'énergie solaire en période estivale et une demande d'énergie en période hivernale plus importante que le potentiel renouvelable disponible. En raison de ce caractère intermittent, les systèmes de stockage d'énergie peuvent permettre de rendre compatible l'offre et la demande en énergie à la fois spatialement et temporellement, et ainsi valoriser par exemple l'excès d'énergie solaire obtenu pendant l'été pour réaliser un stockage de chaleur de longue durée, de sorte à pouvoir utiliser cet excès pendant les périodes de chauffage en hiver.

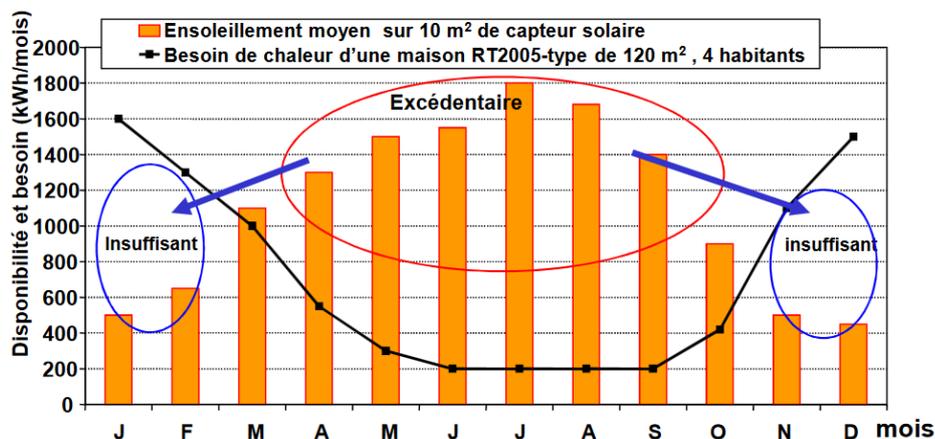


Figure 1.2 Décalage saisonnier entre la demande et la fourniture d'énergie d'un bâtiment de 120 m^2 à Chambéry (France)[3].

Le développement des systèmes de stockage de l'énergie thermique joue le rôle essentiel dans la valorisation de l'efficacité énergétique des réseaux et des énergies renouvelables, dans l'amélioration du rendement des machines de production de chaleur/froid et dans la récupération de la chaleur issue d'industrie. Dans les paragraphes suivants, les différentes technologies de stockage thermique d'énergie seront présentées ainsi que leur fonctionnement et les matériaux utilisés.

1.2. Etat de l'art du stockage d'énergie thermique

Les systèmes de stockage d'énergie thermique (Thermal Energy Storage (TES) en anglais) sont utilisés pour stocker temporairement l'énergie thermique sous forme de chaleur. De tels systèmes permettent de répondre à plusieurs besoins selon leurs domaines d'application, d'un logement particulier aux usages industriels par exemple. Les recherches montrent que le stockage d'énergie est possible tout au long de la journée et à la fois pour plusieurs mois ce qui est intéressant pour une application et un développement de ce type de système dans les bâtiments.

En générale, un cycle de fonctionnement de chaque système TES consiste en trois étapes:

- la charge (charging) est une étape du stockage de chaleur ;
- le stockage (storage) de la chaleur ;
- la décharge (discharging) est une phase de déstockage de la chaleur.

Les TES peuvent être distingués selon leur mécanisme de stockage en quatre groupes: le stockage par chaleur sensible, par chaleur latente, par sorption et par réaction chimique. La Figure 1.3 présente la densité énergétique volumique de différents matériaux utilisés pour l'application du stockage d'énergie thermique pour différents types de stockages dans une large gamme de température ($20\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$). La densité énergétique peut être définie comme la quantité d'énergie stockée dans un système donné dans une période de temps par unité de volume ou de masse [3, 4].

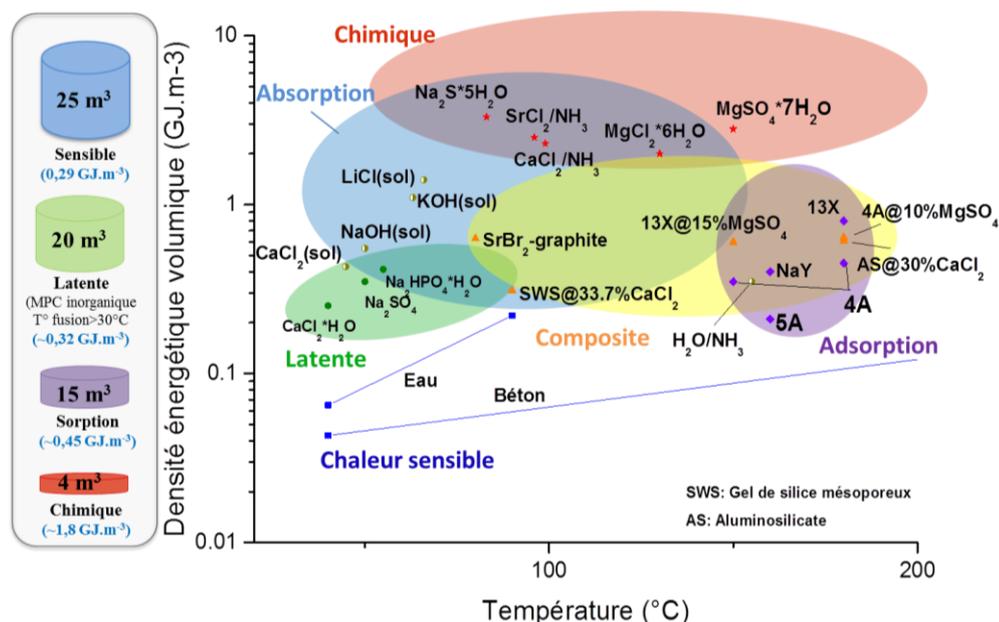


Figure 1.3 Comparaison de la densité énergétique volumique de stockage de chaleur sensible et latente, par sorption et par la réaction chimique en fonction de leur température opérationnelle [4–6].

Certains matériaux apparaissent comme très intéressants et très prometteurs du point de vue de leur densité énergétique de stockage ainsi que leur basse température d'utilisation.

Cependant le volume du système de stockage est aussi très important car cela influence le coût d'investissement global. Sur la Figure 1.3 la comparaison du volume théorique d'un réacteur nécessaire pour une maison passive qui consomme pendant l'année environ 6,5 GJ (soit 1800 kWh) d'énergie, montre que le stockage d'énergie thermique par la voie chimique ou par la sorption est une opportunité intéressante [8]. Ces systèmes offrent des densités énergétiques de stockage assez importantes (de 0,5 à 3 GJ.m⁻³ d'énergie en moyenne) par rapport aux systèmes de stockage de chaleur sensible (dans le cas de l'eau chaude, la densité énergétique moyenne est de 0,29 GJ.m⁻³ pour une variation de température de 70 °C) ou latente (qui offre en moyenne 0,32 GJ.m⁻³ de la densité énergétique par matériau).

Grâce aux systèmes de stockage de chaleur par sorption et par réaction chimique, il est possible d'obtenir une élévation de température très importante. De plus, le grand avantage du stockage d'énergie par sorption et par voie chimique est l'absence de pertes thermiques au cours de stockage car il est réalisé sous forme de potentiel chimique. Dans les paragraphes suivants, le principe et les matériaux utilisés pour chaque type de stockage de l'énergie sont présentés.

1.2.1 Critères de sélection des matériaux de stockage

La conception du système de stockage d'énergie dépend de plusieurs critères tels que les besoins thermiques du bâtiment, les caractéristiques fonctionnelles de la source de chaleur (capteur solaire ou autre), le mode de distribution de chaleur, le coût d'investissement, les dimensions de l'installation du système de stockage et l'environnement. Les matériaux de stockage d'énergie jouent le rôle essentiel car leur influence sur le développement du système de sorption thermique est considérable. Par ce moyen, au cours de choix du matériau il faut tenir compte des critères suivants [4, 8, 9]:

- Densité de stockage énergétique élevée (Wh/kg ou kWh/m³)
- Température de fonctionnement adaptée au bâtiment (charge et décharge)
- Vitesse de fonctionnement (vitesse de la charge et décharge de système)
- Stabilité thermique et mécanique des matériaux
- Propriétés du cyclage
- Faible impact sur l'environnement (les matériaux non-toxiques, inoffensifs et non-corrosifs)
- Faible coût

Malheureusement il n'existe pas de matériau qui puisse correspondre à tous les critères de sélection, surtout parmi les matériaux commercialement disponibles. Pour cette raison, la connaissance des paramètres physico-chimique des matériaux porte un intérêt fondamental.

1.2.2 Principe de fonctionnement du système de stockage par chaleur sensible

L'énergie sous forme de chaleur sensible est modifiée par le chauffage, ou le refroidissement des matériaux de stockage, via le changement de températures du solide ou

du liquide. La quantité d'énergie impliquée au processus du stockage de la chaleur sensible dépend de la capacité calorifique massique du corps $C_p(T)$, de la variation de température (T_1, T_2) et la masse de matériau (m). La quantité d'énergie stockée (Q) peut être exprimée par l'équation :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m \times C_p \times dT$$

Ce mode de chaleur est connu depuis des milliers d'années, il s'agit de simples pierres posées à côté d'un feu pour pouvoir ensuite profiter de la chaleur restituée dans le temps. Les matériaux typiquement utilisés pour le stockage thermique sont l'eau, l'huile, l'alcool, la roche, le béton, le sable, le granite ou enfin les sous-produits du procédé d'affinage des métaux qui sont peu onéreux [11].

L'eau est un très bon candidat pour le stockage de chaleur sensible. La chaleur spécifique est assez élevée, elle est mécaniquement et chimiquement stable, disponible, peu coûteuse, possède des propriétés non-toxiques et sa durée de vie relativement longue. Néanmoins, à cause de la faible densité énergétique ($0,2 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ d'un tank typique [12] pour une élévation de température de $60 \text{ }^\circ\text{C}$) et des pertes thermiques significatives au cours du temps, la technologie du stockage de chaleur sensible exige un volume important de réacteur (environ de 25 m^3) ce qui complique son installation au niveau d'une maison pour un stockage inter-saisonnier.

1.2.3 Principe de fonctionnement du système de stockage par chaleur latente

Le stockage par chaleur latente est basé sur la chaleur dégagé / absorbée au cours de changement de phase d'un état physique à l'autre (fusion, évaporation, sublimation, cristallisation) à une température fixée ou dans un intervalle de température. Les matériaux utilisés pour le stockage de chaleur latente sont appelés les matériaux à changement de phase (MCP). La quantité d'énergie latente stockée (Q) pendant le processus peut être évaluée par la relation :

$$Q = m \times L$$

où m est la masse de matériau et L est la chaleur latente spécifique.

La chaleur latente est plus importante que la chaleur sensible ce qui permet de diminuer le volume du stockage. De plus, le grand avantage de cette technologie est que le changement de la température pour réaliser le stockage / déstockage peut être réduit si le changement de phase a lieu à peu près à température constante [13].

Les transitions solide-gaz et liquide-gaz possèdent la chaleur les plus élevées. Cependant, à cause de la variation significative du volume au cours de la transformation, ce type de phénomène est inconcevable pour une application dans les bâtiments [14]. Ainsi, les systèmes solide-liquide sont recommandés. Dans ce groupe, les MCP peuvent être classifiés en deux catégories majeures : les matériaux organiques paraffines et non-paraffines et les matériaux inorganiques comme les métaux et les sels hydratés.

Au niveau applicatif, les matériaux les plus répandus sont des paraffines, des acides gras et des sels hydratés. Malgré leurs avantages comme la non-corrosivité, la recyclabilité, la stabilité thermique et chimique, les recherches sont encore en court pour surmonter certains leurs limites telles que la faible conductivité thermique, l'inflammabilité et le change significatif du volume au cours de change de phase.

Les MCP inorganique sont intéressants car ils possèdent une densité énergétique et une conductivité thermique élevées. Cependant, de corrosion, de ségrégation de phases et de sous-refroidissement freinent leur commercialisation et donc leur utilisation [15].

Malgré les nombreux avantages des MCP, le grand volume requis et les pertes thermiques demandent plus de réflexion et de recherches avant la mise au point de prototypes à l'échelle industrielle et donc avant leur commercialisation.

1.2.4 Système de stockage par sorption physique

I. Définition

Plusieurs auteurs ont tenté de clarifier la définition et la différence entre les systèmes de stockage par sorption et par voie chimique (le dernier système sera développé dans la Section 1.2.5. Système de stockage par réaction chimique) [12, 20–23]. Par contre, il est toujours difficile de distinguer clairement les limites de ces termes. La sorption peut être défini comme un phénomène de fixation ou capture d'un gaz (le sorbat) par un corps à l'état condensé comme un solide ou un liquide (le sorbant) [23, 24]. Ce terme de sorption inclut deux processus :

- adsorption est un phénomène de surface. Il s'agit de fixation du gaz ou du liquide à la surface d'un solide ou d'un matériau poreux [24–26] ;
- absorption désigne un phénomène de pénétration de gaz (liquide) dans un liquide (solide). Cependant, dans l'application stockage de chaleur, ce terme est accordé à l'adsorption d'un gaz par un liquide [23, 27].

Selon la nature des liaisons, il existe deux processus de sorption : la sorption physique ou physisorption et la sorption chimique ou chimisorption. Dans le cas de la physisorption, la fixation du sorbat implique les forces de Van der Waals ou les forces d'interaction électrostatique (polarisation, liaison hydrogène, dipôle, quadripôle). Les liaisons sont faibles par rapport aux liaisons de chimisorption, le processus se produit sans changement de la structure moléculaire et est réversible [24]. La chimisorption consiste en des liens chimiques forts (liaison de valence) entre les molécules du sorbat et la surface du sorbant et conduit à la formation d'un nouveau matériau chimique.

II. Principes de fonctionnement

Le mécanisme du processus de stockage de chaleur par physisorption est basé sur la réaction réversible qui peut être écrite :



où A est le matériau de sorption et B est le sorbat, AB est le couple de sorption. L'énergie d'adsorption/absorption (ΔH_a) dépend de l'énergie d'échange de phase (évaporation) du sorbant (ΔH_v) et l'énergie de liaison entre le sorbant et le sorbat (ΔH_l) :

$$\Delta H_a = \Delta H_v + \Delta H_l$$

En général, un cycle de fonctionnement du système de stockage d'énergie thermique se décompose en trois phases [6, 11, 29] :

- *charge* (charging) est une étape de stockage de chaleur qui nécessite la fourniture d'énergie d'une source (par exemple un collecteur solaire ou des combustibles fossiles). Cette énergie est consommée par le couple de sorption AB qui se dissocie en deux composés (A et B) avec des propriétés différentes et qui peuvent être stockés séparément. Ce processus est endothermique.
- *stockage* (storage) est une étape après la charge durant laquelle les deux composés A et B sont stockés séparément à température ambiante, sans pertes thermiques ou avec des pertes négligeables.
- *décharge* (discharging), lorsque les deux matériaux A et B sont combinés, la réaction (exothermique) inverse se produit en formant le couple de sorption AB et en libérant la chaleur. Le composé (AB) régénéré peut être réutilisé dans le cycle.

La Figure 1.4 montre le fonctionnement des systèmes TES à long terme. La charge est réalisée en période estivale lorsque l'excès d'énergie solaire est capté par les capteurs solaires, ce qui produit la séparation du sorbat et du sorbant. Ensuite ces deux matériaux sont stockés séparément aussi longtemps que nécessaire et au moment de la demande d'énergie thermique en période hivernale, le sorbat est délivré vers le sorbant, au cours de la réaction la chaleur est produite.

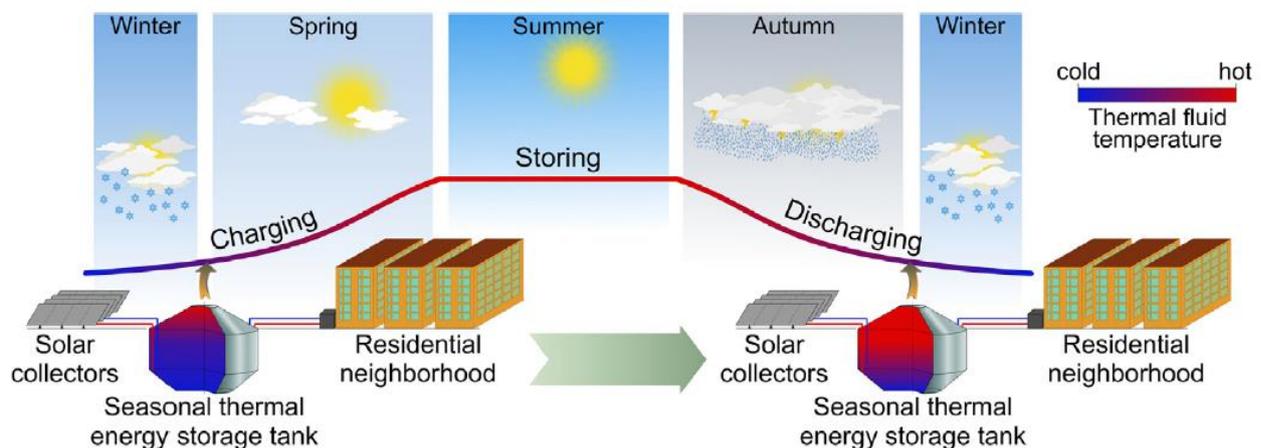


Figure 1.4 Fonctionnement des systèmes saisonniers de stockage d'énergie thermique [26].

Grâce aux valeurs importantes de densité énergétique ($\sim 1 \text{ GJ.m}^{-3}$), les températures relativement élevées pendant la décharge et la possibilité de stocker les matériaux sans pertes thermique, le volume du système est diminué ce qui représente un avantage considérables par rapport aux systèmes de stockage par chaleur sensible ou latente.

III. Matériaux de stockage par sorption physique

Matériaux d'adsorption

Au cours du processus d'adsorption, les molécules de gaz se fixent sur la surface d'un solide. En chauffant, la réaction est renversable, les liaisons entre les molécules d'eau et la surface du solide sont rompues, le processus de désorption a lieu. Etant un phénomène de surface, les propriétés d'adsorption sont directement liées à la surface du solide et plus la surface spécifique est élevée, plus ces matériaux ont un intérêt pratique pour une application au stockage de chaleur. Les valeurs des surfaces spécifiques des différents matériaux peuvent varier entre quelques centaines et quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Cependant la création d'une grande surface spécifique dans un volume limité nécessite une grande quantité de pores dans un solide. L'accessibilité des molécules de gaz à la surface dépend de la taille des pores. Selon la taille des pores et leurs structures, on distingue trois classes selon l'IUPAC [27] : les matériaux microporeux avec une taille de pores inférieure à 2 nm, mésoporeux avec une taille de pores comprise entre 2 et 50 nm et enfin macroporeux avec une taille de pores supérieure à 50 nm. Les principaux matériaux d'adsorption sont des gels de silice, des zéolites, des charbons actifs, des alumines activés et la nouvelle famille des matériaux, MOFs (Metal-Organic Frameworks en anglais). Le Tableau 1.1 présente les principales propriétés de ces matériaux poreux.

Tableau 1.1 Caractéristiques physiques des matériaux poreux [28, 30, 31].

Adsorbant	Surface spécifique, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Taille des pores, nm	Porosité interne
Zéolites	500 - 1000	0,3 – 0,8	0,3 – 0,4
Gel de silice	400 - 800	2,0 – 5,0	0,4 – 0,5
Charbons actifs	400 - 2000	1,0 – 4,0	0,4 – 0,8
Alumines activées	200 - 400	1,0 – 6,0	0,3 – 0,6
MOFs	500 - 3000	1,0 – 10,0	-

Le choix de l'adsorbant pour le procédé de stockage de chaleur va dépendre aussi de la performance, la capacité d'adsorption, la cinétique et l'affinité entre adsorbant et adsorbant. La performance est contrôlée par les propriétés de surface, la porosité, la taille et la forme des grains (la poudre, les cristaux, les billes ou les pastilles) [30]. Certains adsorbants possédant une affinité spécifique avec les composés polaires tels que l'eau ou l'alcool, s'appellent des hydrophiles. A ce groupe, on peut ajouter les zéolites, les gels de silice et les alumine-phosphates. Les adsorbants hydrophobes tels que les charbons actifs, les silicates, sont ceux qui ont l'affinité avec les composés non-polaires comme les huiles. En plus des propriétés hydrophiles d'adsorbant, la présence de micropores dans la structure influence considérablement la cinétique et la capacité d'adsorption des matériaux [34–36].

Le gel de silice

Le gel de silice est un produit de la polymérisation d'hydrosol de dioxyde de silicium (SiO_2). Ce composé est une phase amorphe de SiO_2 où les atomes de silicium sont arrangés irrégulièrement à la surface. Le gel de silice possède divers groupes fonctionnels à la surface : les groupes silanols libres, les groupes silanols liés à l'hydrogène et les groupes silanols internes qui couvrent la surface des micropores du gel de silice (Figure 1.5). Les groupes silanols libres sont les sites les plus actifs à la surface du gel de silice pour l'adsorption des molécules d'eau. Par conséquent, le nombre de ces sites influence la performance d'adsorption de l'eau sur le gel de silice. Les études montrent que la calcination des gels de silices diminue la quantité des groupes silanols actifs ainsi que l'efficacité d'adsorption et la surface du gel de silice acquiert les propriétés hydrophobes [37, 38].

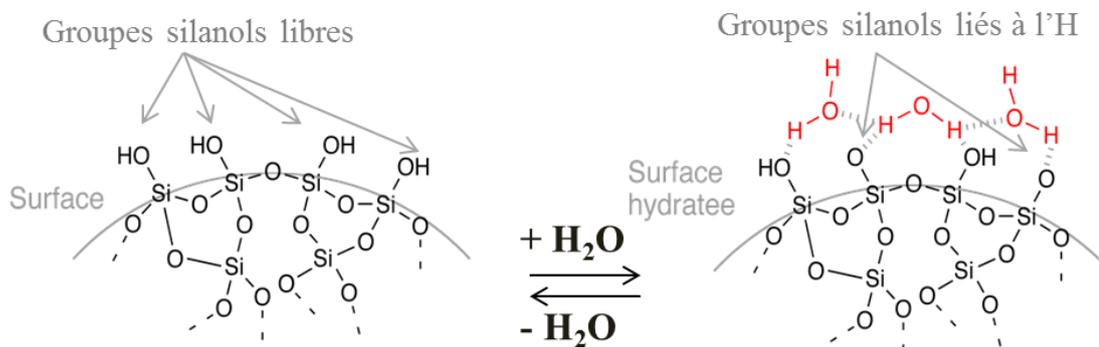


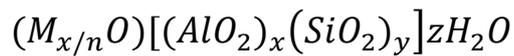
Figure 1.5 Schéma de la surface du gel de silice et des groupes silanols.

Le gel de silice est un adsorbant bien étudié et très utilisé pour diverses applications grâce à son affinité élevée avec la vapeur d'eau, sa capacité considérable d'adsorption à basse humidité, son coût abordable de production ainsi qu'une régénération facile (la température de la régénération est au tour de 150 °C). Certaines modifications peuvent améliorer considérablement la capacité de sorption. La diminution de taille des pores joue un rôle essentiel pour le processus de sorption d'eau. Les sorbants avec des tailles des pores plus petites possèdent des sites plus actifs à la surface. Ainsi les molécules d'eau sont adsorbées plus vite sur les sites actifs et l'équilibre est atteint rapidement [32]. La diminution de la taille des pores conduit, quant à elle, à l'augmentation du volume de pores ce qui permet d'augmenter la capacité d'adsorption du matériau.

Le gel de silice est connu pour être utilisé comme un agent dessiccateur, pour la séparation des gaz et liquides ainsi que pour des systèmes de refroidissement et de stockage de chaleur [36, 38, 40]. Le frein principale d'utilisation de gel de silice pour le stockage d'énergie thermique vient du fait que la grande capacité d'adsorption est possible à haute pression de vapeur d'eau [31] et donc l'utilisation d'un réservoir spécial pour l'eau est nécessaire. De plus, de faibles élévations de température ont été atteintes ce qui rend ce matériau inadapné pour les systèmes de stockage.

Zéolite

Les zéolites sont une classe d'aluminosilicate cristallin poreux et leur formule chimique est la suivante [38] :



où M est un cation avec une valence n , x et y sont des entiers naturels et z est le nombre de molécules d'eau à l'intérieur de la cellule du cristal. Le cation M est un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que le sodium, le potassium, le calcium ou le magnésium, son rôle est d'assurer la neutralité électrique dans le réseau cristallin. Les zéolites sont des polymères inorganiques structurellement très complexes. Les atomes de Si et Al sont reliés avec quatre atomes d'oxygène chacun, et forment de cette manière des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ensuite les tétraèdres sont liés les uns avec les autres par le partage d'ion d'oxygène. Chaque tétraèdre AlO_4 dans la structure porte la charge négative laquelle est compensée par la charge du cation. Environ 800 différentes structures cristallines sont envisageables via différents arrangement des tétraèdres. Certaines zéolites telles que les types 4A, 5A, 10X, 13X et Y ont été développées pour une application commerciale [5]. Leur structure basée sur la cage sodalite est présentée sur la Figure 1.6.

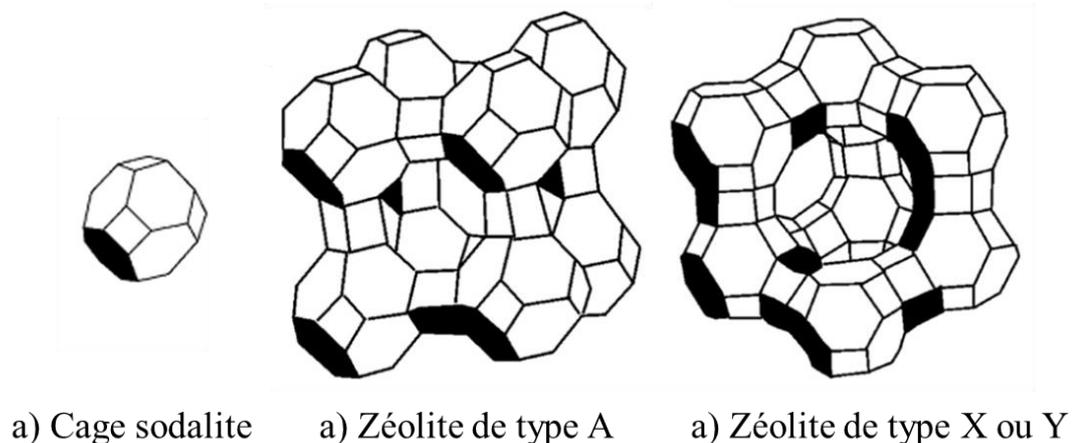


Figure 1.6 Structure de différentes zéolites basée sur la cage sodalite comme unité de cellule de cristaux.

La diffusion au sein de la structure de zéolite et la cinétique d'adsorption dépendent beaucoup de la taille des pores. Les n tétraèdres, joints par les atomes d'oxygène, assemblés en une chaîne linéaire qui se referme sur elle-même, forment « une ouverture » ou « un anneau ». Ces anneaux peuvent être formés de 4, 5, 6, 8, 10, ou 12 unités. Les pores de la zéolite de type A sont formés par des anneaux de huit tétraèdres ce qui correspond au diamètre de 0,3-0,4 nm tandis que ceux des zéolites de types X et Y possèdent des anneaux avec 12 tétraèdres et le diamètre des pores est plus grand entre 0,7-1 nm [38]. La capacité d'adsorption dépend directement de la quantité d'unité de tétraèdres dans l'anneau et, par conséquent, de la taille des pores [39].

Les zéolites sont des sorbants très hydrophiles. Pour la plupart des zéolites, l'isotherme d'adsorption est présentée par l'isotherme de type I (selon la classification de l'IUPAC [27]), ce qui signifie que l'affinité de tels matériaux avec l'eau est très élevée surtout à basse pression. Les isothermes de sorption de vapeur d'eau par la zéolite 13X réalisées à différentes températures sont présentées sur la Figure 1.7.

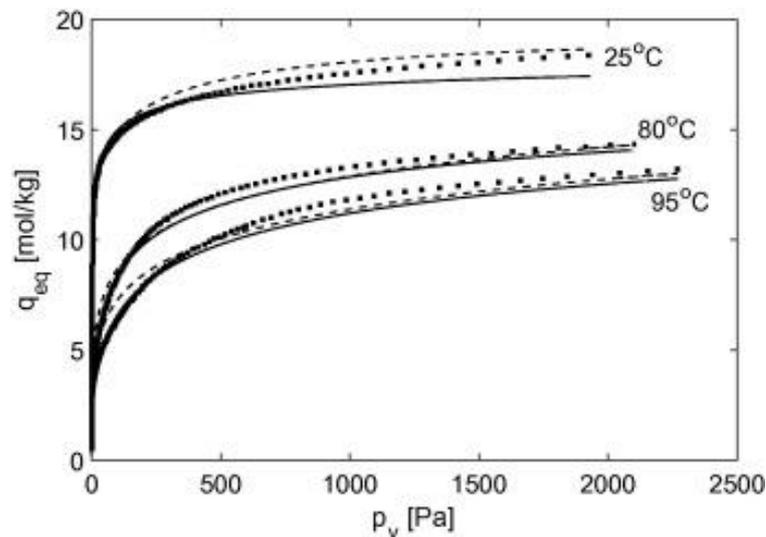


Figure 1.7 Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau par la zéolite 13X à différentes températures [40].

Le rapport de Si/Al a une influence importante sur les propriétés hydrophiles ainsi que sur la capacité d'adsorption. Les zéolites ayant le rapport de Si/Al le plus petit ont des capacités d'adsorption les plus élevées. Toutefois les études montrent que de tels matériaux de stockage demandent des températures de désorption plus élevées (> 200 °C). L'extraction des alumines de molécules de zéolite permet de diminuer considérablement la température de la désorption. Cependant une telle procédure ne permet pas de conserver la structure cristalline; les zéolites quasiment désaluminées deviennent hydrophobes [42, 43].

Les études montrent que la capacité d'adsorption ainsi que la chaleur de désorption/sorption peuvent être augmentées par l'échange des cations compensateurs dans les zéolites [42]. Par exemple, l'ion Na échangé par l'ion Li dans la zéolite 13X permet d'augmenter la densité énergétique de 45 % (la charge d'un tel système est effectuée à 180 °C). Mais pour avoir une haute chaleur d'adsorption, une haute température de désorption est nécessaire (> 180 °C) ce qui complique l'utilisation de telles zéolites pour l'application du stockage de chaleur dans le bâtiment.

Comparativement aux gels de silice, les zéolites disposent d'une plus forte capacité de sorption dans la plage de fonctionnement des systèmes pour le stockage de chaleur dans l'habitat [43]. Néanmoins, la limite majeure réside dans la température élevée à atteindre pour désorber complètement le matériau (~ 200 °C). Même si les sources classiques comme des capteurs solaires ne permettent pas d'atteindre aisément de telles températures, les études montrent que l'utilisation du couple zéolite/vapeur d'eau pour l'application de stockage de chaleur est une solution prometteuse. Ce couple montre une bonne performance d'adsorption dans la gamme de température de 150 – 180 °C (densité énergétique $\sim 0,4 - 0,7$ GJ.m⁻³ et une élévation de température de $\sim 30 - 40$ °C)[44].

AlPOs, SAPOs, MOFs, charbon actif

Les alumosphosphates (AlPOs) comme les silico-alumophosphates (SAPOs) sont des candidats prometteurs pour le stockage thermique [48, 49]. Les deux classes de matériaux appartiennent à la famille des zéolites. Leurs sites moléculaires sont similaires ainsi que le réseau et le système poreux. Contrairement à la zéolite qui possède un cation dans sa

structure et porte la charge négative, la structure des AlPOs, composée en tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ et $[\text{PO}_4]^+$, est neutre. Remplaçant les $[\text{PO}_4]^+$ par des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, les silico-alumophosphates formés possèdent des charges négatives. Les silico- et alumophosphates, comme les zéolites, ont une forte interaction avec les molécules polaires et disposent d'une forte capacité d'adsorption dans le domaine du fonctionnement optimal du stockage de chaleur. Ce type de matériaux demande des températures de charge de système plus basse par rapport aux zéolites. Parmi tous les AlPOs étudiés, les AlPO-18, SAPO-34 et APO-Tric sont apparus comme des échantillons avec les meilleures performances au vue des conditions opératoires favorables pour le stockage de chaleur thermique [42, 49]. Les systèmes d'AlPO-18, SAPO-34 et APO-Tric chargés à 140 °C et 56 mbar représentent une capacité d'adsorption de 0,32 ; 0,29 et 0,32 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{solide}}$ respectivement dans les conditions de décharge à 40 °C et 56 mbar ce qui correspond aux densités énergétiques de 0,74 ; 0,87 GJ.kg^{-1} et 0,86 GJ.m^{-3} respectivement. Néanmoins, l'APO-Tric est capable d'intégrer une quantité de molécules d'eau à pression relative de 0,1-0,15 plus élevée que les AlPOs. Pour atteindre la même quantité d'eau adsorbée, les AlPOs nécessitent des pressions relatives plus importantes (pression relative jusqu'à 0,55). Le grand inconvénient de ce type de matériau est leur instabilité thermique : seulement quelques cycles conduisent à la dégradation du matériau.

Ces dernières années une nouvelle famille de matériaux poreux a attiré l'attention pour son haut potentiel d'adsorption [42, 50, 51]. Les MOFs sont des solides cristallins contenant des ions de métal qui sont liés par des espèces organiques. De tels matériaux disposent d'une haute capacité d'adsorption due à la haute porosité et à la grande surface spécifique. Les études de MIL-101 ont montré des résultats intéressants en terme de capacité d'adsorption. Ce matériau est capable d'incorporer quasiment 1 g d'eau pour 1 g de solide sec. Cependant ces résultats ont été obtenus dans des conditions d'adsorption de 40 °C et à une pression de vapeur d'eau de 55 mbar. Au cours des cycles, MIL-101 a montré une haute stabilité et une résistance à la dégradation du matériau. Après 40 cycles la capacité de sorption a diminué de seulement de 3,2 %. L'énergie de ce matériau a été évaluée de 1,6 GJ.m^{-3} . Malgré tout son potentiel, l'application de ce matériau pour le stockage de chaleur s'avère difficile car la pression de vapeur d'eau de 55 mbar ne peut pas être atteinte dans des conditions typiques du bâtiment. Le frein principal de la plupart de ces nouveaux matériaux reste le coût de production qui est comparativement chère par rapport aux autres matériaux d'adsorption mentionnés plus haut.

Les charbons actifs sont des adsorbants hydrophobes, ayant une forte affinité avec les substances non-polaires. La production des charbons actifs est réalisée par la pyrolyse ou la carbonatation du charbon, du bois, des polymères synthétiques ou de la lignite à haute température (700-800 °C) [22]. De multiples formes sont disponibles telles que la poudre, les granules, les pastilles et les fibres. Les avantages des charbons actifs sont des hautes performances du transfert de masse, la stabilité au cours de l'adsorption et des caractéristiques de non-corrosivité [52, 53]. Le couple charbon actif/méthanol a été étudié théoriquement pour évaluer les caractéristiques nécessaires afin d'assurer les besoins de chauffage d'une maison basse consommation [51]. La densité énergétique de ce système est de 0,2 GJ.m^{-3} et reste relativement basse dans le cadre d'une application pour le stockage inter-saisonner.

Matériaux d'absorption

Le processus d'absorption, appelé aussi le système liquide/gaz, consiste en la pénétration des molécules de gaz (absorbat) dans la surface et ensuite l'introduction dans la structure du liquide et qui conduit au changement de la composition de la structure du liquide.

Le fonctionnement d'un tel système ressemble à la pompe à chaleur à absorption où la force motrice est la différence de la pression de vapeur d'eau au-dessus de la solution et l'eau. Le procédé de stockage de chaleur se compose de deux boucles de circulation simultanées et demande au moins deux réservoirs de stockage pour l'absorbat (eau ou ammonium) et pour l'absorbant (solution saline) [51], [52].

Les études montrent que les couples les plus prometteur sont NaOH/H₂O, LiBr/H₂O et LiCl/H₂O [4, 56, 57]. Un prototype contenant 160 kg d'hydroxyde de sodium a été développé au sein du Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux et de Recherche (EMPA) en Suisse [54] pour le chauffage de l'habitat et la fourniture de l'eau chaude sanitaire. La température de charge de 120 °C a été choisie. La densité énergétique de ce prototype est estimée à 1.44 GJ.m⁻³. Malgré cette haute capacité de stockage de chaleur et le faible coût, ce matériau est hautement corrosif et demande beaucoup de précaution pour l'application.

Une autre étude utilisant le LiCl/H₂O menée au Centre de Recherche d'Energie Solaire (SERC) en Suisse a montré une densité énergétique de 0.91 GJ.m⁻³ avec une élévation de température de 30 °C [52]. De tels résultats ont été possibles car le point de cristallisation a été atteint. Par contre l'idée de commercialiser ce prototype a été écartée pour la raison suivante : le prix du matériau initial.

Le couple de LiBr/H₂O a été choisi pour l'étude du stockage de chaleur à long-terme au sein du Laboratoire d'Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE) en France [55]. Une densité énergétique entre 0,65 et 1,12 GJ.m⁻³ a été atteinte pour la production de 25-33 °C en hiver. Le prototype a été conçu par N'Tsoukpoe [60, 61] et testé dans des conditions compatibles avec le capteur solaire. Les études montrent que les pertes d'énergie sont assez considérables. L'amélioration de l'adsorbent et de l'échangeur est nécessaire afin d'éviter les pertes thermiques entre le fluide caloporteur et l'environnement. La phase de cristallisation observée au cours des cycles permet d'augmenter la densité énergétique du système. Toutefois, il faut contrôler les impuretés dans la solution parce que ce phénomène des impuretés solide dans la solution consolide les cristaux ce qui peut conduire au déplacement des courbes de solution. En outre, à cause de la corrosion des parties métalliques du système, de nouveaux composés chimiques peuvent être produits et leur accumulation va influencer d'une manière négative le fonctionnement du système.

Les couples d'absorption tels que CaCl₂/H₂O, Glycérine/H₂O, KOH/H₂O, LiBr/H₂O, LiCl/H₂O, NaOH/H₂O et H₂O/NH₃ ont été comparé par Liu pour le stockage de chaleur de long-terme [53]. Malgré leurs hautes capacités de stockage d'énergie, le frein principal reste leur coût pour l'application et le contrôle supplémentaire nécessaire en raison de l'agressivité de ces solutions.

1.2.5 Système de stockage par réaction chimique

I. Définition et principe de fonctionnement

Le stockage d'énergie thermique par réaction chimique consiste en l'utilisation d'une réaction chimique renversible [17]. Le changement de la configuration moléculaire d'un composé au cours de la réaction chimique est une étape caractéristique de ce procédé par rapport aux systèmes de stockage par sorption.

Le principe de fonctionnement du processus de stockage de chaleur par réaction chimique, comme dans le cas du stockage de chaleur par sorption, consiste en une réaction renversible (I). Pendant la charge du système, l'énergie solaire peut être utilisée pour la décomposition endothermique du couple $A \cdot (n+m)B$. Ensuite les produits sont stockés séparément avec peu de pertes thermiques. En période de demande d'énergie thermique, la chaleur est restituée par la combinaison du gaz réactif et du matériau chimique au travers d'une réaction exothermique. La quantité d'énergie stockée (Q) pendant le processus peut être évaluée par la relation :

$$Q = n_{A \cdot (n+m)B} \cdot \Delta H_r$$

où $n_{A \cdot (n+m)B}$ est la quantité de matériau réactif $A \cdot (n+m)B$ et ΔH_r est l'enthalpie de la réaction chimique.

II. Matériaux pour le stockage par voie chimique

Il existe de nombreux couple solide-gaz pour le stockage d'énergie thermique [58]. Dans l'optique d'une application bâtiment alimenté par des capteurs solaires, les systèmes de stockage de chaleur basse température sont étudiés. Ces matériaux incluent des sels ammoniate et des sels hydratés [4, 8, 42]. De par leur densité énergétique intéressante ($2,4 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$, $2,7 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ et $2,8 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ respectivement pour les couples $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{NaBr} \cdot \text{NH}_3$) et leur température de restitution, ces sels d'ammoniate sont compatibles avec l'application précitée. Néanmoins, ils présentent quelques inconvénients majeurs pour une utilisation domestique. Citons à titre d'exemple la pression de fonctionnement, supérieure à la pression atmosphérique, la toxicité, la corrosion. Pour ces raisons, l'utilisation de l'eau est préférable.

Concernant les sels hydratés, plusieurs recherches approfondies ont été menées ces dernières années car ils correspondent aux critères de sélection (Sections 1.2.1 Critères de sélection des matériaux du stockage) [63–66].

N'Tsoukpoe [9] a évalué 125 sels hydratés. Cette évaluation s'est déroulée en trois étapes :

1. Les matériaux toxiques et inflammables ont été éliminés ;
2. Une campagne de mesure a été menée sur chacun des matériaux restants. Une phase de déshydratation en dessous de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère inerte. Une phase d'hydratation à 20 mbar et $25 \text{ }^\circ\text{C}$. L'objectif était de comparer l'efficacité thermique et la densité énergétique.
3. Une campagne de mesure dans des conditions opératoires plus représentatives de l'application visée, en particulier celle du stockage de chaleur pour le bâtiment.

Les sels $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont apparus comme les plus prometteurs au regard de leur densité énergétique avec les valeurs respectives de $2,3 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$, $2,1 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ et $2 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$. Les deux sels SrBr_2 et LaCl_3 ont montré leur capacité à atteindre $60 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le réacteur (à haute pression de vapeur d'eau $\sim 40 \text{ mbar}$) ce qui est nécessaire pour le chauffage de l'habitat. Cependant, l'efficacité thermique théorique semble rester très faible, environ 20-33 %, ce qui conduit aux valeurs réelles de densité de $0,3\text{-}0,5 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

Au laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), un prototype contenant 170 kg, un réacteur fermé, de bromure de strontium a été testé [63]. Le graphite naturel en forme de mousse a été utilisé comme un liant inerte afin de favoriser les transferts de chaleur et de masse. Les résultats montrent que la température de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ est suffisante pour déshydrater le matériau et une densité énergétique de $0,9 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ a été atteinte. Une optimisation numérique a également été menée sur les transferts de masse montrant une amélioration de la densité énergétique jusqu'à $1,9 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ [64]. Dans cette configuration, le coût de ($\sim 2400 \text{ €/ton}$) [39] devient un frein important pour la commercialisation.

Une autre étude [65], en réacteur ouvert, réalisée sur 400 kg de SrBr_2 a montré de que de meilleures performances peuvent être obtenues en contrôlant l'épaisseur du lit de réactif, l'épaisseur optimale étant de 4-10 cm. Ainsi, dans ce type de réacteur, la valeur de la densité énergétique est supérieure à $1,5 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ pour une élévation de température $\Delta T = +10 \text{ }^\circ\text{C}$. Les mesures réalisées sur la stabilité de ce matériau montrent des résultats satisfaisants pour l'application ainsi qu'une bonne cyclabilité au cours de la déshydratation/hydratation

Ayant une densité énergétique élevée et convenant bien aux système de stockage de chaleur fonctionnant à basse température et à basse pression de vapeur d'eau ($\sim 13 \text{ mbar}$), le couple $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ attire l'attention de plusieurs auteurs [64, 70–73]. La densité énergétique maximale de la déshydratation totale de l'heptahydrate de sulfate de magnésium est de l'ordre de $2,8 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ [74]. La réaction de la déshydratation peut être divisée en trois étapes : la perte d'une molécule d'eau et la formation de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ autour de $30\text{-}45 \text{ }^\circ\text{C}$, durant la deuxième étape entre $55\text{-}265 \text{ }^\circ\text{C}$ la perte de 5,9 molécules d'eau a été observée et enfin l'anhydre MgSO_4 cristallin est produit par l'élimination des derniers résidus d'eau [60]. En supposant qu'un capteur solaire est utilisé pour déshydraté le matériau, la température sera au maximum de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. La déshydratation a donc lieu de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à environ $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ [62]. Dans ces conditions, la densité énergétique est de $1,83 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ soit 77 % de la capacité maximale théorique. De plus, ce matériau est non-toxique, non-corrosif et relativement bon marché ce qui est essentiel pour des systèmes. Malgré ces avantages, les études montrent que la puissance de restitution est très faible, l'élévation de température de l'air à la sortie du réacteur ΔT est de $+10 \text{ }^\circ\text{C}$ dans des conditions pratiques ce qui n'est pas suffisant pour l'application visée [64, 74, 75]. Ce phénomène peut être expliqué par la formation des agglomérats de sel hydraté au cours des cycles. Ces derniers limitent l'accès du gaz réactif au sein du réacteur. Un autre inconvénient est l'instabilité mécanique des grains au cours des cycles qui conduit à la formation de petites particules. Cela peut être néfaste pour le procédé car ces particules peuvent être transportées par le flux d'air, conduisant ainsi à une diminution de la masse de sel au cours du temps. L'étude de la cyclabilité sur un cristal de 1-2 mm a été réalisée par Donkers et al. [72]. Ils ont montré qu'au cours du premier cycle de la déshydratation, l'eau n'arrive pas à s'échapper

rapidement de l'intérieur du cristal et qu'elle a tendance à s'accumuler dans les pores formés par la fracturation des grains. La solution aqueuse formée par la dissolution du cristal affecte fortement le processus de déshydratation. Après 7 cycles, une diminution du niveau de réhydratation a été observée à 15 %.

Les autres sels ont été aussi étudiés et testés. Le couple $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ a été l'objet de nombreuses recherches [66, 71, 73, 74, 76, 77] en raison de sa pertinence dans les systèmes de stockage de chaleur puisque ce matériau possède la densité énergétique la plus élevée, une température de charge basse et une chaleur libérée élevée. La réaction de déshydratation de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se produit en trois étapes en formant respectivement $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 70-75 °C, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 105 °C et $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 150 °C. La densité énergétique théorique dans le système $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de $2,5 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ [60]. Cependant, autour de 140 °C, une réaction indésirable se produit en formant le MgOHCl et l'acide HCl . Le dernier produit est très corrosif pour le système et la formation de MgOHCl diminue la quantité active de matériau [73]. Alors, pour éviter ce phénomène, la température opérationnelle maximale a été choisie à 130 °C. Dans de telles conditions, la densité énergétique de $1,89 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ peut être atteinte correspondant à 88 % de la valeur théorique. Cette valeur reste supérieure à la valeur obtenue pour le sulfate de magnésium. Les performances de MgCl_2 hydraté ont été mesurées sous atmosphère humide pour les couples suivantes : 32 mbar, 25 °C et 12 mbar, 50 °C. Les résultats obtenus montrent une élévation de température respectivement de 60 °C et 20 °C. Ces valeurs de température de restitution sont plus élevées que celles obtenues pour le MgSO_4 (Figure 1.8), ce qui en fait un candidat très prometteur pour l'application.

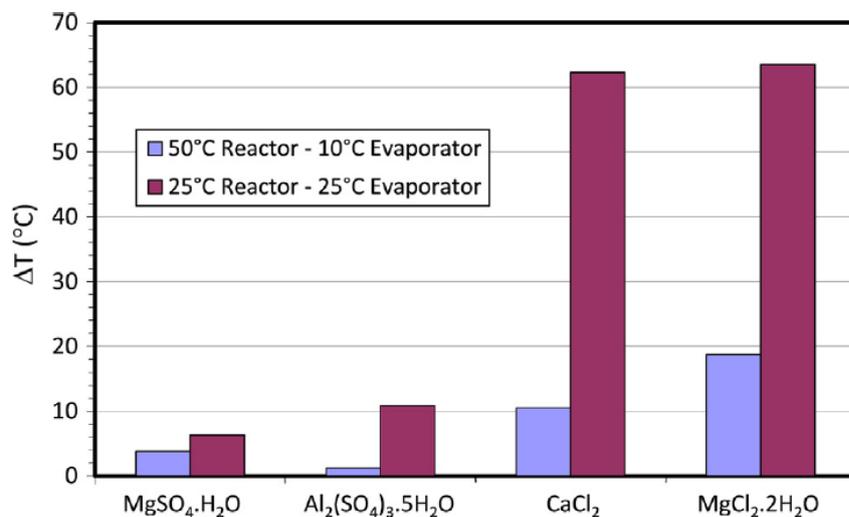


Figure 1.8 Gain de température au cours de l'hydratation sur certains sels hydratés [67].

Un prototype de laboratoire basé sur le couple $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions du système ouvert de 20 l a été conçu et testé dans un laboratoire néerlandais (Energy Research Centre of the Netherlands, ECN). Les résultats obtenus montrent la capacité à fournir une haute température de restitution dans les conditions hivernales et indiquent la pertinence de l'utilisation de ce matériau pour le stockage saisonnier [75]. Cependant, plusieurs facteurs rendent ce matériau problématique pour l'application dans les systèmes domestique du stockage de chaleur tels que : l'instabilité au cours des cycles ; la surhydratation et par conséquent, la formation d'agglomérats et même la structure de gel,

ce qui bloque le transfert de chaleur et de masse et diminue la performance du système, la formation d'acide chlorhydrique et donc la dégradation du matériau, la corrosion et un problème de sécurité.

Le couple $\text{NaS}_2/\text{H}_2\text{O}$ présente une grande capacité de stockage $2,7 \text{ GJ.m}^{-3}$ (valeur théorique) et une grande chaleur de restitution [76]. Un prototype de système fermé de 3 kg de NaS_2 a été testé pour le stockage de chaleur de longue durée mais également en tant que source de refroidissement [77]. Une température de $83 \text{ }^\circ\text{C}$ a été choisie pour charger le système car le processus de fusion prend place au-dessus de cette température. La densité énergétique de $1,93 \text{ GJ.m}^{-3}$ a été atteinte. Cependant ce matériau est très corrosif et le dégagement de H_2S peut se produire. Tous ces inconvénients limitent l'utilisation pratique de ce matériau.

Plusieurs autres couples ont été étudiés, parmi lesquels $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}$ [58]. La densité énergétique théorique de ces matériaux sont respectivement 1,93 ; 1,44 et $2,75 \text{ GJ.m}^{-3}$. Cependant l'élévation de température pour ces matériaux au cours de la décharge du système a été mesurée en dessous de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui n'est pas envisageable pour l'application bâtiment (Figure 1.8). La cinétique très lente au cours du processus de décharge [78] est également un facteur très limitant. Le tableau 4 présente, de façon non exhaustive, des sels hydratés utilisés comme matériaux de stockage de chaleur par voie chimique à long terme à basse température.

Les systèmes de stockage de chaleur par la voie chimique montrent un potentiel prometteur par rapport aux systèmes de stockage à chaleur sensible, chaleur latente et stockage par sorption. Cependant, ses performances telles que la densité énergétique et la capacité de restitution restent élevées à l'échelle du laboratoire mais à grande échelle ces systèmes demandent plus de recherches et d'améliorations. Généralement, ce phénomène est provoqué par le gonflement et l'agglomération des grains aux cours des cycles, la sursaturation et la formation des solutions aqueuses qui limitent le transfert de masse et de chaleur à l'intérieur du lit de sel réactif. Il s'avère que l'utilisation d'une matrice poreuse permet d'améliorer les performances des systèmes car certains problèmes peuvent être évités. Ce type de nouveau matériau composite sera discuté plus en détail dans le paragraphe suivant.

Tableau 1.2. Matériaux utilisés pour le stockage de chaleur par la voie chimique à long terme à basse température.

Couple	Densité énergétique, GJ.m^{-3}	Conditions opératoires	Echelle de caractérisation	Référence
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	0,9 (charge)	Charge : 80 °C (6 mbar) Décharge : 23-32 °C (12-13 mbar)	Réacteur (170 kg) Base : Graphite naturel	PROMES [63]
	1,5 (charge)	Charge : 82 °C (25 mbar) Décharge : 25 °C (10 mbar) ($\Delta T = +10$ °C)	Réacteur (400 kg)	ESSI [79]
$\text{MgSO}_4 \cdot 6,75\text{H}_2\text{O} / \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,29 (charge)	Charge : 35-45 °C (13 mbar)	Matériau (10 mg)	ECN [62], [69]
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1,69 (charge)	Charge : 55-150 °C (13 mbar)	Matériau (10 mg)	ECN [62], [69]
	0,76 (décharge)	Décharge : 25 °C (13 mbar)		
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4 (charge)	Charge : 130 °C (13 mbar)	Réacteur (20 L)	ECN [75]
		Décharge : Air préchauffé à 50 °C (12 mbar) ($\Delta T = +15$ °C)		
$\text{NaS}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{NaS}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1,93 (charge)	Charge : 83 °C (25 mbar)	Réacteur (3 kg)	ECN [77]
		Décharge : 35 °C (12 mbar)	Base : cellulose	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1,85 (charge)	Charge : 150 °C (13 mbar)	Matériau (10 mg)	ECN [78]
	1,84 (décharge)	Décharge : 25 °C (13 mbar)		

1.2.6 Stockage à sorption par composite

Les matériaux de stockage de chaleur par voie chimique, en particulier les hydrates, sont prometteurs comme nous l'avons vu auparavant. Néanmoins, si le potentiel à l'échelle du matériau est très intéressant, il en est tout autre à l'échelle du réacteur avec des performances qui sont souvent beaucoup plus faibles. Ceci s'explique par des transferts limités au sein du lit réactif, souvent provoqués par la dégradation du matériau aux cours des cycles, la sursaturation et la déliquescence à basse température. Une stratégie pour améliorer les performances de ces systèmes a été élaborée par plusieurs auteurs [49, 83–91]. Elle consiste en la préparation d'un matériau composite par la combinaison d'un support structural (matrice poreuse) et d'un matériau actif (sel inorganique).

Le choix du support d'adsorption et du sel réactif est une étape primordiale pour l'élaboration du matériau composite. L'utilisation d'une matrice poreuse active telle que la zéolite, le gel de silice, l'alumine, etc. (matériaux abordés dans la section 1.2.4 Système de stockage par sorption (Matériau d'adsorption)) permet de bénéficier de la chaleur produite par réaction chimique et par sorption, et donc d'obtenir des capacités de sorption supérieures à celles des matériaux de sorption seuls. La porosité de la matrice poreuse joue un rôle important sur les propriétés du composite. Une grande porosité permet aux matériaux d'adsorption de retenir une grande quantité de sel actif ainsi que d'assurer la stabilité au cours des cycles. Comme énoncé précédemment, un matériau d'adsorption possédant des pores de petite taille présente une capacité d'adsorption plus importante. Cependant l'ajout de sel hygroscopique risque de boucher les micropores durant la cristallisation et dans le pire des cas, de détruire la structure poreuse à cause de l'expansion des sels pendant leur hydratation. L'utilisation d'une matrice poreuse a pour but de disperser le sel hygroscopique au sein des pores afin d'augmenter le transfert de masse et de chaleur. Cependant l'étude de la cinétique de sorption menée sur le matériau composite gel de silice/sel hydraté dévoile une cinétique plus lente par rapport au gel de silice pur [32]. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'augmentation de la résistance de diffusion de vapeur d'eau due à la formation d'un film de la solution sorbée à la surface.

Plusieurs sels hygroscopiques ainsi que sa quantité d'imprégnation et diverses matrices poreuses ont fait l'objet de plusieurs recherches. Les composites à base de silice-alumine avec trois sels hygroscopiques différents tels que CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et LiNO_3 ont été élaborés [88]. Différentes compositions de ces trois sels dans le composite ont été testées (Figure 1.9). Les résultats montrent que la densité énergétique des composites imprégnés par LiNO_3 et CaCl_2 a été augmentée d'environ en 1,5 à 2 fois respectivement par rapport à la silice-alumine pure. Ces résultats sont remarquables surtout pour le composite avec 30-40 % massique de CaCl_2 car cela permet de diminuer considérablement le volume du réacteur pour le chauffage d'un habitat.

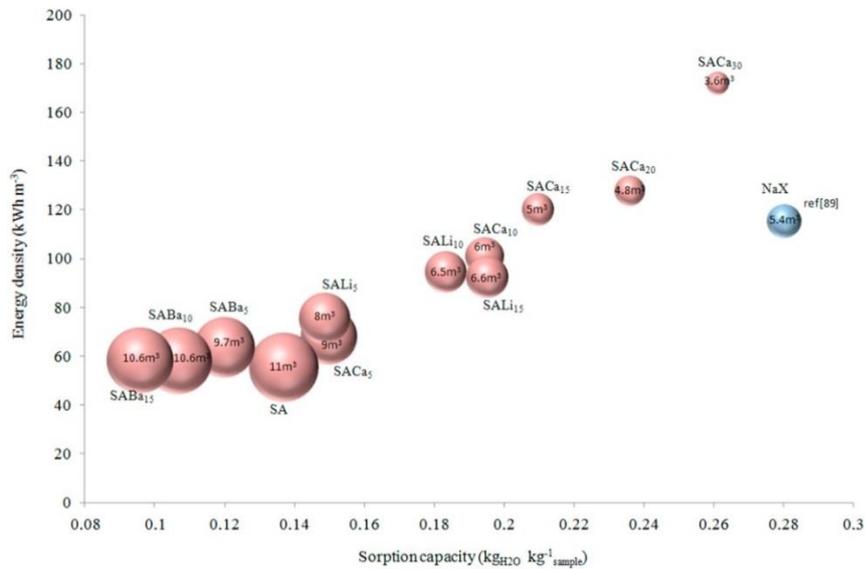


Figure 1.9 Densité énergétique en fonction de la capacité de sorption. Dans chaque sphère est donné le volume théorique nécessaire pour le chauffage d'une maison individuelle de 100 m² demandant 2.2 GJ d'énergie en période hivernale [85].

D'autres composites à base de la zéolite, gel de silice, charbons actif et vermiculite avec différents sels tels que CaCl_2 , LiNO_3 , MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et LiBr ont été testés et caractérisés [4]. La capacité de sorption pour chaque composite a été mesurée à 23 °C. Les valeurs les plus élevées ont été observées pour les composites à base de vermiculite ayant des masses de CaCl_2 , LiBr , LiNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ respectives de $1,45 \text{ kg.kg}^{-1}$, $0,9 \text{ kg.kg}^{-1}$, $0,8 \text{ kg.kg}^{-1}$ et $0,45 \text{ kg.kg}^{-1}$ à 15 mbar tandis que la capacité de sorption de la vermiculite pure est de $0,05 \text{ kg.kg}^{-1}$. Les deux composites à base de vermiculite imprégnées par du CaCl_2 et du LiBr ont présenté les meilleures performances respectivement à 0,18 et $0,17 \text{ GJ.m}^{-3}$.

Des composites microporeux basés sur des zéolites 13X et des gels de silice et imprégnés de MgSO_4 ont également été testés [90]. Les résultats montrent que le composite à base de zéolite permet d'assurer une élévation de température plus importante que par rapport aux matériaux purs et également plus élevée que par rapport au composite gel de silice, pour des conditions identiques. Les gains de température pour les composites zéolites et gel de silice sont respectivement de 30 °C et 20 °C. La quantité optimale de 15 % massique de MgSO_4 dans le composite a été identifiée, ce qui permet d'atteindre $0,6 \text{ GJ.m}^{-3}$. Cette valeur est supérieure d'environ 27 % par rapport à la zéolite pure.

Une étude sur la zéolite de type A contenant du MgSO_4 a été réalisée [91]. La quantité d'eau adsorbée est plus importante sur le composite contenant 5 % massique de MgSO_4 qu'avec la zéolite pure. Le gain en température atteint dans les deux cas +70 °C. D'autre part, la durée de la réaction sur le composite est plus importante et le niveau de température atteint plus élevé que par rapport à la zéolite. Ceci est dû à une activité d'adsorption plus élevée. Ces résultats ont permis de conclure que l'augmentation de la densité énergétique de 20 et 40 % est possible pour les composites contenant respectivement 5 et 10 % massique de MgSO_4 .

Dans [92] des composites zéolite/ MgCl_2 ont été caractérisés. Les composites à base de zéolites NaY et HY ont atteint des valeurs de chaleurs de sorption plus élevées que celles obtenues avec des zéolites pures. Ces résultats s'expliquent par les grands volumes de pores

présentés dans la matrice poreuse. Les zéolites NaY et HY contenant 15 % massique de $MgCl_2$ offrent des chaleurs de sorption de 1173 et 970 $J.g^{-1}$ respectivement, tandis que les zéolites seules ont des capacités de 980 et 830 $J.g^{-1}$. En comparant les composites NaY et HY / $MgCl_2$ et les composites NaY et HY / $MgSO_4$ contenant 15 % massique de sel chacun, il a été montré que les composites $MgCl_2$ offrent des chaleurs de sorption supérieures au cours de l'hydratation. Ceci s'explique par le fait que le niveau de déliquescence est bas pour le système $MgCl_2$ alors que le $MgSO_4$ bloque les pores de zéolite et donc limite l'accès des molécules d'eau.

Dans le Tableau 1.3 certains types de composite ont été résumés et notamment leurs performances. Il est évident que les recherches sur les matériaux composites se concentrent sur l'aspect matériau et qu'il est nécessaire de mener à bien d'autres études afin de compléter nos connaissances. De plus, ces études montrent que les matériaux composites sont des matériaux intéressants pour l'application du stockage d'énergie thermique à long terme et à basse température.

Tableau 1.3 Comparaison des matériaux composites pour le stockage d'énergie thermique.

Support poreux/ couple actif	Condition opératoire	Performance	Concept système	Echelle de caractérisation	Réf.
Zéolite 13X/ 15 % $MgSO_4$	Charge : 150 °C Décharge : 20 °C	0,32 $GJ.m^{-3}$	Ouvert	Réacteur 5 kg	[90]
Vermiculite/ 24 % $CaCl_2$	Décharge : 35 °C	0,18 $GJ.m^{-3}$	Ouvert	Matériau 10 g	[4]
Schiste siliceux/ 9,6 % $LiCl$	Charge : 80 °C Décharge : 25 °C	0,15 $GJ.m^{-3}$ $\Delta T = 20$ °C	Ouvert	Matériau 10 g	[93]
Schiste siliceux/ 22,4 % $CaCl_2$	Charge : 80 °C Décharge : 25 °C	0,23 $GJ.m^{-3}$ $\Delta T = 15$ °C	Ouvert	Matériau 10 g	[93]
Matrice inerte/ 50 % $CaCl_2$	Décharge : 27 °C	0,43 $GJ.m^{-3}$ $\Delta T = 30$ °C	Ouvert et fermé	Matériau	[94]
Matrice inerte/ 80 % $CaCl_2$	Décharge : 27 °C	0,6-0,7 $GJ.m^{-3}$	Ouvert et fermé	Matériau	[94]
Graphite nature/ 87- 90 % $CaCl_2$	Charge : 200 °C Décharge : 25 °C	1310-1451 $J.g^{-1}$	Fermé	Matériau 10-20 g	[95]
Silicate de fer mésoporeux désordonné/ 7 % $CaCl_2$	Charge : 150 °C Décharge : 40 °C	560 $kJ.kg^{-1}$	-	Matériau 10 g	[86]

Bien que ces nouveaux matériaux semblent intéressants pour résoudre certains problèmes, il est nécessaire de poursuivre les efforts de recherche dans ce domaine, en

caractérisant d'autres couples qui peuvent montrer de meilleures performances dans les conditions opératoires recherchées pour notre application.

1.2.7 Classification des systèmes de stockage par sorption

Parmi les systèmes de stockage de chaleur par sorption, deux types de fonctionnements sont possibles : le système fermé et le système ouvert.

Le système ouvert est lié avec l'environnement. Ce système permet de travailler sous la pression ambiante car le sorbat utilisé est pris et remis dans l'environnement. La Figure 1.10 montre le fonctionnement du système ouvert. Pendant la charge du système, l'air sec est chauffé par une source de chaleur, comme par exemple le collecteur solaire, et rentre dans le réacteur contenant le sorbant. La chaleur est transférée vers le matériau de sorption ce qui conduit au processus de désorption. L'air humide est produit et envoyé dans l'environnement. Pendant la décharge du système, l'air humide et froid est prélevé de l'extérieur (ou du milieu à chauffer) et est envoyé dans le réacteur comprenant le sorbant. La vapeur d'eau contenue dans l'air est sorbée par le matériau et la chaleur de sorption est libérée et utilisée pour le chauffage de l'habitat.

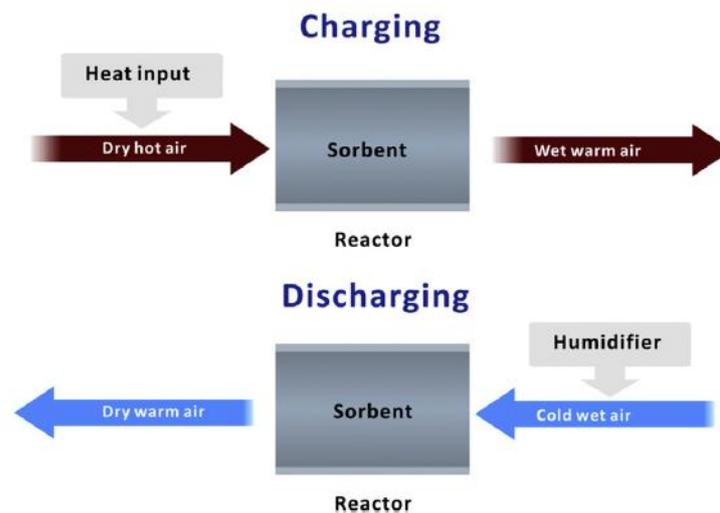


Figure 1.10 Concept opératoire du système ouvert de stockage d'énergie thermique [5].

Les grands avantages de ce système sont la simplicité de la configuration ainsi que le faible coût d'investissement, le fonctionnement est réalisé à pression ambiante et le transfert de chaleur peut être contrôlé. L'inconvénient majeur réside dans la disponibilité de la vapeur d'eau au moment de la décharge afin d'assurer une vitesse de sorption correcte. Du fait qu'il y a un échange de masse avec l'environnement, le choix du matériau de sorption est une étape très importante car les matériaux dangereux ou contenant des composants toxiques ne peuvent pas être utilisés.

Dans le cas des systèmes fermés, seul l'échange d'énergie est possible avec l'extérieur. Ce système est isolé et le fluide de sorption est enfermé dans le circuit. Le principe du fonctionnement est présenté sur la Figure 1.11. En général, ce type de système est composé de deux réservoirs séparés : le réacteur contenant le matériau réactif et l'évaporateur/condensateur utilisé pour l'eau. Pendant l'étape de charge du système, la chaleur produite par le collecteur solaire est envoyée dans le réacteur ce qui provoque la

réaction de désorption. Le sorbat ainsi généré passe par le condenseur où celui-ci change de phase de l'état gazeux à l'état liquide. A la fin de ce processus, le réacteur et le condenseur sont séparés et les matériaux sont conservés séparément jusqu'à la période hivernale. Pendant la décharge du système, après la connexion du réacteur à l'évaporateur, le sorbat liquide évaporé par une source d'énergie externe est transféré dans le réacteur où la réaction exothermique de sorption a lieu. La chaleur produite par la réaction est envoyée vers l'habitat.

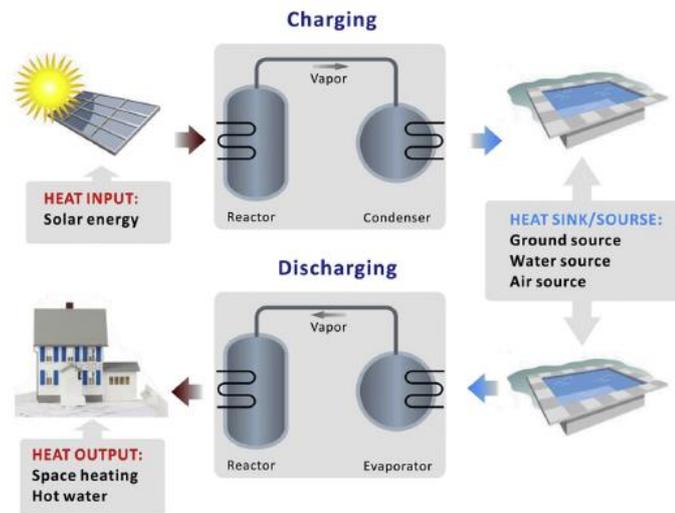


Figure 1.11 Concept opératoire du système fermé de stockage d'énergie thermique [5].

Un tel système fonctionne par différence de pressions de vapeur d'eau entre les composants du système. C'est un point positif car dans ce cas-là l'utilisation d'un ventilateur n'est plus nécessaire. De plus, le transport du flux est plus rapide par rapport aux systèmes ouverts. D'autres avantages d'un tel système fermé peuvent être énoncés : une température de processus de décharge plus importante pour des valeurs de pression de vapeur d'eau similaires, l'absence d'échanges avec l'environnement, l'utilisation éventuelle en pompe à chaleur à sorption pour le chauffage et le refroidissement [39]. Les inconvénients majeurs de ce système sont en revanche les suivants : la nécessité d'installer un évaporateur/condenseur ainsi que des dispositifs supplémentaires pour maintenir le système sous-pression (ce qui rend ce système plus complexe et plus coûteux), le transfert de chaleur est une étape limitante [96], la quantité d'énergie à fournir à l'évaporateur pendant le processus de décharge, la condensation du liquide au sein du système bloque le flux de sorbat vers le condenseur.

Une étude effectuée sur la comparaison de ces deux systèmes a montré que l'efficacité énergétique globale et l'exergie énergétique sont meilleures pour les systèmes ouverts (respectivement 69 % et 23 %) par rapport aux systèmes fermés (respectivement 50 % et 9 %). Malgré ça, les pertes pour les deux systèmes restent assez importantes et l'amélioration de leur efficacité est indispensable [97].

1.2.8 Systèmes existants de stockage d'énergie thermique par sorption et par voie chimique

Dans le projet MODESTORE (AEE d'Institut des Technologies Durables d'Autriche (AEE INTEC)), le prototype de stockage par sorption pour le chauffage d'une maison individuelle a été développé [52]. Le concept de fonctionnement de ce prototype est basé sur un système fermé travaillant sous vide. La Figure 1.12 présente le réacteur cylindrique rempli de gel de silice, qui consiste en un adsorbeur et l'échangeur de chaleur en spirale. Le volume total est de 350 l et la cuve de stockage contient 200 kg de gel de silice.

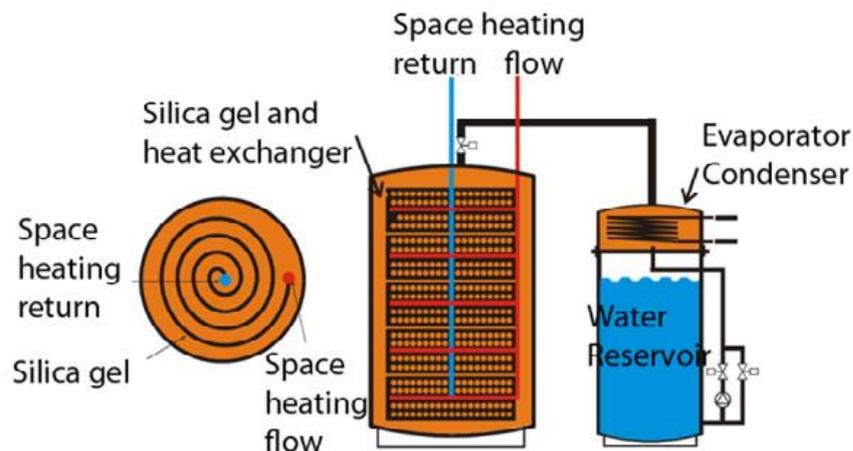


Figure 1.12 Prototype du stockage d'énergie thermique du projet MODESTORE [37].

Malgré les propriétés avantageuses du gel de silice, les résultats expérimentaux ont été loin des valeurs attendues. Durant le processus d'adsorption, une élévation de température a d'environ 5 °C a été observé et la puissance maximale transférée a été de 400 W [98]. La densité énergétique de 50 kWh.m⁻³ (soit 0,18 GJ.m⁻³) a été atteinte, ce qui est inférieur à la densité énergétique de l'eau pour une variation de température de 70 °C (~70 kWh.m⁻³), soit 25 % de l'énergie totale récupérable dans ce système. Ces résultats mettent en évidence la faible conductivité thermique du gel de silice ainsi que le faible gain de température de ce matériau au cours du processus d'adsorption. Il a été conclu que les performances du système de gel de silice /eau pour l'application de chaleur sont insuffisantes.

Dans le projet MonoSorp (l'Institut de Thermodynamique et de Génie Thermique (ITW) de l'université de Stuttgart), un système ouvert a été développé pour le chauffage dans lequel la régénération est réalisée par l'énergie thermique solaire [52]. Pour ce prototype une masse de 70 kg de zéolite 4A a été utilisée. Afin d'améliorer la cinétique d'adsorption et de diminuer les pertes thermiques, une structure en nid d'abeille divisée en monolithes a été conçue au lieu d'un remplissage ordinaire. Au cours de la charge, l'air entrant dans le réacteur de zéolite est préchauffé jusqu'à 180 °C par le collecteur solaire. Au cours de la décharge, l'air intérieur, à environ de 19 °C et une pression de vapeur d'eau de 8,7 mbar, est envoyé au travers du stock de zéolite jusqu'à saturation. La zéolite en adsorbant l'humidité dégage de la chaleur qui est conduite vers l'échangeur double flux pour chauffer l'air neuf. A la sortie de cet échangeur, l'air propre et chaud est transféré à l'intérieur pour chauffer l'habitat. L'élévation de température a été atteinte de 22 °C. Un système de 7,85 m³ a ainsi été dimensionné pour subvenir aux besoins de chauffage d'une maison individuelle ; le réacteur fournit une puissance maximale de 1000 W. Malgré ces

résultats encourageants, la puissance de décharge reste assez faible de l'ordre de 1 - 1,5 kW. De plus, la température de régénération nécessaire de 180 °C est assez difficilement atteinte avec les systèmes solaires standards.

Le ZAE Bayern a développé un prototype mobile d'un système ouvert de stockage de chaleur [99]. Pour réaliser cette étude, deux réacteurs contenant 14 t de zéolite 13X ont été construits. Le principe de ce système mobile consiste en une phase de charge réalisée sur une station d'incinération de déchets munie d'une turbine à vapeur, et ensuite le réacteur chargé est transporté vers la station de décharge. Pour le processus de désorption, l'air ambiant est chauffé jusqu'à 130 °C et transféré dans le réacteur. A la sortie, un système de récupération de chaleur est installé ce qui a permis de gagner 1 MWh à chaque cycle (Figure 1.13 gauche). Au cours de la décharge (Figure 1.13 droite), l'air humide et préchauffé à 60 °C est introduit dans le réacteur. La température expérimentale obtenue à la sortie du réacteur a atteint 160 °C. La densité énergétique d'un tel système correspond à 0,37 GJ.m⁻³. L'explication d'une si faible puissance de restitution s'explique par la mauvaise répartition du flux de gaz à travers le lit de zéolite. Cependant les auteurs ont constaté que ce modèle de système permet de sauver environ 616 kg de rejets de CO₂ dans l'atmosphère par cycle. La stabilité du matériau a été étudiée au cours de 99 cycles, les auteurs constatent une absence de dégradation du matériau en présence d'un stress mécanique.

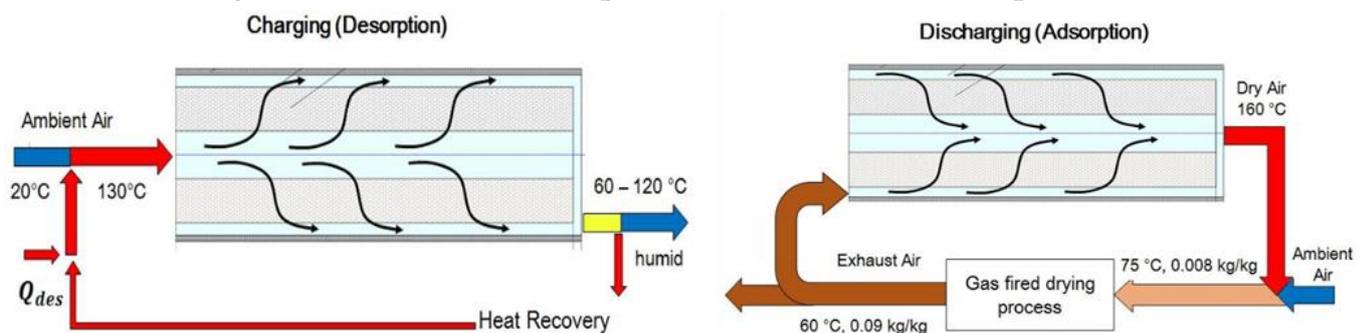


Figure 1.13 Principe de fonctionnement d'un système ouvert de stockage ZAE Bayern [99].

Un autre système de stockage de chaleur par sorption de type ouvert basé sur la zéolite 13X a été développé dans le projet STAID (Stockage Inter Saisonnier de l'Energie Thermique dans les Bâtiments) [100]. Cette étude avait pour l'objectif de développer le prototype qui peut assurer la fourniture d'énergie au moins 2 kW durant 2 h en période de pic de consommation. Le prototype consiste en deux réacteur séparés contenant 40 kg de zéolite chacun qui peuvent être reliés entre eux en parallèle ou en série. La série de tests a été réalisée pour différentes conditions opératoires en charge et en décharge : des charges à 120 °C ou 180 °C, des décharges à 20 °C et différentes pressions de vapeur d'eau. Les résultats au cours de l'adsorption montrent une puissance maximale de 2,25 kW durant 6 h. Cette valeur est largement supérieure à la valeur exigée, à savoir 2 h d'opération. Un gain de température de 57 °C a été atteint pour une densité énergétique de 0,41 GJ.m⁻³.

Au laboratoire CETHIL (Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon d'Institut National des Sciences Appliquées), un système ouvert de stockage de chaleur a été testé en utilisant le matériau composite zéolite 13X contenant 15 % massique de MgSO₄ [90]. Un prototype de laboratoire de 200 g a été élaboré. Durant le processus de déshydratation, de l'air chaud à 150 °C a été utilisé. Au cours de l'hydratation, un débit de l'air humide de 8 L.min⁻¹ à 25 °C, 16 mbar a été soufflé permettant d'atteindre une différence de

température aux bornes du réacteur de 25 °C et une densité énergétique de 0,6 GJ.m⁻³. Cela présente 65 % de la valeur théorique de la densité énergétique du matériau composite (0,93 GJ.m⁻³).

Dans [65] un réacteur contenant 400 kg de SrBr₂ a été étudié. Le prototype a été conçu en empilant huit modules contenant chacun environ 10 cm de sel réactif. Entre chaque module, un espace de 1,5 cm a été gardé pour assurer une bonne diffusion de l'air. Pour la déshydratation complète de ce matériau, la température de 80 °C a été choisie. Pour l'hydratation, l'air en entrée du réacteur était à 25 °C et 10 mbar. La température mesurée en sortie était de 32 °C, soit une différence de température de 10 °C. La densité énergétique du système présenté a été évaluée à 0,73 GJ.m⁻³, pour une puissance de réaction comprise entre 300-800 kWh. Le système a été testé sur 7 cycles pendant 5 mois. Une diminution de la cinétique a été observée aux cours des premiers cycles alors qu'elle s'est stabilisée à partir du sixième cycle. Ceci s'explique par le changement de la structure poreuse du lit provoqué par l'expansion/retrait des grains aux cours des réactions successives.

Les données de la densité énergétique en fonction de la température de sorption ainsi que la température à la sortie du réacteur en fonction de la pression de vapeur d'eau utilisée pour les études ont été résumées par Scapino [39]. La Figure 1.14 indique les performances des systèmes utilisés pour le stockage de chaleur à long terme à basse température. Certains systèmes ne sont pas adaptés car ils demandent des températures relativement élevées (180 °C) pour la phase de charge ce qui va demander l'installation de collecteurs solaires plus performants. Le choix des pressions de vapeur d'eau est un facteur primordial. Puisque pour atteindre de très hautes pressions des réservoirs supplémentaires sont indispensables, ceci conduit à la complication des systèmes et à l'augmentation du prix final.

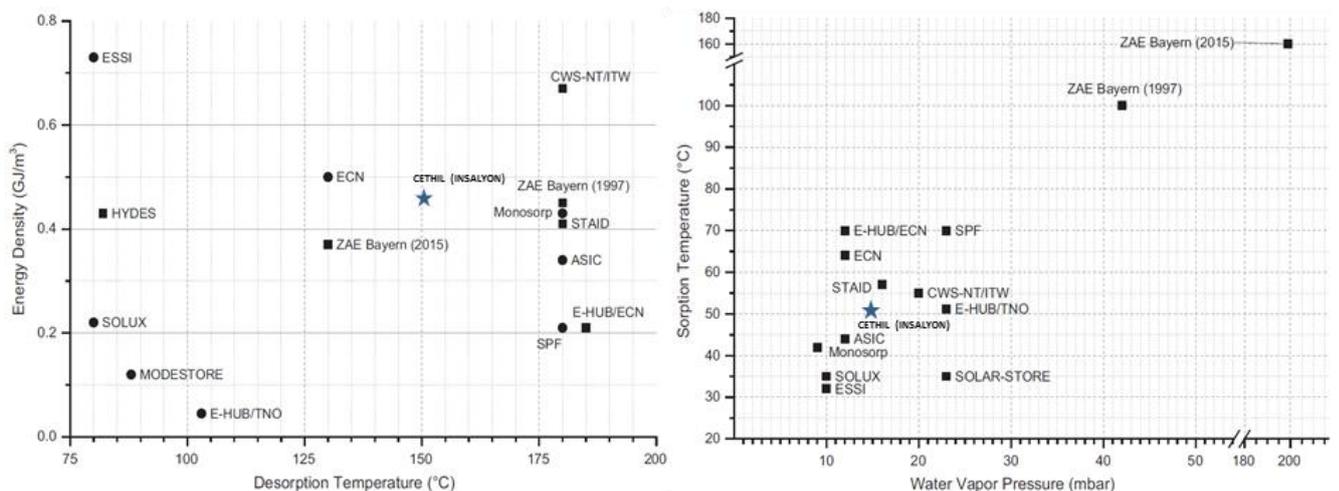


Figure 1.14 Densité énergétique des prototypes en fonction de la température de désorption (gauche) et la température de sorption des prototypes en fonction de la pression de vapeur d'eau utilisée pour la charge de système [39].

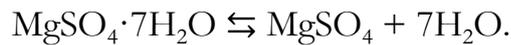
Tous ces résultats montrent que les matériaux pour le stockage de chaleur par sorption ou par voie chimique sont très prometteurs et que la recherche de nouveau matériau est très importante. Les systèmes présentés précédemment sont résumés dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 Comparaison des systèmes de stockage de chaleur pour longue durée à basse température.

Projet (Année)	Matériau actif	Support	Quantité	Type système	Performances	Condition opératoire	Référence
MODESTORE (2006)	Gel de silice	-	200 kg	Fermé	0,18 GJ.m ⁻³	Charge : 88 °C	[52], [98]
MonoSorp (2006)	Zéolite 4A	-	70 kg	Ouvert	0,58 GJ.m ⁻³	Charge : 180 °C Décharge : 20 °C ; 8,7 mbar	[52]
ZAE Bayer (2015)	Zéolite 13X	-	14 tonnes	Ouvert	0,37 GJ.m ⁻³	Charge : 130 °C Décharge : 60 °C	[99]
STAID (2015)	Zéolite 13X	-	80 kg	Ouvert	0,41 GJ.m ⁻³	Charge : 120-180 °C Décharge : 20 °C ; 16 mbar	[100]
INSALyon (2011)	Zéolite 13X/15 %MgSO ₄	-	200 g	Ouvert	0,6 GJ.m ⁻³	Charge : 150 °C Décharge : 25 °C ; 16 mbar	[90]
ESSI (2014)	SrBr ₂	-	400 kg	Ouvert	0,73 GJ.m ⁻³	Charge : 80 °C Décharge : 25 °C ; 10 mbar	[79]
ECN (2013)	MgCl ₂	-	9 kg	Ouvert	0,5 GJ.m ⁻³	Charge : 130 °C Décharge : 12 mbar	[39]
MCES (2004)	Na ₂ S	Graphite	-	Fermé	8 MJ.kg ⁻¹	Charge : 80-95 °C	[39]
ECN (2004)	Na ₂ S	Cellulose	3 kg	Fermé	1,93 GJ.m ⁻³	Charge : 83 °C ; 25 mbar Décharge : 35 °C ; 12 mbar	[77]

1.3. Etat de l'art du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Dans les paragraphes précédents, il a été mentionné que le couple $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ est très intéressant pour l'application de stockage de chaleur inter-saisonnier basse température. Grâce à une densité énergétique élevée, des propriétés non-toxiques, son aspect non corrosif et enfin son prix abordable, ce matériau a attiré beaucoup d'attention [63, 65, 69, 72, 103]. La densité énergétique théorique de $2,8 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-3}$ peut être obtenue pour la réaction totale soit pour 7 moles d'eau :



La valeur de la densité énergétique pour cette réaction est dix fois supérieure à la densité énergétique de l'eau pour une différence de température de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. De plus, cette réaction est renversable et a priori fortement exothermique. Dans la littérature, cette réaction est divisée en trois étapes [62], [70], [102]:



Cependant la dernière réaction peut être produite seulement à haute température, supérieure à $150 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui n'est pas totalement compatible avec le capteur solaire pour les bâtiments. Ce dernier a une plage de fonctionnement généralement comprise entre 25 et $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les problèmes qui freinent l'utilisation de ce matériau pour le stockage d'énergie thermique et sa commercialisation à grande échelle sont nombreux et l'application d'un tel système reste un défi technologique. Les problèmes principaux sont les suivants : la cinétique lente aux cours des cycles déshydratation/hydratation, l'influence importante de la pression de vapeur d'eau, la faible puissance de restitution pendant l'hydratation, la diminution des performances avec les cycles réalisés [63, 72, 81, 104].

1.3.1. Etude thermodynamique

La conception d'un système de stockage d'énergie thermique ne dépend pas que de la densité énergétique du couple. En effet, il est nécessaire d'avoir l'information concernant les conditions dans lesquelles la réaction de déshydratation/hydratation se produit et les produits finaux envisagés.

Dans le système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, un grand nombre d'hydrates cristallins de sulfate de magnésium peuvent être formés, parmi lesquelles l'epsomite $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, l'hexahydrate $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le monohydrate ou le kieserite $\text{MgSO}_4\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydre MgSO_4 , le produit de déshydratation totale des hydrates supérieurs sont des hydrates stables. Les autres hydrates tels que $\text{MgSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$, avec $n=11, 5, 4, 3, 2, 5/4$ peuvent être produits expérimentalement dans certaines conditions ou par l'évaporation de la solution aqueuse de MgSO_4 [105–108]. Les multiples facteurs influençant la nature des hydrates formés sont les

conditions opératoires ainsi que la taille des grains, l'épaisseur du tas de poudre, la vitesse de balayage en température et le temps.

De nombreuses études ont été menées pour compléter le diagramme de phase du système MgSO_4 [106–110]. Sur la Figure 1.15 certains équilibres de phases ainsi que la déliquescence du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ sont présentés (les données de Steiger [110] ont été utilisées). Les données pour les hydrates de sulfate de magnésium avec 5/4, 2 et 3 molécules d'eau ne sont pas disponibles et nécessitent des recherches supplémentaires. Pour mesurer les humidités d'équilibres, la technique suivante a été utilisée : deux hydrates correspondants ont été mélangée (par exemple, dans la phase de transition $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, les deux hydrates $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ont été préparés) et soumis à une température donnée et sous atmosphère humide contrôlée. A la fin des mesures, l'analyse par diffraction de rayons X (DRX) a été effectuée. Ces données expérimentales ainsi que le modèle de solution aqueuse des diverses hydrates ont été utilisés pour établir le diagramme d'équilibre.

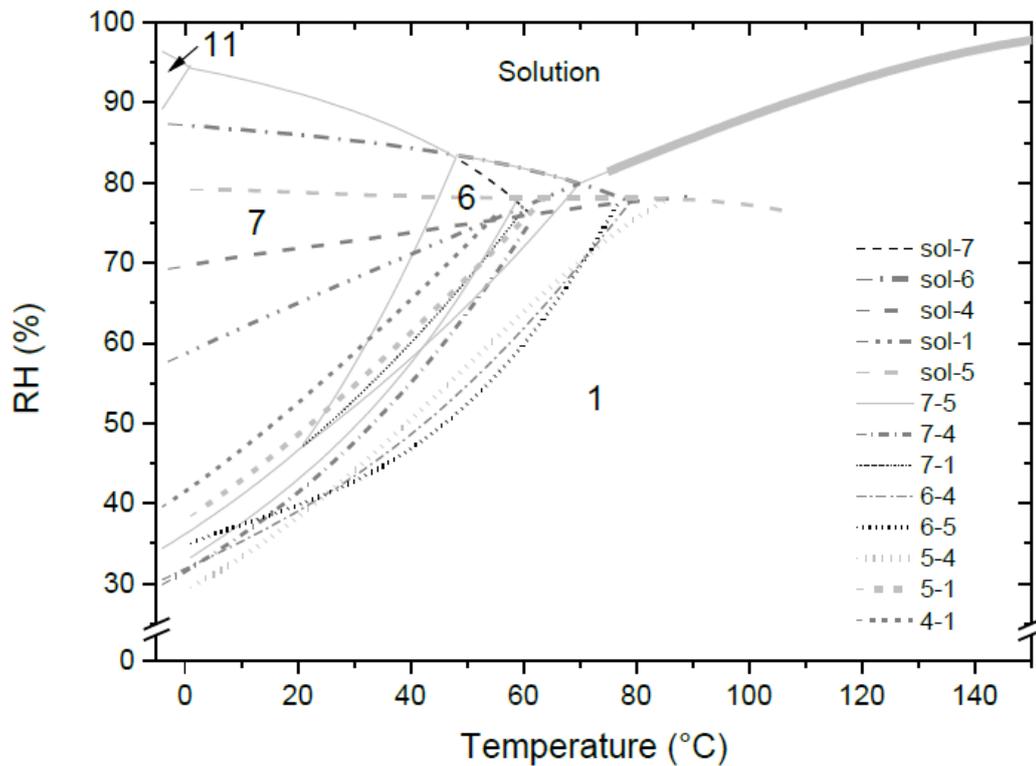


Figure 1.15 Diagramme d'équilibre du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Les lignes solides représentent les phases stables, les lignes pointillées représentent les phases métastables [111].

Plusieurs auteurs ont montré que par la déshydratation rapide de hepta- ou hexahydrate à très basse pression de vapeur d'eau $< 0,4$ mbar (à température d'environ 28-30 °C) la phase amorphe des hydrates inférieurs non-stœchiométriques est formée [110, 114–116]. Cette phase amorphe peut soit réagir vers l'hydrate supérieur, soit rester amorphe.

Dans les études effectuées pour le stockage d'énergie thermique, au cours de la réaction de déshydratation du $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vers MgSO_4 anhydre en condition dynamique et sous atmosphère humide, les hydrates contenant 0,1, 0,2 et 0,3 moles d'eau ont été observés dans la gamme de température de 250-275 °C [63, 69, 93, 117]. L'analyse DRX in-situ a été réalisée pour cette réaction. L'absence d'hydrates inférieurs et la formation d'une phase

amorphe ont été observées. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs ont supposé que la réorganisation de la structure cristalline est très lente et inhomogène.

1.3.2. Etude cinétique de la déshydratation et l'hydratation

Etant donné la complexité du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, les cinétiques de déshydratation et d'hydratation n'ont jamais été bien étudiées. Quelques travaux ont été menés sur la caractérisation des hydrates de MgSO_4 . D'après ces études, les réactions de déshydratation et d'hydratation sont influencées par la variation de paramètres expérimentaux tels que la température, la pression de vapeur d'eau, la taille des grains, l'épaisseur d'échantillon et le nombre de cycle.

Effet de la température

La première étude a mis évidence que la cinétique de déshydratation du sulfate de magnésium heptahydraté dépend fortement de la température appliquée [112]. L'expérience a été réalisée dans les conditions isotherme-isobare, dans la gamme de température entre 40 et 60 °C. La dépendance de la vitesse de déshydratation pour différentes températures en fonction de la pression de vapeur d'eau est présentée sur Figure 1.16. A basse pression de vapeur d'eau la cinétique de déshydratation diminue avec la diminution de la température.

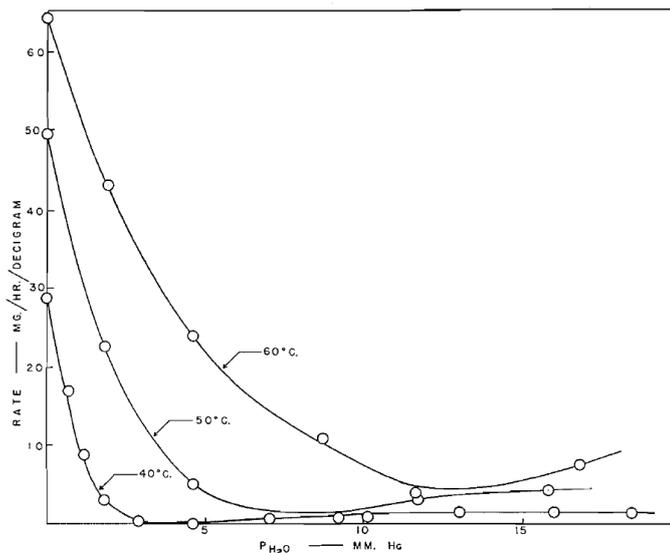


Figure 1.16 Dépendance de la vitesse de déshydratation pour différentes températures en fonction de la pression de vapeur d'eau [112].

Pour le procédé de stockage de chaleur, la réaction d'hydratation détermine la puissance restituée et donc la chaleur libérée. La connaissance des propriétés de la réaction d'hydratation est, par conséquent, essentielle. Van Essen [60] a réalisé une telle étude par analyse thermogravimétrique. Tout d'abord le $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été déshydraté jusqu'à la phase anhydre à 300 °C sous atmosphère inerte humide. Ensuite la poudre a été refroidie jusqu'à 25 °C et 50 °C avec une vitesse 5 °C.min⁻¹ sous azote avec une pression de vapeur d'eau constante. Sur la Figure 1.17 l'hydratation en fonction du temps est présentée, la courbe 3 étant réalisée à 25 mbar. En comparant les courbes 2 et 4 obtenues à 21 mbar, la prise de masse à 50 °C est très faible tandis que la réaction d'hydratation réalisée à 25 °C est terminée au bout de 16 h.

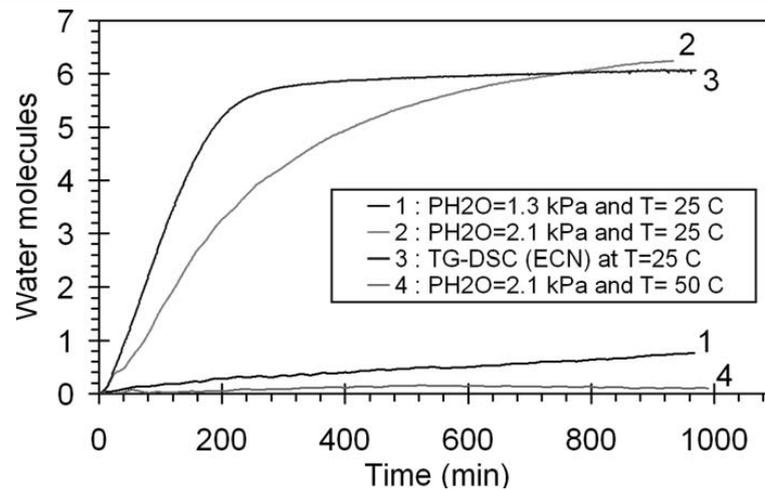


Figure 1.17 Quantité de molécules d'eau reprise pendant l'hydratation en fonction du temps pour différentes températures et pression de vapeur d'eau [60].

Effet de la pression de vapeur d'eau

Les même auteurs [112] ont étudié l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique dans les conditions isotherme-isobares. La Figure 1.18 montre l'évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps pour différentes pressions de vapeur d'eau à 40 °C. Les courbes obtenues à 50 et 60 °C sont similaires. Il est possible de les séparer ces courbes en trois groupes :

1. Sous vide et à très faible pression entre 0,52-1,33 mbar (0,69 – 1,77 mm.Hg sur la Figure 1.18) : la cinétique est monotone décroissante au cours de la déshydratation. La pente de ces courbes diminue avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau. Les auteurs ont mentionné que la phase amorphe a été observée par analyse DRX et la composition des hydrates a varié entre 1 et 4 moles d'eau par mole de $MgSO_4$.

2. La courbe obtenue à la pression de 3,44 mbar (4,58 mm.Hg) a été l'unique cas où la décomposition n'a pas été observée.

3. Les courbes obtenues à pression de vapeur d'eau plus élevée 5,25 -12 mbar (7-16 mm.Hg) ont un caractère sigmoïde avec une petite quantité d'eau adsorbée au début de la réaction. A la fin de l'expérience, la phase cristalline $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ a été identifiée.

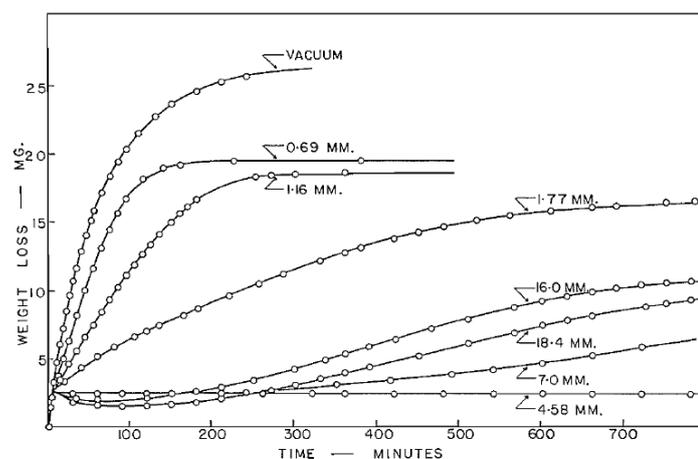


Figure 1.18 Influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de déshydratation [112].

Il est alors évident que la cinétique de déshydratation ainsi que son mécanisme sont fortement influencés par la pression de vapeur d'eau. La nature de l'hydrate formé dépend sensiblement de la pression de vapeur d'eau, de la température et aussi du traitement imposé.

Ferchaud [116] a réalisé l'étude cinétique de la déshydratation de l'heptahydrate de sulfate de magnésium dans des conditions dynamiques entre 30 et 150 °C pour différentes pressions de vapeur d'eau. Les résultats du flux de chaleur ont été présentés en fonction de la température (Figure 1.19 (gauche)). Au cours de la réaction deux pics ont été observés correspondant à l'élimination de la première molécule d'eau (pics entre 35 et 60 °C) et à la deuxième étape de réaction entre hexa et monohydrate de $MgSO_4$ (pics entre 60 et 100 °C).

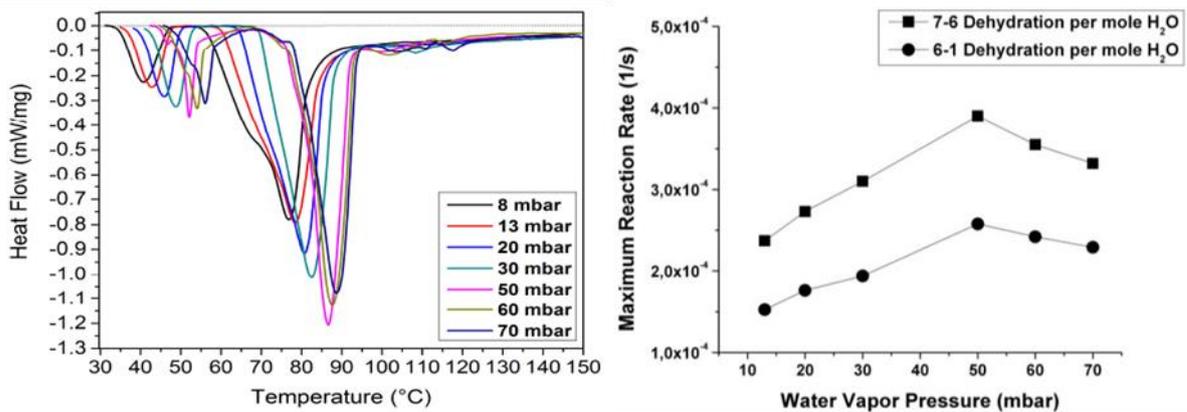


Figure 1.19 Mesures DSC de la réaction de déshydratation en fonction de la température réalisées à vitesse de chauffe de 1 °C.min⁻¹ (gauche) ; vitesse de réaction $d\alpha/dt$ en fonction de la pression de vapeur d'eau réalisée à vitesse de chauffe de 1 °C.min⁻¹ (droite) [116].

Le maximum de la vitesse de réaction a été tracé en fonction de la pression de vapeur d'eau (Figure 1.19 (droite)). Pour les deux réactions, l'augmentation de la vitesse a été observée jusqu'à 50 mbar avec une diminution après 50 mbar. Ce phénomène a été attribué à l'effet Smith-Topley.

Sur la Figure 1.17 la prise des molécules d'eau au cours de la réaction d'hydratation est présentée. Pour la même température de 25 °C, la cinétique est nettement plus rapide pour la pression de vapeur d'eau de 25 mbar (courbe 3) que pour celle réalisée à 21 mbar ; après 6 h la réaction d'hydratation est terminée. Pour la réaction réalisée à 13 mbar, la cinétique est très lente et après 16 h, les résultats montrent que le matériau est réhydraté d'une molécule d'eau.

Linnow [103] a montré que la cinétique et le mécanisme de la réaction d'hydratation sont dépendants des conditions atmosphériques. La cinétique d'hydratation au-dessous de la courbe de la déliquescence (la courbe rouge sur la Figure 1.20 (droite)) des hydrates inférieurs est très lente et incomplète. Selon les auteurs, la coque d'hydrate supérieur se forme à la surface, ce qui limite le transport de vapeur d'eau au cœur de l'hydrate inférieure. Au-dessus de la déliquescence, la cinétique augmente. Cependant, bien que thermodynamiquement le $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ soit stable, sa présence n'était pas observée. Les mêmes résultats ont été observés dans d'autres études. La formation de phase cristalline de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ est possible seulement à très haute pression de vapeur d'eau ce qui s'explique par la formation de la solution aqueuse.

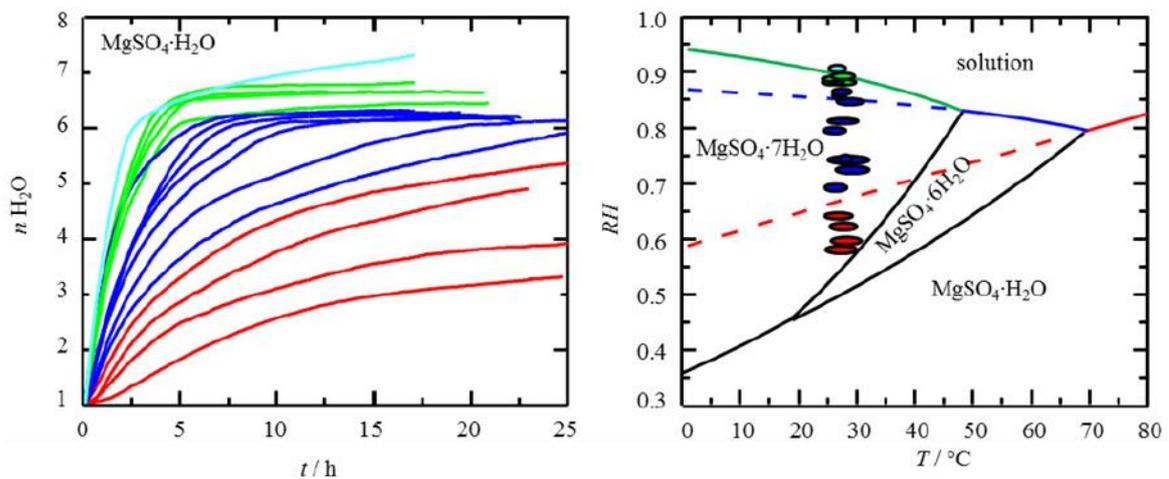


Figure 1.20 La quantité de molécules d'eau reprise au cours de la réaction d'hydratation en fonction du temps (gauche) pour différentes humidités relatives (droite) [103].

Influence de la taille de particule et de l'épaisseur de l'échantillon

L'effet de la taille des grains a été étudié par analyse ATG-DSC pour quatre différentes distributions de taille de particules [60]. Sur la Figure 1.21 (gauche), la dérivée de la masse est présentée pour une taille de particules comprise entre 20-38 μm (carré) et 200-500 μm (triangle) ainsi que le flux de chaleur respectivement les lignes solides et les lignes pointillées. Il semble que la fusion se produise pour les grandes particules et ce phénomène peut être évité en utilisant des particules plus petites. La fusion ainsi que la formation de la solution sur les grains de sel sont des effets à éviter pour le stockage de l'énergie thermique. En effet, un tel phénomène conduit au changement de la structure et à la réduction du transfert de gaz réactif. Par conséquent, la puissance de restitution est influencée et la réutilisation de ce matériau est limitée.

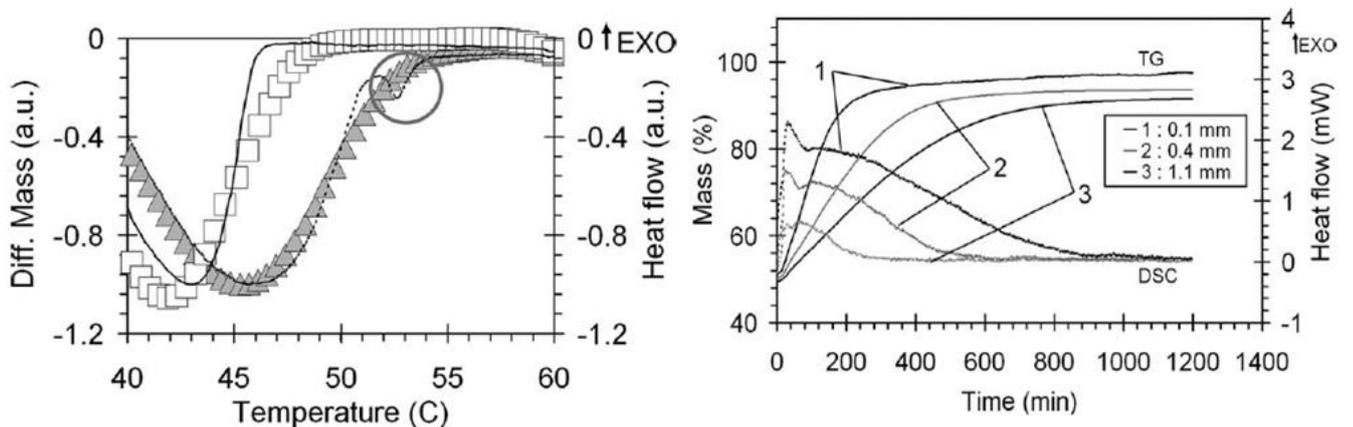


Figure 1.21 Dérivée massique et flux de chaleur pour deux distributions de taille (gauche): 20-38 μm (carré) et 200-500 μm (triangle); prise de masse et flux de chaleur pour l'hydratation sur différentes épaisseurs de tas de poudre [60].

L'influence de la taille des grains étudiés (20-500 μm) n'a pas été observée sur la réaction d'hydratation. Cependant aux cours des cycles de déshydratation/hydratation, des fissures se sont formées ainsi que le clivage de petites particules. D'un autre côté, l'épaisseur du tas de poudre affecte fortement l'hydratation (Figure 1.21 (droite)). Une petite épaisseur d'échantillon implique une cinétique plus importante.

Donkers [117] a réalisé l'étude du transport de l'eau durant la déshydratation par analyse RMN. Un grain de 1 mm^3 du sulfate de magnésium heptahydraté a été synthétisé pour cette étude. Pendant une chauffe jusqu'à $150 \text{ }^\circ\text{C}$, la quantité et la localisation de l'eau dans l'échantillon ont été mesurées. La Figure 1.22 présente les données de mesures par ATG et RMN de quantité d'eau en fonction de la température, en indiquant l'eau situant dans le réseau cristallin ainsi qu'une formation d'eau liquide dans les pores.

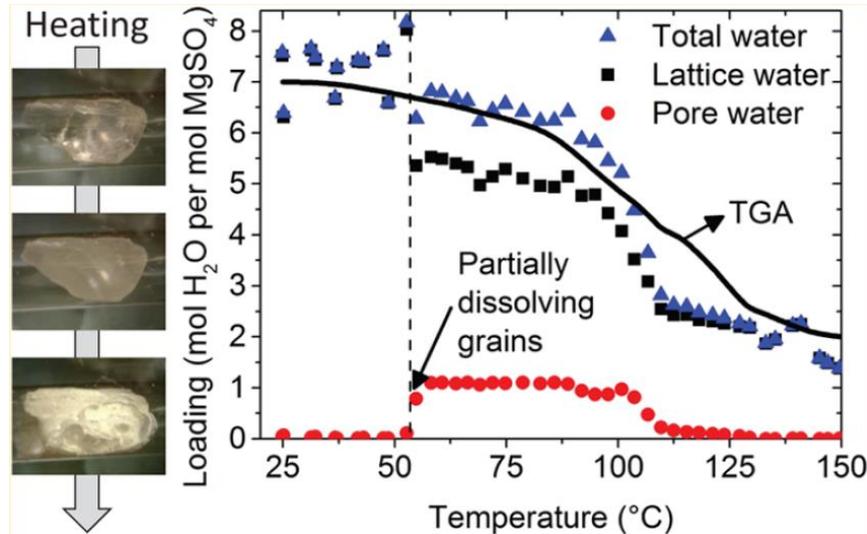


Figure 1.22 Mesure de la quantité d'eau par ATG et RMN en fonction de la température, la vitesse de chauffe est de $0,375 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [117].

Un modèle du processus de la déshydratation et du transport de l'eau a été proposé. Pendant le chauffage de l'échantillon, des fissures et des pores se forment à l'intérieur de cristal. Au tour de $48,5 \text{ }^\circ\text{C}$ comme, le montre la Figure 1.22, l'apparition d'eau liquide est observée. L'explication de ce phénomène peut être le fait que l'eau, en essayant de s'échapper, se dirige là où les contraintes sont les moins fortes. En s'accumulant dans les pores à l'intérieur du cristal, la condensation se produit ce qui conduit à la dissolution partielle du grain et, par conséquent, à la recristallisation à partir de la solution saturée. En continuant la chauffe, le grain se fissure encore plus et l'eau s'évapore plus facilement.

La cyclabilité a été étudiée par la même méthode de RMN sur un grain de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [118]. La formation de l'eau au sein des pores a été observée seulement durant le premier cycle. La fissuration produite au cours du premier cycle conduit à l'augmentation de la mobilité de l'eau et donc à l'augmentation de la cinétique. Après 7 cycles, une diminution du niveau de réhydratation de 15 % a été observée.

Conclusion de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique a montré différents modes de stockage d'énergie thermique, différents couples utilisés ainsi que quelques projets réalisés. L'identification des couples adaptés pour chaque type de stockage a été réalisée en termes de densité énergétique, puissance de restitution et gain de température au cours du processus de décharge. A l'issue des résultats présentés, le stockage d'énergie thermique par la voie chimique apparaît très intéressant, permettant de viser des densités énergétiques plus importantes en comparaison avec un stockage sensible par eau par exemple. De plus, l'application de ces systèmes à long terme est particulièrement adaptée car le processus de stockage se réalise sans perte thermique ce qui présente de grands avantages par rapport aux systèmes de stockage de chaleur sensible et latente.

Parmi tous les couples solide/gaz présentés, le couple sulfate de magnésium / vapeur d'eau se révèle comme un des candidats les plus prometteurs. Néanmoins la poudre de sulfate de magnésium présente l'inconvénient de former des agglomérats au cours des cycles de déshydratation/hydratation rendant ainsi difficile le transfert du gaz ce qui conduit à la réduction de la performance du système. L'utilisation de composites issus de l'alliance entre un matériau poreux et un sel hygroscopique apparaît comme une solution intéressante pour le stockage de la chaleur. Ce dernier permet de réduire le problème du transfert du gaz et de bénéficier de la chaleur issue de la réaction chimique sur le sel hygroscopique et la chaleur de l'adsorption sur le matériau poreux. Le composite zéolite/MgSO₄ montre des résultats intéressants pour l'application du stockage inter-saisonnier de l'énergie thermique. Ainsi une bonne cyclabilité, une augmentation de la densité énergétique et une puissance suffisante pour alimenter un bâtiment à basse consommation ont été démontrées. La difficulté principale du développement d'un tel système est la compréhension incomplète des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Si les phénomènes d'adsorption et de désorption sur les zéolites sont relativement bien connus, le manque de compréhension du mécanisme des réactions déshydratation/hydratation du MgSO₄ nécessite des études supplémentaires. Il existe clairement un manque dans la littérature à ce sujet que nous nous proposons de combler au travers de cette thèse.

Dans la suite de cette étude, la caractérisation physico-chimique des solides ainsi que des expériences de thermogravimétrie isotherme et isobare ont été réalisées. L'étude thermodynamique du système MgSO₄ à basse pression de vapeur d'eau et basse température ainsi que l'étude cinétique des réactions de déshydratation/hydratation seront décrites. Enfin différents matériaux composite zéolite/ MgSO₄ seront testés.

Référence

- [1] “Objectifs européens 2020 et 2050 - Ministère de l’Environnement, de l’Energie et de la Mer.” [Online]. Available: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Objectifs-europeens-2020-et-2050,13966.html>.
- [2] Monnoyer-Smith L. and al., “Bilan énergétique de la France pour 2014. Technical report, Ministère de l’Écologie du Développement durable et de l’Énergie, Commissariat général au développement durable - Service de l’observation et des statistiques - Sous-direction des statistiques de l’énergie,” 2015.
- [3] H. Liu, “Inter-seasonal solar energy storage for buildings by absorption,” *Thèse*, 2010.
- [4] S. P. Casey, J. Elvins, S. Riffat, and A. Robinson, “Salt impregnated desiccant matrices for ‘open’ thermochemical energy storage—Selection, synthesis and characterisation of candidate materials,” *Energy Build.*, vol. 84, pp. 412–425, 2014.
- [5] N. Yu, R. Z. Wang, and L. W. Wang, “Sorption thermal storage for solar energy,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 489–514, 2013.
- [6] M. K. Rathod and J. Banerjee, “Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 246–258, 2013.
- [7] L. F. Cabeza, *Advances in thermal energy storage systems: methods and applications*. Woodhead Publishing, 2014.
- [8] P. Tatsidjoudoug, N. Le Pierrès, J. Heintz, D. Lagre, L. Luo, and F. Durier, “Experimental and numerical investigations of a zeolite 13X/water reactor for solar heat storage in buildings,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 108, pp. 488–500, 2016.
- [9] K. E. N’Tsoukpoe, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, and W. K. L. Ruck, “A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage,” *Appl. Energy*, vol. 124, pp. 1–16, 2014.
- [10] P. Gantenbein, A. Hauer, H.-M. Henning, D. Jaenig, H. Kerskes, T. Núñez, and K. Visscher, “Thermal Properties of Materials for Thermo-chemical Storage of Solar Heat A Report of IEA Solar Heating and Cooling programme -Task 32 " Advanced storage concepts for solar and low energy buildings " Report B2 of Subtask B,” 2005.
- [11] M. E. Navarro, M. Martínez, A. Gil, A. I. Fernández, L. F. Cabeza, R. Olives, and X. Py, “Selection and characterization of recycled materials for sensible thermal energy storage,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 131–135, 2012.
- [12] A. H. Abedin, “A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems,” *Open Renew. Energy J.*, vol. 4, no. 1, pp. 42–46, Aug. 2011.
- [13] S. A. I. C. (Canada), “Compact thermal energy storage technology assessment report,” 2013.
- [14] M. Noro, R. M. Lazzarin, and F. Busato, “Solar cooling and heating plants: An energy and economic analysis of liquid sensible vs phase change material (PCM) heat storage,” *Int. J. Refrig.*, vol. 39, pp. 104–116, 2014.
- [15] A. Sharma, V. V Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications.”
- [16] P. Tatsidjoudoug, N. Le Pierrès, and L. Luo, “A review of potential materials for thermal energy storage in building applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 327–349, 2013.
- [17] P. Pinel, C. A. Cruickshank, I. Beausoleil-Morrison, and A. Wills, “A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 7, pp. 3341–3359, 2011.
- [18] P. Gantenbein, D. Jaenig, H. Kerskes, and M. Van Essen, “Final report of Subtask B " Chemical and Sorption Storage " The overview A Report of IEA Solar Heating and Cooling programme -Task 32 Advanced storage concepts for solar and low energy buildings Report B7 of Subtask B,” 2008.
- [19] K. E. N’Tsoukpoe, H. Liu, N. Le Pierrès, and L. Luo, “A review on long-term sorption solar energy storage,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2385–2396, 2009.
- [20] “Le grand dictionnaire terminologique.” [Online]. Available: <http://www.granddictionnaire.com/Resultat.aspx>.

- [21] A. Hauer, “Sorption theory for thermal energy storage,” in *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, pp. 393–408.
- [22] N. C. Srivastava and I. W. Eames, “A review of adsorbents and adsorbates in solid–vapour adsorption heat pump systems,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 18, no. 9, pp. 707–714, 1998.
- [23] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, and Y. Zeraouli, “Energy storage: Applications and challenges,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 59–80, 2014.
- [24] Lian-Ming SUN and Francis MEUNIER, “Adsorption - Aspects théoriques,” *Techniques de l'ingénieur*, 2003. [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42332210-operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide/download/j2730/adsorption.html>.
- [25] B. Wong, W. Van Helden, and M. A. Rosen, “Compact Thermal Energy Storage for Potential Canadian Market Applications CCTC 2013 Paper Number 1569694341,” *EIC Clim. Chang. Technol. Conf.*, 2013.
- [26] V. Tulus, D. Boer, L. F. Cabeza, L. Jiménez, and G. Guillén-Gosálbez, “Enhanced thermal energy supply via central solar heating plants with seasonal storage: A multi-objective optimization approach,” *Appl. Energy*, vol. 181, pp. 549–561, 2016.
- [27] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985.
- [28] G. Férey, “Hybrid porous solids: past, present, future.”
- [29] D. Peralta, “Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures,” 2011.
- [30] K. E. N'Tsoukpoe, G. Restuccia, T. Schmidt, and X. Py, “The size of sorbents in low pressure sorption or thermochemical energy storage processes,” *Energy*, vol. 77, pp. 983–998, 2014.
- [31] S. Saliba, P. Ruch, W. Volksen, T. P. Magbitang, G. Dubois, and B. Michel, “Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro- and mesoporous silica,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 226, pp. 221–228, 2016.
- [32] B. Dawoud and Y. Aristov, “Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 46, no. 2, pp. 273–281, 2003.
- [33] M. Suzuki, *Adsorption engineering*. Elsevier Science Publishers, 1990.
- [34] D. Wang, J. Zhang, X. Tian, D. Liu, and K. Sumathy, “Progress in silica gel–water adsorption refrigeration technology,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 85–104, 2014.
- [35] A. A. Christy, “Effect of heat on the adsorption properties of silica gel,” *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 4, pp. 484–488, 2012.
- [36] D. Wang, J. Zhang, Y. Xia, Y. Han, and S. Wang, “Investigation of adsorption performance deterioration in silica gel–water adsorption refrigeration,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 58, pp. 157–162, 2012.
- [37] B. Mette, H. Kerskes, and H. Drück, “Concepts of long-term thermochemical energy storage for solar thermal applications – Selected examples,” *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 321–330, 2012.
- [38] H. van Bekkum, *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2001.
- [39] L. Scapino, H. A. Zondag, J. Van Bael, J. Diriken, and C. C. M. Rindt, “Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale,” *Appl. Energy*, vol. 190, pp. 920–948, 2017.
- [40] M. Gaeini, H. A. Zondag, and C. C. M. Rindt, “Effect of kinetics on the thermal performance of a sorption heat storage reactor,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 102, pp. 520–531, 2016.
- [41] S. K. Henninger, S.-J. Ernst, L. Gordeeva, P. Bendix, D. Fröhlich, A. D. Grekova, L. Bonaccorsi, Y. Aristov, and J. Jaenchen, “New materials for adsorption heat transformation and storage,” *Renew. Energy*, 2016.
- [42] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, and W. Brösicke, “Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat,” *Sol. Energy*, vol. 76, no. 1, pp. 339–344, 2004.
- [43] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, P. Schossig, and H.-M. Henning, “Novel Sorption

- Materials for Solar Heating and Cooling,” *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 279–288, 2012.
- [44] B. Mette, H. Kerskes, H. Drück, and H. Müller-Steinhagen, “Experimental and numerical investigations on the water vapor adsorption isotherms and kinetics of binderless zeolite 13X,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 71, pp. 555–561, 2014.
- [45] S. K. Henninger, F. P. Schmidt, and H.-M. Henning, “Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 13, pp. 1692–1702, 2010.
- [46] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, and W. Brösicke, “Calorimetric investigation on zeolites, AlPO₄s and CaCl₂ impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat,” *Thermochim. Acta*, vol. 434, no. 1, pp. 37–41, 2005.
- [47] L. G. Gordeeva, M. V. Solovyeva, and Y. I. Aristov, “NH₂-MIL-125 as a promising material for adsorptive heat transformation and storage,” *Energy*, vol. 100, pp. 18–24, 2016.
- [48] M. V. Solovyeva, Y. I. Aristov, and L. G. Gordeeva, “NH₂-MIL-125 as promising adsorbent for adsorptive cooling: Water adsorption dynamics,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 116, pp. 541–548, 2017.
- [49] L. . Wang, J. . Wu, R. . Wang, Y. . Xu, S. . Wang, and X. . Li, “Study of the performance of activated carbon–methanol adsorption systems concerning heat and mass transfer,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 13, pp. 1605–1617, 2003.
- [50] L. W. Wang, S. J. Metcalf, R. E. Critoph, R. Thorpe, and Z. Tamainot-Telto, “Development of thermal conductive consolidated activated carbon for adsorption refrigeration,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 3, pp. 977–986, 2012.
- [51] S. Hennaut, S. Thomas, P. Andre, E. Courbon, T. Le Berigot, and M. Frère, “Pré-dimensionnement par simulations dynamiques d’un réacteur de stockage thermochimique assurant l’autonomie d’un système solaire combiné.,” 2011.
- [52] C. Bales, P. Gantenbein, D. Jaenig, H. Kerskes, K. Summer, and M. Van Essen, “Laboratory Tests of Chemical Reactions and Prototype Sorption Storage Units A Report of IEA Solar Heating and Cooling programme -Task 32 Advanced storage concepts for solar and low energy buildings Report B4 of Subtask B,” 2008.
- [53] L. Hui, N. K. Edem, L. P. Nolwenn, and L. Lingai, “Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 6, pp. 2427–2436, 2011.
- [54] R. Weber and V. Dorer, “Long-term heat storage with NaOH,” *Vacuum*, vol. 82, no. 7, pp. 708–716, Mar. 2008.
- [55] K. E. N’Tsoukpoe, N. Le Pierrès, and L. Luo, “Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium bromide/water long-term solar heat storage system,” *Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 346–358, 2012.
- [56] K. E. N’Tsoukpoe, N. Le Pierrès, and L. Luo, “Experimentation of a LiBr–H₂O absorption process for long-term solar thermal storage: Prototype design and first results,” *Energy*, vol. 53, pp. 179–198, 2013.
- [57] K. E. N’Tsoukpoe, M. Perier-Muzet, N. Le Pierrès, L. Luo, and D. Mangin, “Thermodynamic study of a LiBr–H₂O absorption process for solar heat storage with crystallisation of the solution,” *Sol. Energy*, vol. 104, pp. 2–15, 2014.
- [58] T. Yan, R. Z. Wang, T. X. Li, L. W. Wang, and I. T. Fred, “A review of promising candidate reactions for chemical heat storage,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 13–31, 2015.
- [59] K. Posern and C. Kaps, “Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO₄ and MgCl₂,” *Thermochim. Acta*, vol. 502, no. 1–2, pp. 73–76, Apr. 2010.
- [60] V. M. van Essen, H. A. Zondag, J. C. Gores, L. P. J. Bleijendaal, M. Bakker, R. Schuitema, W. G. J. van Helden, Z. He, and C. C. M. Rindt, “Characterization of MgSO₄ Hydrate for Thermochemical Seasonal Heat Storage,” *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 131, no. 4, p. 41014, 2009.
- [61] A. Fopah-Lele and J. G. Tamba, “A review on the use of SrBr 2 ·6H 2 O as a potential material for low temperature energy storage systems and building applications,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 164, pp. 175–187, May 2017.
- [62] C. ; Ferchaud, H. A. ; Zondag, R. ; Boer, C. C. M. Rindt, C. Ferchaud, H. Zondag, R. De Boer, and C. Rindt, “Characterization of the sorption process in thermochemical materials for seasonal solar

- heat storage application,” pp. 16–18, 2012.
- [63] S. Mauran, H. Lahmidi, and V. Goetz, “Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60kWh by a solid/gas reaction,” *Sol. Energy*, vol. 82, no. 7, pp. 623–636, Jul. 2008.
- [64] A. Fopah Lele, F. Kuznik, O. Opel, and W. K. L. Ruck, “Performance analysis of a thermochemical based heat storage as an addition to cogeneration systems,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 106, pp. 1327–1344, Dec. 2015.
- [65] B. Michel, N. Mazet, and P. Neveu, “Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy: Global performance,” *Appl. Energy*, vol. 129, pp. 177–186, Sep. 2014.
- [66] H. Zondag, M. Van Essen, Z. He, R. Schuitema, and W. Van Helden, “Characterisation of MgSO₄ for thermochemical storage. Advantages of thermochemical storage.”
- [67] H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R. de Boer, and M. Bakker, “Prototype thermochemical heat storage with open reactor system,” *Appl. Energy*, vol. 109, pp. 360–365, Sep. 2013.
- [68] K. Posern, K. Linnow, M. Niermann, C. Kaps, and M. Steiger, “Thermochemical investigation of the water uptake behavior of MgSO₄ hydrates in host materials with different pore size,” *Thermochim. Acta*, vol. 611, pp. 1–9, 2015.
- [69] C. Ferchaud, H. Zondag, J. Veldhuis, and R. Boer, “Study of the reversible water vapour sorption process of MgSO₄ · 7H₂O and MgCl₂ · 6H₂O under the conditions of seasonal solar heat storage,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 395, no. 1, p. 12069, Nov. 2012.
- [70] V. M. Van Essen, L. P. J. Bleijendaal, B. W. J. Kikkert, H. A. Zondag, M. Bakker, and P. W. Bach, “Development of a compact heat storage system based on salt hydrates,” *Int. Conf. Sol. Heating, Cool. Build.*, 2010.
- [71] F. Bertsch, D. Jaehrig, S. Asenbeck, H. Kerskes, H. Drucek, W. Wagner, and W. Weiss, “Comparison of the Thermal Performance of a Solar Heating System with Open and Closed Solid Sorption Storage,” *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 280–289, 2014.
- [72] P. A. J. Donkers, L. Pel, and O. C. G. Adan, “Experimental studies for the cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage,” 2016.
- [73] C. J. Ferchaud, H. A. Zondag, A. Rubino, and R. De Boer, “Seasonal Sorption Heat Storage – Research On Thermochemical Materials And Storage Performance,” *12th Int. Conf. Energy Storage*, 2012.
- [74] H. A. Zondag, V. M. Van Essen, L. P. J. Bleijendaal, B. W. J. Kikkert, and M. Bakker, “Application of MgCl₂ · 6H₂O for thermochemical seasonal solar heat storage APPLICATION OF MgCl₂ · 6H₂O FOR THERMOCHEMICAL SEASONAL SOLAR HEAT STORAGE,” *5th Int. Renew. Energy Storage Conf. IRES 2010*, 2010.
- [75] C. J. Ferchaud, H. A. Zondag, A. Rubino, and R. De Boer, “Seasonal Sorption Heat Storage – Research On Thermochemical Materials And Storage Performance,” *Proceeding heat power cycle*, 2012.
- [76] A.-J. de Jong, F. Trausel, C. Finck, L. van Vliet, and R. Cuyppers, “Thermochemical Heat Storage? System Design Issues,” *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 309–319, 2014.
- [77] R. De Boer, W. G. Haije, J. B. J. Veldhuis, and S. F. Smeding, “Solid-sorption cooling with integrated thermal storage: The SWEAT prototype,” *Int. Conf. Heat Powered Cycle*, 2004.
- [78] C. ; Ferchaud, H. A. ; Zondag, R. Boer, C. J. Ferchaud, H. A. Zondag, R. De Boer, C. J. Ferchaud, H. A. Zondag, and R. De Boer, “Material research on salt hydrates for seasonal heat storage application in a residential environment,” *Proc. Int. Symp. Innov. Mater. Process. Energy Syst.*, pp. 4–6, 2013.
- [79] B. Michel, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou, and J. Xu, “Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed,” *Energy*, vol. 47, no. 1, pp. 553–563, Nov. 2012.
- [80] Y. I. Aristov, “Selective water sorbents, a new family of materials for adsorption cooling/heatin: state of the art,” *V M insk ternational Semin. “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerat ors,”* 2003.
- [81] Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, G. Cacciola, and G. Restuccia, “Selective water sorbents for multiple applications, 1. CaCl₂ confined in mesopores of silica gel: Sorption properties,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 59, no. 2, pp. 325–333, Nov. 1996.

- [82] I. Glaznev, I. Ponomarenko, S. Kirik, and Y. Aristov, “Composites CaCl₂/SBA-15 for adsorptive transformation of low temperature heat: Pore size effect,” *Int. J. Refrig.*, vol. 34, no. 5, pp. 1244–1250, Aug. 2011.
- [83] L. G. Gordeeva, I. S. Glaznev, E. V. Savchenko, V. V. Malakhov, and Y. I. Aristov, “Impact of phase composition on water adsorption on inorganic hybrids ‘salt/silica,’” 2006.
- [84] L. G. Gordeeva, A. D. Grekova, T. A. Krieger, and Y. I. Aristov, “Adsorption properties of composite materials (LiCl+LiBr)/silica,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 126, no. 3, pp. 262–267, Dec. 2009.
- [85] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, and A. Auroux, “Enhancing the heat storage density of silica–alumina by addition of hygroscopic salts (CaCl₂, Ba(OH)₂, and LiNO₃),” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 140, pp. 351–360, 2015.
- [86] A. Ristić and S. K. Henninger, “Sorption Composite Materials for Solar Thermal Energy Storage,” *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 977–981, 2014.
- [87] I. A. Simonova, A. Freni, G. Restuccia, and Y. I. Aristov, “Water sorption on composite ‘silica modified by calcium nitrate,’” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 122, no. 1, pp. 223–228, 2009.
- [88] M. Tokarev, L. Gordeeva, V. Romannikov, I. Glaznev, and Y. Aristov, “New composite sorbent CaCl₂ in mesopores for sorption cooling/heating,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 470–474, Apr. 2002.
- [89] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, and A. Auroux, “Water sorption heats on silica-alumina-based composites for interseasonal heat storage.”
- [90] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, and J.-J. Roux, “Development and characterisation of a new MgSO₄–zeolite composite for long-term thermal energy storage,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 7, pp. 1831–1837, Jul. 2011.
- [91] H. Kerskes, B. Mette, S. Asenbeck, H. Drück, and H. Müller-Steinhagen, “Experimental und numerical investigations on thermo-chemical heat storage,” *EuroSun*, 2010.
- [92] G. T. Whiting, D. Grondin, D. Stosic, S. Bennici, and A. Auroux, “Zeolite/MgCl₂ composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 289–295, Sep. 2014.
- [93] H. Liu, K. Nagano, and J. Togawa, “A composite material made of mesoporous siliceous shale impregnated with lithium chloride for an open sorption thermal energy storage system,” *Sol. Energy*, vol. 111, pp. 186–200, Jan. 2015.
- [94] L. Scapino, H. A. Zondag, J. Van Bael, J. Diriken, and C. C. M. Rindt, “Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 1314–1331, 2017.
- [95] K. Korhammer, M.-M. Druske, A. Fopah-Lele, H. U. Rammelberg, N. Wegscheider, O. Opel, T. Osterland, and W. Ruck, “Sorption and thermal characterization of composite materials based on chlorides for thermal energy storage,” *Appl. Energy*, vol. 162, pp. 1462–1472, Jan. 2016.
- [96] B. Michel, P. Neveu, and N. Mazet, “Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications,” *Energy*, vol. 72, no. 1, pp. 702–716, Aug. 2014.
- [97] A. H. Abedin and M. A. Rosen, “Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons,” *Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 83–92, May 2012.
- [98] D. Jaehnig, R. Hausner, W. Wagner, and C. Isaksson, “Thermo-chemical storage for solar space heating in a single-family house.”
- [99] A. Krönauer, E. Lävemann, S. Brückner, and A. Hauer, “Mobile Sorption Heat Storage in Industrial Waste Heat Recovery,” *Energy Procedia*, vol. 73, pp. 272–280, Jun. 2015.
- [100] K. Johannes, F. Kuznik, J.-L. Hubert, F. Durier, and C. Obrecht, “Design and characterisation of a high powered energy dense zeolite thermal energy storage system for buildings,” *Appl. Energy*, vol. 159, pp. 80–86, Dec. 2015.
- [101] F. Bertsch, B. Mette, S. Asenbeck, H. Kerskes, and H. Müller-Steinhagen, “Low temperature chemical heat storage – an investigation of hydration reactions.”
- [102] D. D. Wagman, H. Evans, William, B. Parker, Vivian, H. Schumm, Richard, I. Halow, M. Bailey, Sylvia, L. Churney, Kenneth, and L. Nuttall, Ralph, “The NBS tables of chemical thermodynamic properties-Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units,” *Physical*

- Chem. Ref. Data*, vol. 11, no. 2, p. 407, 1982.
- [103] K. Linnow, M. Niermann, D. Bonatz, K. Posern, and M. Steiger, “Experimental Studies of the Mechanism and Kinetics of Hydration Reactions,” *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 394–404, 2014.
- [104] H.-H. Emons, G. Ziegenbalg, R. Naumann, and F. Paulik, “Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2005.
- [105] K.-D. Grevel and J. Majzlan, “Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulfate hydrates,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 73, no. 22, pp. 6805–6815, 2009.
- [106] K.-D. Grevel, J. Majzlan, A. Benisek, E. Dachs, M. Steiger, A. D. Fortes, and B. Marler, “Experimentally Determined Standard Thermodynamic Properties of Synthetic $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Starkeyite) and $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: A Revised Internally Consistent Thermodynamic Data Set for Magnesium Sulfate Hydrates,” *Astrobiology*, vol. 12, no. 11, pp. 1042–1054, Nov. 2012.
- [107] I.-M. Chou and R. R. Seal, “Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars,” *J. Geophys. Res.*, vol. 112, no. E11, p. E11004, Nov. 2007.
- [108] S. J. Chipera and D. T. Vaniman, “Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 71, no. 1, pp. 241–250, 2007.
- [109] M. Steiger, K. Linnow, H. Juling, G. Gülker, A. El Jarad, S. Brüggerhoff, and D. Kirchner, “Hydration of $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and Generation of Stress in Porous Materials,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, no. 1, pp. 336–343, Jan. 2008.
- [110] M. Steiger, K. Linnow, D. Ehrhardt, and M. Rohde, “Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{Na}^+\text{--Mg}^{2+}\text{--Cl}^-\text{--SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$ systems with implications for Mars,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, no. 12, pp. 3600–3626, 2011.
- [111] P. A. J. Donkers, “Experimental study on thermochemical heat storage materials,” Eindhoven University of Technology the Netherlands, 2015.
- [112] R. W. Ford and G. B. Frost, “The low pressure dehydration of magnesium sulphate heptahydrate and cobaltous chloride hexahydrate,” *Can. J. Chem.*, pp. 591–599, 1956.
- [113] A. Wang, J. J. Freeman, and B. L. Jolliff, “Phase transition pathways of the hydrates of magnesium sulfate in the temperature range 50°C to 5°C : Implication for sulfates on Mars,” *J. Geophys. Res.*, vol. 114, no. E4, p. E04010, Apr. 2009.
- [114] F. W. C. Vaniman David T., Bish David L., Chipera Steve J., Fialips Claire I., Fieldman J. William Carey, “Magnesium sulphate salts and the hystory of water on Mars,” *Nature*, vol. 431, pp. 663–665, 2004.
- [115] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, and A. Auroux, “Heats of water sorption studies on zeolite– MgSO_4 composites as potential thermochemical heat storage materials,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 112, pp. 112–119, May 2013.
- [116] C. J. Ferchaud, R. A. A. Scherpenborg, H. A. Zondag, and 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 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,” *Energy Procedia*, vol. 57, pp. 2436–2440, 2014.
- [117] P. A. J. Donkers, S. Beckert, L. Pel, F. Stallmach, M. Steiger, and O. C. G. Adan, “Water Transport in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ During Dehydration in View of Thermal Storage,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 52, pp. 28711–28720, Dec. 2015.
- [118] P. A. J. Donkers, L. Pel, and O. C. G. Adan, “Experimental studies for the cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage,” *J. Energy Storage*, vol. 5, pp. 25–32, 2016.

Chapitre 2 Résultats expérimentaux du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Dans le chapitre précédent, le système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a été choisi pour l'application au stockage de l'énergie thermique. Il a été mis en évidence la nécessité d'étudier les réactions de déshydratation et d'hydratation qui ont lieu dans ce système. En effet, ces deux réactions influencent fortement la conception du système pour l'application visée : la consommation du solide réactif, les paramètres d'entrée et de sortie du gaz et donc le rendement final et l'énergie fournie. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les propriétés morphologiques et physico-chimiques des solides étudiés. La première partie de ce chapitre est dédiée aux caractérisations du matériau par différentes techniques telles que la granulométrie, la diffractométrie, la tomographie, les isothermes d'adsorption d'azote, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage. Dans la deuxième partie du chapitre, l'étude thermogravimétrique des réactions de déshydratation et d'hydratation sera présentée ainsi que la caractérisation in-situ par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman.

2.1 Caractérisation du solide étudié

Au cours de cette étude, une poudre de sulfate de magnésium heptahydraté fournie par la société VWR BDH Prolabo (CAS 10034-99-8, NORMAPUR avec une pureté de 99,5 %) a été utilisée. Certaines propriétés de cette poudre sont données dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Propriétés physico-chimiques de sulfate de magnésium heptahydraté.

Formule brute	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-3}$	246,47
Masse volumique, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,68
Masse volumique apparente, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,9
Volume molaire apparent, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$
Solubilité dans l'eau, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	710

Dans les conditions opératoires d'un système de stockage inter-saisonnier d'énergie thermique, la transformation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vers un hydrate inférieur de MgSO_4 est possible (Section 1.3). D'après les études précédentes, cette transformation consiste en deux réactions : premièrement, la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans la gamme de température $25\text{ }^\circ\text{C}$ – $40\text{ }^\circ\text{C}$ et deuxièmement la formation MgSO_4 monohydrate à partir de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre $40\text{ }^\circ\text{C}$ et $150\text{ }^\circ\text{C}$. Afin d'étudier le système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, les différentes phases solides mises en jeu ont été caractérisées.

2.1.1. Morphologie

La caractérisation par microscopie optique et microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la forme et la taille des grains ainsi que l'évolution de la morphologie de ces grains.

Les observations microscopiques de la poudre commerciale ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique Olympus SZX9. La Figure 2.1 montre que la poudre de sulfate de magnésium heptahydraté est composée de grains transparents de forme cylindro-sphérique. Les tailles des grains sont très diverses et certains grains se présentent sous forme d'agrégats. La longueur moyenne des grains est d'environ $590\ \mu\text{m}$ (la valeur minimale d'environ $50\ \mu\text{m}$ et la valeur maximale d'environ $910\ \mu\text{m}$) avec un rayon des extrémités hémisphériques de l'ordre de $130\ \mu\text{m}$ (la valeur minimale d'environ $25\ \mu\text{m}$ et la valeur maximale d'environ $195\ \mu\text{m}$). Les mesures ont été réalisées à l'aide du logiciel de traitement de données Olympus Stream Image Analysis sur une population d'une centaine de particules.



Figure 2.1 Images en microscopie optique de la poudre commerciale.

Afin de connaître la morphologie de la surface des particules et son changement lors de la déshydratation, des observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL FEG 6500. Pour l'analyse, l'échantillon a été déposé sur un ruban de carbone adhésif et métallisé par pulvérisation cathodique : une fine couche d'or d'une épaisseur de l'ordre de $20\ \text{nm}$ a été déposée afin d'assurer une bonne conductivité des électrons par l'échantillon pour l'observation.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ poudre commercial

Les clichés MEB de la poudre commerciale à différents grossissements sont présentés sur la Figure 2.2. Ces images montrent que la surface de grain n'est pas lisse et qu'elle est probablement affectée par la déshydratation. Cependant, les grains possèdent la même forme. De plus, il est évident que les grains possèdent de la porosité : des pores en forme de fente sont disposés uniformément sur toute la surface des grains (Figure 2.2 (droite)).

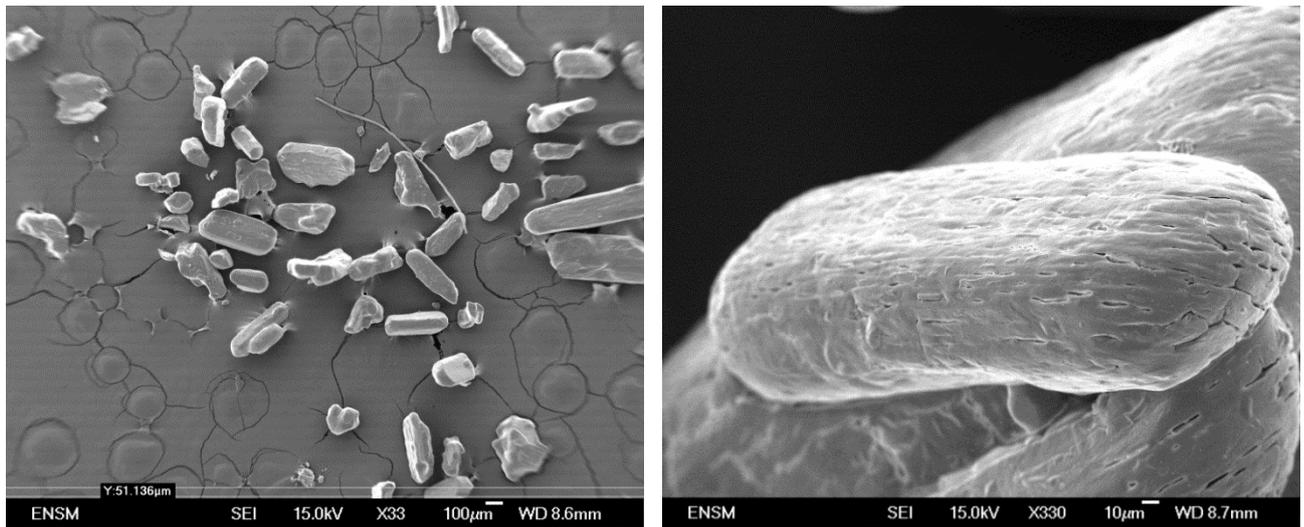


Figure 2.2 Clichés MEB de la poudre $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à deux grossissements : x33 et x330.

La poudre a aussi été caractérisée après la déshydratation réalisée à 40 °C et une pression de vapeur d'eau de 2 mbar. Les clichés MEB sont présentés sur la Figure 2.3. Les images indiquent que la déshydratation porte un effet destructif sur la morphologie des grains. La surface est complètement modifiée, de nombreuses fissures sont apparues.

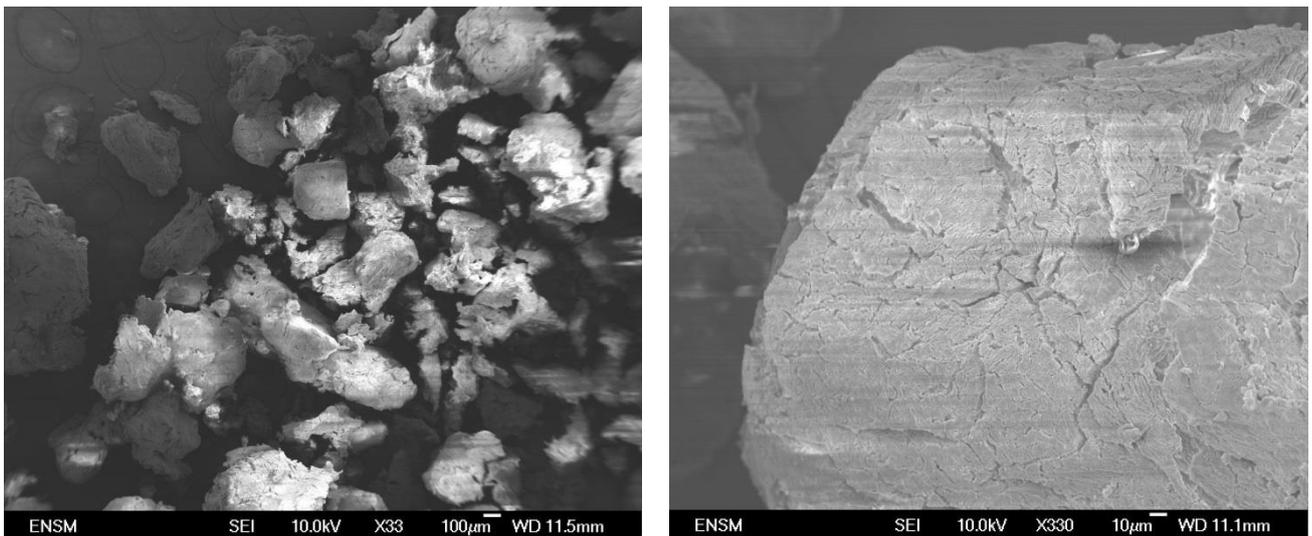


Figure 2.3 Clichés MEB de la poudre $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ après déshydratation à 40 °C et 2 mbar à deux grossissements : x33 et x330.

$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ poudre commercial broyée

La poudre commerciale a été broyée manuellement dans un mortier en agate et observée au microscope. Les clichés MEB, présentés sur la Figure 2.4, montrent un changement majeur de la structure sans formation d'une forme unique ainsi que la formation des agglomérats des particules de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La taille des agglomérats varie entre 10 et 100 μm tandis que la taille moyenne d'un grain est d'environ 5 μm .

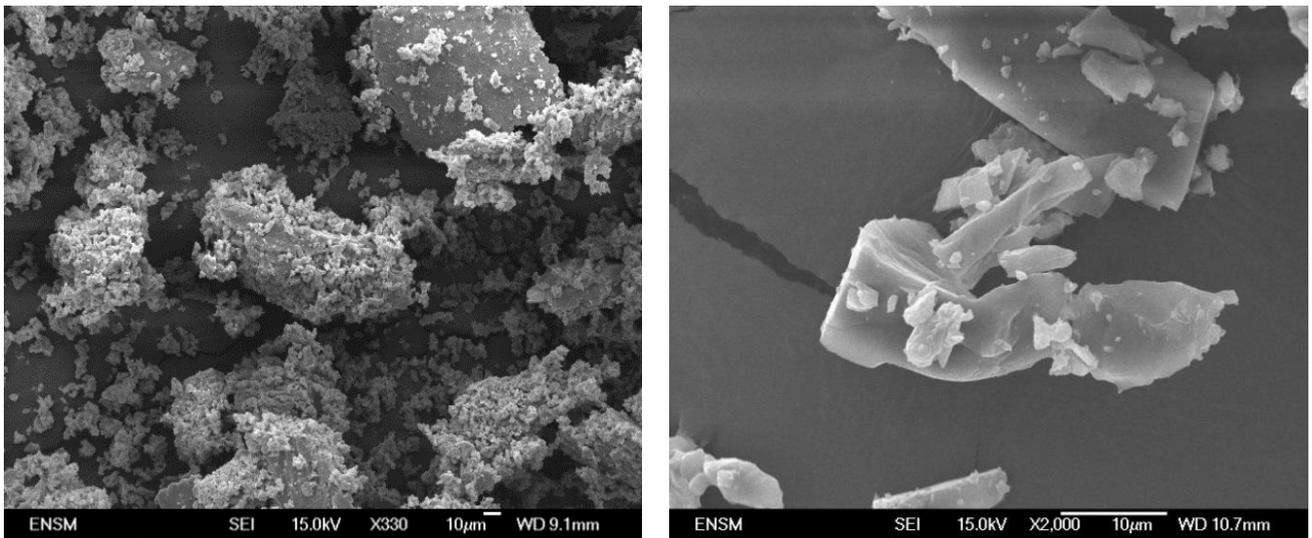


Figure 2.4 Clichés MEB de la poudre commerciale broyée de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ à deux grossissements : x330 et x2000.

Afin de déterminer la distribution de taille de grains denses de la poudre, la poudre broyée a été dispersée sur le support d'échantillon et le traitement d'image a été réalisé à l'aide du logiciel ImageJ. Les grains ont été considérés sphériques et le diamètre moyen de particule a ainsi été mesuré. La Figure 2.5 représente la distribution de la taille de particules broyées de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ en volume. La répartition de la taille de particules s'étend de ~ 400 nm à $60 \mu m$ (les agglomérats observés n'ont pas été inclus dans la mesure), avec une valeur moyenne de $5,6 \mu m$.

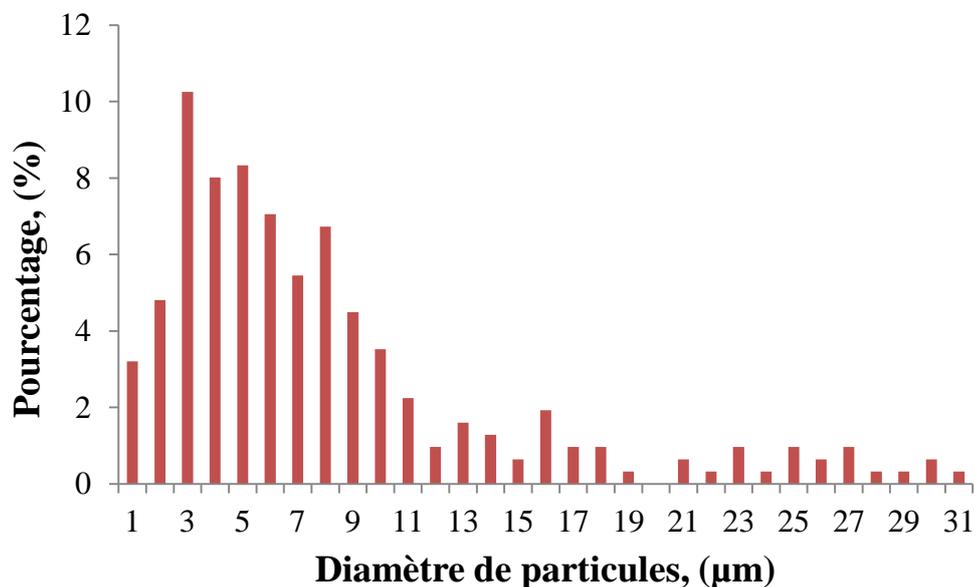


Figure 2.5 Distribution de taille de particules en volume.

La poudre commerciale broyée a été chauffée jusqu'à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une pression de vapeur d'eau de 25 mbar dans une thermobalance jusqu'à la stabilisation de masse ce qui correspond à une formation de sulfate de magnésium hexahydraté (cf. Section 2.1.3). Les clichés MEB de la poudre obtenue sont présentés sur la Figure 2.6. Ces images montrent la légère fissuration sur la surface due à la déshydratation. Cependant, le changement significatif de la forme ou de la taille des grains n'a pas été observé. La distribution de taille

de grains a été mesurée à l'aide du logiciel ImageJ et à l'issue de cette analyse la distribution de taille de même ordre que pour la poudre broyée de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ a été obtenue.

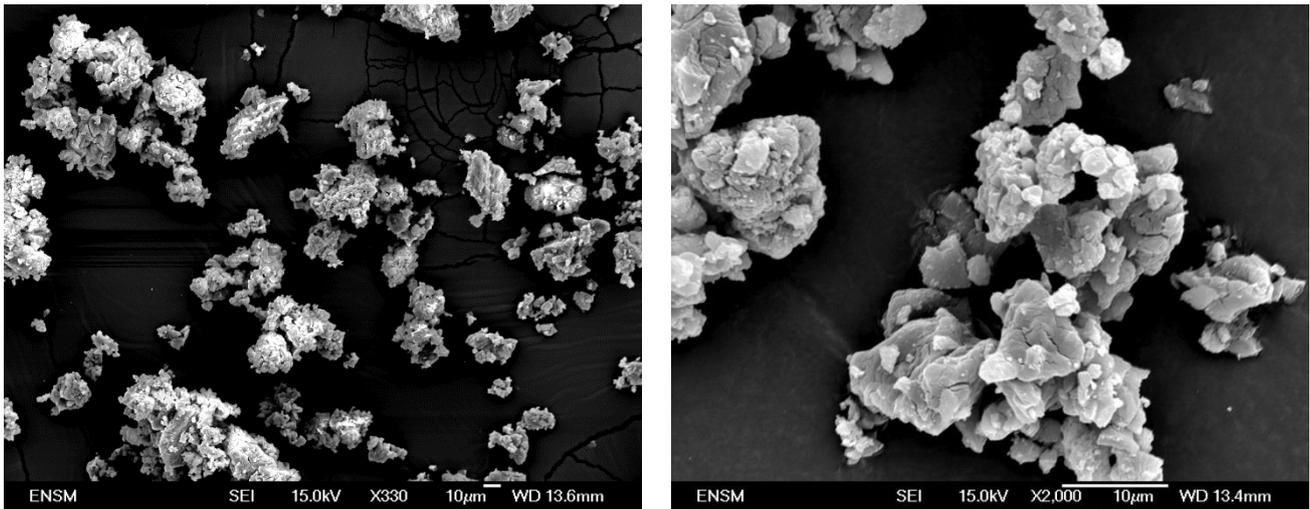


Figure 2.6 Clichés MEB de la poudre broyée après déshydratation à 40 °C et une pression de vapeur d'eau de 25 mbar à deux grossissements : x330 et x2000.

Après déshydratation à 40 °C sous une pression de vapeur d'eau de 2 mbar, les particules broyées ont été observées au MEB (Figure 2.7). Comme dans le cas précédent, la surface est fissurée. Sur la Figure 2.7 (droite) la surface des particules apparaît légèrement « gonflée » indiquant probablement une réhydratation partielle de ces particules.

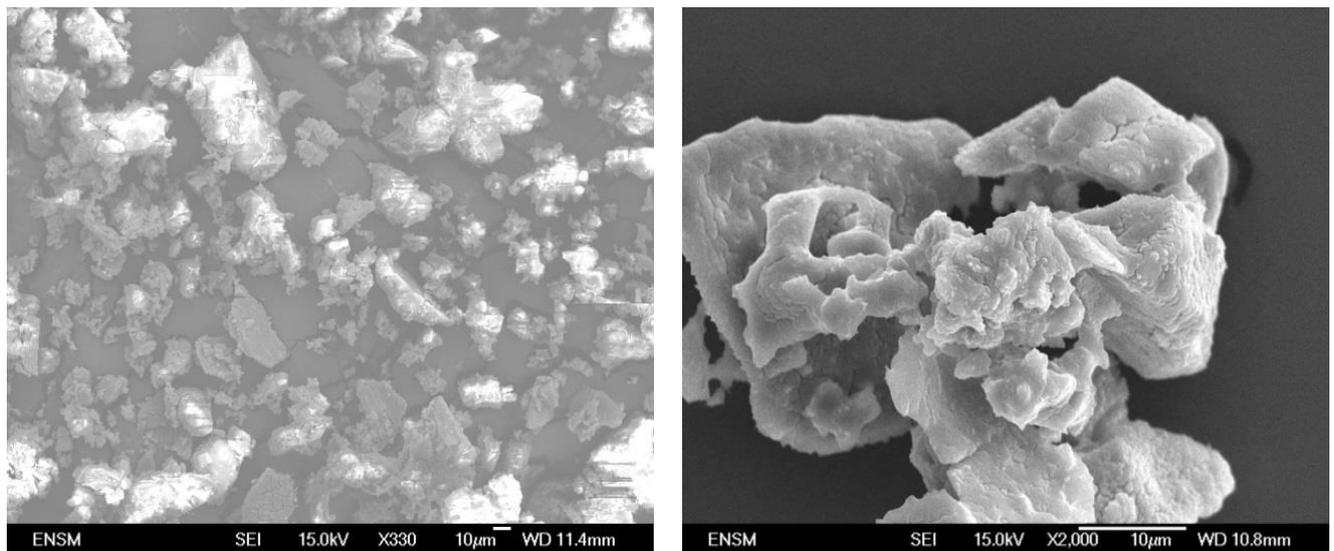


Figure 2.7 Clichés MEB de la poudre broyée après déshydratation à deux grossissements : x330 et x2000.

2.1.2. Granulométrie

La distribution des tailles de particules a été mesurée par granulométrie laser. Le principe consiste en la diffraction d'un faisceau laser par les particules dans toutes les directions et ensuite la localisation et l'intensité du signal diffracté sont captées et analysées par les détecteurs. L'appareil Mastersizer a été utilisé en voie sèche (le sulfate de magnésium heptahydraté étant soluble dans l'eau et l'éthanol). La poudre a été préalablement tamisée dans un tamis de 1,4 mm pour éliminer les grains de taille supérieure à 2 mm. La Figure 2.8 présente les résultats de la poudre commerciale en volume et en nombre. L'analyse

granulométrie du sulfate de magnésium heptahydraté montre une dispersion large de diamètre de particules comprise entre 5 et 2000 μm , avec une taille moyenne d'environ 600 μm . La taille moyenne en nombre est centrée aux alentours de 5-6 μm .

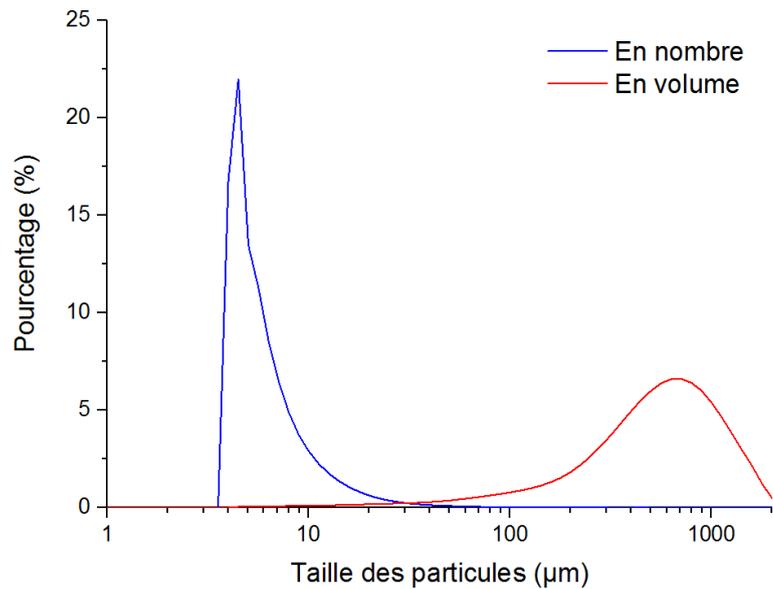


Figure 2.8 Distribution de taille de particules de la poudre commerciale $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La poudre commerciale a été broyée à la main pour obtenir les particules plus fines. La Figure 2.9 présente les données de la distribution de taille de particules en volume et en nombre. La gamme de la répartition des tailles de grains est entre 800 nm et 600 μm . La taille moyenne de particule en volume est de 120 μm tandis que la valeur de taille moyenne en nombre est de 5,5 μm . La présence de grosses particules aux alentours de 100-600 μm peut être expliquée par le phénomène de ré-agglomération des particules. Les mêmes résultats ont été observés par la microscopie électronique à balayage où l'on observe des gros paquets d'un ordre de grandeur comparable de quelques centaines de micromètres.

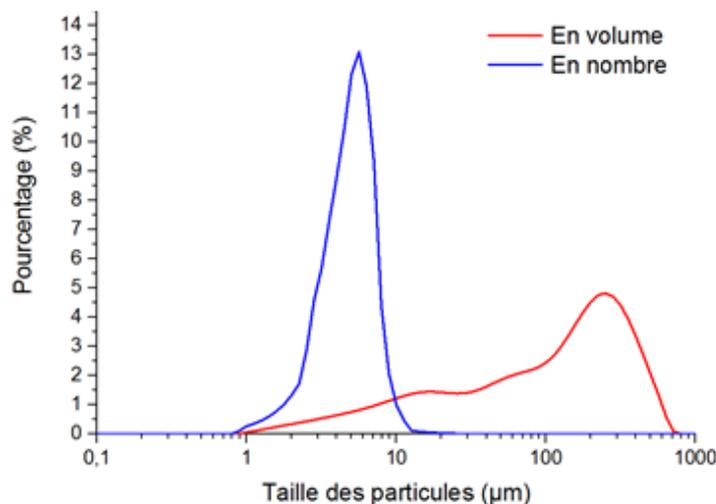


Figure 2.9 Distribution de taille de particules broyées de la poudre commerciale $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La détermination de la taille de grain par la méthode granulométrique s'avère difficile. Ces résultats permettent néanmoins de déterminer la répartition de taille des agglomérats mais aussi donner l'ordre de grandeur de particules fines.

2.1.3. Etude diffractométrique

La caractérisation de la structure cristalline des hydrates de sulfate de magnésium a été réalisée par la diffraction des rayons X (DRX). Au cours de cette étude l'appareil Siemens D5000 avec une anticathode en cuivre (longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}}(\text{K}_\alpha)=1,5406 \text{ \AA}$) sous une tension de 40 kV et un courant de l'ordre de 40 mA a été utilisé. Les données de la diffraction des rayons X ont été enregistrées sur une gamme angulaire allant de 10° à 60° (2θ) avec un pas angulaire de $0,02^\circ$ et un temps.pas $^{-1}$ de 5 secondes. Cet appareil est utilisé pour les mesures de DRX aux conditions ambiantes afin de suivre l'évolution de la poudre avant et après l'analyse thermogravimétrique.

Sur la Figure 2.10, le diffractogramme obtenu pour la poudre commerciale de sulfate de magnésium heptahydraté est présenté (spectre bleu). Les pics correspondant au diffractogramme de référence (JCPDS 36-0419) sont également présentés sur la Figure 2.10 (les pics bleus).

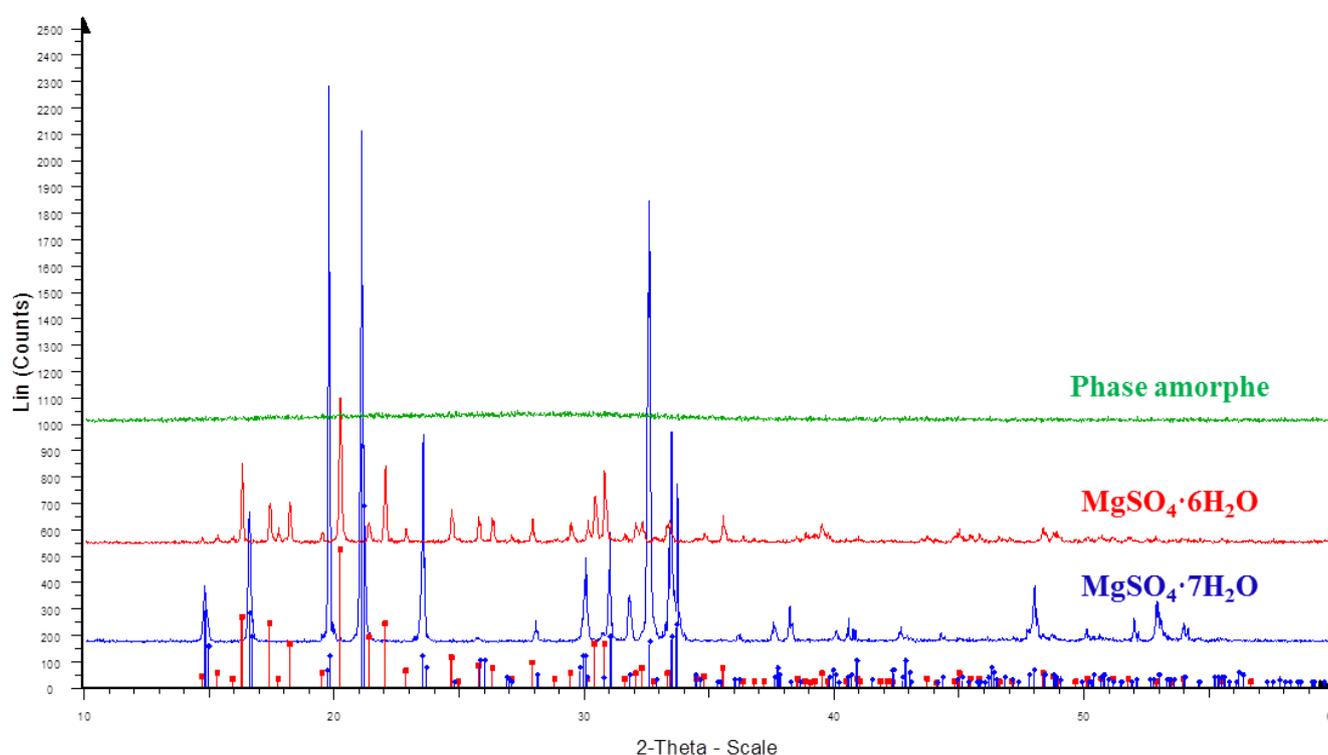


Figure 2.10 Diffractogramme des trois hydrates.

L'analyse par DRX de la poudre commerciale montre la présence de sulfate de magnésium hexahydraté (JCPDS 24-0719, pics en rouge sur la Figure 2.10). Cela confirme le fait que $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate partiellement à l'air libre. Pour éviter ce phénomène et garder le produit initial, la poudre a été stockée dans des conditions de faible température.

La poudre commerciale a ensuite été chauffée jusqu'à 40°C avec une pression de vapeur d'eau de 25 mbar dans une thermobalance. Quand la perte de masse restait stable, la poudre a été analysée par DRX. La durée de la stabilisation de masse dans ces conditions est d'environ 1 h. Le diffractogramme est présenté sur la Figure 2.10 spectre rouge. Le solide est bien cristallisé et seul le sulfate de magnésium hexahydraté est détecté.

La deuxième étape consiste en la déshydratation de $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. L'analyse par DRX réalisé sur un échantillon ayant subi la déshydratation à 40 °C sous une pression partielle de vapeur d'eau de 2 mbar, a montré la formation d'une phase amorphe (Figure 2.10 spectre vert). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature sur la déshydratation de $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1, 2].

2.1.4. Isotherme de sorption et surface spécifique

La surface spécifique de la poudre ainsi que la taille de pores ont été déterminés à partir des résultats d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote à une température de -196 °C en utilisant un appareil « ASAP 2020 » de Micromeritics.

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour la poudre commerciale est présentée sur la Figure 2.11 a). L'isotherme d'adsorption est de type II selon la classification de l'IUPAC [3] ce qui est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux (taille de pores > 50 nm). Une hystérésis de la courbe de désorption est observée par rapport à la courbe d'adsorption et cette boucle d'hystérésis est de type H3 selon la classification IUPAC. Le type H3 correspond soit à des pores en forme de fentes soit à des particules en forme de feuillets. D'après les observations en microscopie, les pores sont en forme de fente ce qui est en accord avec la boucle d'hystérésis de type H3. Etant donné que ce type de boucle n'est pas caractéristique d'une mésoporosité bien définie, la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) ne sera pas appliquée à ces données.

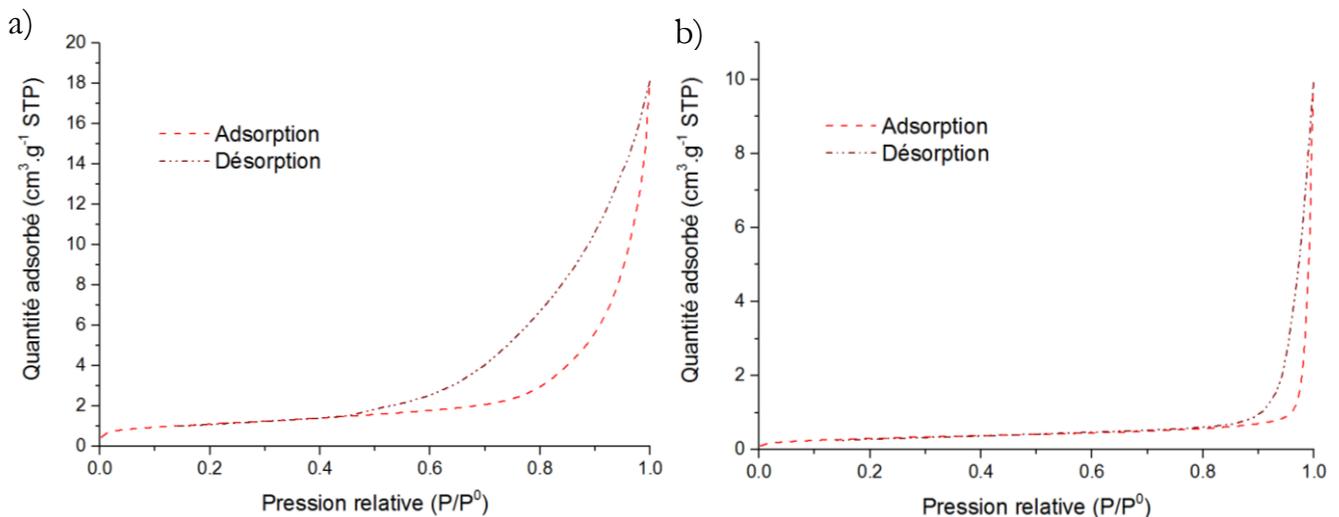


Figure 2.11 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$: a) poudre commerciale ; b) poudre broyée.

La Figure 2.11 b) présente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote obtenue pour la poudre commerciale broyée de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. L'hystérésis a quasiment disparu mais l'isotherme d'adsorption reste de type II.

Pour chaque échantillon étudié précédemment et pour la plaque de sulfate de magnésium heptahydraté obtenue par la recristallisation, la surface spécifique a été calculée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). La plaque a été préparée par l'évaporation d'eau à partir de la solution saturée de sulfate de magnésium heptahydraté. La solution a été stockée dans une béccher de 18 mm, fermée avec le papier contenant des trous pour

permettre à la vapeur d'eau de s'échapper. Au cours de la recristallisation, le cristal a rempli le volume de la solution saturée du bécher en formant une plaque cylindrique. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.2. Lors du broyage de la poudre, la surface spécifique augmente ce qui est logique car on a diminué la taille de particules.

Tableau 2.2 Caractérisation des différents échantillons de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Echantillon	Surface spécifique, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Diamètre de grain, μm
Poudre broyée ($\sim 5 \mu\text{m}$ (MEB))	6,2	0,58
Grains (200 – 500 μm (MEB))	0,9	3,97
Plaque	0,2	17,86

La valeur de la surface spécifique S_{BET} a été utilisée pour calculer le diamètre moyen de grains non-poreux en supposant une géométrie sphérique. Le diamètre équivalent a été obtenu à partir de l'équation (2.1), où ρ est la masse volumique de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (égale à $1680 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

$$d = \frac{6}{S_{\text{BET}}\rho} \quad (2.1)$$

Les résultats de ce diamètre équivalent sont présentés dans le Tableau 2.2 pour les trois échantillons. Dans le cas de la poudre commerciale cette valeur est inférieure à la taille moyenne de grains en nombre obtenue par l'analyse granulométrique ce qui peut être expliqué par la présence de la porosité intra-granulaire ainsi qu'une forte contribution des petits grains à la surface spécifique.

2.1.5. Tomographie

La tomographie par absorption de rayons X (tomographie X) est une technique non-destructive, utilisée au cours de cette étude afin d'accéder au cœur d'un grain et d'obtenir une image tridimensionnelle de sa structure. Le principe est basé sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et un objet analysé sous différentes positions angulaires. Le détecteur placé derrière l'échantillon détecte les rayonnements X traversant l'objet. L'ensemble des radiographies obtenues par l'analyse est ensuite traité mathématiquement et informatiquement. L'appareil Phoenix Nanotom a été utilisé pour réaliser l'ensemble des images. L'appareil est équipé d'un générateur électrique émettant des rayons X pouvant fournir une tension jusqu'à 180 kV et un courant très faible (environ 0,1 mA). Une puissance maximale de 50 W a été choisie, du fait de la faible densité du matériau analysé. Les essais sur les grains de sulfate de magnésium heptahydraté ont été effectués avec une anticathode de tungstène sous une tension de 80-85 kV et d'un courant de 310 μA . Ces réglages ont permis d'obtenir un courant optimisé. 3000 images ont été collectées afin de reconstruire le volume complet de l'échantillon par l'algorithme de Feldkamp.

Des grains d'une taille d'environ 1 mm ont été analysés par tomographie X. Les images de section transversale sont présentées sur la Figure 2.12. Sur la Figure 2.12 a), un grain a

été placé au bout d'une tige porte-échantillon et les images ont été réalisées dans l'air. La résolution obtenue sur l'appareillage est dépendante de la taille de l'échantillon ; l'acquisition sur un grain seul a permis d'atteindre une résolution inférieure à $1\ \mu\text{m}$ ($0,75\ \mu\text{m}$) ; le second échantillon, enrobé dans la résine, a donné des réglages permettant une résolution d'environ $16\ \mu\text{m}$.

Des pores en fentes parallèles sur toute la section ainsi que de petites cavités à l'intérieur du grain ont été observés. Ces images ont mis en évidence l'effet d'agrégation des grains. Le contour gris foncé n'est qu'un artefact. Sur la Figure 2.12 b), les grains ont été enrobés à froid dans une résine Buelher. Les images montrent que les grains possèdent des trous multiples de taille très importante ce qui rend difficile l'attribution d'une forme pour la modélisation.

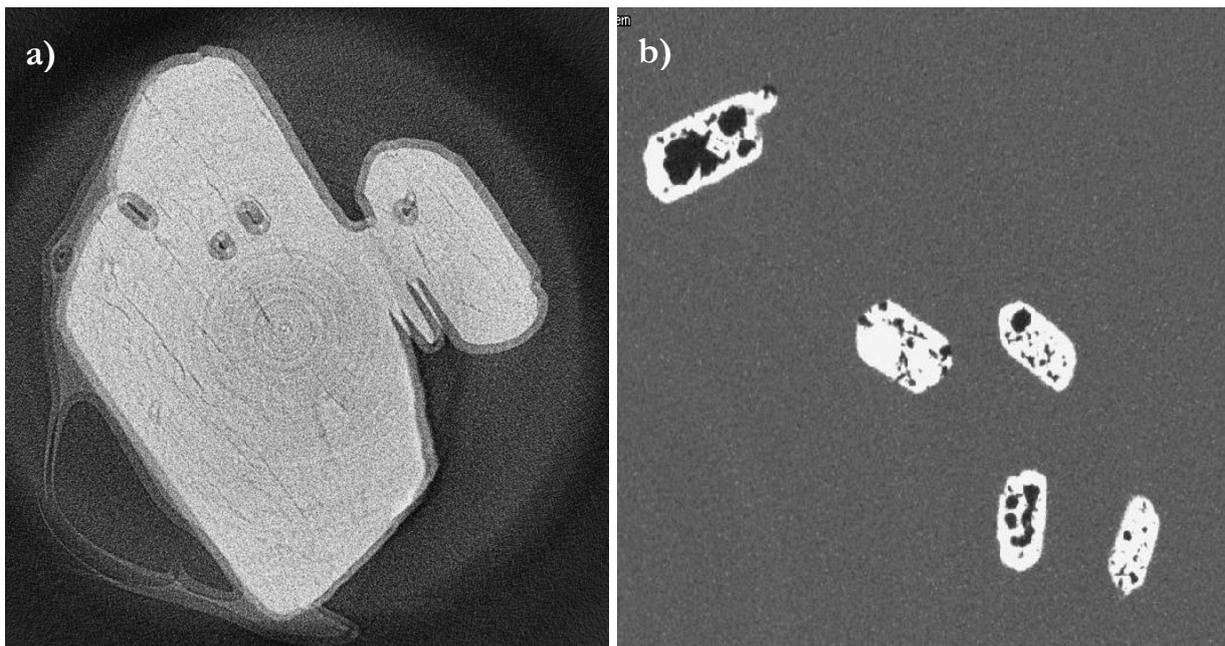


Figure 2.12 Sections transversales obtenues par tomographie de rayons X des grains de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$: a) en air, b) enrobés dans une résine.

La reconstruction des images en 3D a été réalisée à l'École des Mines de Saint Etienne. La Figure 2.13 présente la coupe tridimensionnelle d'un grain avec la vue de la position ainsi que la taille des pores. Cette analyse montre que les pores en forme de fentes sont présents au cœur du grain, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par BJH. Cette image a permis de déterminer la longueur moyenne des pores - $185\ \mu\text{m}$ - et le diamètre équivalent - $40\ \text{nm}$.

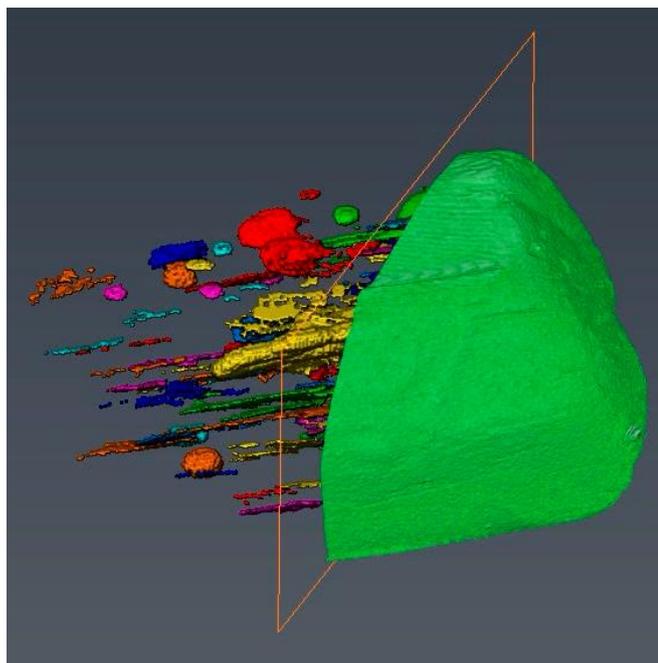


Figure 2.13 Reconstruction des images en 3D d'un grain de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

2.1.6. Conclusions sur le choix du solide initial

Dans cette partie, afin de déterminer les propriétés morphologiques et physico-chimiques des solides, différentes méthodes de caractérisation de la poudre ont été utilisées telles que la granulométrie, la DRX, la tomographie, les isothermes d'adsorption d'azote, la microscopie optique et le MEB. La poudre initiale ainsi que la poudre au cours de la transformation ont été caractérisées. Les résultats présentés seront utilisés pour la suite des études.

Les grains de poudre commerciale possèdent une forme cylindro-sphérique et la présence de porosité au cœur des grains a été mise en évidence. Dans le but d'étudier uniquement la réactivité intrinsèque du solide sans influence de transport de gaz dans ces pores, la poudre a été broyée puis caractérisée pour la suite de l'étude.

De plus, la poudre commerciale de sulfate de magnésium heptahydraté présente déjà une fraction de sulfate de magnésium hexahydraté. Etant donné l'application de cette étude, il a donc été décidé pour la suite de déshydrater in-situ le sulfate de magnésium heptahydraté afin de n'étudier que la déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté.

La forme de grains a été considérée comme sphérique, au vu de son hétérogénéité, et la taille moyenne de grains autour de $5 \mu\text{m}$ déterminée par MEB et par analyse granulométrique sera utilisée dans les prochaines études.

Concernant les réactions de déshydratation et d'hydratation, la cinétique ainsi que les mécanismes réactionnels ne sont pas bien connus dans la littérature. Dans la partie suivante, l'ensemble de l'étude thermogravimétrique est présentée. Cela permettra de suivre l'évolution de la réaction et d'en déduire les courbes expérimentales de perte de masse ainsi que la cinétique associée.

2.2 Analyses thermogravimétriques de la déshydratation

L'analyse thermogravimétrique des réactions de déshydratation et d'hydratation du sulfate de magnésium a été réalisée à l'aide d'une thermobalance MTB 10^{-8} de Setaram dont le schéma est présenté sur la Figure 2.14.

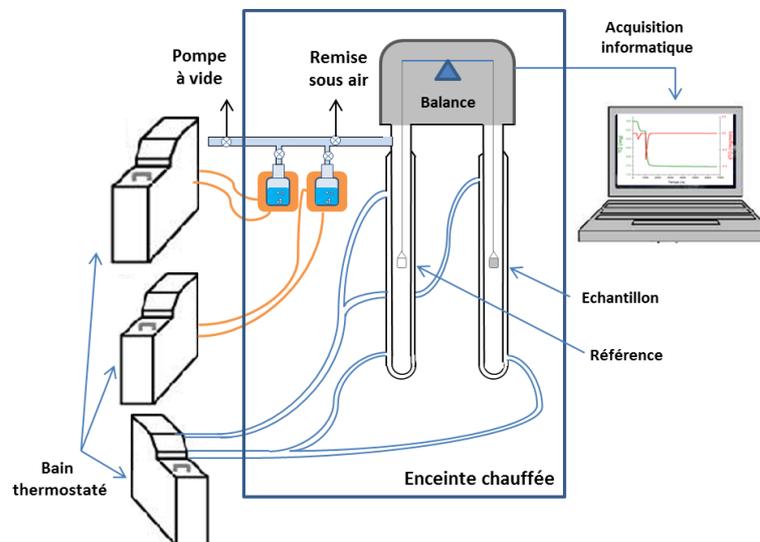


Figure 2.14 Représentation schématique de la thermobalance MTB 10^{-8} de Setaram.

Le four de la thermobalance a été remplacé par deux tubes symétriques à double-parois dans lesquels circule un fluide caloporteur chauffé par un bain thermostaté. Dans l'un de ces tubes, la nacelle contenant l'échantillon est suspendue, l'autre tube contenant la nacelle de référence. Les suspensions ainsi que les nacelles (diamètre de 10 mm et hauteur de 8 mm) utilisées sont en quartz. La variation de masse de l'échantillon est mesurée grâce à la balance électrique placée dans la tête de l'appareil, avec une précision de 0,001 mg. Le système est connecté à une pompe permettant de réaliser un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} mbar, ainsi qu'à deux ballons double-parois contenant de l'eau. Les deux ballons sont chauffés par des bains thermostatés à différentes températures : la température fixe la pression de vapeur saturante, et donc la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de la thermobalance. L'utilisation de deux ballons chauffés indépendamment permet le changement rapide de la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de la thermobalance. Une jauge Pirani Standart Gauge PVG-500 d'Agilent Technologies a été utilisée pour mesurer la pression de vapeur d'eau dans le système. L'ensemble de la thermobalance est placé dans une enceinte chauffée et maintenue à une température de 50 °C, afin d'éviter la condensation de l'eau.

2.2.1 Choix des conditions expérimentales

La connaissance de l'équilibre thermodynamique de la réaction est indispensable pour l'étude cinétique. Cela permet de déterminer les conditions opératoires dans lesquelles il faut placer l'échantillon pour réaliser l'expérience. L'équilibre thermodynamique d'un système monovariant peut être décrit par la relation de Clausius-Clapeyron (Equation 2.2) et, à l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre de Gibbs ΔG_r est égale à zéro.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 + RT \ln K \quad (2.2)$$

Connaissant l'enthalpie standard de la réaction ΔH_r^0 et l'entropie standard de la réaction ΔS_r^0 , et en utilisant la loi d'action de masse, il est possible de calculer la pression d'équilibre de la transformation $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}$ en fonction de la température selon l'équation suivante:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{P^0} = e^{\frac{-\Delta H_r^0 + T \Delta S_r^0}{RT}} \quad (2.3)$$

où P^0 est la pression de référence égale à 1 atm, T la température en Kelvin et R est la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Les expressions de l'enthalpie standard de réaction et de l'entropie standard de réaction en fonction de la température peuvent être déterminées à l'aide de la loi de Hess et des relations de Kirchhoff, ainsi que des valeurs des enthalpies standards et des entropies standards de formation des différents composés de la réaction et des expressions des capacités calorifiques massiques de ces mêmes composés.

D'après la littérature et comme rappelé au Chapitre 1, Section 1.3, la réaction de déshydratation du sulfate de magnésium heptahydraté en sulfate de magnésium anhydre se fait en trois étapes avec deux solides intermédiaires : le sulfate de magnésium hexahydraté et le sulfate de magnésium monohydraté. Nous avons donc considéré que seules ces quatre phases solides étaient stables afin d'établir le diagramme d'équilibre thermodynamique du système.

Plusieurs auteurs ont étudié l'équilibre des hydrates de sulfate de magnésium [3–5], nous avons retenu les données les plus récentes, obtenues par Steiger [5] pour les différents hydrates de MgSO_4 et celles publiées par Wagman [4] pour MgSO_4 anhydre qui sont les seules publiées à notre connaissance. Les valeurs de l'enthalpie standard de formation à 298 K, de l'entropie standard de formation à 298 K ainsi que les expressions de la capacité calorifique C_p en fonction de la température sont présentées pour chaque constituant dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Données thermodynamiques pour chaque composé.

	$\Delta H_{298}^0, (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{298}^0, (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$C_p, (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-3388,7	371,3	$218,77 + 0,75 \cdot T - 4,88 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3087,3	348,5	$203,17 + 0,67 \cdot T - 4,47 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	-1611,5	126,0	$103,12 + 0,17 \cdot T - 1,79 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$
MgSO_4	-1284,9	91,6	$106,44 + 0,05 \cdot T - 2,19 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$
H_2O	-241,8	188,74	$34,38 + 0,00784 \cdot T - 4,23 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$

La Figure 2.15 présente le diagramme d'équilibre thermodynamique permettant de déterminer les domaines de stabilité pour les trois hydrates de sulfate de magnésium considérés ainsi que pour le sulfate de magnésium anhydre.

Ce diagramme d'équilibre permet de choisir les conditions expérimentales en lien avec les possibilités techniques des appareils utilisés. Dans la littérature, il a été montré que le $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne participe qu'au premier cycle de charge/décharge dans les conditions opératoires d'un système du stockage de chaleur. Le diagramme d'équilibre thermodynamique confirme que pour obtenir la phase $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par réaction solide-gaz, des pressions de vapeur d'eau très élevées sont nécessaires (par exemple la pression de vapeur d'eau doit être supérieure à 100 mbar à 50 °C), ce qui n'est pas prévu dans les systèmes de stockage. Cette difficulté à obtenir le sulfate de magnésium heptahydraté, ainsi que les résultats des caractérisations physico-chimiques de la section 2.1, nous conduisent à étudier la réaction de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté.

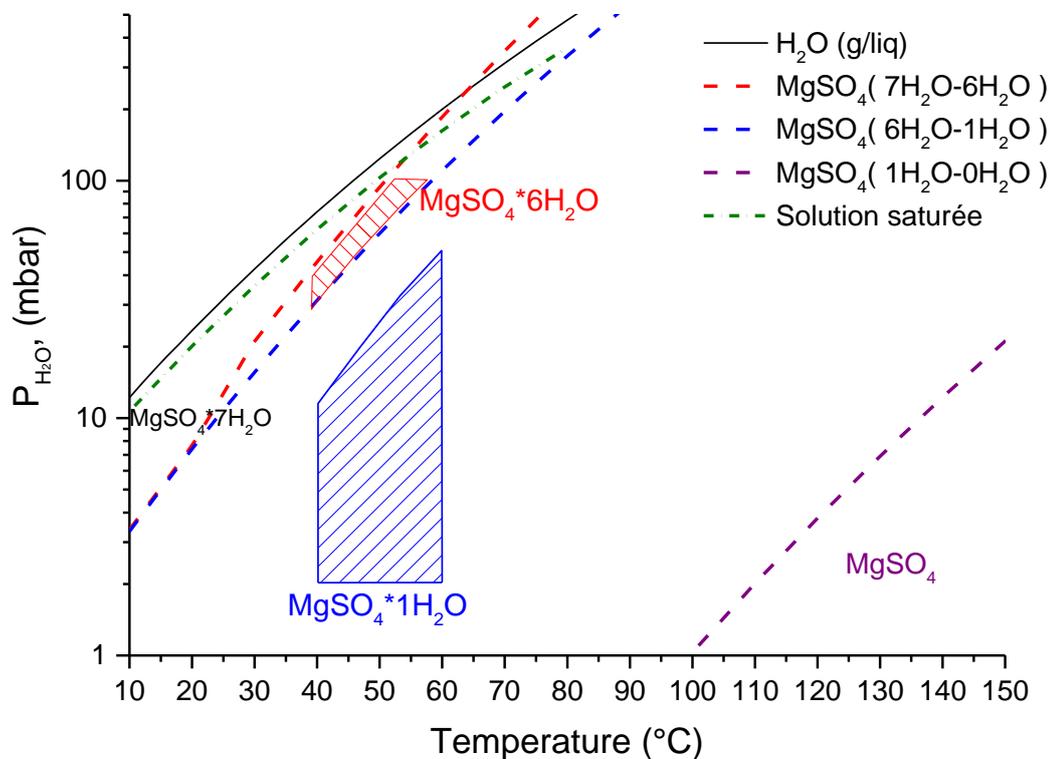


Figure 2.15 Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

Pour cela $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est obtenu directement à partir de la poudre commerciale de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. L'étape de déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est réalisée dans une gamme de température comprise entre 40 et 60 °C en fixant la pression de vapeur d'eau entre 25 et 100 mbar (la zone hachurée en rouge sur la Figure 2.15). Ensuite l'étude de la réaction de déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sera effectuée pour des températures comprises entre 40 à 60 °C et pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 2 à 50 mbar (la zone hachurée en bleu sur la Figure 2.15).

2.2.2 Condition d'analyse

I. Protocole opératoire

Les deux étapes de déshydratation sont effectuées l'une après l'autre sans ouverture de la thermobalance. La Figure 2.16 présente le protocole opératoire ainsi que l'allure générale des courbes de variation de masse en fonction du temps au cours des deux étapes de déshydratation.

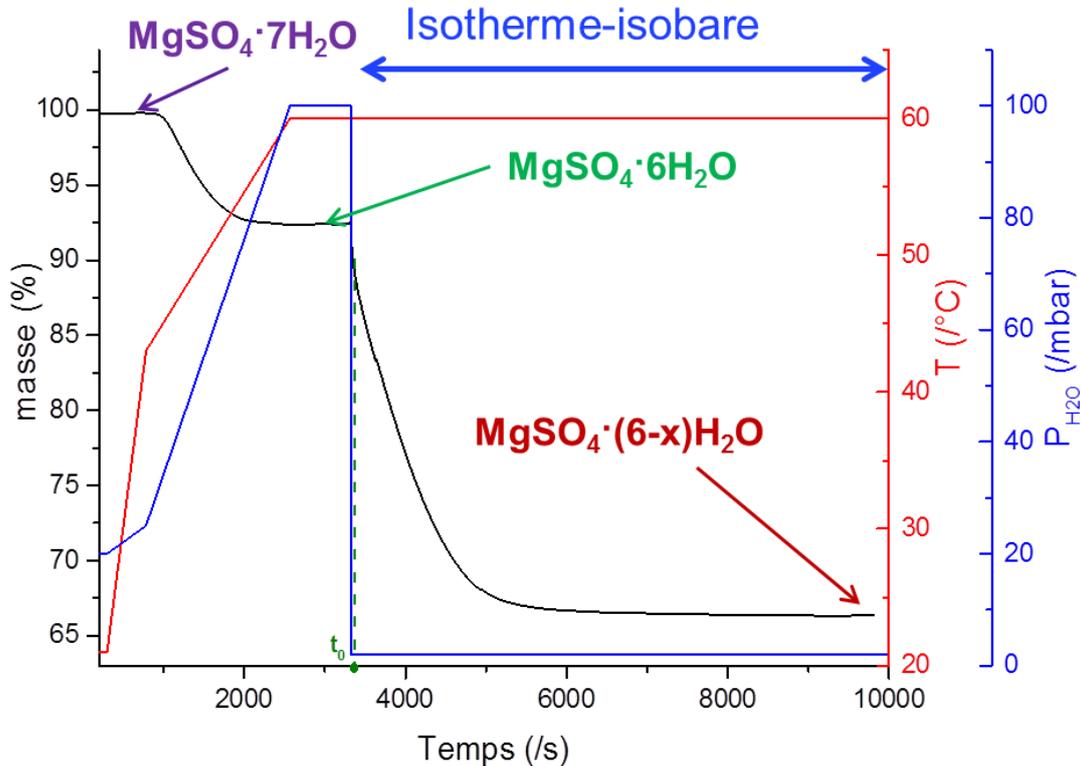


Figure 2.16 Protocole opératoire de l'analyse thermogravimétrique.

Les étapes du protocole sont les suivantes :

- après l'introduction de l'échantillon dans la thermobalance à une température ambiante, le vide (10^{-3} mbar) est effectué,
- une pression de vapeur d'eau de 18 mbar est ensuite introduite dans le système afin de stabiliser le $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une température de 21 °C,
- la température est augmentée jusqu'à une valeur voulue, entre 40 et 60 °C, et la pression de vapeur d'eau est augmentée jusqu'à une valeur comprise entre 25 et 100 mbar dans le système. Le choix de la pression de vapeur d'eau dépend de la température afin à la fois d'éviter la condensation dans le système, et de placer l'échantillon dans les conditions nécessaires pour la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (la zone hachurée en rouge sur la Figure 2.15 sans que l'étape de déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ne commence),
- lorsque la perte de masse (due à la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est terminée, la pression de vapeur d'eau est changée brusquement dans la thermobalance et fixée à une valeur souhaitée pour l'expérience. La durée de passage d'une pression de vapeur d'eau à l'autre est d'environ 30 secondes,

- dès que la pression de vapeur d'eau est fixée, la réaction de déshydratation dans les conditions isotherme-isobare est étudiée.

La perte de masse expérimentale de la première étape, la déshydratation du sulfate de magnésium heptahydraté ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en sulfate de magnésium hexahydraté ($\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est de $7,2 \pm 0,3 \%$ ce qui correspond à la perte de masse théorique de $7,3 \%$.

A partir des expériences de thermogravimétrie, la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps est obtenue pour différentes températures et différentes pressions de vapeur d'eau.

II. Influence de la masse initiale d'échantillon et reproductibilité

Afin de réaliser l'étude cinétique de la réaction, il est indispensable de s'assurer que les transferts de chaleur et de matière au sein du lit de poudre ne sont pas limitant ce qui permet d'avoir une répartition homogène de la température et de la pression de vapeur d'eau sur tout le volume réactionnel. Afin de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour pouvoir négliger ces transferts, différentes masses initiales de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été testées.

Les courbes de perte de masse en fonction du temps pour différentes masses initiales d'échantillon sont présentées sur la Figure 2.17. Les expériences ont été réalisées à une température de 50°C et à une pression de vapeur d'eau de 2 mbar.

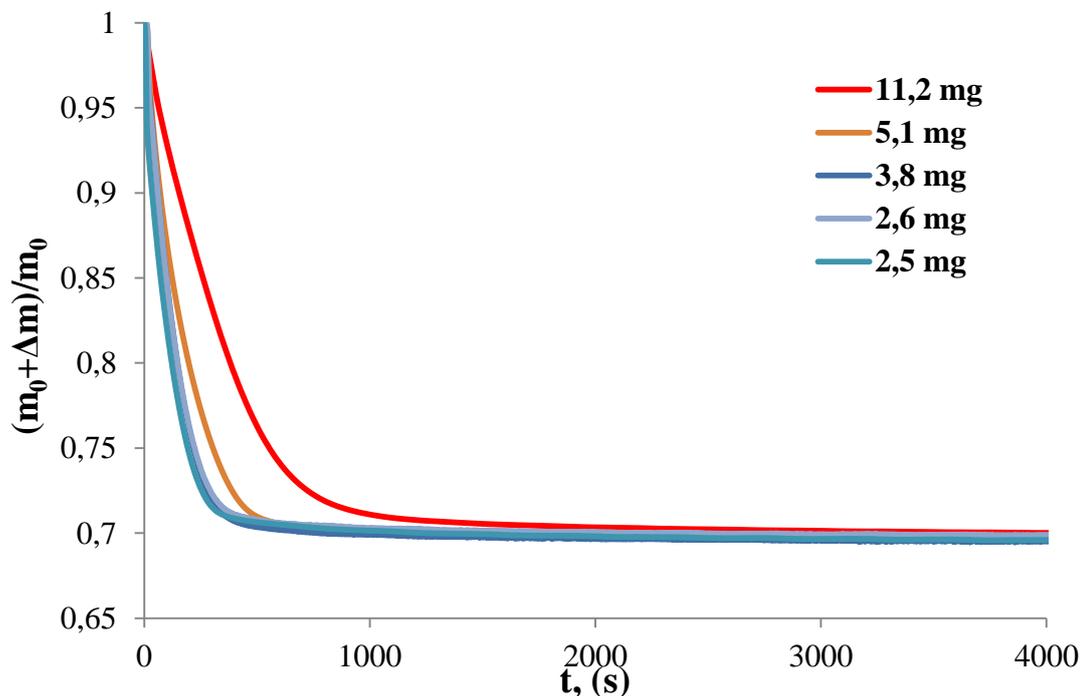


Figure 2.17 Perte de masse en fonction du temps pour différentes masses d'échantillon pour des expériences réalisées à 50°C et 2 mbar de pression de vapeur d'eau.

Ces résultats montrent l'influence importante de la masse initiale de l'échantillon sur la cinétique de la réaction. La déshydratation est plus lente au cours d'expériences réalisées avec 11,2 et 5,1 mg d'échantillon. Tandis que la cinétique des expériences réalisées avec des masses de 2,5 ou 3,8 mg est identique. En se basant sur ces résultats, la masse d'échantillon

d'environ 2-3 mg a été choisie pour la suite de cette étude, permettant de disperser la poudre en une couche fine dans la nacelle. Pour chaque masse d'échantillon, et dans les mêmes conditions de température et de pression, la perte de masse est similaire, égale à $30,5 \pm 0,1 \%$.

Afin de s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus, il est indispensable de vérifier la reproductibilité des expériences. La Figure 2.18 présente les courbes de vitesse de perte de masse en fonction du temps pour les expériences précédentes. Les lignes pointillées présentent le début de changement de la pression de vapeur d'eau et les lignes solides sont enregistrées dans les conditions isotherme-isobares.

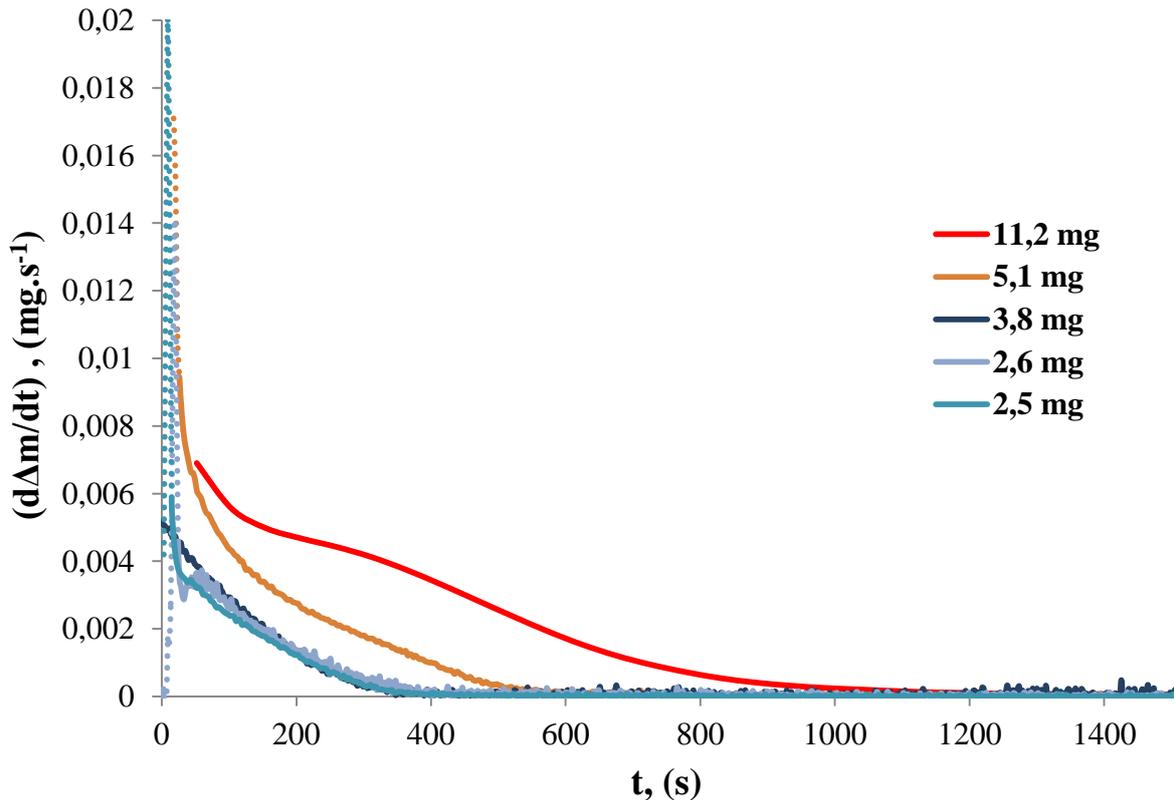


Figure 2.18 Vitesse de perte de masse en fonction du temps pour différentes masses initiales d'échantillon pour des expériences réalisées à $50\text{ }^\circ\text{C}$ et 2 mbar de pression de vapeur d'eau.

La Figure 2.18 met en évidence la très bonne reproductibilité des expériences dans les conditions isotherme-isobares (les lignes solides présentée sur la Figure 2.18). En effet les courbes de vitesse de déshydratation à faible valeur de masse d'échantillon (2,5 -3,8 mg) sont presque superposées.

2.2.3 Résultats expérimentaux

I. Effet de la pression de vapeur d'eau

Une série d'expériences a été réalisée afin d'étudier l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté. Celles-ci sont effectuées à une température fixe de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Les courbes de perte de masse en fonction du temps

obtenues pour les pressions de vapeur d'eau entre 2 et 21 mbar sont présentées sur la Figure 2.19.

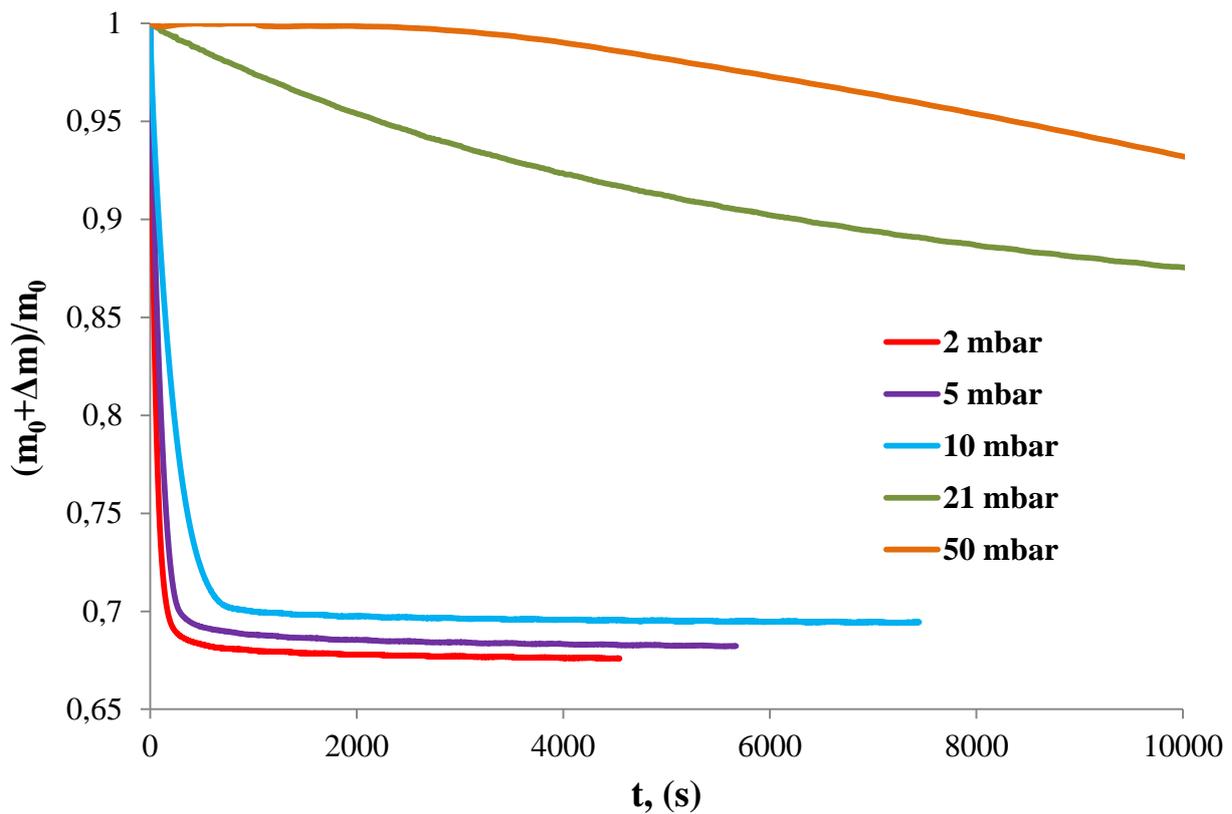


Figure 2.19 Courbes de perte de masse en fonction du temps pour des expériences réalisées à 2, 5, 10, 21 et 50 mbar à une température de 60 °C.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la pression de vapeur d'eau diminue la cinétique de la réaction. On observe un fort ralentissement pour l'expérience réalisée à 21 mbar tandis que l'expérience réalisée à 50 mbar montre le changement de l'allure de courbe cinétique avec l'apparition d'un temps de latence. Ces résultats sont similaires avec ceux observés dans la littérature [7] : à faible pression de vapeur d'eau (entre 2 et 21 mbar à 60 °C), la courbe de perte de masse est monotone alors qu'à forte pression de vapeur d'eau (50 mbar à 60 °C) la courbe a une allure sigmoïde.

Dans les systèmes du stockage d'énergie thermique, les faibles pressions de vapeur d'eau, aux alentours de 13 mbar, sont généralement utilisées. Pour ces raisons, nous avons choisi de réaliser l'étude cinétique de la déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté à basse pression et donc l'expérience réalisée à 50 mbar ne sera ni présentée ni discutée dans ce qui suit.

Les courbes de vitesse de la réaction déshydratation ($d\Delta m/dt$) en fonction du temps sont présentées sur la Figure 2.20. L'allure de ces courbes est monotone décroissante dans les conditions isotherme-isobare (les lignes solides présentées sur la Figure 2.20) sauf l'expérience réalisée à 21 mbar où la vitesse est quasiment nulle et sa caractérisation paraît très difficile.

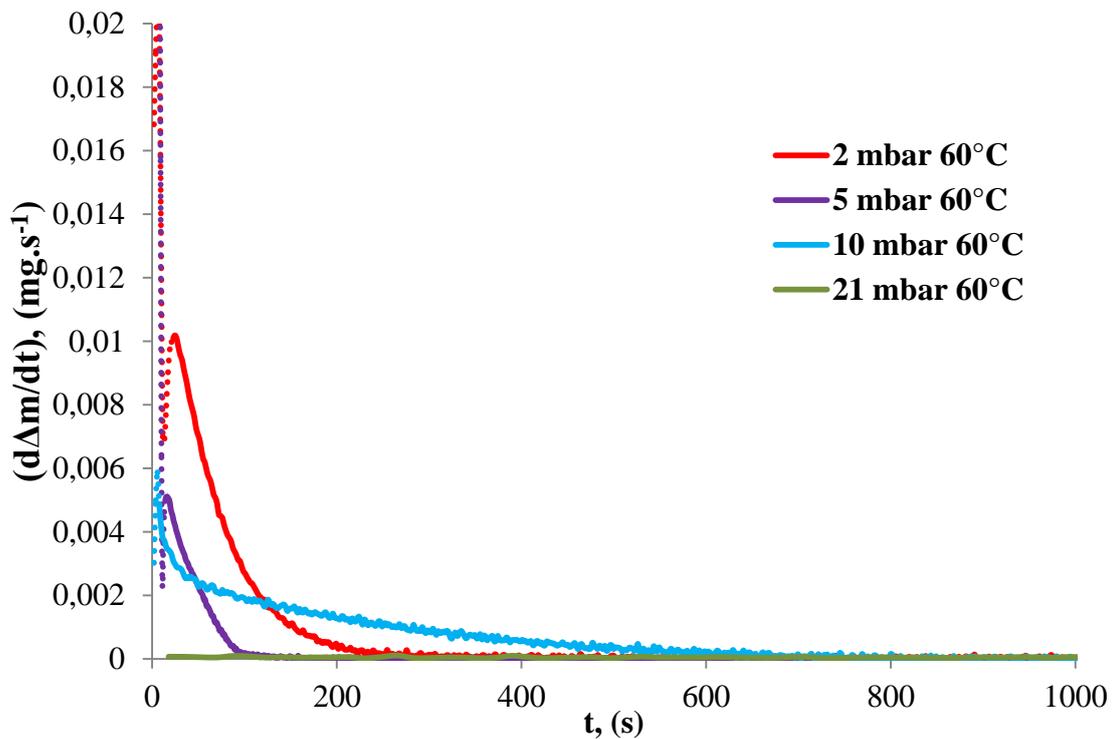


Figure 2.20 Vitesse de perte de masse en fonction du temps réalisées à 2, 5, 10, 21 et 50 mbar à une température de 60 °C.

II. Effet de la température

Des expériences à différentes températures ont été menées afin d'étudier l'influence de celles-ci sur la cinétique de la réaction. La pression de vapeur d'eau a été fixée à une valeur de 2 mbar et les courbes de perte de masse réalisées à 40, 50 et 60 °C sont présentées sur la Figure 2.21.

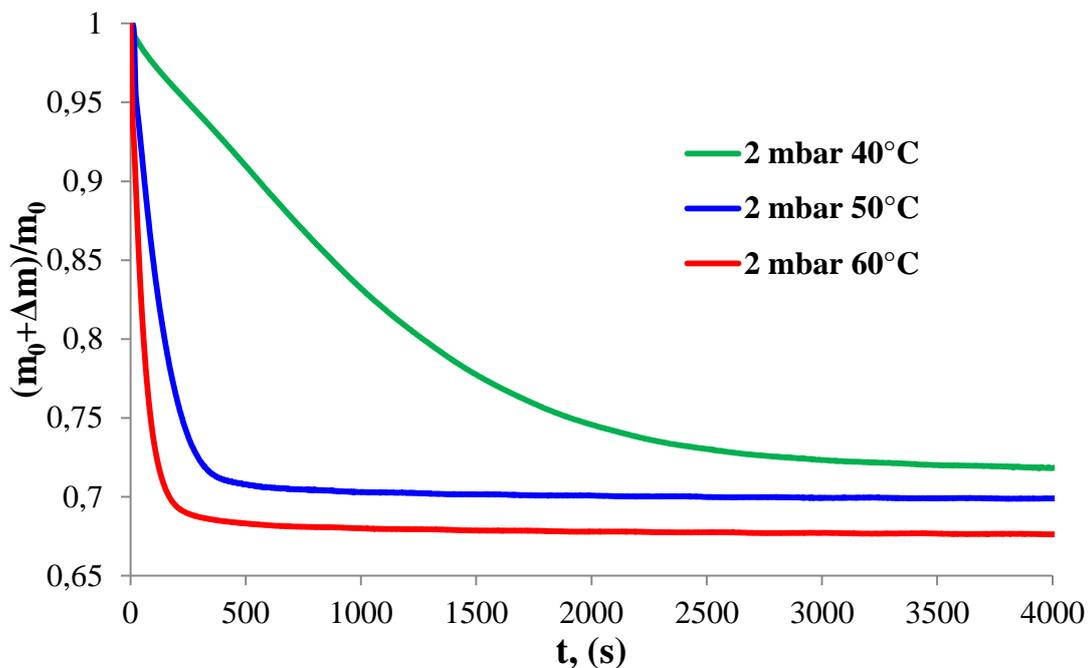


Figure 2.21 Courbes de perte de masse en fonction du temps pour des expériences réalisées à 40, 50 et 60 °C sous une pression de vapeur d'eau de 2 mbar.

Les courbes de vitesse de perte de masse au cours de la réaction de déshydratation ($d\Delta m/dt$) en fonction du temps dans ces conditions sont présentées sur la Figure 2.22. Comme dans le cas précédent, l'allure de ces courbes est monotone décroissante dans les conditions isotherme-isobare (les lignes solides présentées sur la Figure 2.22).

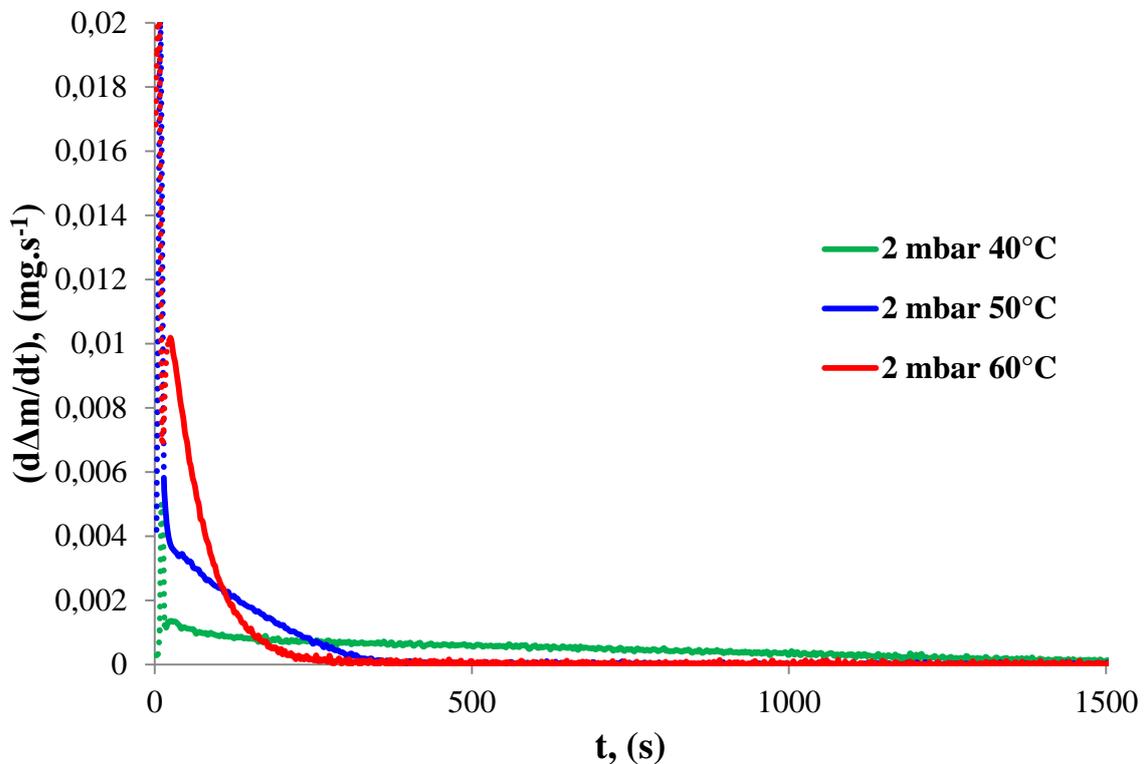


Figure 2.22 Vitesse de perte de masse en fonction du temps réalisées à 40, 50 et 60 °C à une pression de vapeur d'eau de 2 mbar.

L'allure des courbes est monotone décroissante comme dans le cas d'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau (pour les faibles pressions de vapeur d'eau). La vitesse de réaction augmente avec la température.

Il est nécessaire de remarquer que dans les deux séries d'expériences (l'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau et l'étude de l'influence de la température), la perte de masse finale n'est pas identique. Selon la littérature, le produit final de la déshydratation de sulfate de magnésium hexahydraté est le monohydrate de sulfate de magnésium. Le pourcentage de perte de masse théorique est égal à 39,4 %. Cependant les résultats obtenus sur la Figure 2.19 et la Figure 2.21 montrent que les pertes de masse expérimentales sont inférieures à cette valeur et dépendent des conditions de température et de pression de vapeur d'eau. Par exemple, pour les expériences réalisées à 2 mbar et pour des températures de 40, 50 et 60 °C les pertes de masse sont 28,5 ; 30,1 et 32,4 % respectivement.

III. Étude de la déshydratation sous pression de vapeur d'eau avec paliers de température

Une série d'expérience a été réalisée en utilisant des paliers de température, la pression de vapeur d'eau étant maintenue constante. (Figure 2.23). Le début du protocole expérimental est similaire à celui décrit au Section 2.2.2.I pour les expériences isothermes. Lorsque la perte de masse pour une température choisie devient constante, la température est

augmentée puis maintenue à une nouvelle valeur et une nouvelle perte de masse a été mesurée. Cette procédure est répétée pour différentes valeurs de températures. Plusieurs expériences avec paliers de température ont été réalisées pour différentes pressions de vapeur d'eau dans la gamme 10^{-3} -10 mbar.

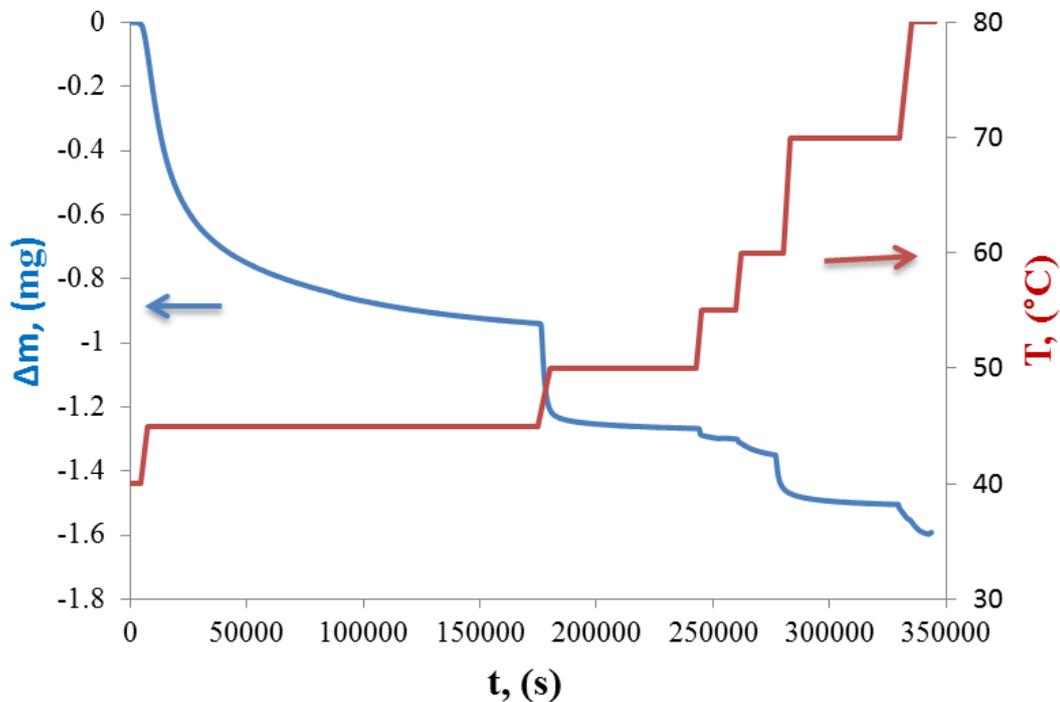


Figure 2.23 Courbes de variation de masse en fonction du temps pour une expérience en paliers de température à 5 mbar.

Ces résultats confirment que pour une pression de vapeur d'eau donnée, la perte de masse au cours de la déshydratation de sulfate de magnésium hexahydraté dépend de la température. Il semble que la perte de masse soit fonction du couple température-pression de vapeur d'eau et donc que le système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ se comporte comme un système divariant.

IV. Effet de la surface spécifique

Pour vérifier que cette divariance ne soit pas un phénomène d'adsorption, un test a été réalisé sur trois échantillons possédant une surface spécifique différente mesurée dans la Section 2.1.4, dans les mêmes conditions de température et de pression de vapeur d'eau. La Figure 2.24 montre les courbes de perte de masse obtenues avec la poudre commerciale tamisée (classe granulométrique 200-500 μm , surface spécifique égale à $0,9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), la poudre broyée (surface spécifique égale à $6,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et une plaque réalisée par recristallisation à partir de la solution saturée de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (surface spécifique égale à $0,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

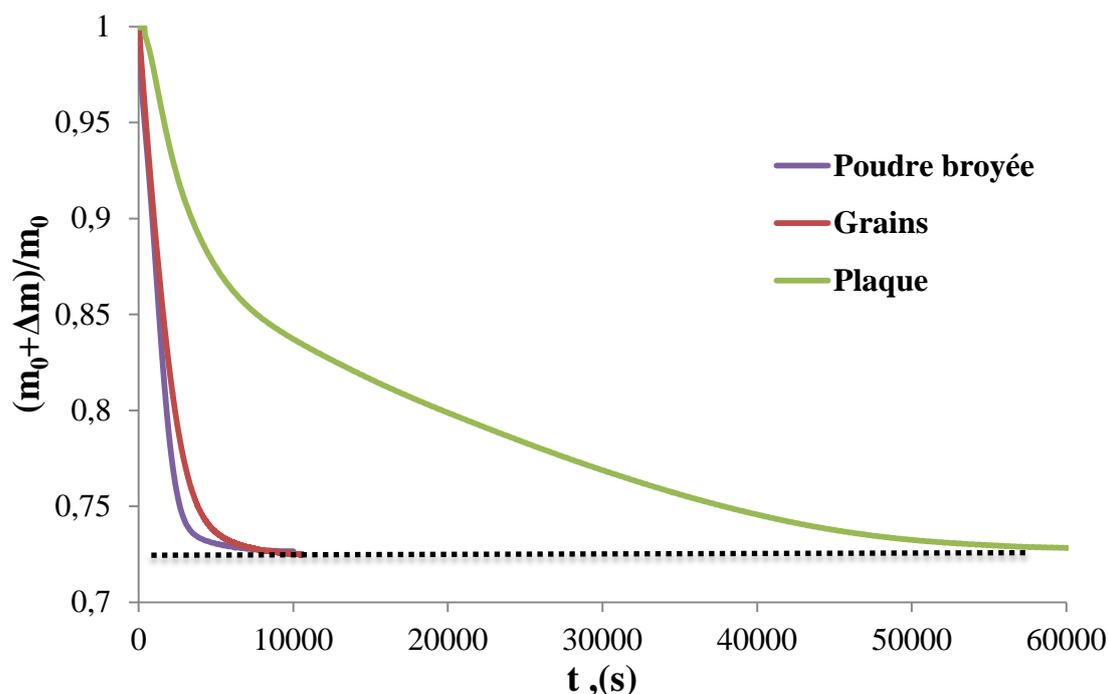


Figure 2.24 Courbes thermogravimétriques pour trois échantillons avec une surface spécifique différente; à 40 °C et 2 mbar.

Les expériences ont été effectuées à 40 °C et la pression de vapeur d'eau de 2 mbar. Le pourcentage de perte de masse pour trois échantillons est de $27,38 \pm 0,24$ %. La perte de masse pour chaque échantillon est résumée dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 Perte de masse pour chaque échantillon à 2 mbar et 40 °C.

Echantillon	Perte de masse, %
Poudre broyée	27,47
Grains	27,49
Plaque	27,16

La Figure 2.24 présente les courbes de vitesse de perte de masse en fonction du temps pour trois échantillons de surface spécifique différente ; expérience réalisée à 40 °C et pour une pression de vapeur d'eau de 2 mbar. Les résultats obtenus montrent que plus la surface spécifique de l'échantillon est grande, plus la vitesse de réaction est importante. En revanche, la perte de masse finale est la même quelle que soit la surface spécifique de l'échantillon. On peut donc conclure que le processus d'adsorption ne prédomine pas dans la réaction de déshydratation.

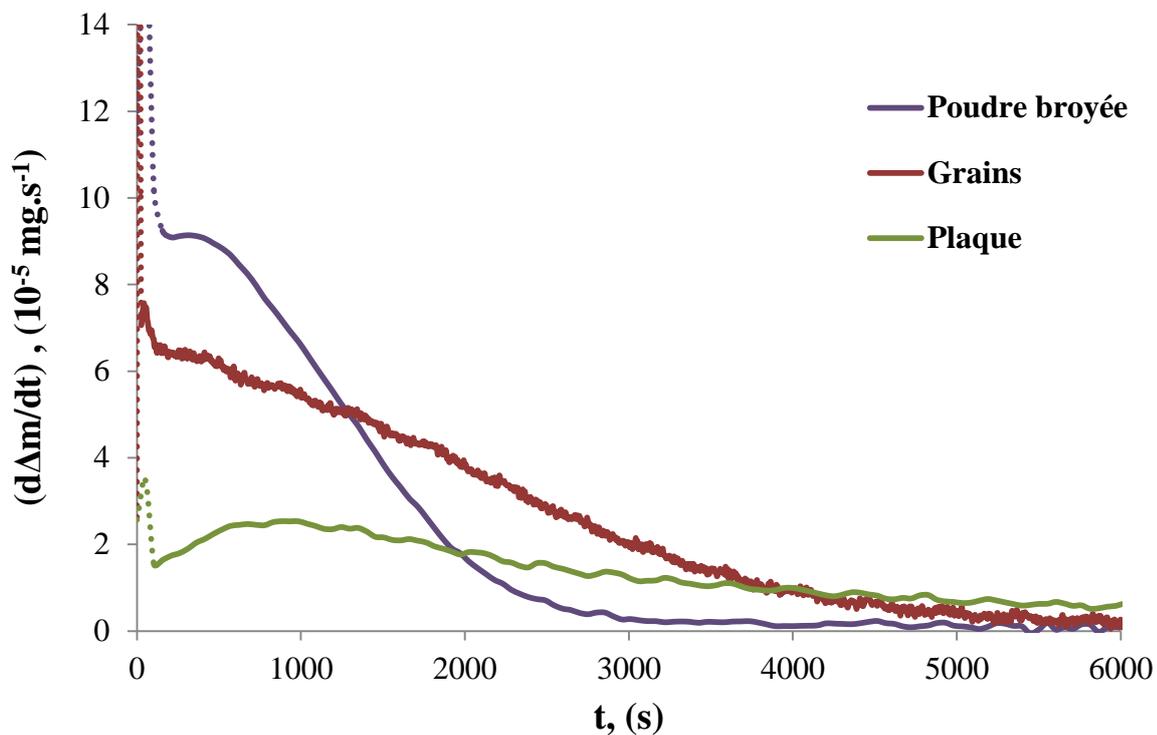


Figure 2.25 Vitesse de perte de masse en fonction du temps pour trois échantillons avec la surface spécifique différentes à 40 °C et 2 mbar

2.2.4 Etude in-situ par diffraction des rayons X

La réaction de déshydratation du sulfate de magnésium heptahydraté a été étudiée in-situ par DRX. L'appareil utilisé est un Brüker D8 Advance fonctionnant avec une anticathode en Cu (longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}}(\text{K}_\alpha)=1,5406 \text{ \AA}$) sous une tension de 60 kV et un courant de l'ordre de 80 mA. Les données de la DRX ont été enregistrées sur une gamme angulaire de 10° à 40° (2θ) avec un pas angulaire de $0,05^\circ$ et un temps.pas $^{-1}$ de 5 secondes. L'appareil est équipé d'un four chauffant ce qui nous a permis d'identifier l'évolution de la structure cristalline en fonction de la température. La poudre broyée a été placée sur un porte échantillon en platine à température ambiante sous un flux d'air sec. Les premières mesures ont été effectuées à 25 °C puis 30 °C et ensuite l'acquisition est réalisée tous les 10 °C, une vitesse de chauffe de 1 °C.min $^{-1}$ entre chaque palier étant utilisée. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante et laissé 24 heures sous air.

Sur la Figure 2.26, les résultats obtenus in-situ correspondent à une réaction de déshydratation du $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et à sa réhydratation. Au début de la réaction, le diffractogramme montre la présence seule du solide initial, le sulfate de magnésium heptahydraté (spectre noir). A 30 °C, l'intensité des pics correspondant au $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ diminue et les pics correspondant au $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apparaissent (spectre bleu). En chauffant jusqu'à 40°C, plus aucun pic de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ n'est observé, seul le $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est détecté.

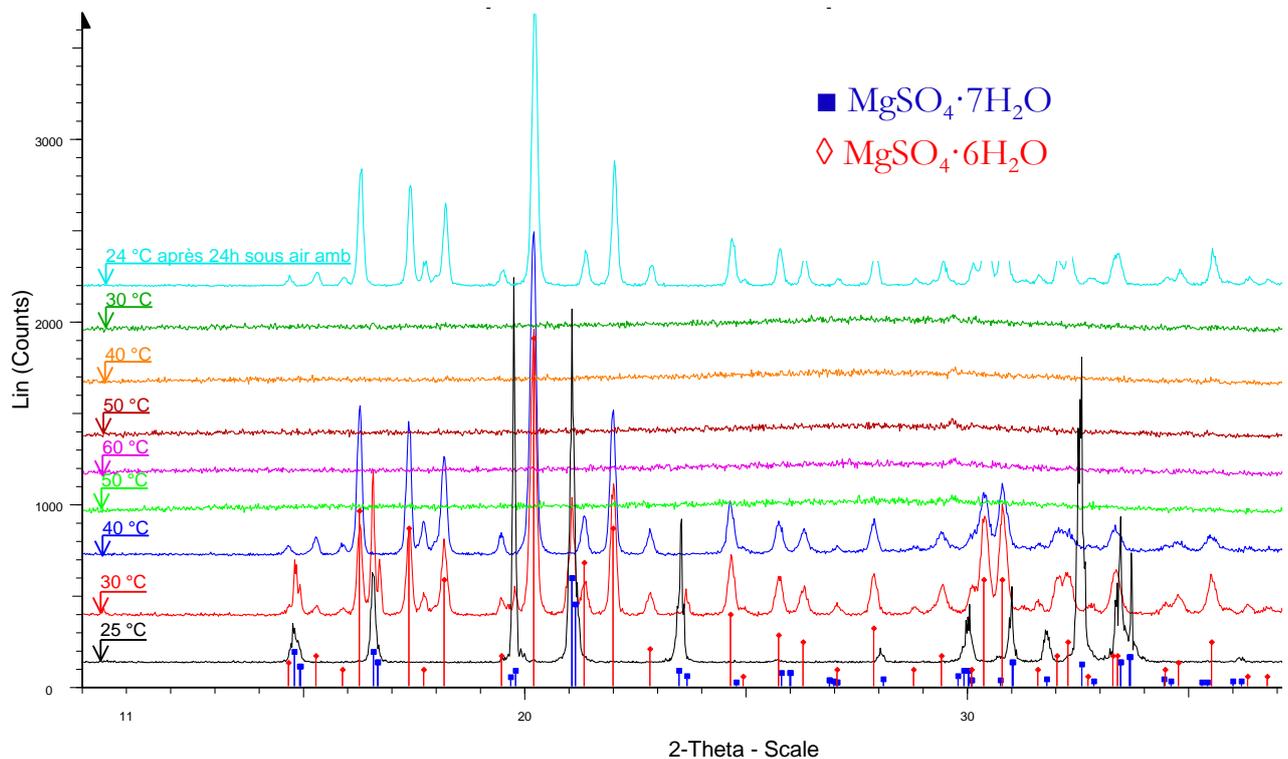


Figure 2.26 Diffractogrammes de la réaction déshydratation/hydratation réalisé in situ à température variable.

En continuant de chauffer jusqu'à 50 et 60 °C, une phase amorphe est obtenue sans aucun signe d'hydrates inférieurs cristallisés. Au cours du refroidissement, la phase amorphe reste présente. Après 24 heures, à 24 °C sous air, la phase cristalline du $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apparaît mais aucun pic correspondant à $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ n'est détecté. Ces résultats sont similaires à ceux observés dans la littérature [1, 2].

2.3 Analyse thermogravimétrique de l'hydratation

Dans le concept du stockage de chaleur par voie chimique, l'étude de l'étape de décharge du système, qui correspond à la réhydratation de l'hydrate, joue un rôle très important. La vitesse de la réaction, le rendement final ainsi que l'énergie fournie influencera la conception du système pour l'application visée. Après l'étude de la réaction de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté, la réaction inverse a donc été étudiée.

2.3.1 Choix des conditions expérimentales

Pour choisir le domaine d'étude de la réaction d'hydratation, le diagramme d'équilibre thermodynamique (Section 2.2.1) est à nouveau utilisé et présenté sur la Figure 2.27. Comme nous l'avons vu lors de l'étude de la déshydratation (section 2.2.3), la teneur finale en eau dans le solide dépend des conditions de température et de pression de vapeur d'eau utilisées lors de la déshydratation. Afin d'étudier la réaction d'hydratation, deux états initiaux ont été choisis pour effectuer les expériences (points bleus sur la Figure 2.27) et les solides correspondant seront nommés SH1 et SH2 dans la suite de ce chapitre. Les conditions opératoires d'obtention de SH1 et SH2 sont les suivantes : SH1 est obtenu à 30 °C et sous une pression de vapeur d'eau de 7 mbar; SH2 est obtenu à 35 °C et sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar.

Ensuite la température reste fixe et l'augmentation de la pression de vapeur d'eau dans le domaine compris entre 20 et 40 mbar entraîne la réaction d'hydratation (zone hachurée en rouge sur la Figure 2.27). Même si la zone hachurée en rouge se trouve dans la zone de la stabilité de sulfate de magnésium heptahydraté, d'après la littérature la formation seulement de sulfate de magnésium hexahydraté est observée.

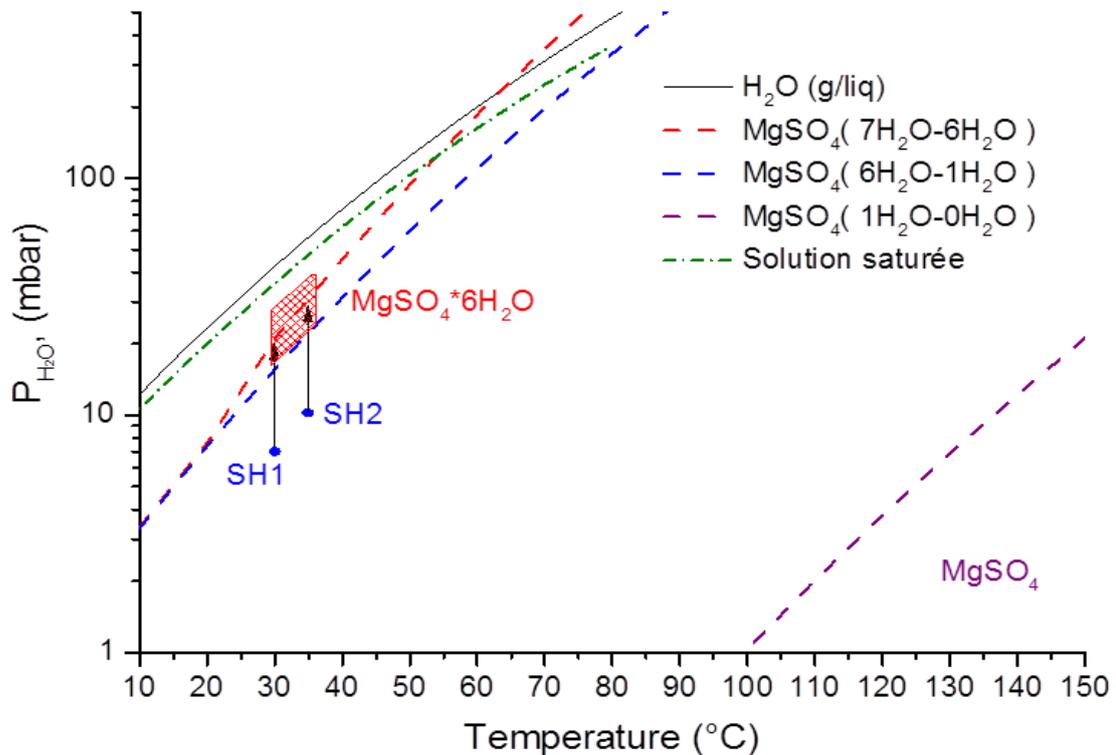


Figure 2.27 Diagramme d'équilibre thermodynamique de l'hydratation des hydrates SH1 et SH2 du sulfate de magnésium.

2.3.2 Mode opératoire

Dans le but de se rapprocher le plus possible des conditions du fonctionnement d'un système de stockage d'énergie thermique, le protocole opératoire de la réaction d'hydratation a été établi.

La Figure 2.28 présente le protocole opératoire utilisé ainsi que la courbe de variation de masse en fonction du temps. La poudre broyée de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est tout d'abord déshydratée selon le protocole décrit dans la Section 2.2.2 puis stabilisée à 40 °C sous une pression de vapeur d'eau de 25 mbar. Le sulfate de magnésium hexahydraté ainsi obtenu est ensuite chauffé jusqu'à 150 °C sous une pression de vapeur d'eau de 7 (ou 10) mbar. A la fin de la déshydratation, la perte de masse obtenue avec la pression de vapeur d'eau de 10 mbar est de $42,2 \pm 0,2 \%$, tandis que la perte de masse avec la pression de vapeur d'eau de 7 mbar est égale à $43 \pm 0,2 \%$. Ces valeurs sont supérieures à la valeur théorique de passage de sulfate de magnésium hexahydraté à monohydrate qui est égale à 39,44 %. Après deux heures de stabilisation dans ces conditions, la température est diminuée à une valeur voulue (30 °C ou 35 °C) dans des conditions de pression de vapeur d'eau fixée. Au cours du refroidissement et de la stabilisation de la température, une prise de masse d'environ 5 % est observée pour chaque expérience.

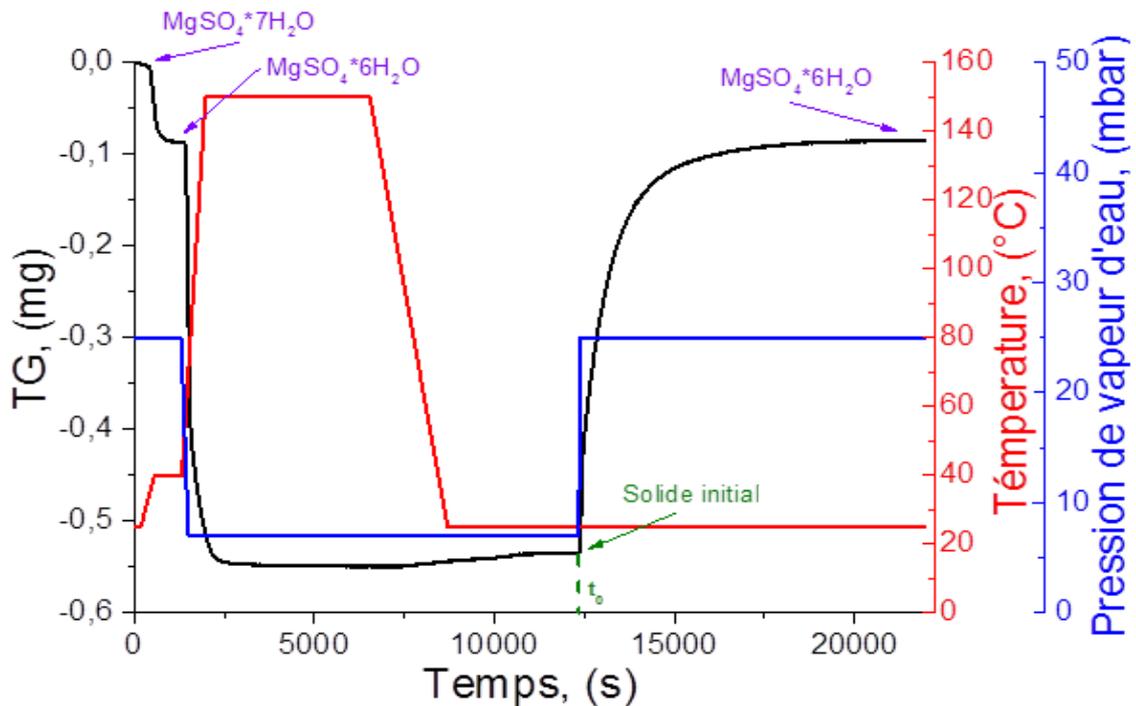


Figure 2.28 Conditions opératoires et variation de masse de l'échantillon dans la thermobalance.

A la fin de la stabilisation de la masse de l'échantillon, la pression de vapeur d'eau est augmentée. Sur la Figure 2.28, le temps noté t_0 représente le début de la réaction d'hydratation et la prise de masse a été observée dès le début du changement de pression de vapeur d'eau à une valeur supérieure. Le temps d'augmentation de la pression de vapeur d'eau (entre t_0 et le début des conditions isotherme-isobare) est d'environ 15 secondes.

2.3.3 Résultats expérimentaux

L'effet de la pression de vapeur d'eau a été étudié pour les deux hydrates SH1 et SH2.

I. Influence de la pression de vapeur d'eau sur l'hydratation de SH2

La Figure 2.29 présente les courbes cinétiques de l'hydratation de l'hydrate SH2 du sulfate de magnésium (l'hydrate correspondant calculé à partir de données expérimentales est $\text{MgSO}_4 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$) à 35 °C et sous différentes pressions de vapeur d'eau entre 20 et 40 mbar. La courbe de prise de masse est présentée en pourcentage de la transformation au cours de l'hydratation en fonction du temps. Nous nous permettons cette présentation car le solide initial SH2 est toujours le même et à la fin de la réaction, seule la phase $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est obtenue.

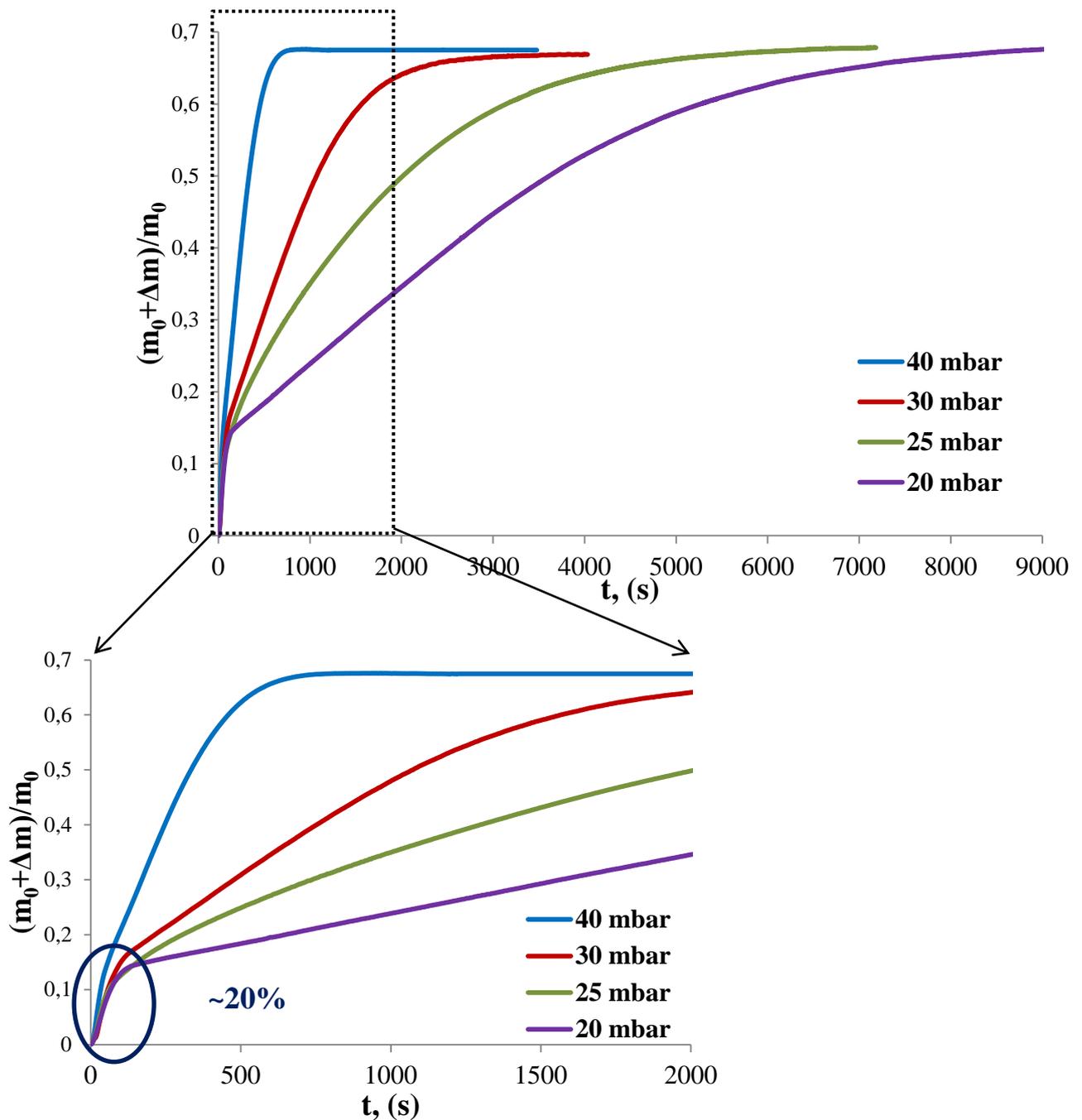


Figure 2.29 Courbes cinétiques de l'hydratation de SH_2 à 35 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.

La Figure 2.29 montre que l'hydratation d'hydrate de sulfate de magnésium se fait en deux parties. La première partie correspondant à une phase rapide, comprise entre 0 - 20 % de la transformation. Ensuite la courbe de prise de masse change d'allure, la réaction d'hydratation est brusquement ralentie.

La vitesse de prise de masse ($d\Delta m/dt$) en fonction du temps est présentée sur la Figure 2.30 pour les différentes pressions de vapeur d'eau. Les deux phases mises en évidence précédemment sont à nouveau clairement identifiées : une première phase rapide dont la vitesse décroît de manière monotone, puis une seconde phase dont la vitesse passe par un maximum ou reste constante selon la pression de vapeur d'eau.

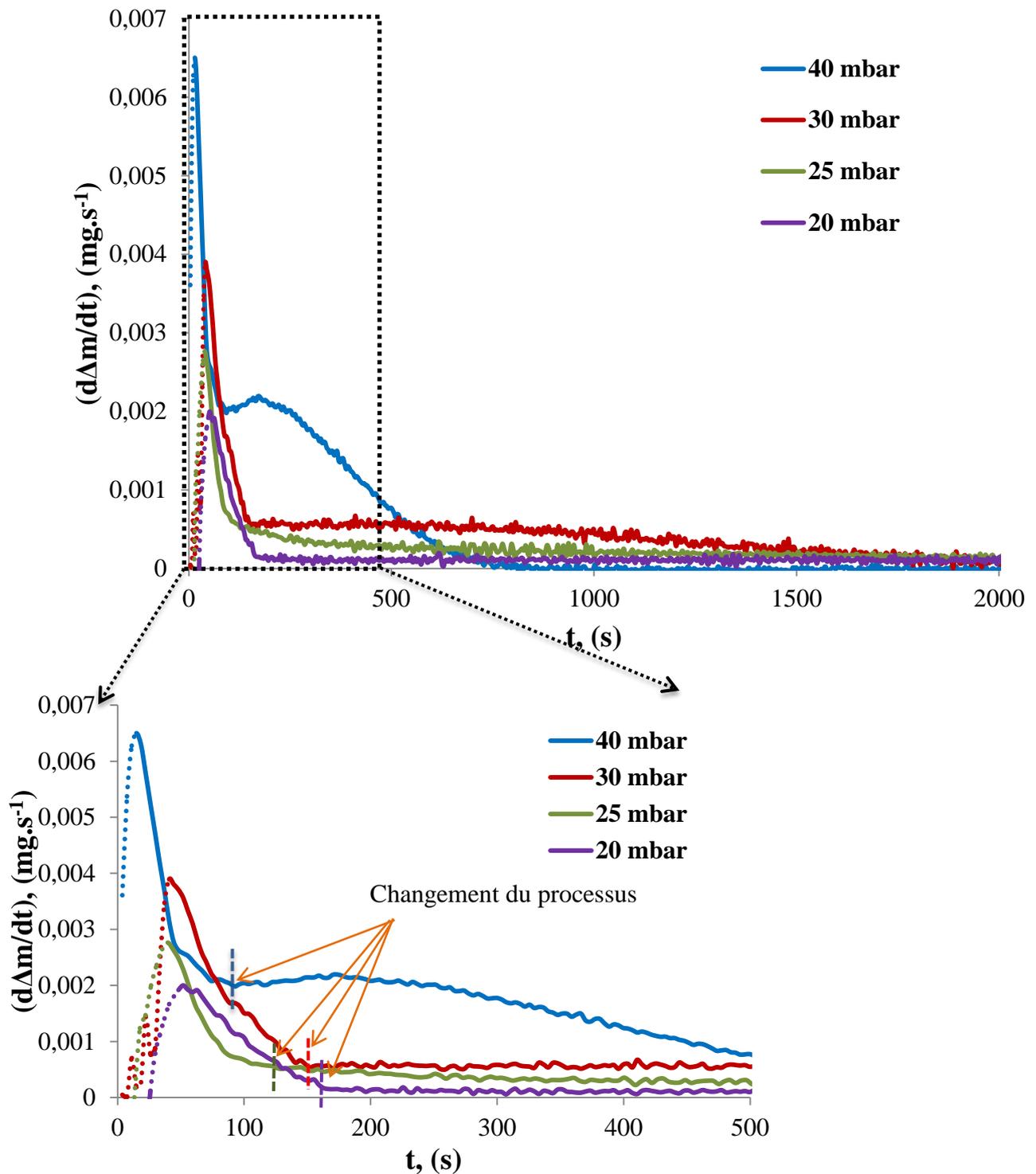


Figure 2.30 Vitesse d'hydratation de SH2 à 35 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.

D'après ces résultats, il semble évident que l'augmentation de la pression de vapeur d'eau a un effet accélérateur sur la cinétique d'hydratation de SH2. Ceci n'est pas surprenant vu que les conditions expérimentales s'éloignent des conditions d'équilibre thermodynamique lorsque que la pression de vapeur d'eau expérimentale augmente (Figure 2.27).

Cependant la présence de deux processus au cours de la réaction est un effet moins attendu. Ce phénomène sera étudié dans le chapitre 4.

II. Influence de la pression de vapeur d'eau sur l'hydratation de SH1

Une autre série d'expériences a été réalisée pour l'étude de la réaction d'hydratation de l'hydrate SH1. Les courbes cinétiques de prise de masse au cours de l'hydratation à 30 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau sont présentées sur la Figure 2.31. Comme dans le cas de l'hydratation de SH2, les courbes cinétiques peuvent être divisées en deux parties : avant 20 % correspondant à la cinétique rapide et le ralentissement de la cinétique après 20 % de la transformation.

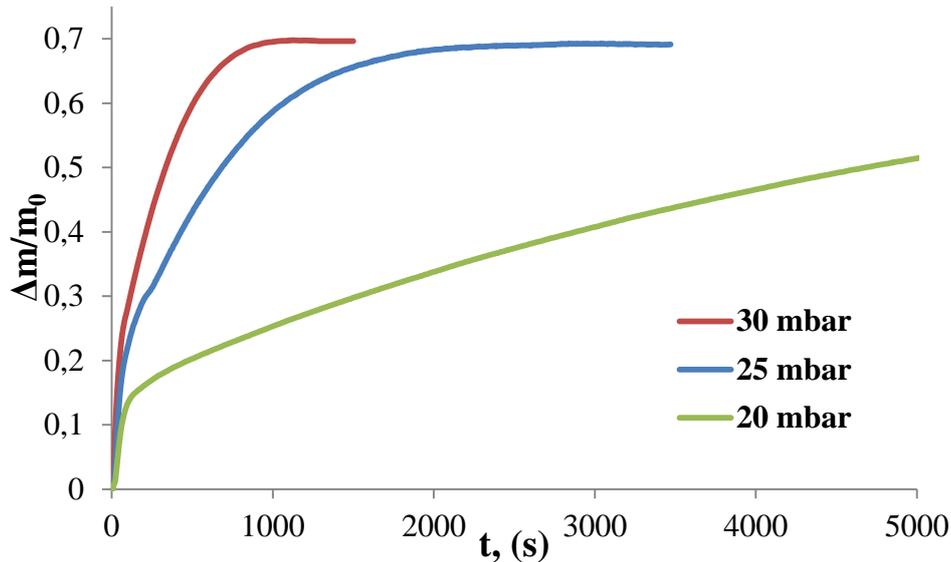


Figure 2.31 Courbes cinétiques de l'hydratation de SH1 à 30 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.

La Figure 2.32 représente la vitesse de prise de masse de l'échantillon en fonction du temps sous différentes pressions de vapeur d'eau comprises entre 20 et 30 mbar.

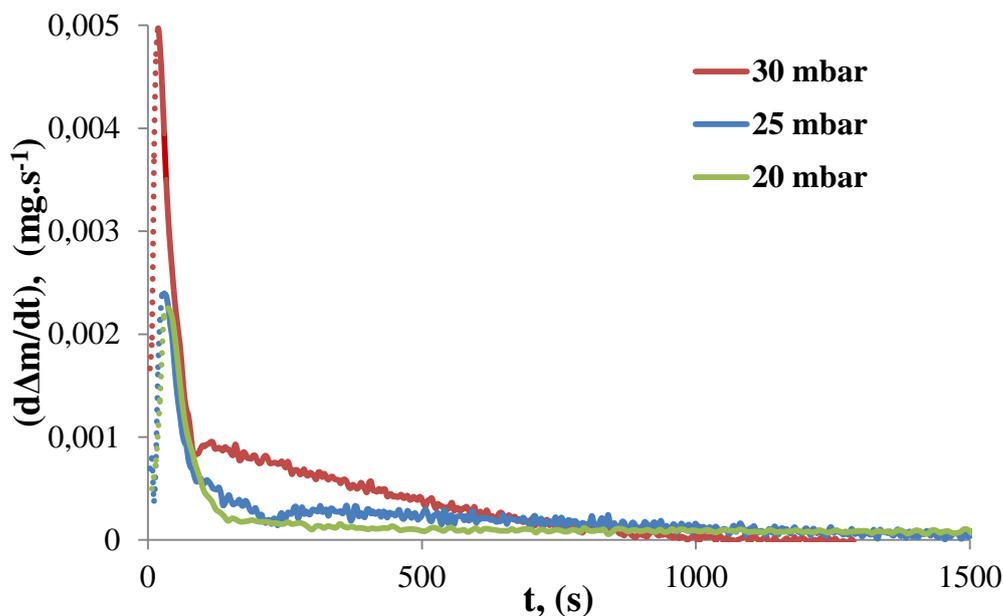


Figure 2.32 Vitesse de l'hydratation de SH1 à 30 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.

L'allure des courbes de vitesse est similaire à celle de la Figure 2.30 : la vitesse augmente rapidement au tout début de la réaction dès l'augmentation de la pression de vapeur d'eau

et jusqu'à l'établissement des conditions isotherme-isobare ; la vitesse décroît ensuite de manière monotone pendant la 1^{ère} phase de la réaction ; enfin la seconde phase de la réaction se caractérise par une vitesse constante ou qui passe par un maximum selon la pression de vapeur d'eau.

2.3.4 Étude in-situ de l'hydratation par diffraction des rayons X

L'appareil Brüker D8 Advance a été utilisé afin d'étudier la réaction d'hydratation in-situ par DRX. Une gamme angulaire (2θ) allant de 14° à 24° avec un pas angulaire de $0,02^\circ$ et un temps.pas⁻¹ de 2 secondes a été appliquée pour enregistrer les diffractogrammes. L'enregistrement a été effectué chaque 2 min 30 s. Comme le changement sur les spectres n'a pas été observé durant 3 heures, les données n'ont pas été mises sur la Figure 2.33 afin d'éviter la surcharge.

Pour contrôler la pression de vapeur d'eau, le générateur d'humidité contrôlée Wetsys de Setaram a été utilisé. Le mélange du gaz air/ H_2O est introduit dans la chambre du diffractomètre avec un débit de 3 L.h^{-1} . Cette méthode nous a permis de suivre l'évolution de la structure cristalline en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau.

Le suivi de la réaction d'hydratation par DRX a été effectué selon un protocole expérimental similaire à celui utilisé lors de l'étude thermogravimétrique et décrit dans la Section 2.3.2 : un premier diffractogramme est obtenu sous air sec à 20°C ; l'échantillon est ensuite placé à 35°C sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar pendant une minute; puis l'échantillon est chauffé jusqu'à 150°C à une vitesse de 5°C.min^{-1} ; la température est alors abaissée à 35°C à 5°C.min^{-1} et la pression de vapeur d'eau augmentée à 20 mbar. La Figure 2.33 présente les spectres caractéristiques obtenus par DRX. Dans les conditions ambiantes, (spectre noir) les deux phases $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont présentes. A 35°C sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar, seul $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est détecté. En chauffant jusqu'à 150°C sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar, les pics de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disparaissent et aucune phase cristalline n'est détectée. Enfin, après refroidissement jusqu'à 35°C sous une pression de vapeur d'eau de 20 mbar, les pics caractéristiques du sulfate de magnésium hexahydraté sont observés (notamment à $2\theta = 20,2^\circ$ et $2\theta = 22^\circ$) après trois heures.

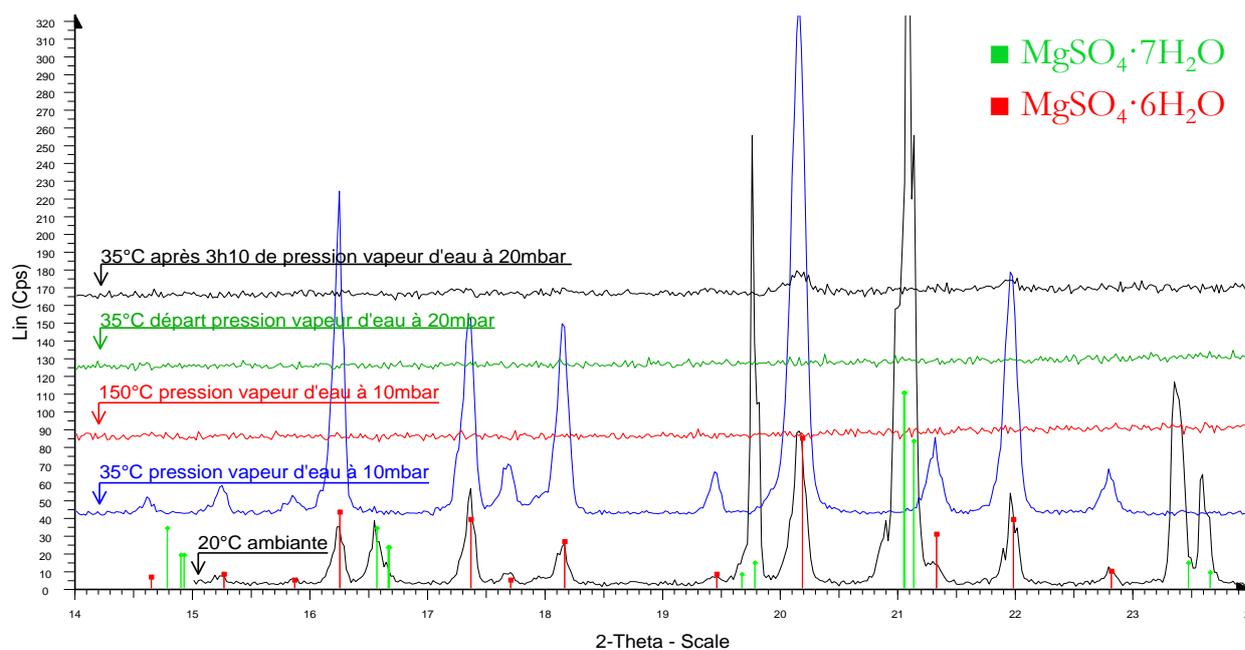


Figure 2.33 Diffractogrammes de la réaction déshydratation/hydratation réalisé in situ à différentes températures et pression de vapeur d'eau.

2.3.5 Etude in-situ par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman in-situ est utilisée afin d'étudier l'arrangement moléculaire dans le matériau au cours des réactions de déshydratation et d'hydratation. Etant une méthode de caractérisation non-destructive, cette technique permet notamment d'observer l'évolution de la structure moléculaire et de la composition dans la phase amorphe qui n'est pas identifiable par DRX. Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur la diffusion inélastique de la lumière par les molécules sous le faisceau d'une source lumineuse monochromatique de type laser. Les pertes d'énergie, radiées par les vibrations d'excitation dans le solide, sont collectées et analysées par un détecteur.

L'appareil Xplora de Horiba Jobin-Yvon associé à un microscope Olympus BX41 ont été utilisés pour cette étude. L'appareil est équipé d'un laser solide Nd:YAG à la fréquence doublée pour effectuer l'excitation du matériau. Le laser fonctionne à la longueur d'onde de 532 nm et fournit une puissance de 25 mW. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de nombre d'onde entre 50 et 2500 cm^{-1} (le domaine entre 3000 et 4000 cm^{-1} passait rapidement en sursaturation et n'a donc pas été utilisé pour cette étude) avec une définition de spectre de 1 cm^{-1} et un temps d'acquisition de 5 ou 10 s. La cellule environnementale Linkam TS1500 (dont la gamme de fonctionnement va de la température ambiante à 1500 °C) a été utilisée, permettant de chauffer et de refroidir l'échantillon. La programmation de température a été effectuée à l'aide d'un contrôleur TMS94 de Linkam Scientific Instruments. Le générateur d'humidité Wetsys de Setaram a été connecté à la cellule pour fixer la pression de vapeur d'eau. Une silice polycristalline a été utilisée afin de calibrer l'appareil.

Pour réaliser les mesures Raman au cours de la déshydratation, la poudre broyée a été placée dans la cellule de mesure. L'analyse a été menée dans les conditions suivantes :

- chauffe de la cellule de 28 °C jusqu'à 40 °C à 2 °C.min⁻¹, la pression de vapeur d'eau a été fixée à 21 mbar afin de reproduire les conditions appliquées dans la thermobalance et de suivre la 1^{ère} étape de déshydratation,
- chauffe jusqu'à 150 °C à 2 °C.min⁻¹ sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar afin de suivre l'évolution de la deuxième étape de déshydratation,
- à 150 °C, les mesures ont été réalisées en conditions isotherme-isobare durant 3 heures.
- à chaque pas de 10 °C, un palier isotherme de 10 minutes a été réalisé avant d'enregistrer le spectre Raman

Les données de la littérature pour la bande caractéristique de ν_1 (SO_4^{2-}) de chaque hydrate cristallin de sulfate de magnésium sont résumées dans le Tableau 2.5. La bande caractéristique correspondant à l'eau structurale entre 3200 et 4000 cm^{-1} n'a pu être identifiée pour différencier les phases cristallines de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tableau 2.5 Données de bande caractéristique ν_1 (SO_4^{2-}) des hydrates cristallins de MgSO_4 [8].

Hydrate	Identification
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	984,3
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	983,1
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1004,9
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1000,3
$\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1023,8
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1033,8
$\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1046,1
MgSO_4	1022,8 ; 1052,7

La Figure 2.34 présente les résultats obtenus durant les deux étapes de la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Au cours de la déshydratation, dans les conditions utilisées pour cette mesure, la phase cristalline de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est transformée en $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aux alentours de 40 °C. Cependant l'indentification paraît compliquée car la bande de vibration caractéristique ν_1 (SO_4^{2-}) est très proche pour les deux hydrates : 984,3 cm^{-1} pour $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 984,1 cm^{-1} pour $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7, 8].

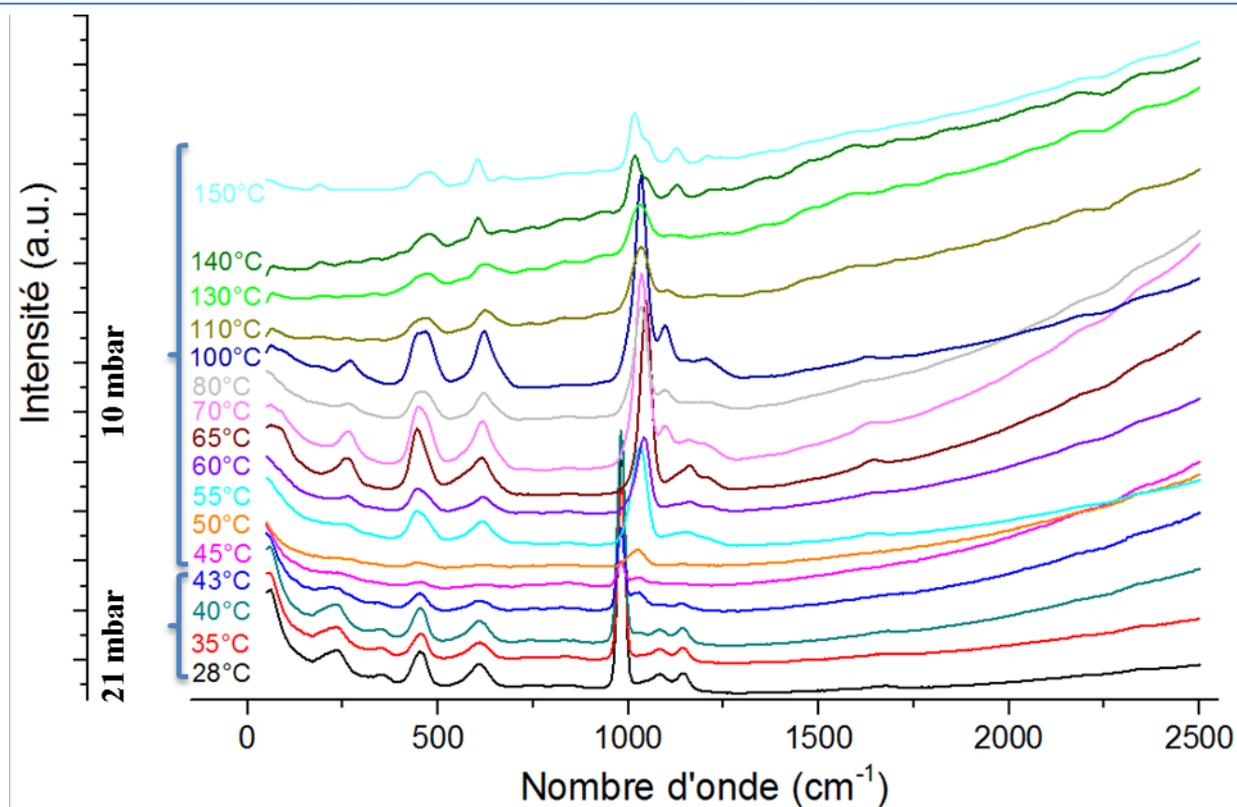


Figure 2.34 Spectres Raman in-situ lors de la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

En chauffant jusqu'à 43 °C, l'intensité de la bande à 984 cm^{-1} diminue et une bande apparaît autour de 1010,1 cm^{-1} ce qui correspond à la formation d'une structure désordonnée et non-cristalline, en accord avec la phase amorphe identifiée par DRX [8]. En continuant à augmenter la température, le déplacement de cette bande est observé vers 1035 cm^{-1} à 55 °C puis vers 1029 cm^{-1} à la fin de la déshydratation à 150 °C. Ces valeurs se trouvent dans une bande caractéristique de la phase amorphe entre 1018 et 1042 cm^{-1} .

Le processus d'hydratation a également été étudié in-situ. Pour cela, l'échantillon a été refroidi de 150 °C jusqu'à 35 °C avec une vitesse de refroidissement de 2°C.min⁻¹ à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar. Ensuite la pression a été augmentée jusqu'à 20 mbar.

La Figure 2.35 présente les mesures réalisées au cours de l'hydratation. Pendant le refroidissement, les changements sur le spectre Raman n'ont pas été identifiés. Après avoir changé la pression de vapeur d'eau à 20 mbar, au bout de trois heures, l'intensité des pics a diminué ainsi que la forme de bande à 1029,2 cm^{-1} . Le dernier spectre a été réalisé après 16 heures dans les conditions de 35 °C et 20 mbar de pression de vapeur d'eau : cette mesure met en évidence l'apparition des pics à 984 cm^{-1} qui caractérisent $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

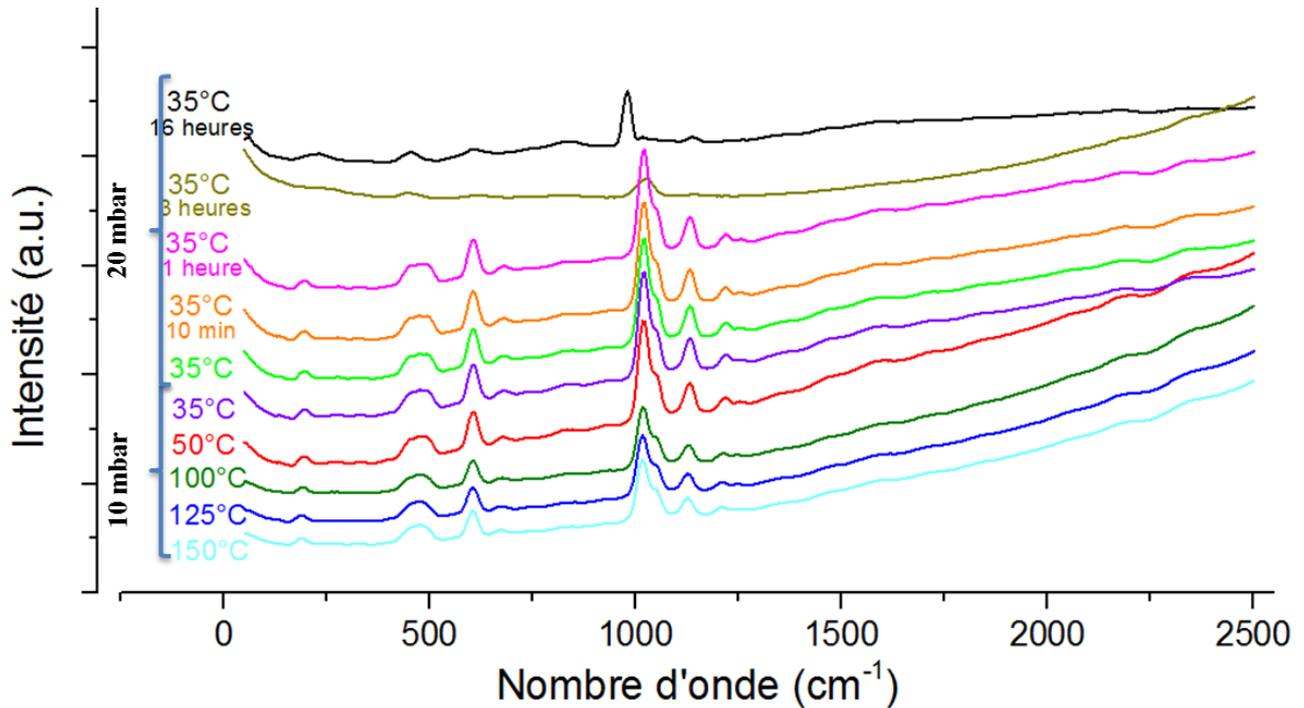


Figure 2.35 Spectres Raman in-situ de l'hydratation d'hydrate inférieur de MgSO_4 .

Il apparaît difficile de comparer quantitativement les résultats obtenus ici avec ceux de thermogravimétrie. Malgré cela, la spectroscopie Raman apparaît comme une méthode de choix afin de suivre in-situ l'évolution des solides pendant les réactions de déshydratation et d'hydratation. Une analyse plus fine de la position des bandes est nécessaire, associée à une calibration en température, afin de pouvoir préciser l'apparition et la disparition des différents groupes fonctionnels et donc des phases associées.

Conclusion des résultats expérimentaux

En première partie de ce chapitre, le solide initial a été caractérisé par différentes techniques. La poudre commerciale broyée a été choisie afin de s'affranchir de la présence d'une porosité importante dans la poudre commerciale. De plus, il a été choisi d'étudier uniquement la réaction de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté, d'une part en vue de l'application au stockage de l'énergie thermique et d'autre part car le sulfate de magnésium heptahydraté commence à se déshydrater dans les conditions ambiantes. Les propriétés géométriques du sulfate de magnésium hexahydraté ont été déterminées.

Dans un deuxième temps, l'analyse thermogravimétrique a permis d'obtenir les courbes cinétiques de la réaction de déshydratation pour différentes températures et différentes pressions de vapeur d'eau.

La perte de masse finale observée dépend des conditions de température et de pression de vapeur d'eau. Afin de déterminer si ce phénomène de divariance était dû à un processus d'adsorption, la perte de masse a été mesurée pour trois échantillons possédant différentes surfaces spécifiques, dans les mêmes conditions de température et de pression de vapeur d'eau. Cela a permis de conclure que l'influence de la surface spécifique est négligeable et que la divariance du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ semble due à un phénomène de non-stœchiométrie en molécules d'eau.

Il a été montré que la pression de vapeur d'eau et la température jouent un rôle très important sur le déroulement et sur la cinétique de la réaction de déshydratation. En effet, pour des pressions de vapeur d'eau importante (supérieure à 21 mbar), les courbes cinétiques sont de forme sigmoïde, alors qu'à plus basse pression de vapeur d'eau (inférieure à 10 mbar), les courbes sont monotones. Il a ainsi été montré qu'une augmentation de la pression de vapeur d'eau provoque le ralentissement de la vitesse de déshydratation. Quant à l'augmentation de la température, celle-ci favorise la cinétique de déshydratation.

La réaction d'hydratation a également été étudiée par thermogravimétrie. Il a été montré que la réaction se déroule selon deux phases : la première est rapide jusqu'à 20 % de la transformation totale ; la seconde se caractérise par une vitesse plus faible qui présente un maximum pour les plus fortes pressions de vapeur d'eau. Comme dans le cas de la déshydratation, la cinétique est influencée par la pression de vapeur d'eau. En augmentant la pression de vapeur d'eau, la cinétique augmente pour les deux phases.

A l'issue de cette étude expérimentale, un modèle thermodynamique de non-stœchiométrie sera développé afin d'expliquer la dépendance de la composition finale du matériau en fonction des conditions de température et de pression de vapeur d'eau. Dans un deuxième temps, les modèles cinétiques seront développés afin d'expliquer les deux réactions : la déshydratation et l'hydratation.

Référence

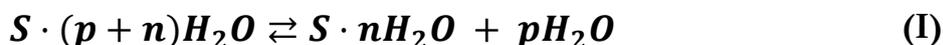
- [1] C.; Ferchaud, H. A; Zondag, R.; Boer, C. C. M. Rindt, C. Ferchaud, H. Zondag, R. De Boer, and C. Rindt, "Characterization of the sorption process in thermochemical materials for seasonal solar heat storage application," *Proc. 12th Int. Conf. Energy Storage (Innstock 2012)*, pp. 16–18, 2012.
- [2] V. M. van Essen, H. A. Zondag, J. C. Gores, L. P. J. Bleijendaal, M. Bakker, R. Schuitema, W. G. J. van Helden, Z. He, and C. C. M. Rindt, "Characterization of MgSO_4 Hydrate for Thermochemical Seasonal Heat Storage," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 131, no. 4, p. 41014, 2009.
- [3] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985.
- [4] D. D. Wagman, H. Evans, William, B. Parker, Vivian, H. Schumm, Richard, I. Halow, M. Bailey, Sylvia, L. Churney, Kenneth, and L. Nuttall, Ralph, "The NBS tables of chemical thermodynamic properties-Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units," *Physical Chem. Ref. Data*, vol. 11, no. 2, p. 407, 1982.
- [5] M. Steiger, K. Linnow, D. Ehrhardt, and M. Rohde, "Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ systems with implications for Mars," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, no. 12, pp. 3600–3626, 2011.
- [6] I.-M. Chou and R. R. Seal, "Magnesium and calcium sulfate stabilities and the water budget of Mars," *J. Geophys. Res.*, vol. 112, no. E11, p. E11004, Nov. 2007.
- [7] R. W. Ford and G. B. Frost, "The low pressure dehydration of magnesium sulphate heptahydrate and cobaltous chloride hexahydrate," *Can. J. Chem.*, pp. 591–599, 1956.
- [8] A. Wang, J. J. Freeman, and B. L. Jolliff, "Phase transition pathways of the hydrates of magnesium sulfate in the temperature range 50°C to 5°C : Implication for sulfates on Mars," *J. Geophys. Res.*, vol. 114, no. E4, p. E04010, Apr. 2009.
- [9] K. Linnow, M. Niermann, D. Bonatz, K. Posern, and M. Steiger, "Experimental Studies of the Mechanism and Kinetics of Hydration Reactions," *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 394–404, 2014.

Chapitre 3 Modélisation thermodynamique du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Dans le chapitre précédent, le système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a été étudié expérimentalement. Selon les résultats obtenus dans les conditions isotherme-isobare, il a été montré que la perte de masse du solide initial dépend des conditions fixées dans le système. Le système « hydrate-vapeur d'eau » est ainsi identifié comme un système divariant. Le but de ce chapitre est de développer un modèle thermodynamique adéquat pour décrire le système $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Dans un premier temps, les modèles d'équilibre thermodynamique entre la vapeur d'eau et les hydrates seront présentés. Une deuxième partie sera dédiée à l'application d'un modèle adéquat aux résultats expérimentaux. Ce modèle permettra de déterminer la variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température.

3.1 Modèle d'équilibre thermodynamique entre la vapeur d'eau et les hydrates

De nombreux sels inorganiques et organiques sont capables de fixer les molécules d'eau. En général, l'équilibre entre les phases solides de deux hydrates et la vapeur d'eau peut être présenté selon l'équation suivante :



où $p + n$ et n sont les nombres de molécules d'eau dans les deux formes hydratées. Ces nombres sont positifs et n peut être nul dans le cas d'un sel anhydre.

En règle générale, l'équilibre représenté par l'Equation (I) est monovariant, la transformation à une température fixe se produit alors en une étape à une pression de vapeur d'eau donnée. C'est le cas de nombreux hydrates dits stœchiométriques tels que $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{LiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots$ [1–4]. Cependant il existe certains hydrates dont la composition varie avec la pression de vapeur d'eau à une température donnée [5–9]. C'est le cas des hydrates non-stœchiométriques où la phase solide est considérée comme une solution solide.

3.1.1 Règle des phases de Gibbs

Pour les systèmes en équilibre, comme par exemple celui représenté par l'Equation (I), la règle des phases de Gibbs permet de calculer la variance du système en fonction du nombre de variables intensives, du nombre de constituants indépendants et du nombre de phases selon l'équation suivante :

$$F = C - \varphi + P \quad (3.1)$$

où F est la variance (correspondant au degré de liberté du système, c'est-à-dire le nombre de variables intensives indépendantes), C est le nombre de constituants indépendants, P est le nombre de variables intensives et φ est le nombre de phases en équilibre thermodynamique.

Pour l'équilibre de l'Equation (I), le nombre de constituants indépendants est égal à 2. En effet le nombre de constituants indépendants C est la différence entre le nombre total de constituants dans le système (trois dans l'équation (I) : deux hydrates et la vapeur d'eau) et le nombre de transformation indépendante entre ces constituants (une réaction chimique). Le nombre de variables intensives est égal à deux (la température et la pression de vapeur d'eau). Dans ce système, il y a une phase gazeuse, le nombre total de phases peut alors être écrit $\varphi = \varphi_s + 1$, où φ_s est le nombre de phases solides en équilibre. La règle des phases de Gibbs s'écrit finalement:

$$F = 3 - \varphi_s \quad (3.2)$$

Dans le cas d'un hydrate stœchiométrique, il y a deux phases solides différentes correspondant aux deux hydrates qui possèdent $p + n$ et n molécules d'eau, chacun avec une structure cristalline bien définie. La variance d'un tel système est donc $F = 1$: pour une température donnée, il existe une pression de vapeur d'eau en équilibre.

Dans le cas d'un hydrate non-stœchiométrique, il n'y a qu'une seule phase solide où $p + n$ et n représentent les limites haute et basse du domaine de non-stœchiométrie. Dans ce cas, la variance du système est $F = 2$ ce qui se traduit par le changement continu de la composition en molécules d'eau dans la phase solide avec la pression de vapeur d'eau pour une température donnée.

Tableau 3.1 résume le nombre de phases solides ainsi que la variance calculée à partir de l'expression (3.2).

Tableau 3.1 Nombre de phases solides et variance pour les équilibres hydrate – vapeur d'eau

	Variance (F)	Nombre de phases (φ)	Nombre de phases solides (φ_s)
Hydrate stœchiométrique	1	3	2
Hydrate non-stœchiométrique	2	2	1

3.1.2 Équilibre dans le cas d'hydrates stœchiométriques

Les hydrates stœchiométriques contiennent une teneur en eau bien définie dans leur réseau cristallin, déterminée par la structure cristalline de ce sel. L'isotherme d'équilibre d'un tel système est présentée sur la Figure 3.1 a). A une température donnée, la teneur en eau ε en fonction de la pression de vapeur d'eau est caractérisée par la présence de deux paliers correspondant à deux hydrates bien définis et avec la discontinuité de composition se produisant à une pression de vapeur d'eau à l'équilibre. Si l'on change la température, le même profil de transformation est observé mais à une autre pression de vapeur d'eau.

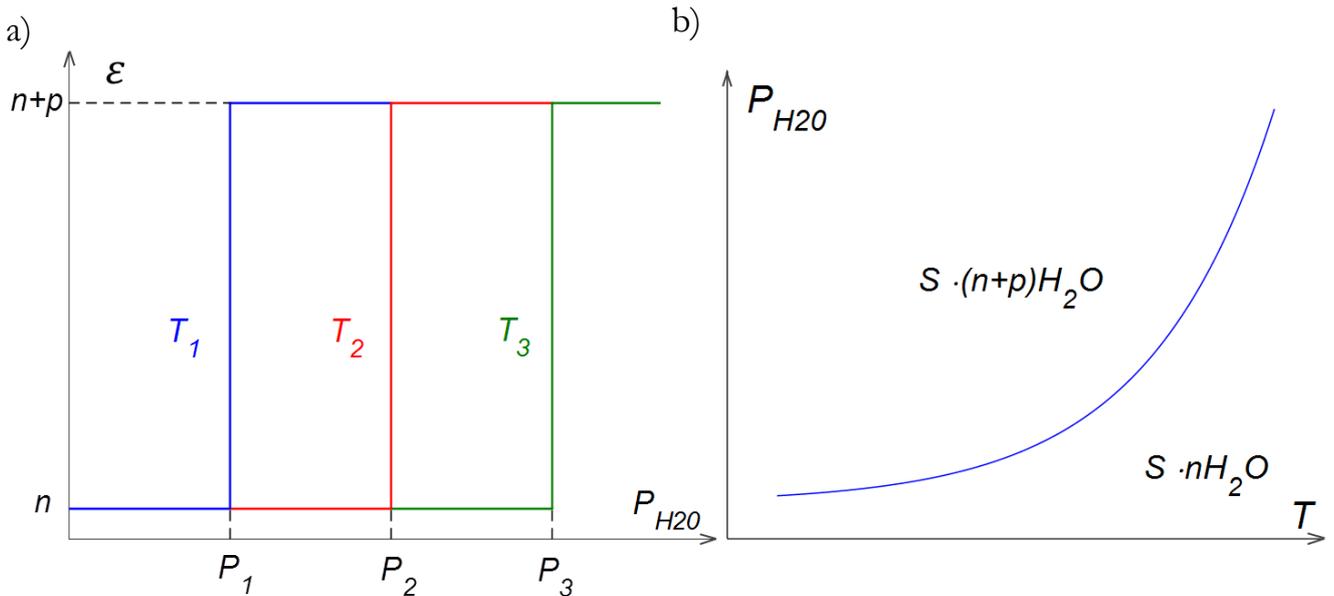


Figure 3.1 a) Dépendance de la composition de phase solide en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau; b) Diagramme d'équilibre d'hydrate stœchiométrique.

Sur la Figure 3.1 b), le diagramme d'équilibre d'un hydrate stœchiométrique est présenté. Le domaine de stabilité de l'hydrate supérieur ($p + n$) est présenté à gauche de la courbe, le domaine de stabilité de l'hydrate inférieur (n) à droite de la courbe d'équilibre.

Les deux hydrates étant seul en phase solide, leur activité est égale à 1, et la loi d'action de masses pour le système en équilibre est :

$$K_I(T) = \frac{P_{eq}}{P^0} = e^{-\Delta G_I/RT} = K_I^0 e^{-\Delta H_I/RT} \quad (3.3)$$

$$\text{avec } K_I^0 = e^{-\Delta S_I/R}$$

où P_{eq} est la pression partielle de vapeur d'eau à l'équilibre à la température T (atm), P^0 est la pression de référence égale à 1 atm, $K_I(T)$ est la constante d'équilibre à la température T , ΔG_I est la variation d'enthalpie libre de la réaction, ΔH_I est la variation d'enthalpie de la réaction et ΔS_I est la variation d'entropie de la réaction.

Pour les températures relativement basses ($\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$) et sur une gamme réduite de températures, les variations d'enthalpie et d'entropie peuvent être considérées comme constantes avec la température.

3.1.3 Équilibre dans le cas d'un hydrate non-stœchiométrique

Dans le cas d'un hydrate non-stœchiométrique, la composition du solide varie de manière continue en fonction de la pression de vapeur d'eau à une température donnée (ou en fonction de la température à une pression de vapeur d'eau donnée). Les molécules d'eau sont liées avec le réseau cristallin par des forces relativement faibles. C'est pour cette raison que les molécules d'eau sont mobiles et peuvent être enlevées ou intégrées plus facilement dans la structure. Le changement de la structure cristalline n'est souvent pas très significatif si le domaine de non-stœchiométrie est petit. Si, au contraire, la perte des molécules d'eau dans le solide est importante, et donc que le domaine de non-stœchiométrie est large, la perte de la cristallinité peut avoir lieu.

Sur l'isotherme ou l'isobare la composition du solide ne présentent pas du passage entre paliers si bien définie comme dans le cas des hydrates stœchiométriques. Sur la Figure 3.2 a), les courbes typiques d'isotherme représentant la variation continue de la teneur en eau en fonction de la pression de vapeur d'eau sont rapportées.

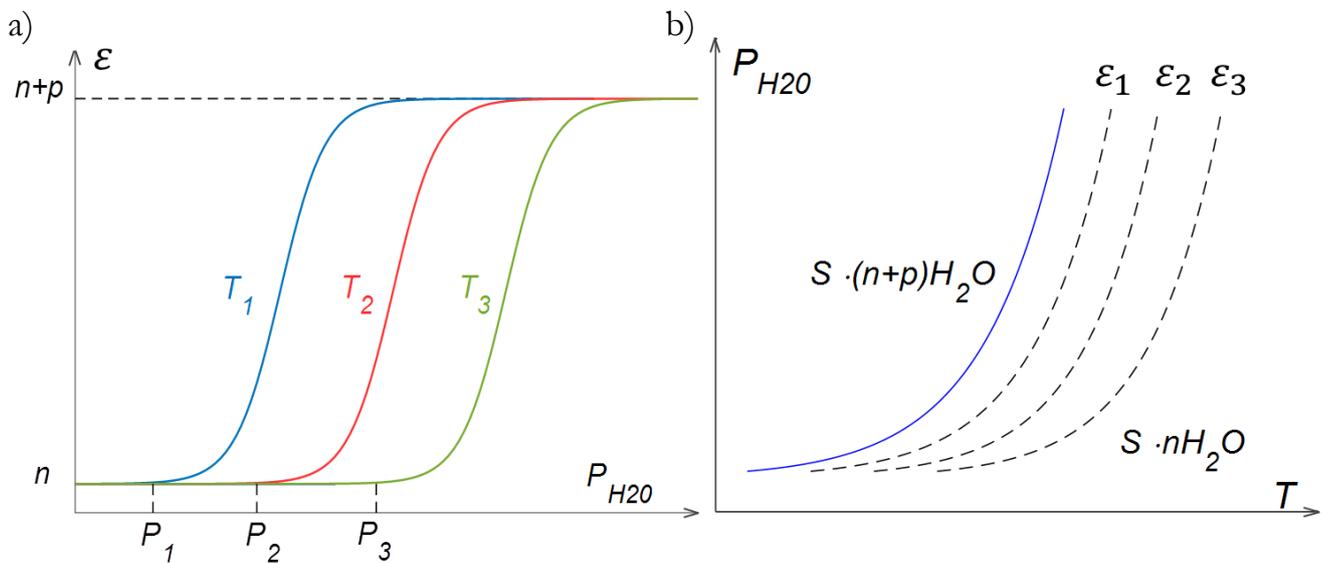


Figure 3.2 a) Dépendance de la composition de phase solide en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau des hydrates non-stœchiométriques; b) Diagramme d'équilibre d'hydrate non-stœchiométrique.

Le diagramme d'équilibre des hydrates non-stœchiométriques est présenté sur la Figure 3.2 b) où les courbes $S \cdot \epsilon H_2O$ sont des isostères dans la phase non-stœchiométrique. La courbe bleue sur la Figure 3.2 b) représente la limite du domaine de divariance des hydrates non-stœchiométrique et le domaine de monovariance d'hydrate stœchiométrique.

Une approche thermodynamique pour étudier les systèmes divariants a été proposée en se basant sur la notion de solution solide [10, 11].

Il existe deux types possibles de solution solide: substitution et insertion. La solution solide de substitution possède différents atomes ou molécules distribués sur un ou plusieurs sites de la structure initiale sans la modifier. Par exemple, une solution binaire AB est constituée du réseau cristallin d'atomes A, et les atomes B remplacent certains des atomes A. Dans la solution solide d'insertion, les atomes ou les molécules du constituant B sont localisés dans les interstices de la structure du constituant A. Ces sites sont considérés comme des sites atomiques ou moléculaires anormaux.

Les propriétés thermodynamiques d'un équilibre divariant entre la vapeur d'eau et les hydrates solides ont été étudiées par Soustelle et al. [12, 13]. La formulation de tels modèles thermodynamiques est basée sur l'existence d'une solution solide en considérant la non-stœchiométrie des hydrates. Le modèle des hydrates non-stœchiométriques permet une étude thermodynamique totale de l'équilibre divariant entre un solide et la vapeur d'eau. Pour modéliser la non-stœchiométrie des hydrates, un modèle quasi-chimique d'éléments de structure a été utilisé. Les espèces quasi-chimiques sont décrites par des éléments de structure utilisant la notation de Kröger-Vink [14].

Étant donné que les hydrates sont des solides très complexes (ils sont formés au minimum de trois espèces : les anions, les cations et les molécules de l'eau), il a été choisi de simplifier le modèle en considérant que le système est pseudo-binaire. Le sel hydraté consiste en deux constituants : le squelette solide contenant des molécules d'eau non concernées par l'équilibre (n molécules d'eau dans le sel anhydre selon l'équilibre (I)) ; et les molécules d'eau concernées par l'équilibre (p molécules d'eau dans le sel hydraté selon l'équilibre (I)).

Deux modèles sont étudiés pour tenir compte de l'équilibre bivariant entre la vapeur d'eau et l'hydrate solide via la non-stœchiométrie. Dans le premier cas, on suppose que les molécules d'eau ne sont pas localisées sur le réseau cristallographique et qu'elles peuvent se déplacer librement d'une position à l'autre.

Dans le deuxième modèle, les molécules d'eau sont localisées et occupent des positions précises dans la structure cristallographique de l'hydrate. Dans ce deuxième cas, il existe deux écarts possibles à la stœchiométrie: les hydrates sous-stœchiométriques avec des lacunes d'eau et les hydrates sur-stœchiométriques contenant les molécules d'eau dans les positions interstitielles.

Nous allons maintenant détailler ces trois possibilités en explicitant les expressions des isothermes correspondantes.

I. Hydrate non-stœchiométrique avec molécules d'eau délocalisées et mobiles

Dans ce modèle, nous supposons que les molécules d'eau n'ont pas de position cristallographique précise dans le réseau et que les molécules peuvent facilement se

déplacer. La Figure 3.3 représente le schéma des interactions entre les molécules d'eau et les sites du solide.

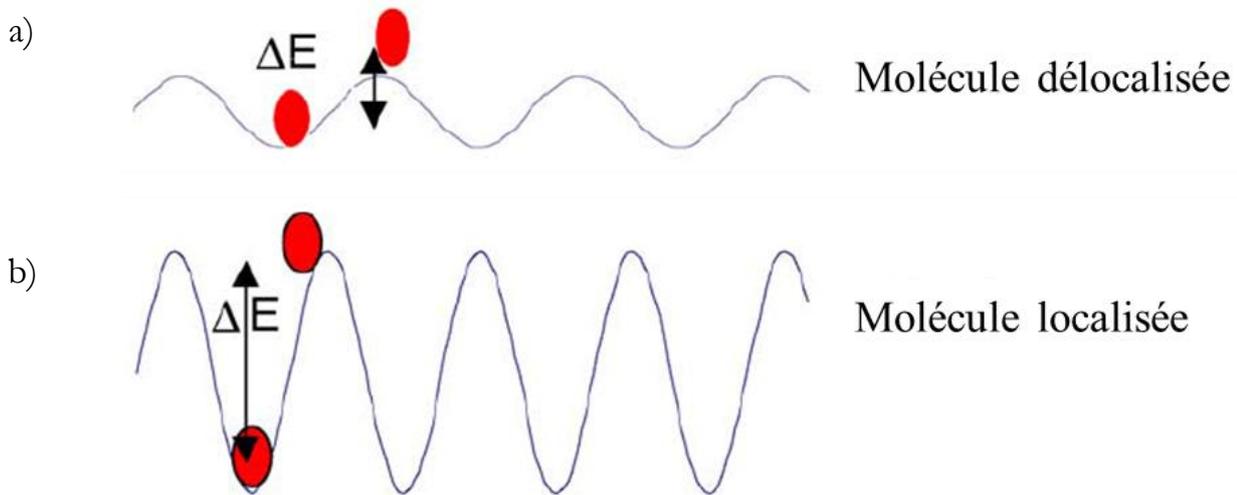


Figure 3.3 Représentation schématique d'interaction entre les molécules d'eau et les sites du solide: a) faible pour les molécules délocalisées; b) forte pour les molécules localisées (issue de [7]).

Pour passer d'un site à l'autre, la molécule d'eau doit franchir un seuil énergétique ΔE entre la position énergétiquement faible et la position énergétiquement forte (Figure 3.3 a)). La concentration relative des molécules d'eau entre ces deux sites varie comme $e^{-(\Delta E/kT)}$. Si cette barrière énergétique ΔE est faible en comparaison de l'agitation thermique, les molécules d'eau peuvent facilement atteindre la position énergétiquement forte et se déplacer jusqu'à un autre site. Dans ce cas, les molécules d'eau sont dites délocalisées.

Il existe également une interaction entre les molécules d'eau. Cette interaction est quantifiée par un coefficient q , qui signifie que les molécules d'eau peuvent être associées dans des clusters de q molécules et que ce cluster de q molécules d'eau occupe un seul site disponible. L'équilibre entre les molécules d'eau s'écrit:



où H_2O_g sont des molécules d'eau en phase vapeur et $(\text{H}_2\text{O}_i)_q$ est un cluster de q molécules d'eau délocalisées et mobiles dans la phase solide.

Selon la loi d'action de masse, la constante d'équilibre s'exprime:

$$K_{II}(T) = \frac{P^q}{x_2 \gamma_2} \quad (3.4)$$

où $K_{II}(T)$ est la constante d'équilibre à la température T pour l'équilibre (II), x_2 est la fraction molaire des molécules d'eau, γ_2 est le coefficient d'activité des molécules d'eau et P est la pression de vapeur d'eau.

La fraction molaire x_2 des molécules d'eau mobiles dans le solide est le rapport entre la quantité de molécules d'eau mobiles au temps t et la quantité totale de molécules d'eau dans le solide. En tenant compte du fait que les molécules d'eau sont associées dans des clusters de q molécules, la quantité de molécules d'eau peut s'exprimer par :

$$n_2 = \frac{\varepsilon - n}{q}$$

où ε est la quantité de molécules d'eau par mole de solide, qui peut changer pendant la transformation.

La quantité de moles d'hydrate étant $n_1 = 1$, la fraction molaire de molécules d'eau mobiles s'écrira:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{\varepsilon - n}{q}}{1 + \frac{\varepsilon - n}{q}} = \frac{\varepsilon - n}{q + \varepsilon - n} \quad (3.5)$$

En combinant les équations (3.4) et (3.5), on obtient l'expression de l'isotherme:

$$\varepsilon = n + \frac{qP^q}{\gamma_2 K_{II} - P^q} \quad (3.6)$$

La solution solide est dite parfaite si les coefficients d'activité de tous les composants de cette solution sont égaux à 1. Dans l'équilibre (II), l'activité des molécules d'eau à l'état gazeux est exprimée en fonction de la pression et le coefficient d'activité des molécules d'eau mobiles $\gamma_2 = 1$. Si $q = 1$, l'interaction entre les molécules d'eau est faible en comparaison des interactions entre les molécules d'eau et le solide. La Figure 3.4 présente l'allure de l'isotherme dans le cas du comportement idéal de molécules l'eau dans le solide.

En augmentant la valeur de q ($q > 1$), les interactions entre les molécules d'eau sont plus fortes comparées à celles entre les molécules d'eau et le solide. De telles augmentations de q correspondent à la condensation de l'eau dans le solide. Sur la Figure 3.4, les isothermes obtenues pour $q=2$ et $q=10$ ont la même forme que dans le cas précédent, cependant, la convexité est plus profonde. Ces propriétés sont caractéristiques des solides cristallins solubles et des phénomènes de déliquescence [15].

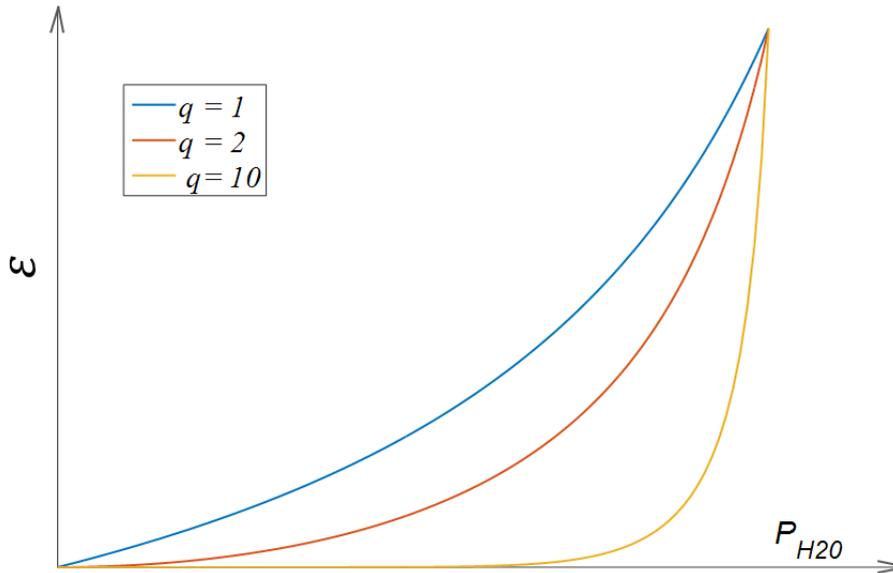


Figure 3.4 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas du comportement parfait de molécules l'eau dans le solide avec diverses valeurs q .

L'équation d'équilibre (3.4) avec $\gamma_2 = 1$ est l'exemple le plus simple. Cependant, cette hypothèse d'une solution parfaite n'est pas toujours justifiée et de plus, cette formulation ne donne pas une image claire de l'interaction entre les molécules d'eau et le solide. Afin de considérer une solution non parfaite, un modèle de solution strictement régulière a été utilisé [11]. La solution strictement régulière permet de rendre compte des interactions entre les molécules d'eau et les éléments du solide en introduisant une enthalpie d'excès tout en considérant que l'entropie d'excès est nulle et que les volumes spécifiques des constituants sont identiques à ceux de la solution parfaites. (Annexe I). L'équation de Margulès du second degré [6, 13] ou du troisième degré [7] est généralement utilisée pour modéliser une solution strictement régulière. Dans le cas de l'équation du second degré, les coefficients d'activité satisfont à la relation suivante:

$$\ln \gamma_2 = Bx_1^2 \quad (3.7)$$

où B est un coefficient qui dépend de la température mais qui est indépendant de la pression et de la composition. Il représente l'interaction entre les molécules d'eau et le solide de la solution binaire.

En remplaçant l'expression du coefficient d'activité γ_2 par son expression de l'équation (3.7), l'expression de l'isotherme devient:

$$\varepsilon - n = \frac{qP^q}{Ke^{B[\frac{q}{q+\varepsilon-n}]} - P^q} \quad (3.8)$$

soit

$$\frac{P^q}{K} = \frac{\varepsilon - n}{\varepsilon - n + q} e^{B \left[\frac{q}{q + \varepsilon - n} \right]} \quad (3.9)$$

L'allure de cette isotherme est présentée sur la Figure 3.5 avec $q = 1$ pour deux cas. Dans un premier temps si B est compris entre 0 et 2, l'isotherme obtenue est très proche de celle obtenue pour la solution parfaite. Si le coefficient B est négatif, la concavité de la courbe change et un point d'inflexion apparaît. Cela signifie que les molécules d'eau sont plus attirées par le solide et donc leur mobilité dans le solide diminue. Ainsi, le modèle de molécules d'eau délocalisées tend vers le modèle de molécules d'eau localisées que nous allons détailler maintenant.

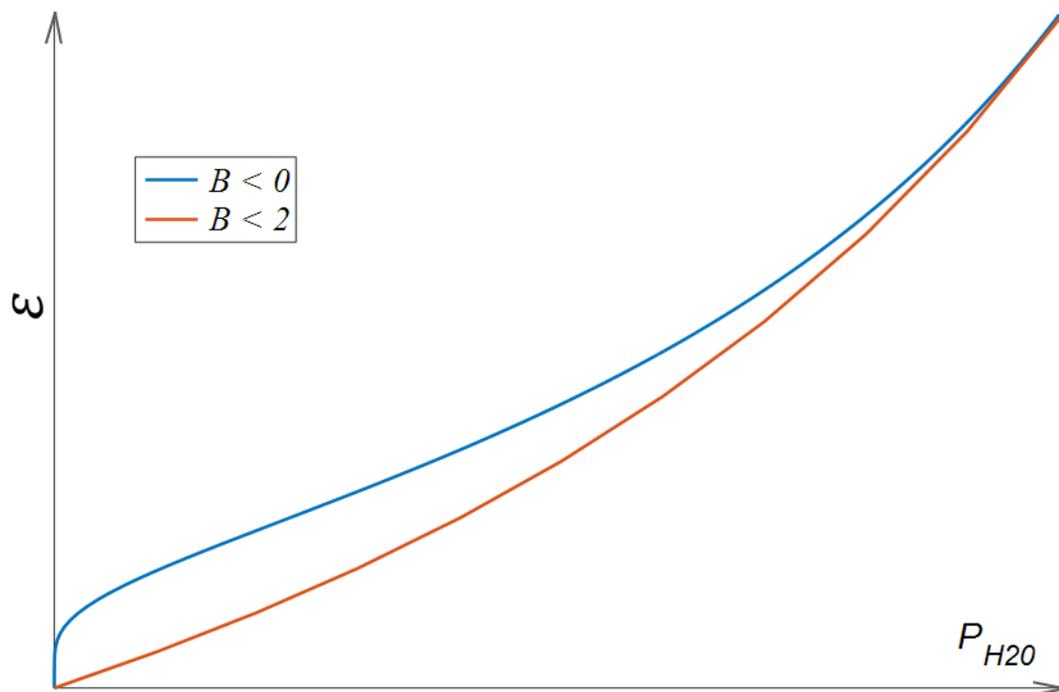


Figure 3.5 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas de solution non parfaite.

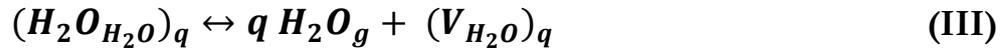
II. Hydrate non-stœchiométrique avec molécules d'eau localisées

Dans ce modèle, le seuil énergétique pour passer d'un site à l'autre est plus important que dans le cas des molécules d'eau délocalisées (Figure 3.3 b)). Cela veut dire que la molécule d'eau est piégée dans la position énergétiquement faible. Comme cela a été évoqué précédemment, dans ce modèle des molécules d'eau localisées dans le solide, il existe deux solutions possibles : les hydrates sous-stœchiométriques et les hydrates sur-stœchiométriques.

Hydrates sous-stœchiométriques

Les molécules d'eau occupent des positions cristallographiques précises dans le réseau cristallin mais certaines de ces positions ne sont pas occupées. Ces positions non-occupées

constituent des lacunes de molécules d'eau. Ainsi, en considérant que les molécules d'eau peuvent être associées dans des clusters de q molécules, l'équilibre entre la phase solide et la vapeur d'eau peut s'écrire:



où $(\text{H}_2\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})_q$ sont des molécules d'eau en position normale dans le réseau, H_2O_g est une molécule d'eau en phase vapeur et $(\text{V}_{\text{H}_2\text{O}})_q$ représente les lacunes d'eau associées q à q .

La constante d'équilibre $K_{III}(T)$ pour l'équilibre (III) est alors donnée par :

$$K_{III}(T) = \frac{x_1 \gamma_1 P^q}{x_2 \gamma_2} \quad (3.10)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires des lacunes d'eau et des molécules d'eau respectivement, γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité des lacunes d'eau et des molécules d'eau respectivement, P est la pression de vapeur d'eau.

Si l'on définit n_1 comme la quantité des sites occupés par des molécules d'eau, n_2 comme la quantité des sites libres et n_T comme la quantité totale de sites :

$$\begin{aligned} n_T &= \frac{p}{q}; \\ n_1 &= \frac{p}{q} - \frac{\varepsilon - n}{q} = \frac{p - \varepsilon + n}{q}; \\ n_2 &= \frac{\varepsilon - n}{q}; \end{aligned}$$

les fractions molaires x_1 et x_2 s'expriment:

$$x_1 = \frac{n + p - \varepsilon}{p}; \quad x_2 = \frac{\varepsilon - n}{p} \quad (3.11)$$

En combinant les équations (3.10) et (3.11), on obtient l'expression de l'isotherme suivante :

$$\varepsilon = n + \frac{p \frac{\gamma_1}{\gamma_2} P^q}{K + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} P^q} \quad (3.12)$$

Hydrates sur-stœchiométriques

Dans ce second cas, des molécules d'eau occupent des positions interstitielles dans le réseau cristallin. L'équilibre est le suivant :



où $(V_i)_q$ sont des lacunes en position interstitielle, $(\text{H}_2\text{O}_i)_q$ sont des molécules d'eau associées en clusters de q molécules occupant une position interstitielle.

La loi d'action de masse pour l'équilibre (IV) s'écrit :

$$K_{IV}(T) = \frac{x_1 \gamma_1}{x_2 \gamma_2} P^q \quad (3.13)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires des lacunes d'eau et des molécules d'eau respectivement, γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité des lacunes d'eau et des molécules d'eau respectivement, P est la pression de vapeur d'eau.

Cette expression de la loi d'action de masse est similaire à celle des hydrates sous-stœchiométriques (équation 3.10). Ainsi l'expression de l'isotherme dans le cas de l'hydrate sur-stœchiométrique est similaire à celle obtenue dans le cas de l'hydrate sous-stœchiométrique donnée par la relation (3.12).

Selon ces résultats, une zone de divariance à molécules d'eau localisées peut être considérée soit comme sous-stœchiométrique par rapport à un hydrate supérieur, soit comme sur-stœchiométrique par rapport à un hydrate inférieur. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la zone de divariance couvre l'intégralité de l'intervalle de composition entre deux hydrates définis.

Afin de pouvoir analyser le modèle d'hydrate non-stœchiométrique avec molécules d'eau localisées, nous nous sommes intéressés à l'allure de l'isotherme (équation 3.12) en fonction des coefficients d'activité et du coefficient q . Si la solution est supposée idéale ($\gamma_1 = \gamma_2 = 1$), il existe deux formes possibles de l'isotherme $\varepsilon(P)$. Dans le premier cas $q \leq 1$, la courbe augmente de manière monotone, avec une concavité inversée par rapport au modèle avec des molécules d'eau délocalisées (Figure 3.6). Pour les valeurs $q \ll 1$, l'allure de courbe est similaire mais avec une très forte interaction entre les molécules d'eau et le solide à basse pression de vapeur d'eau. Dans le deuxième cas $q > 1$, la courbe d'isotherme a un point d'inflexion à basse pression de vapeur d'eau et ensuite la courbe augmente de façon monotone.

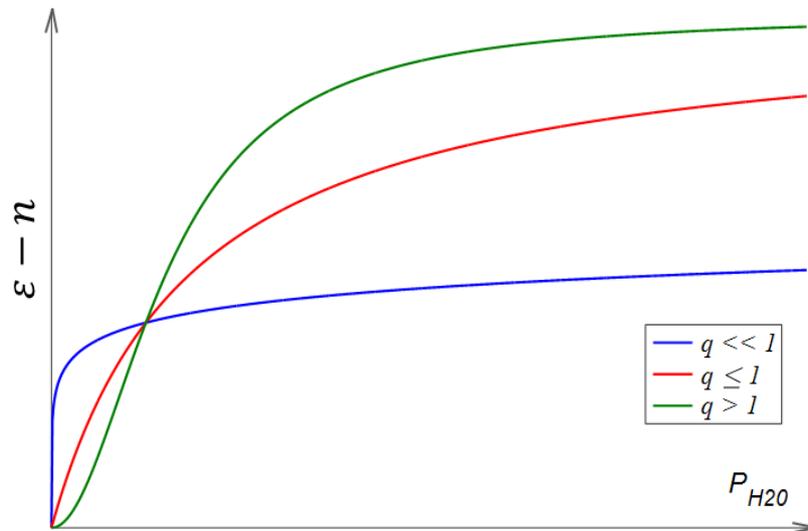


Figure 3.6 Isotherme du modèle des molécules d'eau localisées dans le cas de solution parfaite.

Dans le cas d'une solution non-parfaite, la dépendance de l'isotherme au coefficient q et pour différents rapports γ_1/γ_2 a été étudiée. La Figure 3.7 montre les différents résultats. Dans le cas où q est inférieur ou égal à 1, quel que soit le rapport γ_1/γ_2 , inférieur ou supérieur à 1, l'isotherme est monotone croissance. Si la valeur du rapport γ_1/γ_2 est très grande, l'isotherme présente une pente raide pour les faibles pressions de vapeur d'eau suivie par un plateau. Dans le cas où q est supérieur à 1, que le rapport γ_1/γ_2 soit inférieur ou supérieur à 1, l'isotherme change l'allure et devient une courbe sigmoïde.

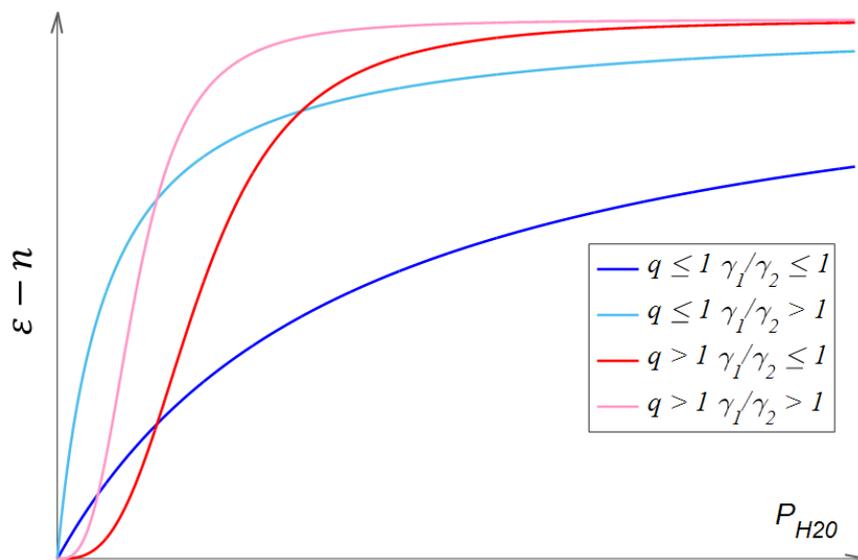


Figure 3.7 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas de solution non parfaite.

Pour affiner le modèle, il est possible d'introduire la variation du coefficient d'activité γ_1 et γ_2 en fonction de la composition. Comme précédemment l'interaction entre les

molécules d'eau et le squelette du solide est représentée à l'aide de la solution strictement régulière, en utilisant l'équation de Margulès du second degré :

$$\ln \gamma_2 = Bx_1^2 \quad (3.14)$$

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \quad (3.15)$$

A partir de ces deux équations il est possible d'écrire l'expression γ_1 / γ_2 en fonction de la composition ε :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \exp\left(B \frac{2\varepsilon - 2n - p}{p}\right) = \exp\left(B \left(1 - \frac{2(\varepsilon - n)}{p}\right)\right) \quad (3.15)$$

En combinant les équations (3.10), (3.11) et (3.15), on obtient l'équation de l'isotherme :

$$\varepsilon = n + \frac{p \cdot \exp\left(B \left(1 - \frac{2(\varepsilon - n)}{p}\right)\right) p^q}{K + \exp\left(B \left(1 - \frac{2(\varepsilon - n)}{p}\right)\right) p^q}$$

qui peut également s'exprimer par :

$$p^q = K \frac{\varepsilon - n}{p - \varepsilon + n} \exp\left(B \left(1 - \frac{2(\varepsilon - n)}{p}\right)\right) \quad (3.16)$$

Cette isotherme a été étudiée en supposant $q = 1$. La Figure 3.8 présente les différentes isothermes obtenues pour diverses valeurs du coefficient B . Lorsque le coefficient B est inférieur à 2, il existe une interaction très forte entre les molécules d'eau et le solide et les isothermes montrent une pente très raide pour les faibles pressions de vapeur d'eau suivie par un plateau correspondant à la saturation du solide par les molécules d'eau.

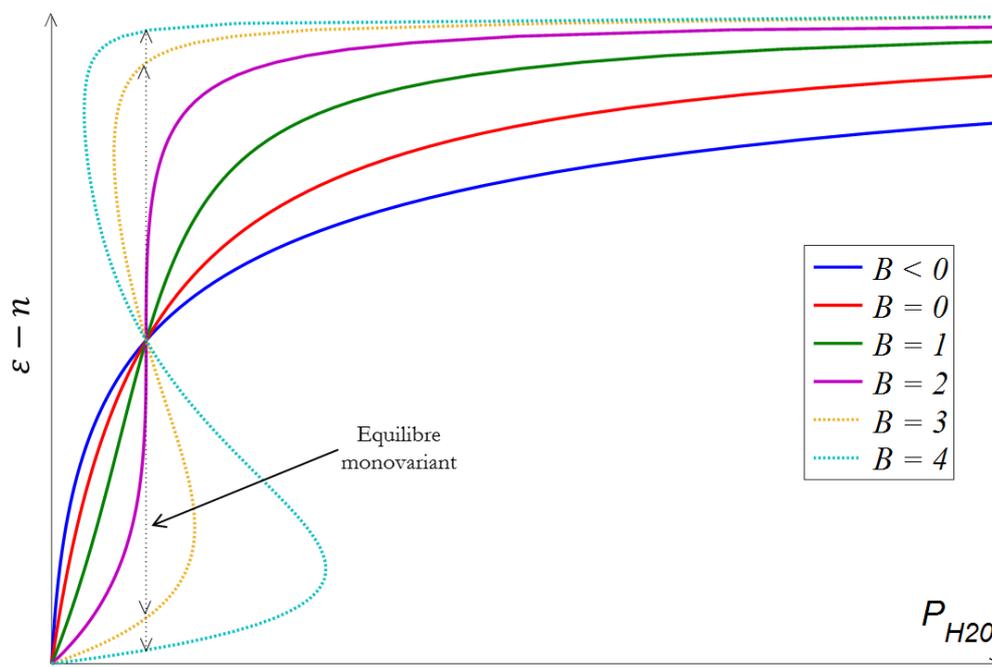


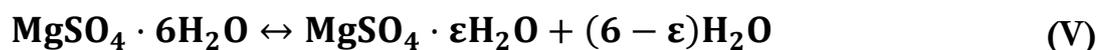
Figure 3.8 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas de solution non parfaite en accord avec l'expression de Margulès de second degré.

Lorsque le coefficient B est supérieur ou égal à 2, il y a une répulsion entre les molécules d'eau et le squelette du solide, et par conséquent la séparation entre les phases (hydrates non stœchiométriques inférieurs et supérieurs) est possible. Ce phénomène est présenté sur la Figure 3.8 par des lignes pointillées où un hydrate non-stœchiométrique inférieur et un hydrate non-stœchiométrique supérieur possèdent un faible domaine de non-stœchiométrie et sont liés par une transition monovariante. Ce cas de démixtion de la solution est appelé la limite du domaine de divariance [13].

Les valeurs des coefficients K , B et q peuvent être déduites par ajustement de l'équation de l'isotherme aux données expérimentales de changement de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures.

3.2 Application de modèle thermodynamique au système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Les données obtenues dans la Section 2.2.2.III montrent que l'équilibre entre la vapeur d'eau et le sulfate de magnésium est divariant et que les hydrates de sulfate de magnésium apparaissent comme les hydrates non-stœchiométriques. L'équilibre peut être présenté selon l'équation bilan suivante :



Les données expérimentales sont utilisées pour tracer les isothermes et les isobares afin d'appliquer les modèles thermodynamiques décrits précédemment.

3.2.1 Calcul de teneur en eau

En utilisant les données expérimentales de perte de masse, obtenues à différentes pressions de vapeur d'eau et températures, les courbes isothermes et isobares de la teneur en eau en phase solide du sulfate de magnésium sont tracées. La teneur en eau ε est définie comme la quantité totale d'eau restante dans le solide pour une mole de sulfate hydraté inférieur et elle s'exprime selon l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_{t,T,P}}{m_0} \cdot M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{MgSO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.17)$$

où $m_{t,T,P}$ présente la perte de masse expérimentale à l'instant t , à la température T et à la pression de vapeur d'eau P , m_0 est la masse d'échantillon initiale, $M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ est la masse molaire du sulfate de magnésium hexahydraté ($228,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), M_{MgSO_4} est la masse molaire du sulfate de magnésium anhydre ($120,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $M_{\text{H}_2\text{O}}$ est la masse molaire de l'eau ($18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La reproductibilité des pertes de masse expérimentales ont permis de déterminer la barre d'erreur sur la teneur en eau et sa valeur maximale est d'environ 3 %. La Figure 3.9 présente la variation de la teneur en eau ε en fonction de la température pour les pressions de vapeur d'eau comprise entre 10^{-3} mbar (vide primaire) et 7 mbar.

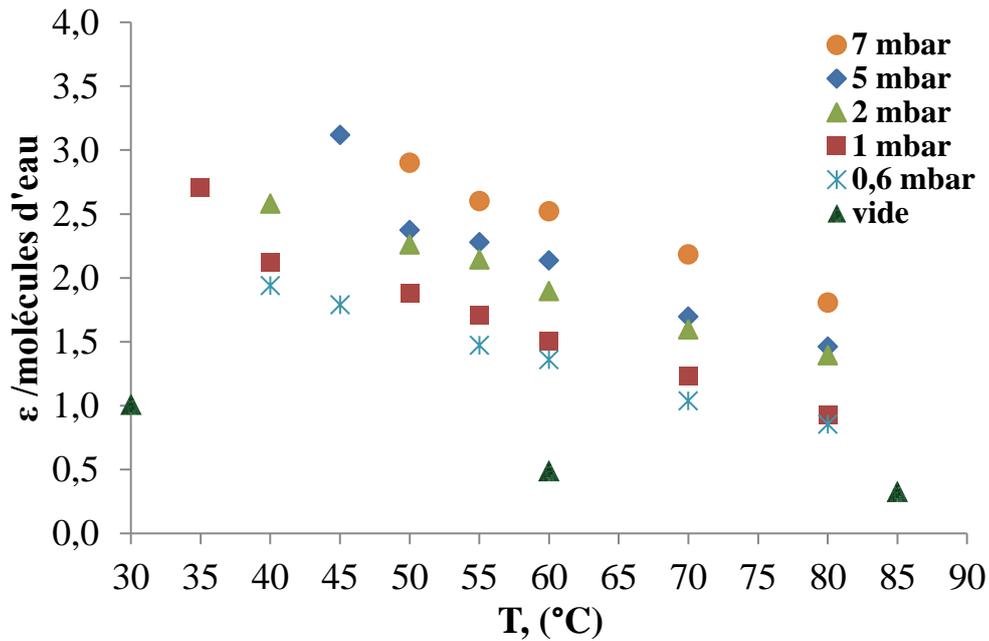


Figure 3.9 Variation de la teneur en eau ε en fonction de la température pour différentes pressions de vapeur d'eau.

Sur la Figure 3.10 la variation de la teneur en eau ε est représentée en fonction de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures, comprises entre 40 et 80 °C. La teneur en eau sur ces courbes d'isotherme augmente d'une manière monotone.

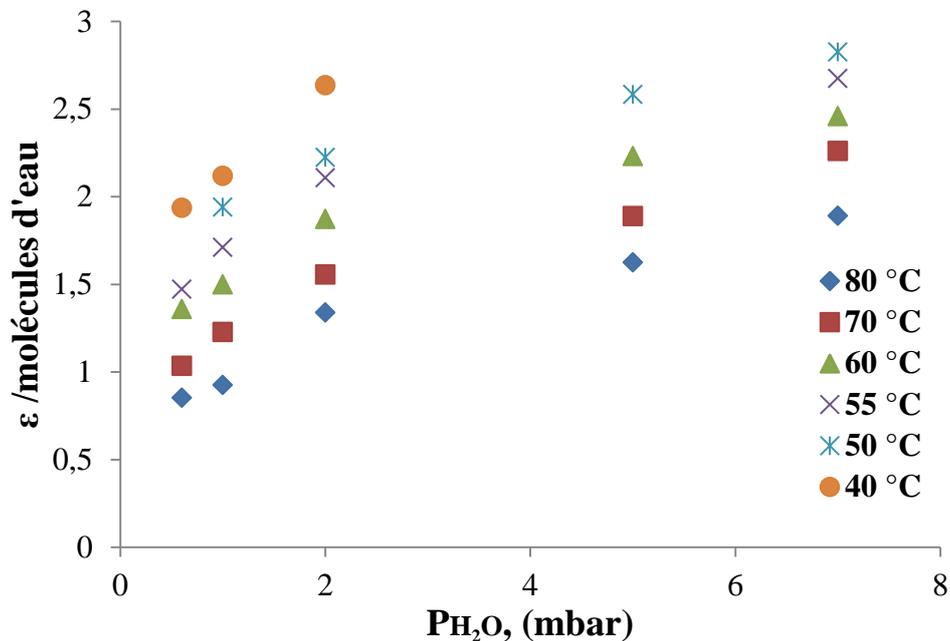


Figure 3.10 Variation de la teneur en eau ε en fonction de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures.

Tous les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique permettent de tracer le diagramme de phase du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ en représentant différents isostères ($\varepsilon =$

constante) dans un diagramme pression de vapeur d'eau – température. Ainsi la Figure 3.11 montre l'exemple de cinq isostères pour des valeurs de ε comprises entre 1,5 et 3.

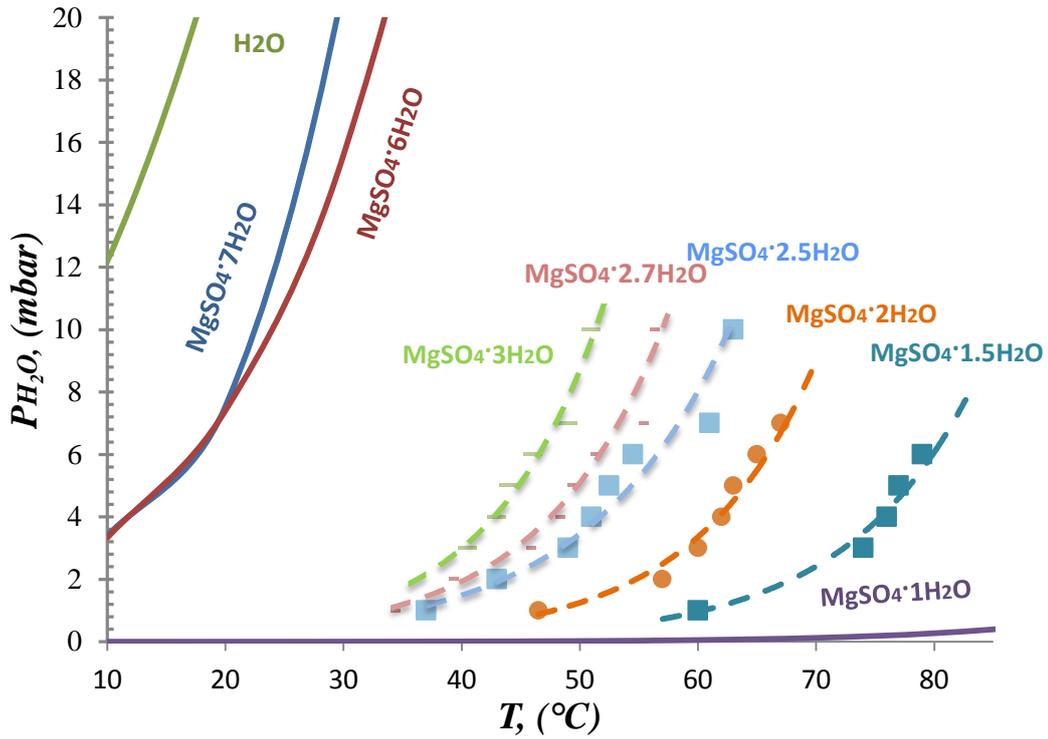


Figure 3.11 Diagramme de phase du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avec les courbes d'équilibre des hydrates de sulfate de magnésium.

Les lignes solides indiquent des phases cristallines de transition de phase [16, 17] et les lignes pointillées représentent des courbes d'équilibre pour certains hydrates non-stœchiométriques obtenus dans ce travail.

3.2.2 Équilibre entre la vapeur d'eau et les hydrates non-stœchiométriques

Parmi les différents modèles d'hydrate non-stœchiométrique proposés dans la première partie de ce chapitre, le modèle d'hydrate non-stœchiométrique avec molécules d'eau localisées a été retenu car les courbes présentent la concavité caractéristique pour ce modèle. L'équilibre entre la vapeur d'eau et les molécules d'eau dans le solide s'écrit :



En adoptant dans un premier temps l'approximation de la solution solide parfaite, les coefficients d'activité des molécules d'eau γ_1 et des lacunes d'eau γ_2 sont égaux à 1 quelles que soient la température, la pression de vapeur d'eau et la composition. La loi d'action de masse (3.10) devient :

$$\frac{x_2}{x_1} = P^q \frac{1}{K} \quad (3.18)$$

En utilisant $p = 6$ (le maximum de sites pour $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et $n = 0,1$ (le minimum de sites observé sans changement de phase [18]), en traçant le logarithme de (x_2 / x_1) en fonction du logarithme de la pression de vapeur d'eau P pour différentes températures, on obtient les droites qui sont présentées sur la Figure 3.12. À partir de ces droites, il est possible d'obtenir une équation ce qui permet obtenir les valeurs q .

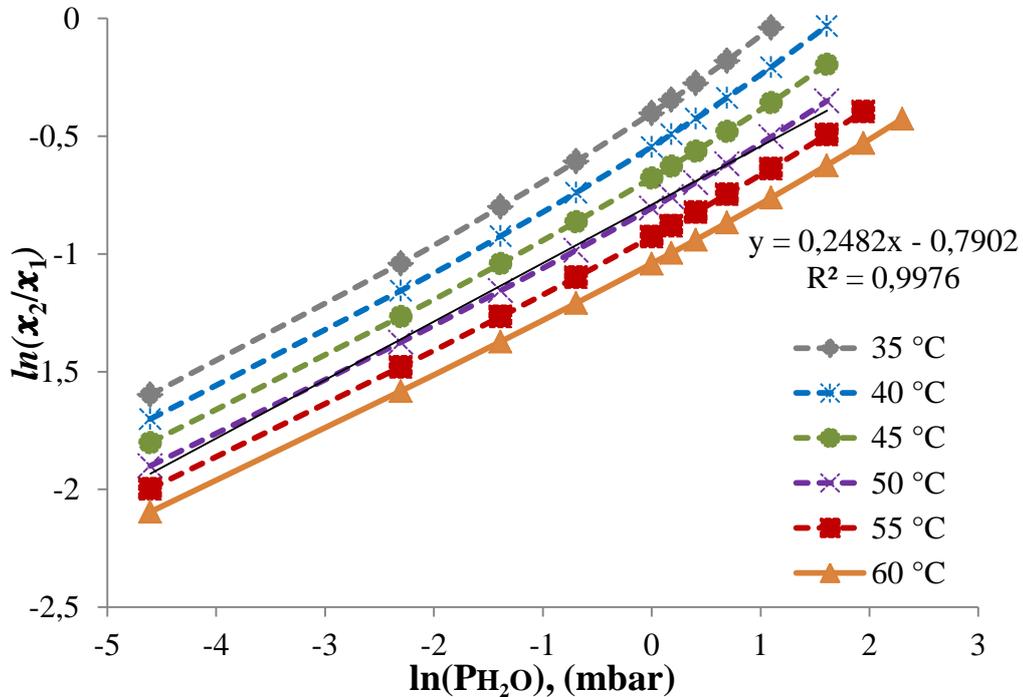


Figure 3.12 Valeurs $\ln(x_2/x_1)$ en fonction du logarithme de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures

Connaissant les valeurs q pour chaque température, on suppose maintenant que la solution solide est une solution strictement régulière, et donc que les coefficients d'activité des constituants du mélange binaire sont liés aux fractions molaires par les relations (3.14) et (3.15), l'équation de la loi d'action de masse (3.10) devient alors:

$$\ln \frac{x_1}{x_2} P^q = \ln K + (x_1^2 - x_2^2)B \quad (3.19)$$

La figure 3.13 représente $(\ln(x_1/x_2 \cdot P^q))$ en fonction de $(x_1^2 - x_2^2)$, la pente des droites obtenues permet de déterminer les valeurs du coefficient B pour chaque température. L'ordonnée à l'origine permet la détermination des valeurs de la constante d'équilibre K pour chaque température.

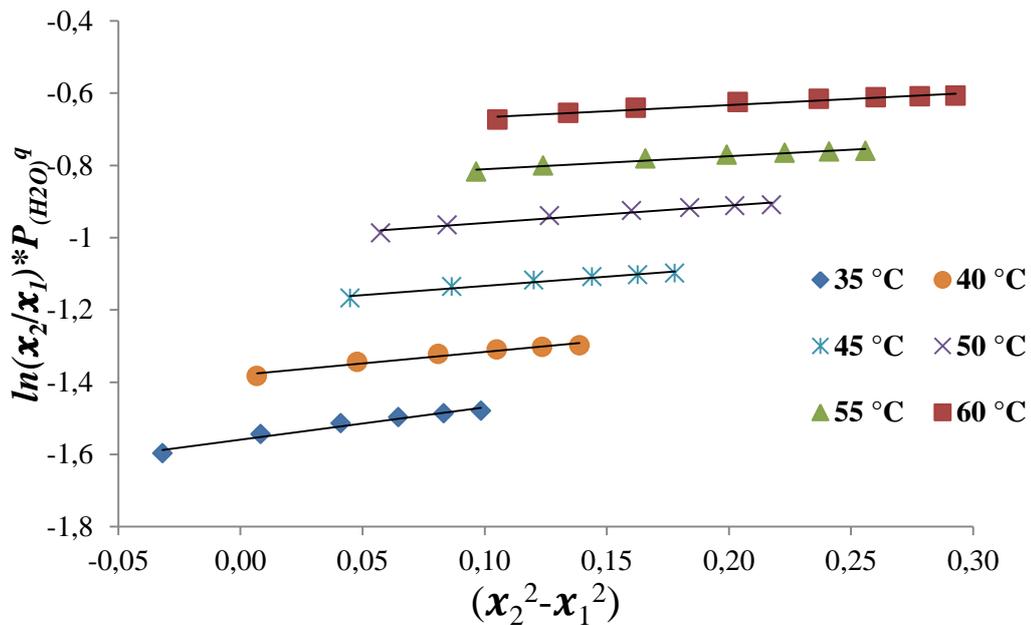


Figure 3.13 Transformation linéaire $\ln \frac{x_2}{x_1} P^q$ en fonction de $(x_1^2 - x_2^2)$

3.2.3 Variation des paramètres thermodynamiques avec la température

Les valeurs du coefficient q obtenues à partir des données expérimentales sont présentées en fonction de la température sur la Figure 3.14. Les valeurs du coefficient q diminuent linéairement quand la température augmente. Cela signifie que l'interaction entre les molécules d'eau diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats signifient qu'en augmentant la température, le départ des molécules d'eau à partir de la position normale du réseau cristallin devient plus facile.

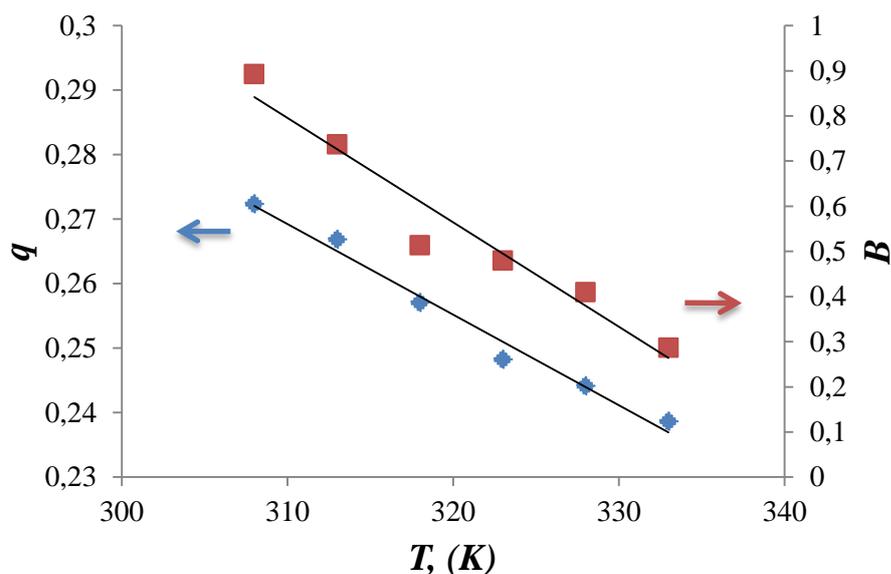


Figure 3.14 Valeurs q et B en fonction de la température

Les valeurs du coefficient B sont présentées sur la Figure 3.14 en fonction de la température. Ces résultats montrent que B est inférieur à deux quelle que soit la température et que les valeurs se trouvent dans la gamme entre 0 et 1. Le coefficient B diminue quand la température augmente et ses valeurs sont inférieures à 2. Cette observation est en accord avec le modèle thermodynamique, à faible température et donc les valeurs de B plus importantes, l'interaction entre les molécules d'eau et le solide est faible. En revanche à faible valeur de B , il y a de moins en moins de molécules d'eau avec forte interaction entre les molécules d'eau et le solide et la déshydratation complète en quelque sorte nécessite une température plus élevée. Lorsque la valeur de B augmente jusqu'à 2, la séparation théorique de phase solide peut se produire et le système est monovariant.

L'ensemble des paramètres thermodynamiques q , B et K obtenu dans ce travail est présenté pour chaque température dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Paramètres thermodynamiques pour différentes températures

$T, ^\circ\text{C}$	q	B	K
35	0,2723	0,892	0,1371
40	0,2668	0,740	0,1921
45	0,2570	0,513	0,2934
50	0,2482	0,480	0,3653
55	0,2441	0,410	0,5543
60	0,2386	0,287	0,6428

Les valeurs de constante d'équilibre K sont présentées dans les coordonnées d'Arrhenius, sur la Figure 3.15. Les valeurs de $\ln(K)$ augmentent linéairement avec la température. La constante d'équilibre K sur toute la gamme de température obéit à l'équation de Van't Hoff et la pente de la droite obtenue correspond à $-\Delta H^0/RT$ et est égale à -6,5313. L'enthalpie de la réaction ΔH^0 est de 54,3 kJ par mole d'eau. Cette valeur d'enthalpie de réaction a été comparée aux données de la littérature obtenues par Wagman [17]. L'enthalpie de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4) est d'environ 59 kJ par mole d'eau. Tandis que l'enthalpie de déshydratation du $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en sulfate de magnésium monohydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) est de 55,1 kJ par mole d'eau. Dans notre travail, les hydrates concernés sont de valeur entre 1 et 6 mol H_2O par mol de MgSO_4 . La valeur d'enthalpie de la réaction ΔH de 54,3 kJ par mole d'eau obtenue dans ce travail est en bon accord avec la littérature.

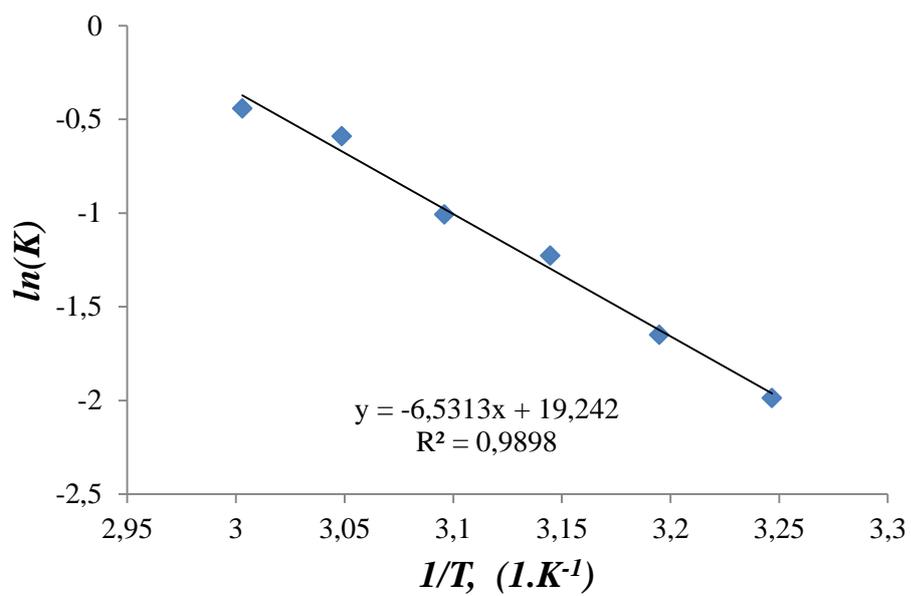


Figure 3.15 Variation de $\ln(K)$ en fonction de $1/T$

Conclusion

Ce chapitre rassemble les études menées sur la compréhension complète des équilibres monovariant et divariant entre la vapeur d'eau et le sulfate de magnésium. Les modèles thermodynamiques d'un système divariant proposés dans ce chapitre sont basés sur l'approche déjà existante de la solution solide. La formulation de ces modèles a été développée en utilisant le modèle de quasi-chimie des éléments de structure ce qui permet une étude thermodynamique totale de l'équilibre divariant entre la vapeur d'eau et le solide. Ces modèles sont originaux car ils ont permis de tenir compte d'un écart à la solution parfaite.

Deux modèles d'hydrates non-stœchiométriques avec molécules d'eau localisées et délocalisées ont été présentés. Quatre isothermes d'équilibre ont été obtenues pour des solutions parfaites et non parfaites et l'allure de courbes d'isotherme dans différents cas a été étudiée.

Ces modèles ont été appliqués à l'étude de la déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté dans une gamme de pression de vapeur d'eau comprise entre le vide primaire (10^{-3}) et 7 mbar. En accord avec les isothermes expérimentales, le modèle de molécules d'eau localisées a été retenu. Les valeurs du coefficient q représentant les interactions entre les molécules d'eau sont inférieures à 1 et elles diminuent linéairement avec l'augmentation de la température. Cette observation indique que l'interaction entre les molécules d'eau est faible. De plus, les valeurs du coefficient B sont inférieures à 1 et diminuent également avec l'augmentation de la température. Cela signifie que l'interaction entre les molécules d'eau et la phase solide augmente avec la température. Ce modèle a montré que la constante d'équilibre K suit la loi de Van't Hoff sur toute la gamme de température. Cela nous a permis de calculer la valeur de l'enthalpie de réaction : $\Delta H = 54,3$ kJ par mole d'eau.

Références

- [1] L. Favergeon and M. Pijolat, “Influence of water vapor pressure on the induction period during $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ single crystals dehydration,” *Thermochim. Acta*, vol. 521, no. 1–2, pp. 155–160, Jul. 2011.
- [2] C.; Ferchaud, H. A.; Zondag, R.; Boer, C. C. M. Rindt, C. Ferchaud, H. Zondag, R. De Boer, and C. Rindt, “Characterization of the sorption process in thermochemical materials for seasonal solar heat storage application,” *Proc. 12th Int. Conf. Energy Storage (Innstock 2012)*, pp. 16–18, 2012.
- [3] C. J. Ferchaud, H. A. Zondag, A. Rubino, and R. De Boer, “Seasonal Sorption Heat Storage – Research On Thermochemical Materials And Storage Performance,” *Proceeding heat power cycle*, 2012.
- [4] S. Lan, H. Zondag, A. van Steenhoven, and C. Rindt, “Kinetic study of the dehydration reaction of lithium sulfate monohydrate crystals using microscopy and modeling,” *Thermochim. Acta*, vol. 621, pp. 44–55, Dec. 2015.
- [5] J. J. Gardet, B. Guilhot, and M. Soustelle, “The dehydration kinetics of calcium sulphate dihydrate influence of the gaseous atmosphere and the temperature,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 6, no. 5, pp. 697–706, Sep. 1976.
- [6] B. Guilhot, “Étude thermodynamique des hydratés non stoechiométriques,” 1972.
- [7] J.-R. Authelin, “Thermodynamics of non-stoichiometric pharmaceutical hydrates,” *Int. J. Pharm.*, vol. 303, no. 1, pp. 37–53, 2005.
- [8] J. C. Mutin, G. Watelle, and Y. Dusausoy, “Study of a Lacunary Solid Phase I-Thermodynamic and Crystallographic Characteristics of its Formation,” *J. Solid State Chem.*, vol. 27, pp. 407–421, 1979.
- [9] I. Nerád, I. Proks, and S. Šaušová, “Determination of equilibrium quantities of the systems formed by thermal decomposition according to the reaction $\text{A}(\text{cond})$,” *Chem. Pap.*, vol. 6, pp. 721–730, 1991.
- [10] C. A. Geiger, *Solid solutions in silicate and oxide systems of geological importance: university textbook*. Eötvös University Press, 2001.
- [11] E. A. Guggenheim, *Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of ... - Edward Armand Guggenheim - Google Livres*. Oxford: Clarendon Press, 1952.
- [12] M. Soustelle, *Thermodynamic modeling of solid phases*, vol. 3. ISTE Editions, 2015.
- [13] M. Soustelle, J.-J. Gardet, and B. Guilhot, “La thermodynamique des hydratés cristallins: stoechiométrie. // The thermodynamic of solid hydrates: stoichiometry,” *Séminaires Chim. l’Etat Solide*, vol. 6, pp. 32–50, 1972.
- [14] Kröger A. F., “The Chemistry of Imperfect Crystals. 2nd Revised Edition, Volume 1: Preparation, Purification, Crystal Growth And Phase Theory. North-Holland Publishing Company - Amsterdam/London 1973 American Elsevier Publishing Company, Inc. - New York 31,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. K67–K68, 1974.
- [15] A. G. Tereshchenko, “Deliquescence: Hygroscopicity of Water-Soluble Crystalline Solids,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 104, no. 11, pp. 3639–3652, 2015.
- [16] M. Steiger, K. Linnow, D. Ehrhardt, and M. Rohde, “Decomposition reactions of magnesium sulfate hydrates and phase equilibria in the $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ systems with implications for Mars,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, no. 12, pp. 3600–3626, 2011.
- [17] D. D. Wagman, H. Evans, William, B. Parker, Vivian, H. Schumm, Richard, I. Halow, M. Bailey, Sylvia, L. Churney, Kenneth, and L. Nuttall, Ralph, “The NBS tables of chemical thermodynamic properties-Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units,” *Physical Chem. Ref. Data*, vol. 11, no. 2, p. 407, 1982.
- [18] V. M. van Essen, H. A. Zondag, J. C. Gores, L. P. J. Bleijendaal, M. Bakker, R. Schuitema, W. G. J. van Helden, Z. He, and C. C. M. Rindt, “Characterization of MgSO_4 Hydrate for Thermochemical Seasonal Heat Storage,” *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 131, no. 4, p. 41014, 2009.

Chapitre 4 Modélisation cinétique du système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que le système $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ était divariant et qu'il pouvait être représenté par un modèle thermodynamique de non-stœchiométrie en molécules d'eau. Dans ce chapitre, la modélisation cinétique des réactions de déshydratation et d'hydratation est abordée en tenant compte de la divariance du système.

Les résultats expérimentaux obtenus par thermogravimétrie ainsi que les caractérisations physico-chimiques de la poudre, présentés dans le chapitre précédent, sont utilisés afin d'en déduire des modèles physico-chimiques et d'écrire les mécanismes correspondants. L'ajustement de ces modèles aux courbes expérimentales permet de déterminer les paramètres cinétiques ainsi que leurs variations avec la température et la pression de vapeur d'eau.

Ce chapitre est constitué de deux parties : la première est dédiée à la modélisation de la réaction de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté, et la deuxième sera consacrée à l'étude cinétique d'hydratation de deux hydrates inférieurs nommés SH1 et SH2.

4.1. Modélisation de la réaction de déshydratation

Dans cette partie du chapitre, dans un premier temps, le test de cinétique hétérogène sera réalisé afin de vérifier la non-stationnarité ou la stationnarité de la réaction de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté. Dans un deuxième temps, un mécanisme réactionnel ainsi qu'un modèle cinétique adéquat seront proposés à l'échelle d'une population de grains denses. Enfin la variation des paramètres cinétiques en fonction des variables intensives sera présentée.

4.1.1 Test de pseudo-stationnarité

En cinétique hétérogène, la résolution des équations d'un mécanisme contenant plusieurs étapes élémentaires et faisant intervenir plusieurs intermédiaires réactionnels apparaît souvent très complexe. Afin de simplifier cette résolution, et ainsi pouvoir interpréter des courbes cinétiques à l'aide de modèles réalistes, l'hypothèse de pseudo-stationnarité du système est généralement faite (cf. Annexes 2.1). Cette hypothèse peut être vérifiée expérimentalement [1].

En régime pseudo-stationnaire, les quantités de matière des intermédiaires sont faibles et peuvent être considérées comme constantes durant la réaction. Le principe du test de pseudo-stationnarité consiste à mesurer la vitesse d'une réaction en fonction du temps en utilisant deux moyens expérimentaux indépendants, par exemple la thermogravimétrie et la

calorimétrie. La thermogravimétrie permet de mesurer la variation de masse (Δm) en fonction du temps, ce qui permet de calculer la vitesse de réaction $d(\Delta m)/dt$. Le flux de chaleur dQ/dt est une mesure directe de la vitesse de réaction. Ainsi, pour vérifier la pseudo-stationnarité du système, il faut comparer les vitesses obtenues par ces deux mesures, la thermogravimétrie et la calorimétrie. Si l'hypothèse de la pseudo-stationnarité est satisfaite, les deux vitesses sont équivalentes et sont reliées par la relation suivante (cf. Annexes 2.2) :

$$\frac{d(\Delta m)/dt}{dQ/dt} = \frac{\sum_g M_g v_g}{\Delta H} \quad (4.1)$$

où M_g est la masse molaire du gaz participant à la réaction, v_g est le coefficient stœchiométrique du gaz (dans notre cas, le gaz réactif est la vapeur d'eau avec $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$), ΔH est l'enthalpie de la réaction.

Pour réaliser ce test, une thermobalance symétrique Sensys Evo TG-DSC de Setaram a été utilisée permettant de mesurer en parallèle la variation de masse et du flux de chaleur au cours du temps. L'appareil utilisé est décrit dans l'Annexe 2.3. Des nacelles en platine d'une capacité de 150 μL ont été utilisées. Les expériences ont été réalisées avec une masse initiale d'échantillon égale à 2 mg de sulfate de magnésium heptahydraté préalablement broyé. Pour effectuer ce test, les conditions décrites dans la Section 2.2.2.I ont été utilisées. La déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté a été réalisée en conditions isotherme-isobare à 60 °C et pour des pressions de vapeur d'eau de 5 et 7 mbar.

La Figure 4.1 présente les courbes de vitesse de perte de masse et du flux de chaleur en fonction du temps pour les deux pressions de vapeur d'eau utilisées.

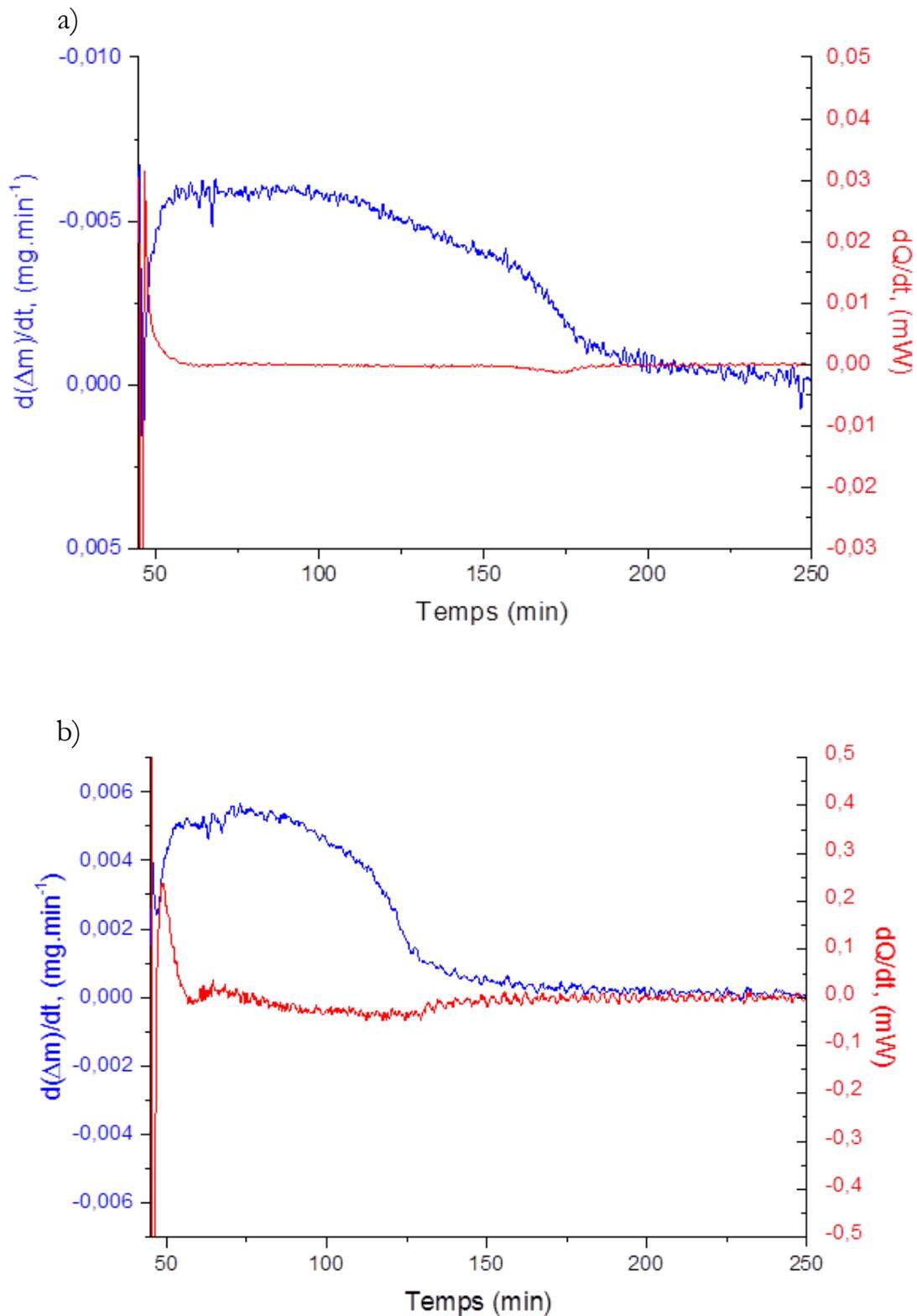


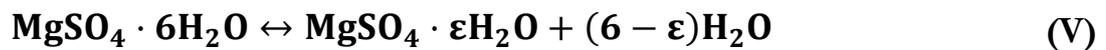
Figure 4.1 Vitesse de perte de masse et du flux de chaleur en fonction du temps au cours de la déshydratation du sulfate de magnésium hexahydrate: a) 7 mbar ; b) 5 mbar de pression de vapeur d'eau.

Quelle que soit la pression de vapeur d'eau, les courbes de la vitesse de perte de masse et du flux de chaleur ne se superposent pas. Ce test met en évidence que le régime est non-stationnaire dans ces conditions. Ceci peut être expliqué par le fait que le sulfate de

magnésium hexahydraté au moment de la déshydratation commence à perdre de l'eau et la stœchiométrie commence alors à varier. Les lacunes sont des intermédiaires de l'ensemble de la transformation (cf. Chapitre 3) et les concentrations de ces intermédiaires varient au cours du temps. Le système ne sera plus stationnaire.

4.1.2 Mécanisme réactionnel de la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, le mécanisme réactionnel sera proposé afin de déterminer l'étape limitante de la réaction de déshydratation du $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On rappelle que la réaction de déshydratation du $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspond à l'équation bilan :



Selon le modèle thermodynamique de solution solide défini au Chapitre 3, la déshydratation correspond au départ de molécules d'eau depuis le solide vers l'atmosphère gazeuse.

Afin de modéliser cette réaction, nous considérons que les molécules d'eau diffusent dans les grains solides jusqu'à la surface où elles sont transférées vers l'atmosphère gazeuse. Sur la Figure 4.2 les deux zones réactionnelles mises en jeu sont présentées.

Dans la zone de diffusion, les molécules d'eau migrent vers la surface du grain avec un coefficient de diffusion $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ensuite, dans la zone surfacique, à l'interface solide-gaz, les molécules d'eau sont consommées à l'interface puis désorbées vers la phase gaz. Ce deuxième processus peut être considéré comme le transfert des molécules d'eau dans une fine couche à la surface avec un coefficient de transfert à la surface k ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Que ce soit dans la zone de diffusion ou à la surface du solide, la concentration des molécules d'eau varie avec le temps, ce qui est cohérent avec la non-stationnarité du système mise en évidence précédemment.

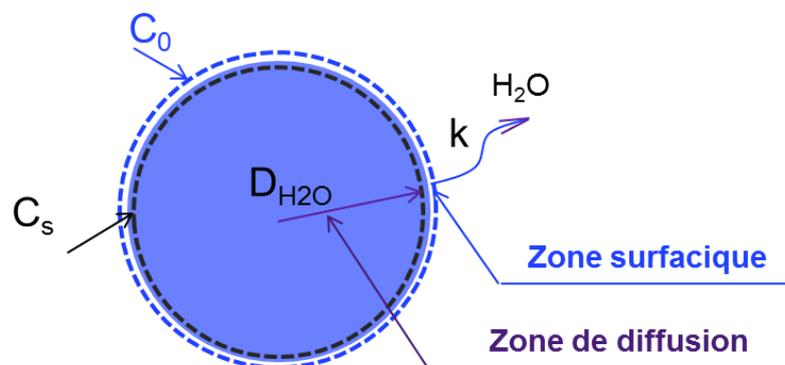


Figure 4.2 Représentation schématique du départ d'eau d'un grain de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au cours de la déshydratation.

I. Lois de Fick et coefficient de diffusion

- 1^{ère} loi de Fick

Dans le cas d'une solution parfaite, la première loi de Fick permet de relier le flux de diffusion J d'une espèce diffusante au gradient de sa concentration C par la relation :

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}} C \quad (4.2)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante.

Dans le cas d'une solution non parfaite, le flux de diffusion obéit à la première loi de Fick généralisée, et s'exprime en fonction du gradient du potentiel chimique. En coordonnées sphériques et en considérant que la diffusion se fait uniquement selon le rayon de la sphère, le flux de diffusion s'écrit alors :

$$\vec{J} = -D \frac{C}{RT} \overrightarrow{\text{grad}} \mu = -D \frac{C}{RT} \frac{\partial(\mu_0 + RT \ln a)}{\partial r} \quad (4.3)$$

où μ , μ_0 et a sont le potentiel chimique, le potentiel chimique standard et l'activité chimique de l'espèce diffusante respectivement, T est la température et R est la constante des gaz parfaits.

En phase de vapeur et en considérant un gaz parfait, l'activité d'un constituant peut être identifiée comme la pression de vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Le flux de diffusion s'écrit alors [2] :

$$\begin{aligned} \vec{J} &= -D \frac{C}{RT} \frac{\partial(\mu_0 + RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}})}{\partial r} = -DC \frac{\partial \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial r} = -DC \frac{\partial \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial r} \frac{\partial \ln C}{\partial \ln C} \\ &= -D \frac{\partial \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \ln C} \frac{\partial C}{\partial r} \end{aligned} \quad (4.4)$$

D'après cette définition et en comparant avec l'équation (4.2), il est possible de définir un coefficient de diffusion effective par :

$$D^* = D \frac{\partial \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \ln C} \quad (4.5)$$

Le coefficient D est un coefficient de diffusion corrigé et l'expression $\frac{\partial \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \ln C}$ est

le « facteur thermodynamique correctif » qui varie avec la concentration et s'approche de 1 pour de faibles concentrations. Dans le cas de la solution parfaite, l'expression $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim C$, l'expression est égale à 1 et le coefficient de diffusion corrigé et de Fick devient équivalent.

- 2^{ème} loi de Fick

Dans le Chapitre 2, il a été montré que les grains de poudre sont sphériques et possèdent un rayon moyen de 5 μm . En faisant l'hypothèse que la diffusion des molécules d'eau est radiale dans les grains, la seconde équation de Fick peut être écrite en coordonnées sphériques selon :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (4.6)$$

où C est la concentration des molécules d'eau à l'instant t , $D_{\text{H}_2\text{O}}$ est le coefficient de diffusion d'eau dans le grain et r est le rayon du grain.

Dans le cas où la concentration initiale en molécules d'eau est uniforme dans le grain de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, les conditions de surface s'écrivent :

$$\vec{J}_{(\text{H}_2\text{O})} = -D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial C}{\partial r} = k(C_s - C_0) \quad (4.7)$$

où C_0 est la concentration des molécules d'eau dans l'atmosphère à la surface du grain, C_s est la concentration des molécules d'eau à la surface dans le grain, k est le coefficient de transfert à la surface. Le coefficient de transfert à la surface correspond au facteur de diffusion effective D^* des molécules d'eau à travers une couche d'épaisseur δ à la surface du grain solide, il s'exprime par : $k = D^* / \delta$.

Pour ce modèle de diffusion-transfert où la concentration initial est uniforme dans le grain C_1 , Crank [3] a proposé la solution de l'équation de Fick (4.6) selon:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{2Lr_0}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\beta_n r}{r_0} \exp\left(-\frac{D_{\text{H}_2\text{O}} \beta_n^2 t}{r_0^2}\right)}{\sin \beta_n (\beta_n^2 + L(L-1))} \quad (4.8)$$

Dans cette expression, les coefficients β_n sont les solutions de la relation suivante :

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (4.9)$$

Le paramètre L correspond au rapport du coefficient de transfert à la surface du grain de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et du coefficient de diffusion des molécules d'eau dans le grain de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, multiplié par le rayon r du grain. Le paramètre L s'exprime selon :

$$L = \frac{rk}{D_{H_2O}} \quad (4.10)$$

II. Lois cinétiques

A partir de l'équilibre (V) il est possible de définir un degré d'avancement α_ε pour chaque hydrate non-stœchiométrique obtenu dans des conditions de pression de vapeur d'eau et de température données. Ce degré d'avancement α_ε est calculé à partir de la variation de masse selon l'équation suivante :

$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} = \frac{m_t - m_0}{\Delta m_{th}} \quad (4.11)$$

où m_t est la masse d'échantillon à l'instant t , m_0 est la masse initiale d'échantillon $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, m_f est la masse finale de l'échantillon et Δm_{th} est la variation de masse théorique selon l'équilibre (V) et cette valeur est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta m_{th} = \frac{m_0}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \varepsilon M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.12)$$

avec $M_{\text{H}_2\text{O}}$ la masse molaire de l'eau égale à $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ la masse molaire de sulfate de magnésium hexahydraté égale à $228,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs de ε sont celles issues des données thermodynamiques définies dans le Chapitre 3.

En utilisant la solution de l'équation de Fick (4.8), il est possible d'obtenir une expression pour le degré d'avancement en fonction du temps [3] :

$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{r_0^2}\right) \quad (4.13)$$

Cette équation permet de calculer le degré d'avancement de la réaction de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté en considérant que les deux vitesses des étapes de diffusion et de transfert sont du même ordre de grandeur.

Deux situations particulières existent et conduisent à des cas limites de cette expression :

- Lorsque la diffusion est très rapide et que la vitesse de la réaction est contrôlée par l'étape de transfert. Dans ce cas D est très grand devant k et d'après l'équation (4.10) $L \rightarrow 0$. Les coefficients β_n sont très petits et l'équation (4.9) devient $\beta^2 = 3L$. Le degré d'avancement de la réaction s'écrit alors :

$$\alpha_\varepsilon = 1 - \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right) \quad (4.14)$$

Ce modèle s'appelle le modèle de la résistance de la surface [2].

- Lorsque le transfert à la surface de la particule est très rapide et que l'étape de diffusion détermine la vitesse globale de réaction. Dans ce cas k est très grand devant D , $L \rightarrow \infty$ et $\beta_n \rightarrow n\pi$. L'équation (4.13) peut alors s'exprimer par :

$$\alpha_\varepsilon = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right) \quad (4.15)$$

Crank [3] donne la résolution analytique de la seconde équation de Fick (4.6) pour le début de la réaction, quand la concentration établie à la surface n'a pas atteint le cœur de la particule. Tandis que l'équation (4.15) correspond au temps plus long. Après la simplification, l'expression peut être exprimée selon :

$$\alpha_\varepsilon = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{Dt}}{r_0}\right) \quad (4.16)$$

En dérivant l'équation (4.11) par rapport au temps et en exprimant la perte de masse théorique à l'aide de l'équation (4.12), la vitesse de perte de masse dm/dt peut être reliée à la vitesse de réaction $d\alpha/dt$. Les expressions de la vitesse de réaction pour les trois cas (cas mixte diffusion-transfert, cas limite de transfert et cas limite de diffusion) sont obtenues en dérivant les équations (4.13), (4.14) et (4.15) par rapport au temps. Les expressions de la vitesse de perte de masse sont alors dans les trois cas :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = 6 \frac{m_0}{M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}} \varepsilon M_{H_2O} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{r_0^2 (\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (4.17)$$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = 3 \frac{m_0}{M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}} \varepsilon M_{H_2O} \frac{k}{r_0} \exp\left(-\frac{3kt}{r_0}\right) \quad (4.18)$$

$$\frac{d\Delta m}{dt} = 6 \frac{m_0}{M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}} \frac{D}{r_0^2} \varepsilon M_{H_2O} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (4.19)$$

4.1.3 Application du modèle aux données expérimentales

Le logiciel Matlab R2015a a été utilisé pour ajuster les courbes calculées aux courbes expérimentales en optimisant les paramètres cinétiques.

Dans un premier temps, le modèle correspondant au cas mixte diffusion-transfert a été utilisé. Les courbes du degré d'avancement et de la vitesse de perte de masse calculées respectivement par les relations (4.13) et (4.17) ont été ajustées aux courbes expérimentales décrites dans le Chapitre 2. L'ajustement par la méthode des moindres carrés permet de déterminer les paramètres D_{H_2O} et L . Le paramètre k est calculé d'après l'équation (4.10).

La Figure 4.3 présente les résultats d'optimisation du degré d'avancement ainsi que de la vitesse de perte de masse en fonction du temps obtenus à 60 °C et une pression de vapeur d'eau de 2 mbar. Les courbes représentées avec des symboles ronds sont les courbes expérimentales et en trait continu sont les courbes calculées.

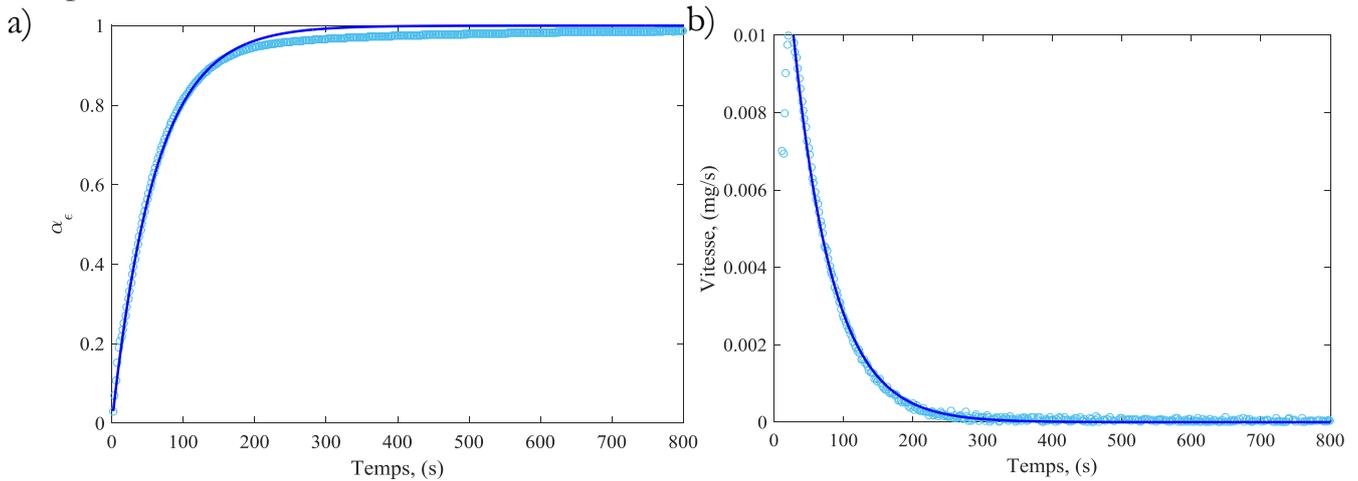


Figure 4.3 Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues à 60 °C et 2 mbar et les courbes calculées a) courbe du degré d'avancement en fonction du temps, b) courbe de vitesse de perte de masse en fonction du temps.

Les valeurs des paramètres déterminés lors de cette optimisation sont rassemblées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Valeurs des paramètres cinétiques obtenues par l'optimisation.

$T, (^\circ C)$	P_{H_2O}, mbar	L	$k, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$D_{H_2O}, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
60	2	0,005	$7,7\cdot 10^{-10}$	$4\cdot 10^{-13}$

Comme le montre les valeurs des paramètres obtenus, le paramètre L est relativement petit et s'approche de zéro tandis que le coefficient de transfert à la surface k est plus important que le coefficient de diffusion D_{H_2O} . Selon ces résultats, la diffusion des molécules d'eau dans les grains est rapide et seul le transfert à la surface est une étape limitante. Ainsi le cas limite du modèle de résistance à la surface sera utilisé.

Les courbes du degré d'avancement et de la vitesse de perte de masse sont alors calculées selon les équations (4.14) et (4.18) respectivement. Les résultats des ajustements des courbes calculées aux courbes expérimentales sont présentés sur la Figure 4.4 pour les expériences réalisées à 60 °C et pour les pressions de vapeur d'eau de 2, 5, 10 et 21 mbar

ainsi que sur la Figure 4.5 pour les expériences réalisées à 2 mbar pour des températures égales à 40, 50 et 60 °C (les autres courbes sont ajoutées dans l'Annexes 2.4). Ces données montrent une bonne corrélation entre expérience et modèle quelle que soit la pression de vapeur d'eau dans le premier cas et quelle que soit la température dans le second cas.

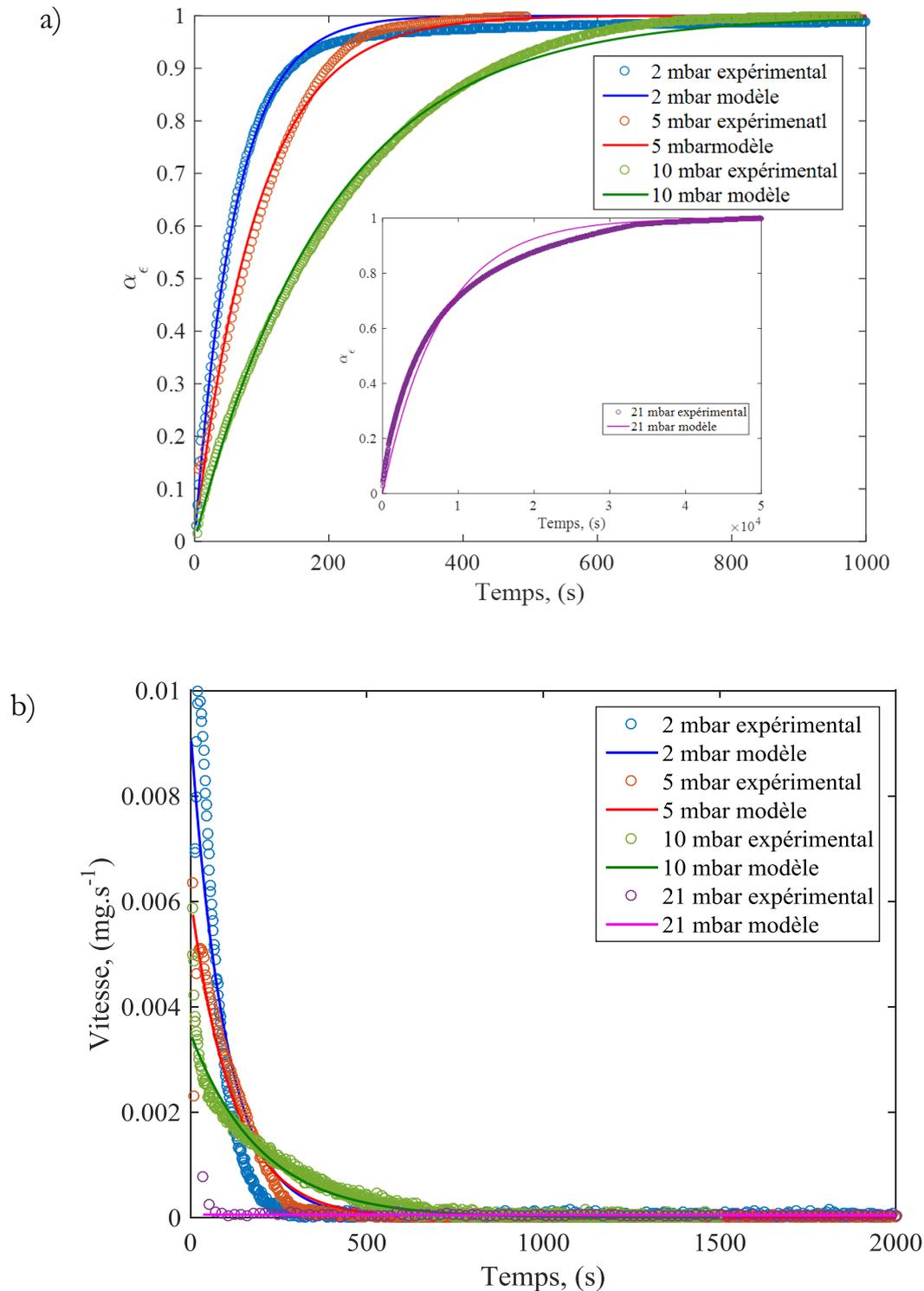


Figure 4.4 Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues à 60 °C pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 2 et 21 mbar et les courbes du modèle: a) courbe du degré d'avancement en fonction du temps, b) courbe de vitesse en fonction du temps.

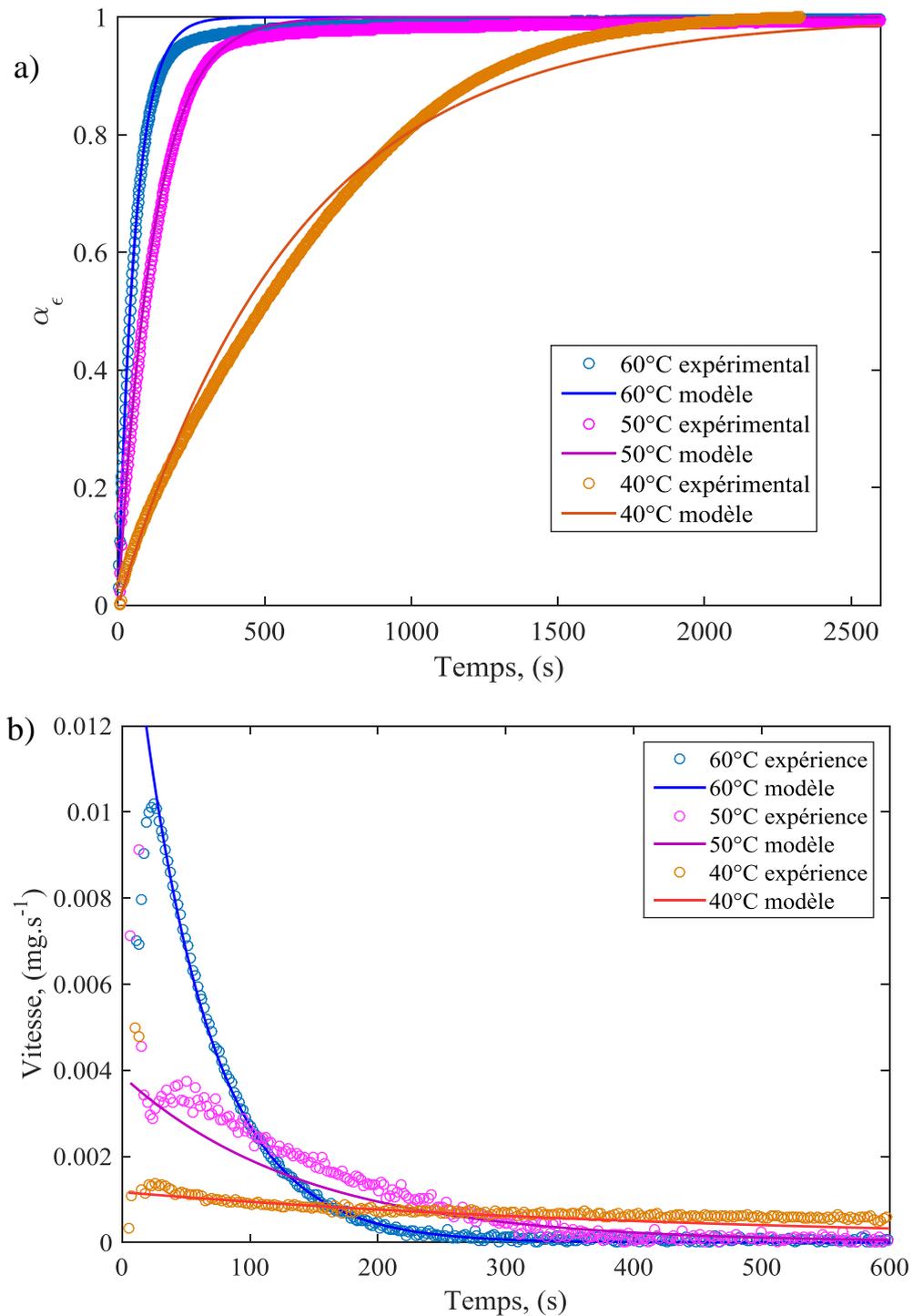


Figure 4.5 Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues à 2 mbar pour des températures comprises entre 40 et 60 °C et les courbes du modèle : a) courbe du degré d'avancement en fonction du temps, b) courbe de vitesse en fonction du temps.

4.1.4 Variation du paramètre cinétique k avec la température et avec la pression de vapeur d'eau

Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues par l'optimisation numérique, pour différentes températures et pressions de vapeur d'eau, sont reportées dans le Tableau 4.2.

Ces résultats montrent que le coefficient de transfert k augmente avec la température et diminue avec la pression de vapeur d'eau.

Tableau 4.2 Valeurs du paramètre cinétique k obtenues par optimisation.

T, °C	P_{H₂O}, mbar	k, m.s⁻¹	Erreur expérience/modèle, %
35	2	$1,08.10^{-10}$	$2,1.10^{-3}$
40	2	$1,38.10^{-10}$	$4,6.10^{-3}$
45	5	$3,00.10^{-12}$	0,25
50	2	$7,04.10^{-10}$	$8,5.10^{-2}$
50	5	$3,05.10^{-11}$	$1,8.10^{-3}$
55	5	$2,35.10^{-10}$	$1,6.10^{-3}$
55	10	$1,60.10^{-12}$	$3,1.10^{-3}$
60	2	$1,45.10^{-09}$	0,31
60	5	$7,10.10^{-10}$	$2,5.10^{-3}$
60	10	$4,30.10^{-10}$	2.10^{-3}
60	21	$9,00.10^{-12}$	0,1

La Figure 4.6 présente les valeurs k en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius pour une pression de vapeur d'eau de 2 mbar dans une gamme de températures comprises entre 35 et 60 °C. Les valeurs du logarithme de k diminuent de manière linéaire avec l'inverse de la température ce qui indique que le coefficient de transfert suit la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation apparente E_A est calculée à partir de la pente de la droite, et est égale à 91,7 kJ.mol⁻¹. La valeur du coefficient pré-exponentiel k_0 est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine et vaut $8,9.10^6$ m.s⁻¹.

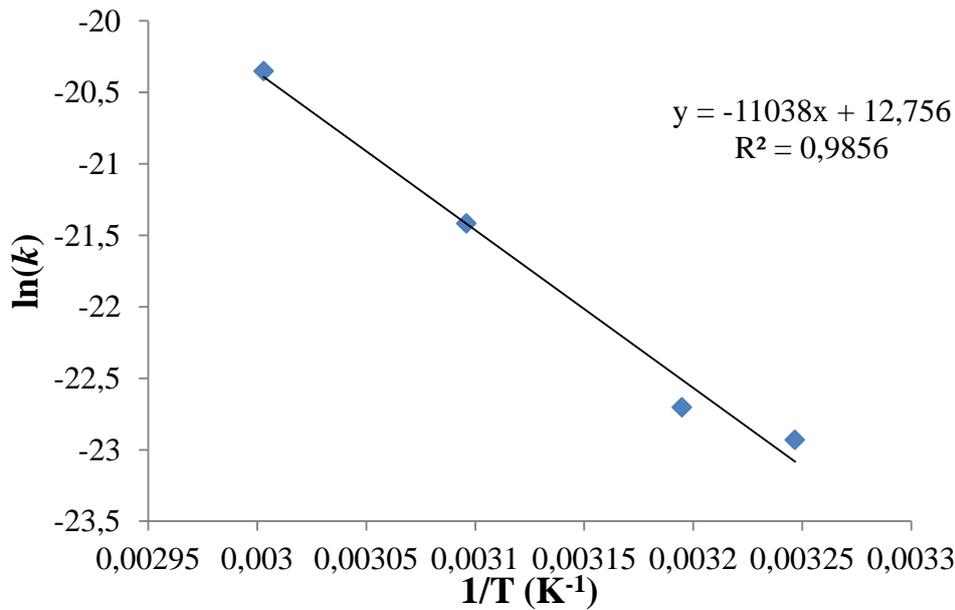


Figure 4.6 Variation de k en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius pour une pression de vapeur d'eau de 2 mbar.

Le coefficient de transfert à la surface k en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une température de 60 °C est présenté sur la Figure 4.7. Le coefficient de transfert à la surface k dépend fortement de la pression. Les valeurs de k diminuent avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau. En rappelant que le coefficient de transfert à la surface est défini comme $k = D^*/\delta$, où D^* est le coefficient de diffusion effective et δ est l'épaisseur de la couche de transfert à la surface du solide, et que dans le cas de la solution non-parfaite, le coefficient de diffusion est une fonction de la concentration de l'eau à l'intérieur du grain et de la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère à la surface (équation 4.10).

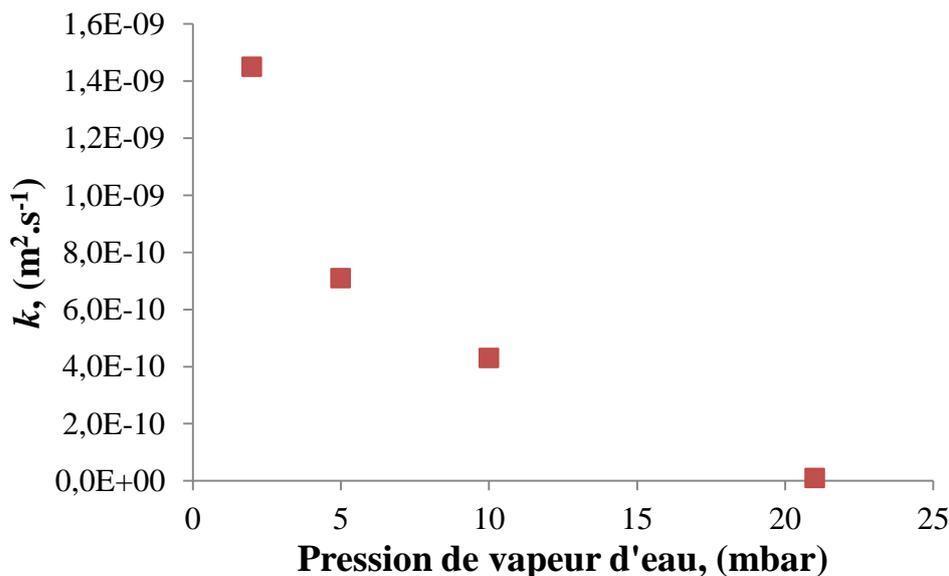


Figure 4.7 Variation de k en fonction de la pression de vapeur d'eau à 60 °C .

4.1. Modélisation de la réaction d'hydratation

Dans cette partie, la modélisation cinétique de la réaction d'hydratation de deux hydrates SH1 et SH2 (présentées dans le Chapitre 2) sera abordée. Dans un premier temps, les aspects théoriques des modèles cinétiques de la transformation seront évoqués ainsi que le test cinétique permettant de choisir entre le modèle limite et les modèle complexe [4]. Le mécanisme réactionnel et le modèle cinétique seront proposés à l'échelle d'une population de grains denses dans un deuxième temps. L'ajustement des courbes calculées avec ce modèle aux courbes expérimentales permet de déterminer les paramètres cinétiques d'hydratation, et l'évolution de ces grandeurs avec la température et la pression de vapeur d'eau sera présentée.

4.2.1 Interprétation phénoménologiques des courbes expérimentales d'hydratation

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, la teneur en eau dans le solide dépend des conditions de température et de pression de vapeur d'eau au cours de la déshydratation. Pour la réaction d'hydratation, deux états initiaux d'hydrate, obtenus à différente température et à différente pression de vapeur d'eau, ont été choisis. Ils sont nommés SH1, obtenu à 30 °C et sous une pression de vapeur d'eau de 7 mbar, et SH2, obtenu à 35 °C et sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar. La température de la réaction d'hydratation est différente pour chaque hydrate.

Les courbes de prises de masse en fonction du temps obtenues lors de l'hydratation isotherme et isobare de SH1 et SH2, et décrites dans la Section 2.3, montrent un premier domaine de prise de masse très rapide suivi d'un deuxième domaine avec une prise de masse plus lente, et ce quelles que soient les conditions expérimentales. Ce changement brusque de vitesse de prise de masse laisse supposer que la réaction d'hydratation se fait selon deux régimes cinétiques distincts.

Dans un premier temps les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du grain solide puis diffusent dans la solution solide en direction du centre du grain, ce qui entraîne une augmentation rapide de la masse du grain.

Lorsque la concentration des molécules d'eau à proximité de la surface du grain atteint une valeur seuil, la phase de sulfate de magnésium hexahydraté précipite et la réaction continue avec une vitesse plus faible, les molécules d'eau adsorbées à la surface du grain devant diffuser à travers la couche de sulfate de magnésium hexahydraté pour faire progresser l'interface solution solide/ $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vers l'intérieur du grain.

En se basant sur ces hypothèses, une représentation schématique du scénario d'hydratation des hydrates inférieurs est proposée dans la Figure 4.8. Ce modèle suppose

que les grains sont sphériques, de rayon initial r_0 et que le phénomène peut être expliqué selon les étapes suivantes :

- A l'instant initial, la concentration des molécules d'eau C_ϵ est homogène dans la particule et fixée par les conditions opératoires,
- dans les premiers instants, lorsque la pression de vapeur d'eau est augmentée, la concentration des molécules d'eau à l'interface gaz/solide augmente ce qui engendre un gradient de concentration des molécules d'eau. Les molécules d'eau diffusent à l'intérieur du grain avec le coefficient de diffusion $D_{\text{H}_2\text{O}}$, la rapide prise de masse se produit,
- la concentration des molécules d'eau augmente à la surface du grain jusqu'à une valeur seuil qui provoque la précipitation de la phase de sulfate de magnésium hexahydraté. Un grain est différent d'un autre de la population, il peut être couvert sur toute la surface par une couche fine de la précipitation ou bien ne pas être encore attaqué. La phase de précipitation introduit le changement de la cinétique car la diffusion est très rapide comparée à la réaction qui se produit à l'interface interne,
- la croissance se fera par le déplacement de l'interface interne avec la même vitesse suivant la direction radiale avec la diminution du rayon interne r_i .

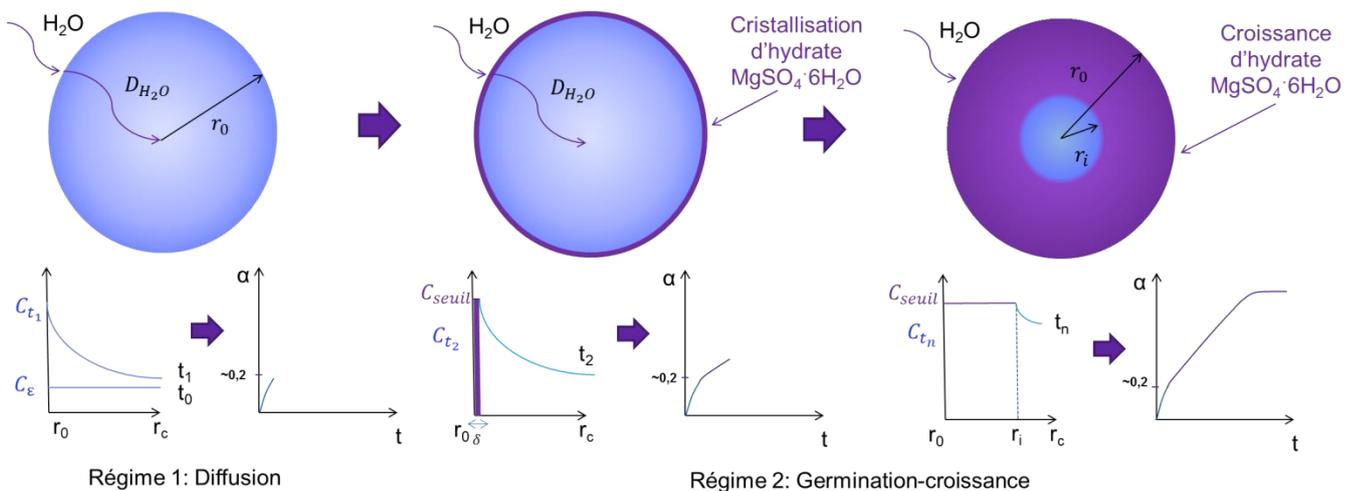


Figure 4.8 Représentation schématique d'hydratation d'un grain d'hydrate inférieur selon les hypothèses.

4.2.2 Modélisation cinétique par germination-croissance

En cinétique hétérogène, la transformation chimique d'un solide en un autre solide met en jeu deux processus : la germination de la nouvelle phase et la croissance de celle-ci. La germination est un processus d'apparition d'un germe de la nouvelle phase solide à la surface de la phase solide initiale. Ce processus est caractérisé par la fréquence surfacique de la germination γ qui représente le nombre de germes apparus par unité de temps et de la surface (nombre de germe. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). La croissance est un processus qui correspond à l'augmentation des dimensions du germe jusqu'à la consommation totale du solide initial.

Le paramètre caractéristique de ce processus est la réactivité surfacique de croissance ϕ ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

On peut distinguer deux types de croissance (Figure 4.9a)) : dans le premier cas, la vitesse de croissance tangentielle à la surface du grain est très rapide par rapport à la croissance perpendiculaire à la surface, il s'agit de la croissance anisotrope ; dans le second cas, la croissance du germe se produit avec la même vitesse dans toutes les directions de l'espace, c'est la croissance isotrope.

De plus, selon la nature des espèces diffusantes, on distingue la croissance vers l'intérieur du grain (développement interne) ou la croissance vers l'extérieur du grain (développement externe) (Figure 4.9b)).

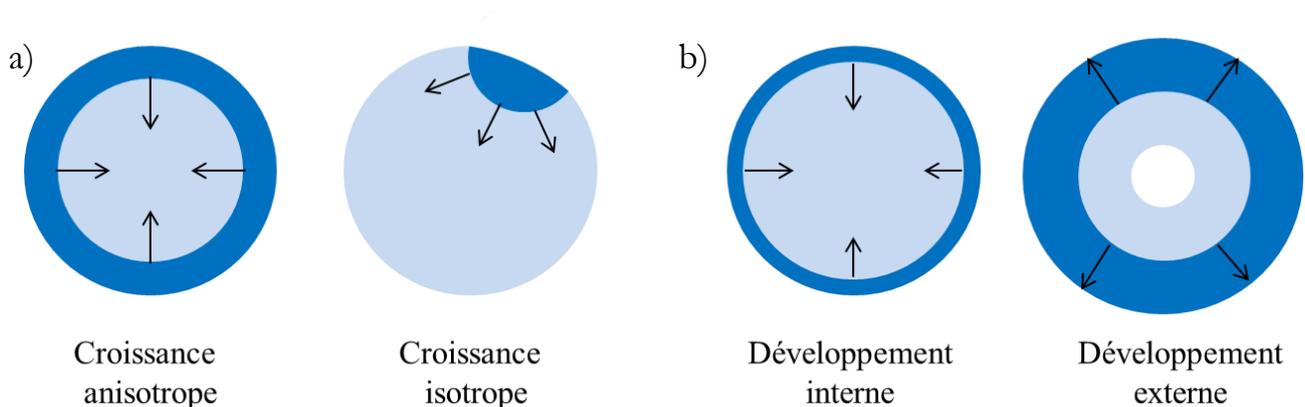


Figure 4.9 Illustration schématique: a) type de croissance de nouvelle phase; b) sens de développement de la nouvelle phase.

Dans le cas général, les deux processus de germination et de croissance sont en compétition durant la réaction. Cependant, il arrive qu'un des deux processus se déroule plus rapidement que l'autre, de manière à ce que l'on puisse le considérer comme instantané. Un modèle cinétique à un seul processus est alors à envisager : modèle de germination instantanée ou modèle de croissance instantanée [6]. Dans le cas où la vitesse de germination et de croissance sont du même ordre de grandeur au cours de la transformation, il faut tenir compte des deux processus à la fois pour écrire une expression de la vitesse globale de réaction.

Test cinétique « $f(\alpha)$ »

Afin de déterminer si un des processus de germination ou de croissance peut être considéré comme instantané et si la transformation peut alors être décrite par un modèle à un seul processus, un test cinétique nommé « test $f(\alpha)$ » a été proposé par Pijolat et al. [4]. Il consiste à comparer deux expériences menées de manière suivante :

- la 1^{ère} expérience est réalisée dans des conditions de température T_1 et de pression partielle de gaz P_1 , constantes durant toute la réaction ;

- la 2^{ème} expérience commence dans des conditions différentes, soit à la température T_2 soit à la pression partielle de gaz P_2 , et durant la réaction les conditions sont modifiées avec un décrochement pour terminer la réaction dans les mêmes conditions T_1 et P_1 que dans la 1^{ère} expérience.

La Figure 4.10 présente schématiquement les deux types de résultats possibles. Si après le décrochement, les vitesses des deux expériences se superposent, le test est validé et un des processus est plus rapide comparé à l'autre. Dans le cas contraire, la vitesse après décrochement est différente, le test permet de conclure quant à la présence de deux processus en compétition, l'histoire de l'échantillon a une influence, elle aussi, sur la vitesse de réaction.

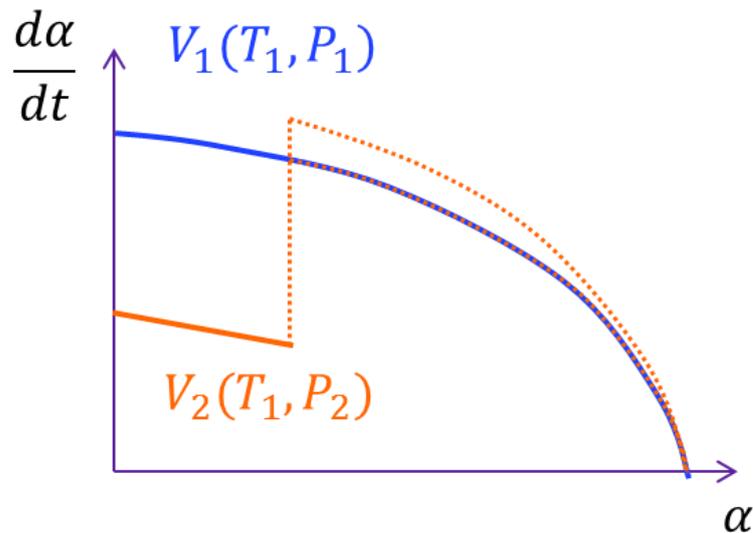


Figure 4.10 Illustration schématique du test « $f(\alpha)$ » dans les conditions isotherme et isobare (ligne solide) et le décrochement en pression de P_2 à P_1 (ligne pointillée).

Pour réaliser le test « $f(\alpha)$ », le dispositif expérimental utilisé est le même que celui décrit dans le Chapitre 2 (Section 2.2), à savoir une thermobalance symétrique ce qui permet de s'affranchir de la poussée d'Archimède lors du décrochement.

Nous avons vu dans la Section 2.3.3 que la réaction d'hydratation de sulfate de magnésium présente deux phases différentes. La première phase de la transformation est très rapide et la réalisation d'un test apparait très compliquée. De plus le début de la réaction d'hydratation est non stationnaire et donc le test « $f(\alpha)$ » dans ce cas n'est pas valide. Dans la seconde phase, la réaction ralentie et la vitesse de réaction passe par un maximum ou reste majoritairement constante. Il a été donc décidé de réaliser le test « $f(\alpha)$ » dans ce domaine.

Deux expériences ont été réalisées à 35 °C en commençant par l'hydratation de SH2 à 30 mbar et ensuite en faisant le décrochement en pression de vapeur d'eau vers 40 mbar à 0,42 et 0,86 du degré d'avancement. La Figure 4.11 présente les courbes de vitesse de prise de masse en fonction du degré d'avancement. On constate que la courbe de vitesse diffère par rapport à celle de la 1^{ère} expérience après le décrochement, et ce quel que soit l'instant

du décrochement. Cela indique que le test $f(\alpha)$ n'est pas validé et que les deux processus de germination et de croissance doivent être considérés pour la modélisation cinétique du 2^{ème} régime de la réaction d'hydratation.

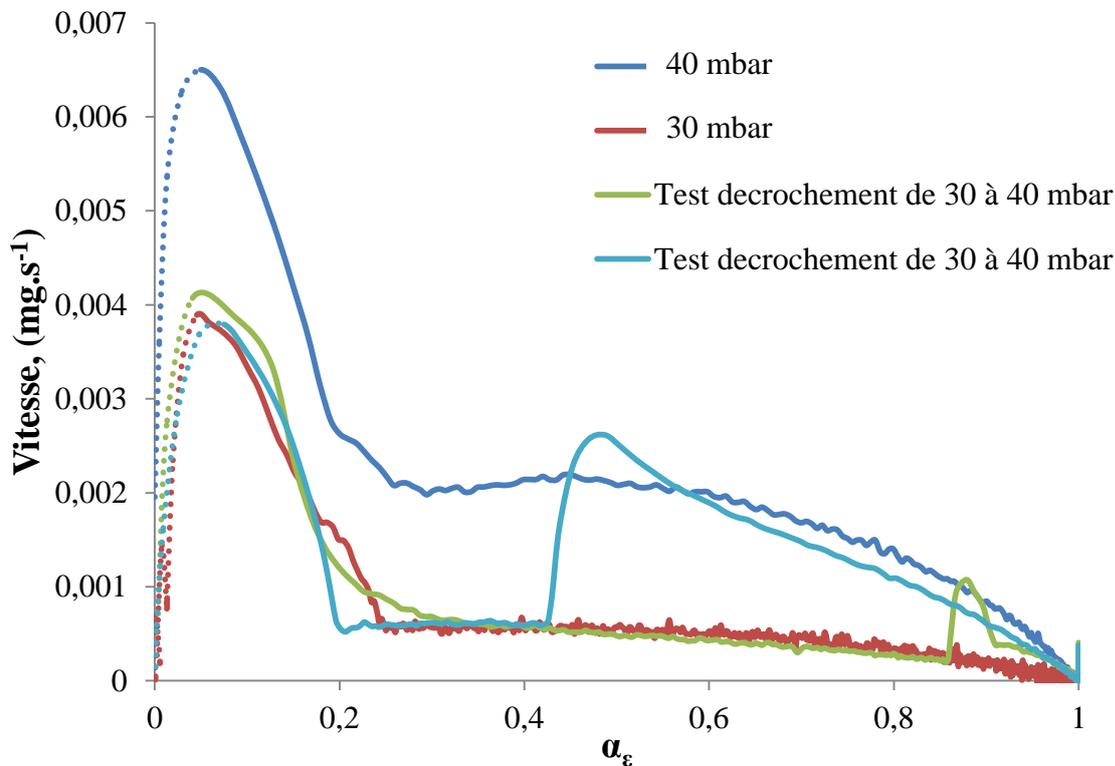


Figure 4.11 Résultats du test « $f(\alpha)$ » pour le décrochement de 30 à 40 mbar à 35 °C.

4.2.3 Lois cinétiques pour l'hydratation d'hydrates de $MgSO_4$

Dans le premier régime de la réaction d'hydratation, les courbes de vitesse Section 2.3.3. (sans tenir compte des conditions non-isobares) sont monotones décroissantes ce qui est en accord avec une étape limitante de diffusion. En faisant l'hypothèse d'une diffusion radiale des molécules d'eau dans les grains d'hydrate, en dérivant l'équation de diffusion (4.16), réécrit la diffusion au début de la réaction, par rapport au temps et en exprimant la perte de masse théorique à l'aide de l'équation (4.12), la vitesse de prise de masse peut être exprimée selon :

$$\left(\frac{d\Delta m}{dt}\right)_{diffusion} = 3 \frac{m_0}{M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}} \varepsilon M_{H_2O} \frac{D}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{r_0 \sqrt{Dt}}\right) \quad (4.20)$$

Pour modéliser le deuxième régime de la réaction d'hydratation, un modèle de germination-croissance anisotrope à développement interne avec une étape limitante localisée à l'interface interne est utilisé. Ce modèle, décrit par ailleurs par [7] et dont la méthodologie de calcul est détaillée dans l'Annexe 2.5 conduit à l'expression de la vitesse de réaction suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 12\pi r_0 \gamma \phi V_{mA} \int_{\xi}^t \left(1 - \frac{V_{mA} \phi(t - \tau)}{r_0}\right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \quad (4.21)$$

où $\xi=0$ si $t < t_f$ et $\xi=t - t_f$ si $t > t_f$, t_f est le temps nécessaire pour la transformation complète d'un grain germé à l'instant initial. Dans le cas d'une réaction à développement interne avec étape limitante à l'interface interne sur une particule sphérique, le temps s'écrit : $t_f = \frac{r_0}{V_{mA} \phi}$.

Dans cette expression V_{mA} représente le volume molaire du solide réactif (le volume molaire de sulfate de magnésium anhydre $V_{mA} = 2,66 \text{ g.cm}^{-3}$), γ la fréquence surfacique de germination (en nb germes.m⁻².s⁻¹), ϕ la réactivité surfacique de croissance (en mol.m⁻².s⁻¹) r_0 le rayon initial d'un grain.

L'expression de la vitesse de prise de masse peut être exprimée selon :

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta m}{dt} &= \frac{m_0}{M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}} \varepsilon M_{H_2O} \frac{d\alpha}{dt} \\ &= \frac{m_0}{M_{MgSO_4 \cdot 6H_2O}} \varepsilon M_{H_2O} 12\pi r_0 \gamma \phi V_{mA} \int_{\xi}^t \left(1 - \frac{V_{mA} \phi(t - \tau)}{r_0}\right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \end{aligned} \quad (4.22)$$

Par l'intégration de l'expression (4.21) par rapport au temps, il est possible d'obtenir le degré d'avancement en fonction du temps pour $t < t_f$:

$$\alpha = 12\pi r_0 \gamma \phi V_{mA} \int_0^t \left\{ \int_0^t \left(1 - \frac{V_{mA} \phi(t - \tau)}{r_0}\right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \right\} dt \quad (4.23)$$

et pour $t > t_f$:

$$\alpha = \alpha_{t=t_f} + 12\pi r_0 \gamma \phi V_{mA} \int_{t_f}^t \left\{ \int_{t-t_f}^t \left(1 - \frac{V_{mA} \phi(t - \tau)}{r_0}\right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \right\} dt \quad (4.24)$$

La vitesse totale de prise de masse due à l'hydratation de l'hydrate inférieur est donnée par :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{d\Delta m}{dt}_{(diffusion)} + \frac{d\Delta m}{dt}_{(germination-croissance)} \quad (4.25)$$

En utilisant les expressions (4.20) et (4.22) obtenues pour les deux régimes de la réaction d'hydratation (i.e. diffusion et germination-croissance), l'expression de la vitesse totale de prise de masse s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta m}{dt} = & 3 \frac{m_0}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \varepsilon M_{\text{H}_2\text{O}} \frac{D}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{r_0 \sqrt{Dt}} \right) \\ & + \frac{m_0}{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \varepsilon M_{\text{H}_2\text{O}} 12\pi r_0 \gamma \phi V_{mA} \int_{\xi}^t \left(1 \right. \\ & \left. - \frac{V_m \phi (t - \tau)}{r_0} \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \end{aligned} \quad (4.26)$$

avec $\xi=0$ si $t < t_f$ et $\xi=t - t_f$ si $t > t_f$ et $t_f = \frac{r_0}{V_{mA}\phi}$.

La Figure 4.12 représente l'allure de la courbe de vitesse de prise de masse calculée selon l'équation (4.26) ainsi que la contribution relative des deux régimes cinétiques. Au début de la réaction, l'influence du régime de diffusion est très importante puis le flux de diffusion des molécules d'eau au sein de l'hydrate diminue. Au même moment, les germes de sulfate de magnésium hexahydraté se forment à la surface, suivie par leur croissance, ce qui explique la présence d'un maximum sur la courbe de vitesse de prise de masse. La vitesse de diffusion peut être considérée comme très rapide et la vitesse de germination-croissance devient limitante.

Le logiciel Matlab est utilisé afin d'optimiser les paramètres de l'équation (4.26) lors de l'ajustement des courbes calculées aux courbes expérimentales par la méthode des moindres carrés.

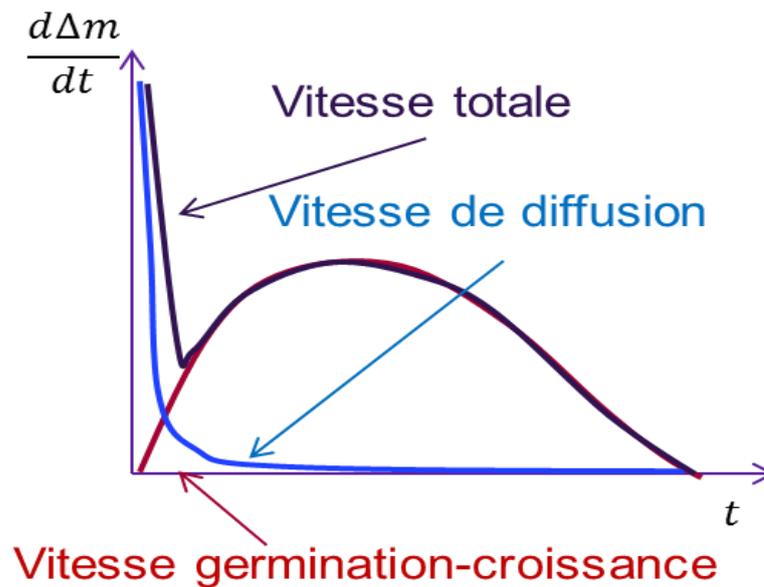


Figure 4.12 Représentation du calcul de la vitesse de réaction en tenant compte de deux régimes.

4.2.4 Application du modèle aux données expérimentales pour différentes conditions d'hydratation

L'ajustement des courbes calculées par l'équation (4.26) aux courbes expérimentales a été fait en optimisant les valeurs de trois paramètres : le coefficient de diffusion D des molécules d'eau dans la solution solide, la fréquence surfacique de germination γ et la réactivité surfacique de croissance ϕ . Le coefficient D a été considéré comme ne dépendant que de la température. Les Figure 4.13 et Figure 4.14 montrent les courbes de vitesse expérimentales et les courbes calculées avec l'équation (4.26) après optimisation en fonction du temps pour deux hydrates SH2 et SH1 respectivement et pour différentes pressions de vapeur d'eau. Ces résultats montrent que le modèle à deux régimes décrit précédemment permet de représenter correctement les courbes d'hydratation obtenues en conditions isotherme-isobare.

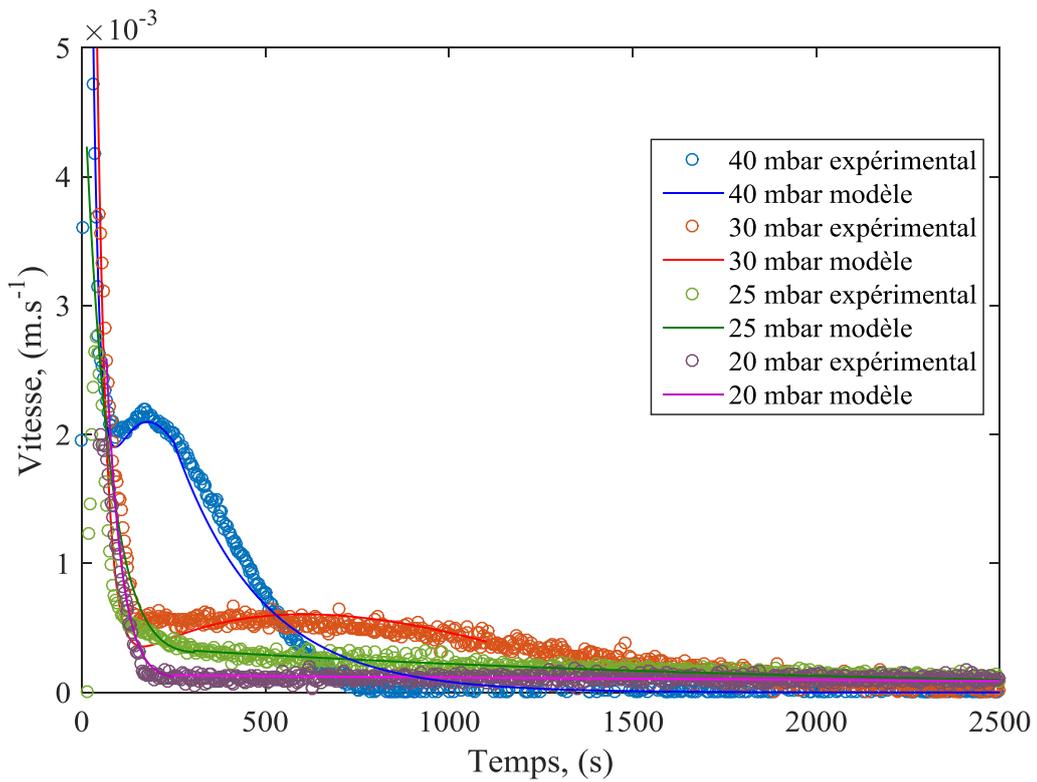


Figure 4.13 Comparaison entre les courbes calculées et les courbes expérimentales obtenues à 35 °C pour différentes pressions de vapeur d'eau.

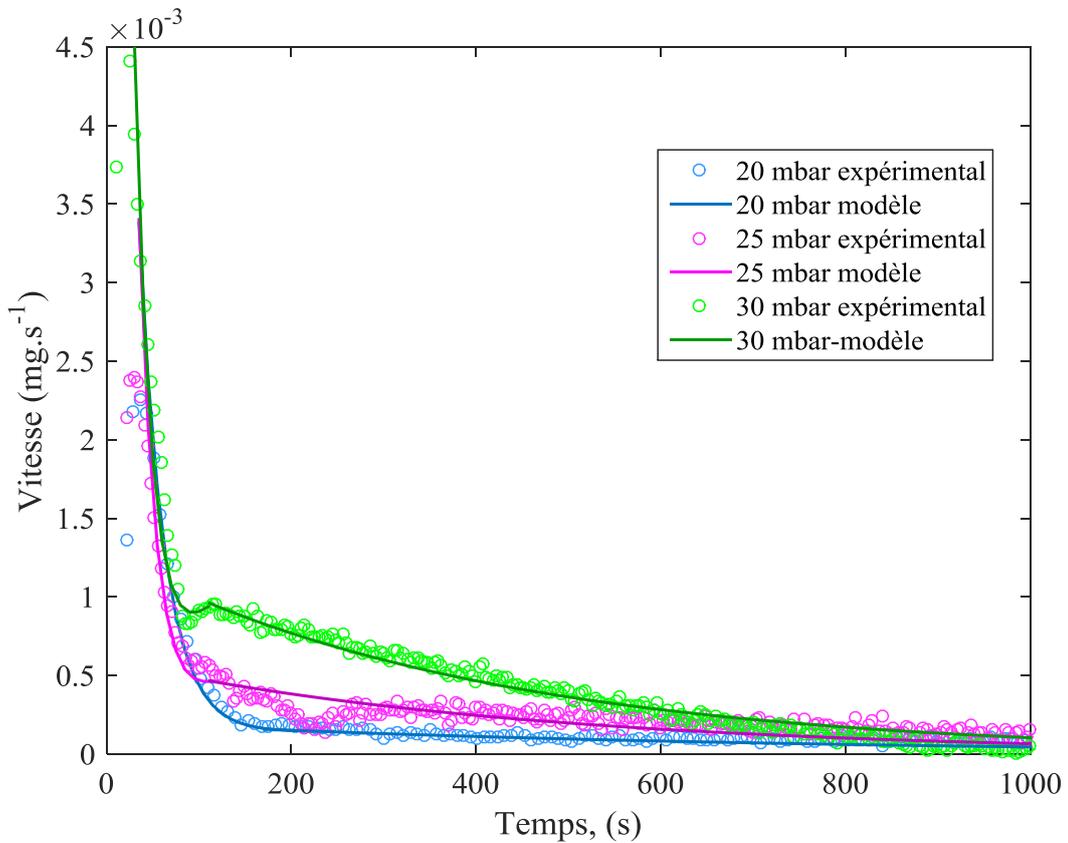


Figure 4.14 Comparaison entre les courbes calculées et les courbes expérimentales obtenues à 30 °C pour différentes pressions de vapeur d'eau.

4.2.5 Variation des paramètres cinétiques avec la température et la pression de vapeur d'eau

L'ajustement des courbes du modèle aux courbes expérimentales fournit des valeurs de γ et ϕ pour chaque pression de vapeur d'eau et le coefficient de diffusion D pour chaque température. Les valeurs obtenues pour les paramètres cinétiques sont reportées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Valeurs des paramètres cinétiques γ , ϕ et D issues d'ajustement du modèle aux courbes expérimentales.

T, °C	P _{H₂O} , mbar	γ , germes.m ⁻² .s ⁻¹	ϕ , mol.m ⁻² .s ⁻¹	D, m ² .s ⁻¹
35	40	5,96.10 ⁷	4,9.10 ⁻⁵	
35	30	5,6.10 ⁷	4,01.10 ⁻⁵	1,28.10 ⁻¹²
35	25	5,49.10 ⁷	3,5.10 ⁻⁵	
35	20	5,3.10 ⁷	3,39.10 ⁻⁵	
30	30	3,35.10 ⁷	2,2.10 ⁻⁵	
30	25	1,69.10 ⁷	1,1.10 ⁻⁵	7,13.10 ⁻¹³
30	20	1,99.10 ⁶	1,01.10 ⁻⁶	

Influence de la température

Les valeurs D , γ et ϕ pour différentes températures sont comparées entre elles. Selon ces résultats, il est possible de voir une augmentation de chacun de ces paramètres avec la température. Cependant il est impossible d'en déduire une loi de dépendance de ces paramètres avec la température avec seulement deux points.

Influence de la pression de vapeur d'eau

Les valeurs de la fréquence surfacique de germination γ ainsi que la réactivité surfacique de croissance ϕ en fonction de la pression de vapeur d'eau sont présentées sur la Figure 4.15 pour les courbes cinétique réalisées à 35 °C et sur la Figure 4.16 pour les courbes cinétique réalisées à 30 °C. Dans les deux cas les valeurs γ et ϕ augmentent de manière linéaire avec la pression de vapeur d'eau

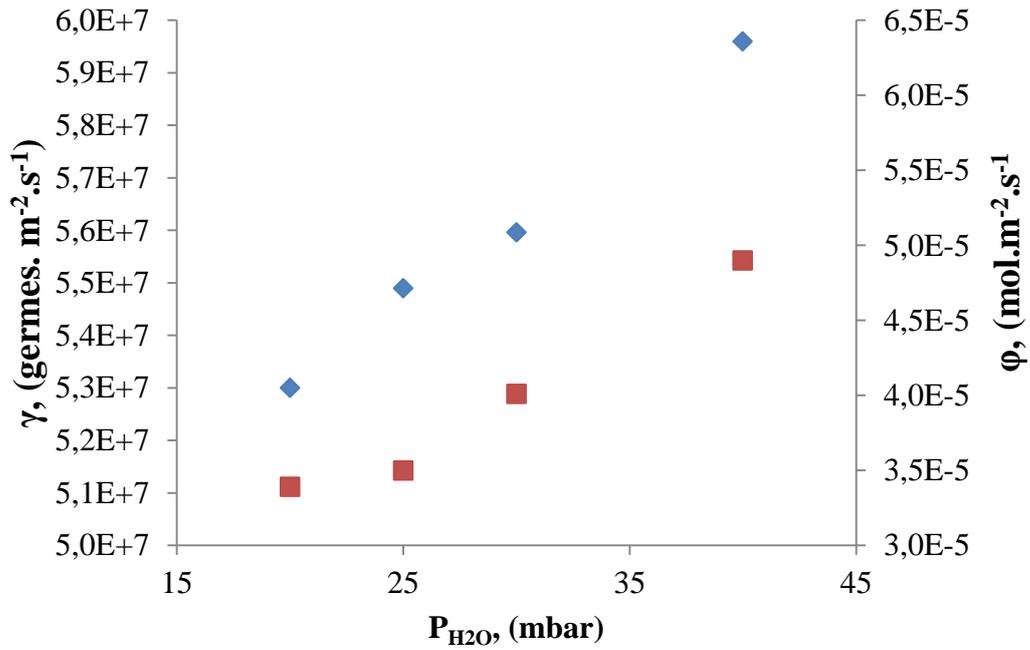


Figure 4.15 Variation de γ et ϕ avec la pression de vapeur d'eau à une température de 35 °C.

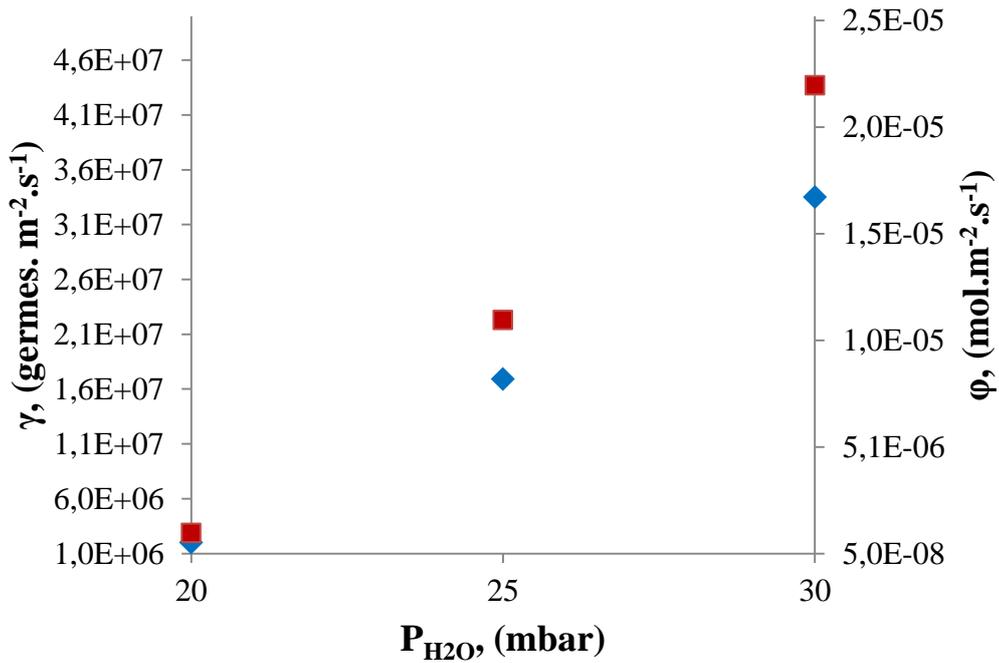


Figure 4.16 Variation de γ et ϕ avec la pression de vapeur d'eau à une température de 30 °C.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude de la modélisation de la réaction de déshydratation de sulfate de magnésium hexahydraté a été menée à l'échelle des grains dans les conditions isotherme-isobare. Le test de pseudo-stationnarité du régime cinétique a permis de conclure à la non-stationnarité du système lors de la perte continue des molécules d'eau et donc à l'accumulation d'intermédiaires réactionnels au sein du système. Un mécanisme réactionnel de diffusion des molécules d'eau dans la solution solide vers la surface, suivi de leur transfert de la surface vers l'atmosphère a été proposé. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'influence du transfert à la surface est beaucoup plus importante tandis que l'étape de diffusion peut être considérée comme négligeable. Le modèle cinétique de la résistance à la surface a donc été adopté et confronté aux données expérimentales. Les courbes calculées à partir de ce modèle montrent une bonne corrélation avec les courbes expérimentales dans les domaines de température et de pression de vapeur d'eau étudiés. A l'issue de l'ajustement du modèle, les valeurs du coefficient de transfert à la surface k ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de k dépendent de la température et de la pression de vapeur d'eau. Si le coefficient de transfert à la surface suit une loi d'Arrhenius dans le domaine de température comprise entre 35 et 60 °C, avec une énergie d'activation apparente égale à 91,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, il semble varier comme le logarithme népérien de la pression de vapeur d'eau.

La seconde partie de ce chapitre concerne la modélisation cinétique de la réaction d'hydratation. L'allure des courbes expérimentales d'hydratation laisse penser que la réaction se déroule selon deux régimes distincts. Un mécanisme a ainsi été proposé, mettant en jeu un régime de diffusion des molécules d'eau dans la solution solide, jusqu'à ce que leur concentration à la surface des grains atteigne une valeur seuil. Cela conduit à la précipitation d'une phase cristalline de sulfate de magnésium hexahydraté puis à la croissance de cette phase vers l'intérieur du grain. La loi cinétique déterminée à partir de ce mécanisme a été confrontée avec succès aux courbes expérimentales. L'ajustement des courbes calculées a permis de déterminer les valeurs des paramètres cinétiques relatifs à la diffusion des molécules d'eau (le coefficient de diffusion D), la précipitation du sulfate de magnésium hexahydraté (la fréquence surfacique de germination γ) et le développement de cette phase (la réactivité surfacique de croissance ϕ) pour différentes températures et différentes pressions de vapeur d'eau.

Références

- [1] M. Pijolat and M. Soustelle, “Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 478, no. 1–2, pp. 34–40, Nov. 2008.
- [2] J. Kärger, D. M. Ruthven, and D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Wiley-VCH. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [3] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [4] M. Pijolat, F. Valdivieso, and M. Soustelle, “Experimental test to validate the rate equation ‘ $d\alpha/dt=kf(\alpha)$ ’ used in the kinetic analysis of solid state reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 439, no. 1–2, pp. 86–93, Dec. 2005.
- [5] D. D. Wagman, H. Evans, William, B. Parker, Vivian, H. Schumm, Richard, I. Halow, M. Bailey, Sylvia, L. Churney, Kenneth, and L. Nuttall, Ralph, “The NBS tables of chemical thermodynamic properties-Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units,” *Physical Chem. Ref. Daa*, vol. 11, no. 2, p. 407, 1982.
- [6] M. Pijolat, L. Favergeon, and M. Soustelle, “From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$ rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid–gas reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 525, no. 1–2, pp. 93–102, Oct. 2011.
- [7] L. Favergeon, M. Pijolat, and M. Soustelle, “Surface nucleation and anisotropic growth models for solid-state reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 654, pp. 18–27, Aug. 2017.

Chapitre 5 Développement du composite zéolite/MgSO₄

Comme cela a été expliqué dans le Chapitre 1, le potentiel chimique du sel hygroscopique MgSO₄ est très intéressant à l'échelle laboratoire. Cependant, les transferts de masse dans le lit réactif restent faibles et éloignés des valeurs théoriques envisageables. Issu de l'alliance d'un matériau poreux d'adsorption, comme la zéolite, et de ce sel hygroscopique, un nouveau matériau composite permet d'améliorer les performances de ces systèmes et de contourner le problème limitant les transferts de masse et donc de chaleur. Le but de ce chapitre est d'approfondir l'étude et d'améliorer le transfert de chaleur et de masse dans le matériau composite zéolite/MgSO₄, par ailleurs déjà en partie étudié dans [1, 2].

Dans un premier temps, la méthode de synthèse du matériau composite zéolite/MgSO₄ sous vide sera décrite ainsi que les caractérisations physico-chimiques. La DRX permet de déterminer les phases présentes dans ce matériau. La détermination de la quantité de MgSO₄ dans la matrice sera effectuée par l'analyse chimique ICP-AES (en anglais Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Les mesures de la surface spécifique des différents types de composite et l'analyse des isothermes de sorption seront discutées. La morphologie du matériau sera caractérisée par microscopie électronique à balayage. Dans un second temps, les isothermes d'adsorption seront réalisées par thermogravimétrie afin d'étudier l'influence du sulfate de magnésium incorporé sur la capacité de sorption et la cinétique du matériau hôte seul et du composite. Enfin le comportement thermique des matériaux composites sera examiné par analyse ATG-DSC.

5.1 Matrice poreuse

Parmi les matériaux poreux présentés dans le Chapitre I, les zéolites possèdent des caractéristiques physico-chimiques intéressantes pour l'application au stockage inter-saisonnier de la chaleur. Au cours de cette étude, le matériau composite a été développé à partir de deux types de zéolites : Faujasite NaX (tamis moléculaire de type 13X fourni par Alfa Aesar, avec une taille de billes de 1,6-2,5 mm) et Faujasite NaY (fournie par Alfa Aesar, sous forme de poudre). Ces deux zéolites ont été choisies comme les meilleurs candidats pour une application au stockage de chaleur [2, 3] car elles possèdent une grande porosité, une surface spécifique importante et une chaleur d'adsorption élevée. Certaines caractéristiques de ces matériaux sont rassemblées dans le Tableau 5.1. La zéolite NaY est sous forme de poudre fine (taille moyenne des grains 0,5 – 1 μm) et présente donc des inconvénients pour le transfert de masse et de chaleur. Au contraire la zéolite 13X, en étant

sous forme de billes, est plus adaptée pour l'application dans le réacteur. Cependant pour l'étude de la cinétique de sorption et du transfert de masse, les deux matériaux ont été retenus pour pouvoir comparer et comprendre le mécanisme réactionnel à l'échelle mésoscopique du composite.

Tableau 5.1 Propriétés physico-chimiques des zéolites NaX et NaY.

Zéolite	NaX	NaY
Rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,6 ^a	5,1 ^a
Diamètre de pores, nm	1	0,7
Chaleur d'hydratation, J.g ⁻¹ [2, 3]	928	978

^a Rapport SiO₂/Al₂O₃ théorique (Alfa Aesar)

5.2 Synthèse du composite zéolite/MgSO₄

Pour préparer le matériau composite zéolite/MgSO₄, la méthode d'imprégnation humide a été utilisée [4]. La matrice hôte, la zéolite, est tout d'abord séchée dans un four à 250 °C sous azote pendant 4 à 12 h afin d'éliminer l'humidité adsorbée. Ensuite la zéolite a été refroidie jusqu'à 90 °C toujours sous azote pendant une heure. Le composant d'imprégnation, la solution aqueuse du MgSO₄, est préparé en utilisant une quantité appropriée de sel MgSO₄·7H₂O (fonction de la teneur en sel souhaitée dans le matériau composite final) dissout dans de l'eau distillée. Une quantité de solution aqueuse de sel MgSO₄, correspondante aux volumes des pores de la matrice, est ajoutée à la zéolite après son refroidissement. Une fois la dernière goutte de solution saline ajoutée, le matériau est placé dans un dessiccateur sous vide, connecté à une pompe afin de réaliser une évacuation jusqu'à environ 10 mbar. L'imprégnation sous vide dure de 12 à 24 h. Enfin, le matériau composite est calciné dans un four sous flux d'azote à 200 °C pendant 4 à 12 h pour éliminer l'eau.

La synthèse sous vide permet une meilleure incorporation de la solution aqueuse dans les pores de la matrice hôte, en évitant la cristallisation d'hydrate de MgSO₄ à la surface de la zéolite ce qui conduit au bouchage des pores par des cristaux et donc à un transfert difficile du gaz réactif. Pour vérifier cette hypothèse, deux composites zéolite NaY/MgSO₄ avec une même teneur en MgSO₄ ont été préparés : séché sous vide et séché sous air (la discussion sera présentée à la section 5.3.3).

En se basant sur les études précédentes [1, 2], la teneur en sulfate de magnésium de 15 % massique semble optimale afin d'assurer à la fois le bénéfice énergétique par rapport à l'utilisation de la zéolite seule et afin d'éviter l'obstruction de la porosité du matériau hôte. En conséquence, nous allons nous concentrer sur des teneurs en MgSO₄ comprises entre 15 et 20 %.

5.3 Caractérisation des matériaux poreux

5.3.1 Caractérisation par ICP-AES

L'analyse élémentaire a été réalisée par la spectrométrie d'émission à source plasma à couplage induit (en anglais Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)). L'analyse est effectuée par un spectroanalyseur haute résolution Jobin-Yvon JY138 Ultrace. Les données obtenues pour les composites avec différentes teneurs en MgSO₄ sont résumées dans le Tableau 5.2. Dans ce tableau, les teneurs théoriques sont calculées par rapport au MgSO₄ anhydre dissous dans l'eau.

Tableau 5.2 Données de la teneur en MgSO₄ dans le matériau composite synthétisé.

Echantillon	Remarque	Teneur MgSO ₄ théorique (% mas.)	Teneur MgSO ₄ expérimentale (% mas.)
13X/MgSO ₄	broyé, sous vide	15	13,9
13X/MgSO ₄	billes, sous vide	20	21,1
13X/MgSO ₄	billes, sous vide	5	6,7
13X/MgSO ₄	billes, sous vide	5	6
NaY/MgSO ₄	sous air	20	18
NaY/MgSO ₄	sous vide	20	23,4
NaY/MgSO ₄	sous vide	15	15,8
NaY/MgSO ₄	sous vide	25	26
NaY/MgSO ₄	sous vide	5	4,5

Ces résultats indiquent que l'imprégnation du sulfate de magnésium dans la matrice poreuse est relativement homogène et les valeurs théoriques correspondent, à peu près, aux valeurs expérimentales obtenues. Dans la suite, la méthode d'imprégnation sous vide ou sous air sera discutée de manière plus détaillée, l'influence du broyage des billes de la zéolite 13X sur la capacité de sorption sera également abordée.

Pour ce qui suit, la nomenclature suivante pour chaque matériau composite sera utilisée: 13X/xMgSO₄ et NaY/xMgSO₄, où x décrit la teneur expérimentale de MgSO₄ (% massique).

5.3.2 Etude par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence la cristallinité et les phases présentes dans le matériau composite (l'appareil et les conditions d'utilisation sont les mêmes que ceux décrits dans la Section 2.2.4). Les diffractogrammes obtenus pour les

composites 13X/21,1%MgSO₄ et NaY/15,8%MgSO₄ sont présentés sur la Figure 5.1 et Figure 5.2 respectivement. Les deux figures présentent la structure cristalline de la Faujasite. Sur la Figure 5.1, le sulfate de magnésium anhydre, dont les pics théoriques sont représentés par les traits bleus, n'est pas détecté, ce qui a été observé dans la littérature [2]. Ceci est expliqué par le fait que le sulfate de magnésium est amorphe.

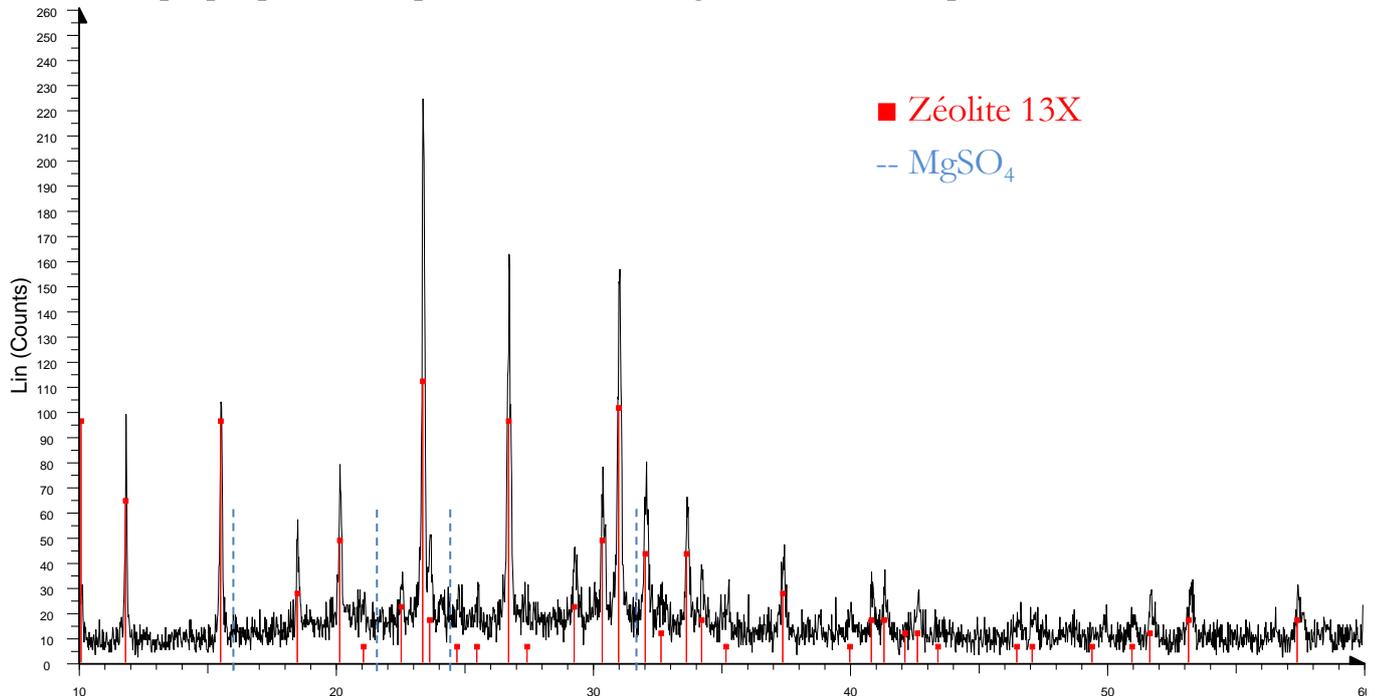
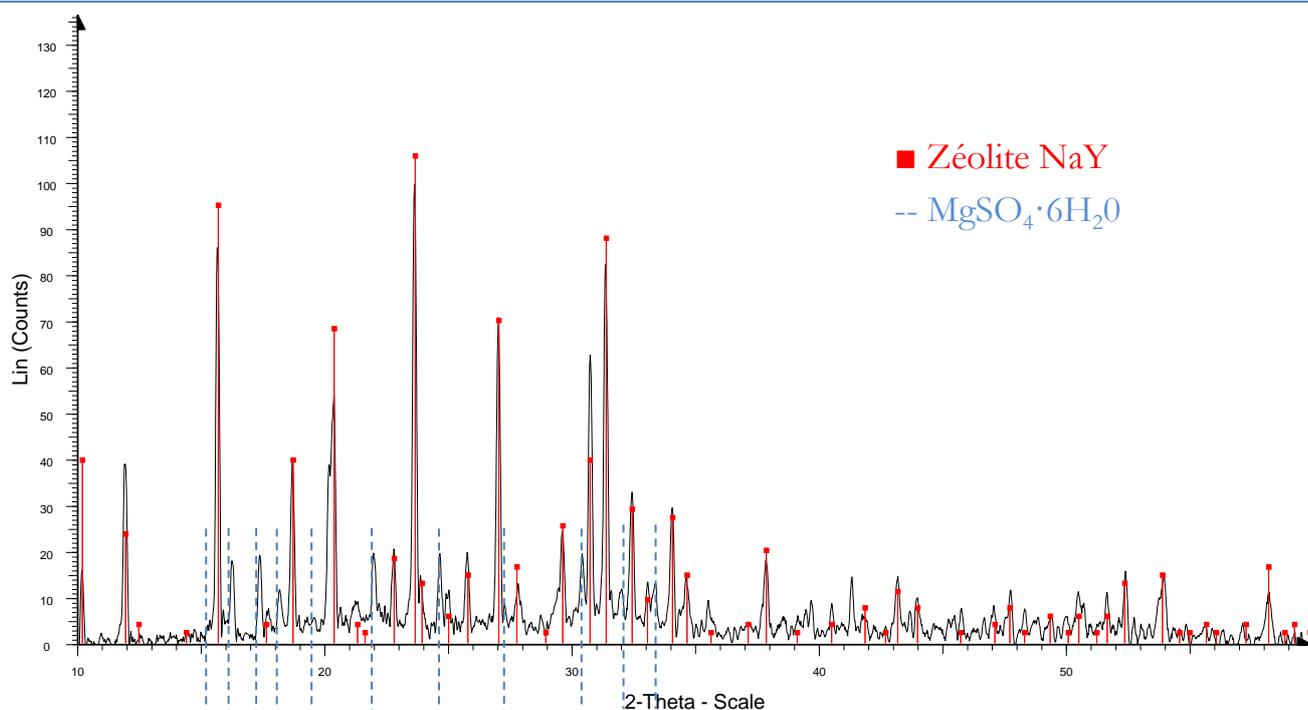


Figure 5.1 Diffractogramme du composite 13X/MgSO₄.

Sur la Figure 5.2, en revanche, les pics correspondant au sulfate de magnésium hexahydraté sont bien présents (le composite serait resté quelque jours sous conditions ambiantes au laboratoire ce qui expliquerait la réhydratation du sulfate de magnésium).

Figure 5.2 Diffractogramme du composite NaY/MgSO₄.

5.3.3 Surface spécifique, isothermes de sorption et distribution des tailles de pores

Tous les échantillons du composite zéolite/xMgSO₄ ont fait l'objet d'une analyse par adsorption/désorption d'azote afin d'étudier l'influence d'ajout du sulfate de magnésium sur des caractéristiques telles que la surface spécifique ou les volumes poreux de ces matériaux. Avant l'analyse, tous les échantillons ont subi un dégazage à 200 °C pendant 12 h sous vide. Toutes les mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareillage décrit dans la Section 2.1.4. Les zéolites seules ont également été analysées et les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour les matériaux composites.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour la zéolite 13X et les composites à base de cette matrice poreuse sont présentées sur la Figure 5.3. Les quatre isothermes ont une hystérésis de désorption par rapport à la courbe d'adsorption et cette boucle d'hystérésis peut être classifiée de type H4 selon la classification de l'IUPAC [5].

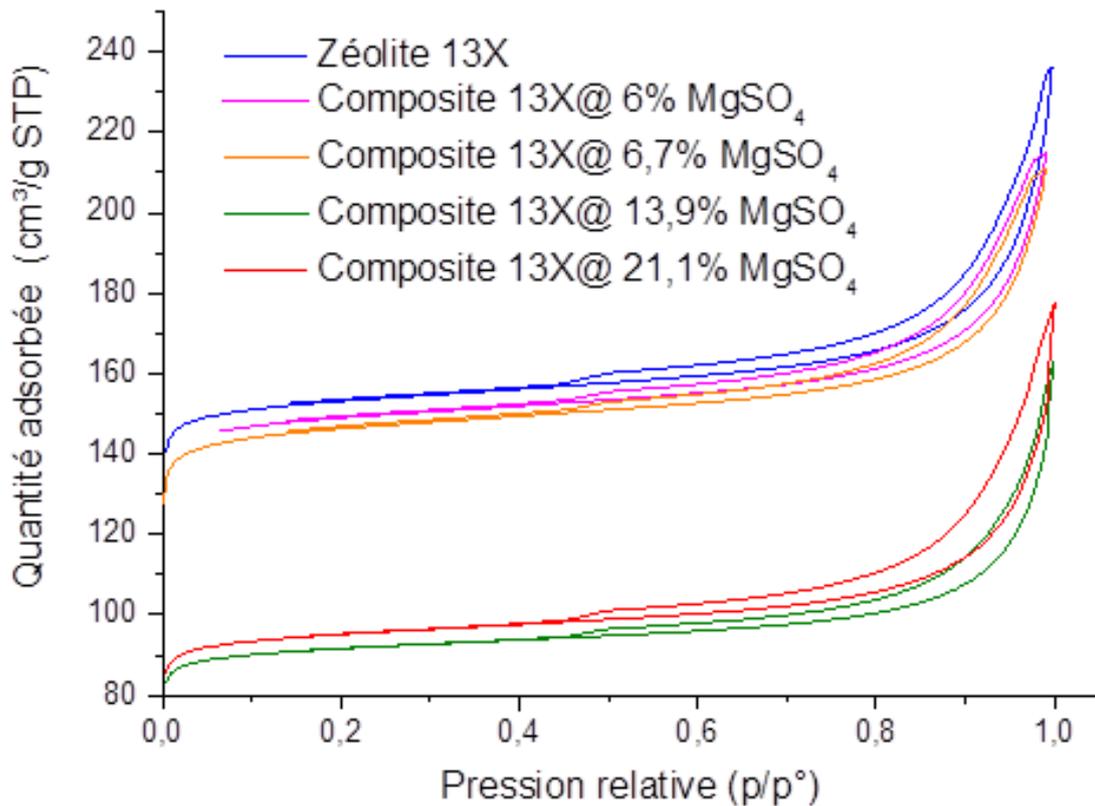


Figure 5.3 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour la zéolite 13X et les composites 13X/MgSO₄.

Les isothermes d'adsorption sont de types I et II ce qui caractérise une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans une zone de très faible pression, suivie par une augmentation lente et progressive de la quantité adsorbée. La boucle d'hystérésis de type H4 étant généralement observée pour des solides microporeux, ces résultats peuvent s'expliquer par le remplissage des micropores de manière continue par adsorption monocouche, adsorption multicouche et jusqu'à la condensation capillaire. Selon les résultats obtenus, il est possible de conclure que l'insertion du sel hygroscopique à l'intérieur des pores de la zéolite, diminue le volume poreux et donc la capacité d'adsorption de la matrice poreuse. Ces résultats mettent également en évidence l'effet négatif du broyage des billes de la zéolite pour former le composite : le composite possédant seulement 13,9 % massique de MgSO₄ possède une capacité de sorption inférieure à celle du composite contenant 21,1 % massique de MgSO₄ sous forme de bille.

La Figure 5.4 présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues pour la zéolite NaY seule et les composite NaY/xMgSO₄. Toutes les isothermes sont de type I selon la classification de l'IUPAC [6] qui sont caractérisées par l'adsorption rapide et prononcée à faible p/p°, suivi par un plateau horizontal et jusqu'à la condensation d'azote dans les micropores. Ces isothermes indiquent que l'adsorbant est composé essentiellement de micropores de largeur inférieure à 1 nm. L'hystérésis observée sur l'isotherme de

désorption dans la zone de forte pression relative, supérieur à 0,9, peut être attribuée à la condensation inter-particulaire [7].

L'ajout progressif du sulfate de magnésium à l'intérieur des pores de la zéolite conduit à la diminution de la capacité de sorption par rapport à la matrice seule. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus dans la littérature [2]. De plus ces résultats mettent en évidence la diminution de la capacité de sorption pour le composite préparé sous air (la courbe rouge sur la Figure 5.4).

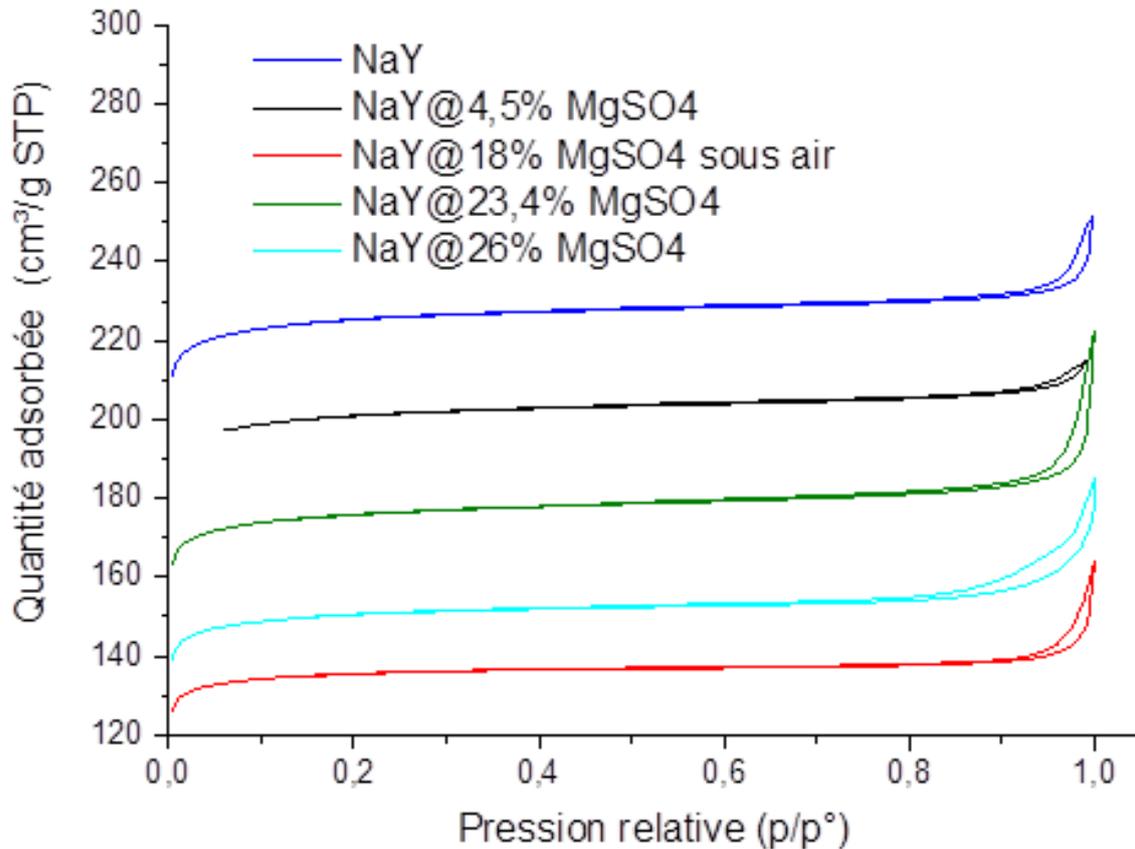


Figure 5.4 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour la zéolite NaY et les composites NaY/MgSO₄.

La surface spécifique de micropores pour les zéolites et les composites est estimée par la méthode *t* de De Boer, le volume total des pores est déterminé au moyen de la méthode BJH, et le volume de micropores est évalué par la méthode Dubinin [8]. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 5.3.

L'analyse des isothermes d'azote par la méthode *t* montre que les échantillons sont microporeux mais avec une grande contribution de la surface externe. L'aire des micropores présente environ 70-85 % de la surface totale pour les composites 13X/xMgSO₄ et environ 85-90 % de la surface totale d'échantillon pour les composites de NaY. Ces résultats mettent en évidence la diminution de la surface des micropores ainsi que la surface totale après imprégnation du sulfate de magnésium quel que soit le composite. Cependant une forte diminution de la surface des micropores du composite

NaY/18%MgSO₄, synthétisé sous air, est observée et correspond à environ 59 % par rapport à la zéolite seule. Cette baisse importante est probablement due au blocage des pores par la formation des cristaux du sulfate de magnésium à l'entrée dans les pores. Dans le cas des composites synthétisés sous vide, la diminution de la surface microporeuse est d'environ 15 à 18 %. La même tendance est observée sur le volume des micropores. La chute du volume poreux total est d'environ de 20 – 35 % pour les composites NaY/MgSO₄ synthétisés sous vide, tandis que, pour le composite NaY/18%MgSO₄ synthétisé sous air cette valeur est de 57 %. La diminution du volume poreux dans le cas des composites 13X/MgSO₄ est d'environ 20 – 40 %.

Tableau 5.3 Caractéristiques physico-chimiques des zéolites et des composites.

Echantillon	Surface des micropores, m ² .g ⁻¹	Surface externe, m ² .g ⁻¹	Surface totale, m ² .g ⁻¹	Volume totale des pores, cm ³ .g ⁻¹	Volume des micropores, cm ³ .g ⁻¹
	Méthode t			BJH	Dubinin
13X	480	165	645	0,35	0,2
13X@13,9%MgSO₄	280	99	379	0,22	0,12
13X@21,1%MgSO₄	294	135	429	0,25	0,13
13X@6,7%MgSO₄	400	95	495	0,32	0,16
13X@6%MgSO₄	385	68	453	0,33	0,20
NaY	748	101	849	0,37	0,3
NaY@18%MgSO₄ (sous air)	440	40	480	0,23	0,13
NaY@23,4%MgSO₄	664	58	722	0,27	0,25
NaY@15,8%MgSO₄	618	94	712	0,22	0,19
NaY@26%MgSO₄	614	80	759	0,31	0,21
NaY@4,5%MgSO₄	695	60	755	0,36	0,28

La surface des micropores pour les zéolites et les composites contenant différentes teneurs en MgSO₄ sont présentées sur la Figure 5.5. Pour les deux types de composites, la diminution de la surface des micropores est observée et ensuite une faible augmentation pour les composites contenant 22 – 26 % massique du sulfate de magnésium. Ceci peut être attribué à la meilleure distribution du MgSO₄ dans les pores de la zéolites [2]. Les échantillons de 13X/6%MgSO₄ et 13X/6,7%MgSO₄ ont une surface de micropores très proche ce qui indique une bonne reproductibilité de la synthèse.

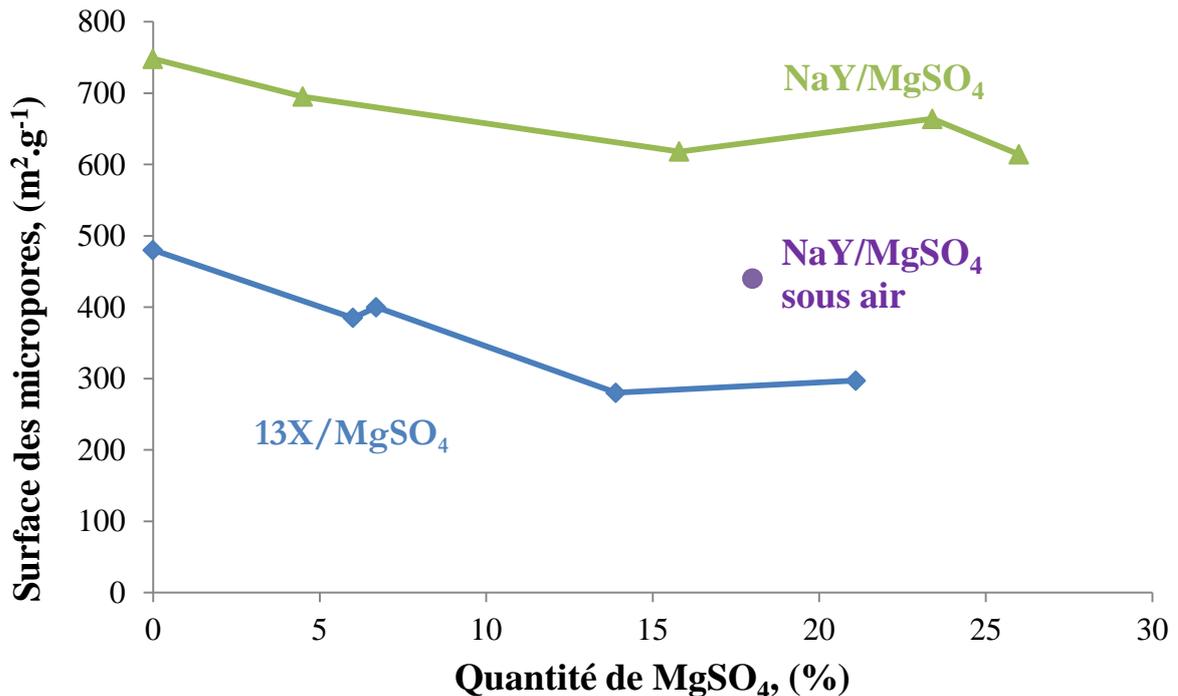


Figure 5.5 Surface des micropores dans les matériaux composites en fonction de la teneur en MgSO₄.

La Figure 5.6 présente la surface totale de l'échantillon en fonction de la teneur en MgSO₄ dans les zéolites. Ces résultats montrent une tendance à la diminution de la surface avec l'imprégnation du MgSO₄ et puis une faible augmentation pour les matériaux avec 22 – 26 % de sulfate de magnésium.

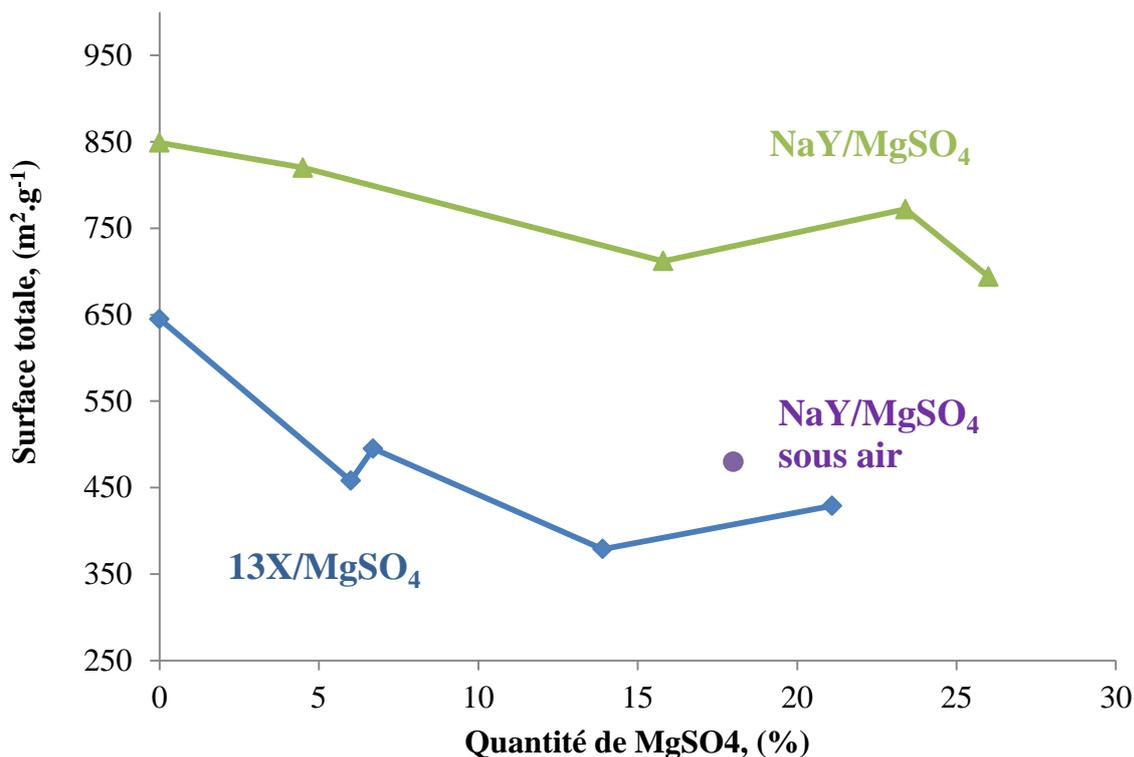


Figure 5.6 Surface spécifique totale dans les matériaux composites en fonction de la teneur en MgSO₄.

La Figure 5.7 présente les distributions de la taille de pores déterminées à l'aide de la méthode DFT (en anglais Density Functional Theory). Ces mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareil décrit dans la Section 2.1.4. Ces résultats confirment que la zéolite seule ainsi que les composites obtenus sont microporeux. Le diamètre des pores du matériau zéolite 13X est entre 0,7 à 0,9 nm, avec une légère contribution jusqu'à 2 nm du composite avec 21,1 % du sulfate de magnésium. Cependant ces résultats montrent la diminution du volume microporeux avec l'augmentation de la teneur en sulfate de magnésium. Dans le cas de la zéolite NaY, le diamètre de pores est compris entre 0,7 et 1,2 nm. Le composite NaY/23,4%MgSO₄ présente une légère diminution du volume poreux par rapport à la zéolite NaY seule. De plus ces résultats confirment les résultats précédents, à savoir la forte diminution du volume poreux du composite NaY/18%MgSO₄ synthétisé sous air. En plus, la taille de pores des composites NaY/MgSO₄ reste dans la même gamme quelle que soit la quantité de MgSO₄ ce qui n'est pas le cas des composites 13X/MgSO₄.

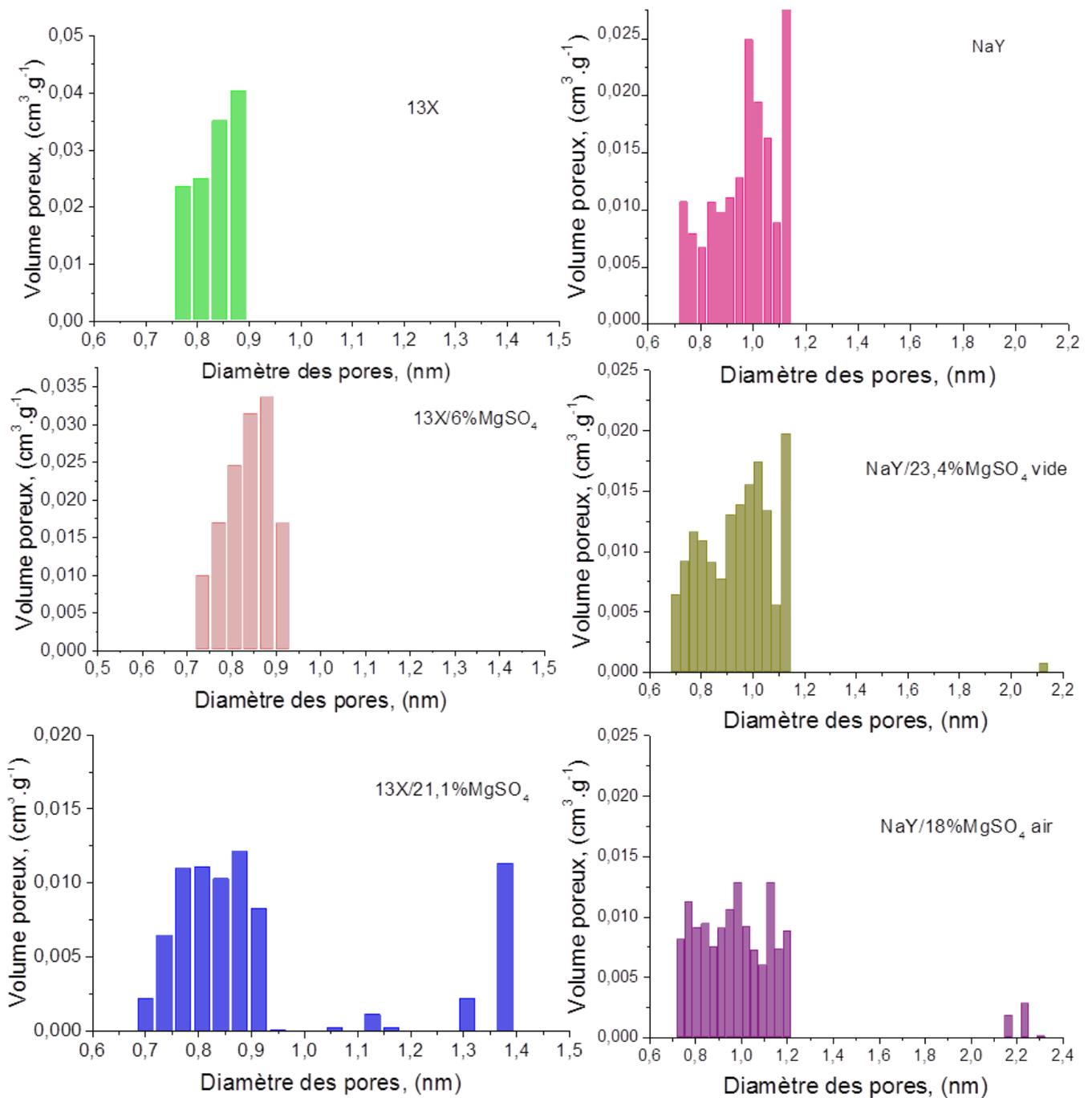


Figure 5.7 Distribution de la taille des pores des zéolites et des composites.

Il est possible de conclure que la distribution de la taille des pores est légèrement modifiée par l'imprégnation du sulfate de magnésium. Il est observé une diminution du volume poreux, probablement causée par le bouchage de pores à cause de la cristallisation du MgSO₄ à l'intérieur de la matrice poreuse. Cette diminution est encore plus importante pour le composite synthétisé sous air. Par conséquent, le choix du procédé de la synthèse est très important car il affectera les performances thermiques du système : l'imprégnation sous vide apparaît plus efficace que l'imprégnation sous air.

5.3.4 Morphologie

Les clichés MEB de la zéolite 13X et du composite 13X/21,1%MgSO₄ sont présentés sur la Figure 5.8. Sur chaque image, la structure cristalline ainsi que la taille des grains micrométriques sont bien préservées, aucune modification de la structure n'a été observée.

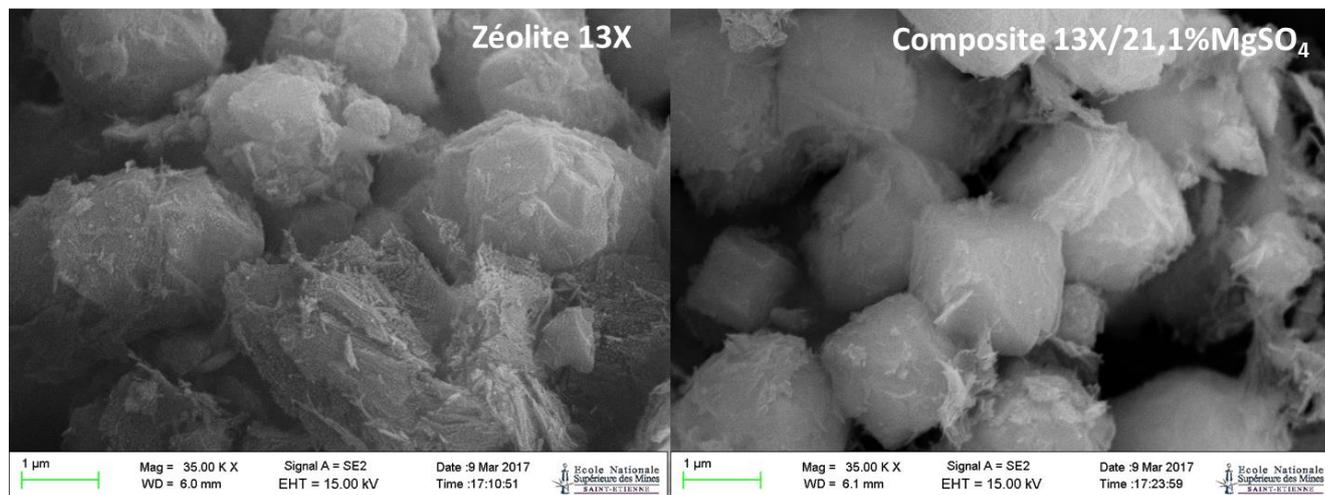


Figure 5.8 Clichés MEB de la zéolite 13X et du composite 13X/21,1%MgSO₄

La Figure 5.9 présente les clichés MEB obtenus pour la zéolite NaY et du composite NaY/23,4%MgSO₄. Comme dans le cas précédent, il n'y a pas de modification de la structure de grains ainsi que de la taille de grains.

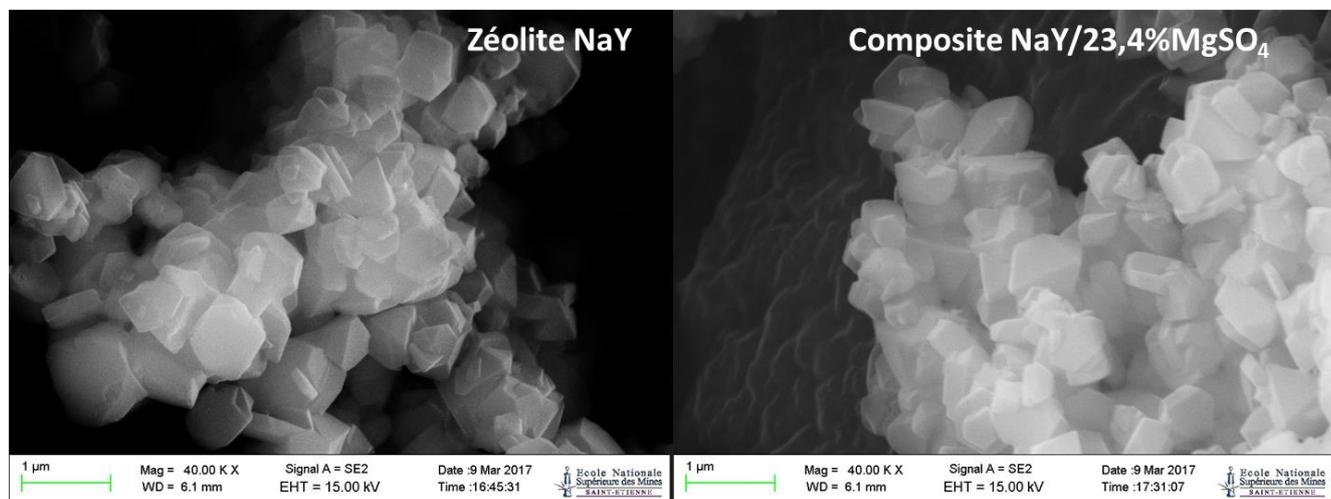


Figure 5.9 Clichés MEB de la zéolite NaY et du composite NaY/23,4%MgSO₄

5.4 Résultats expérimentaux de thermogravimétrie

Afin d'étudier la capacité de sorption ainsi que les cinétiques de sorption par thermogravimétrie, les composites 13X/21,1%MgSO₄ et NaY/23,4%MgSO₄ ont été retenus. Après imprégnation d'environ 20 % du sulfate de magnésium, les composites obtenus possèdent des surfaces spécifiques élevées, égales à 294 et 664 m².g⁻¹ pour les composites 13X/21,1%MgSO₄ et NaY/23,4%MgSO₄ respectivement. De plus, ils

conservent des volumes microporeux assez importants après imprégnation, égaux à 0,13 et 0,25 cm³.g⁻¹ respectivement.

5.4.1 Isobares expérimentales des zéolites et des composites

Les isobares d'adsorption sont réalisées à l'aide de la thermobalance décrite dans la Section 2.2. Les deux étapes, désorption et adsorption, sont réalisées successivement sans remise à l'air de l'échantillon. Le protocole opératoire est présenté sur la Figure 5.10, qui montre également l'allure générale de la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps.

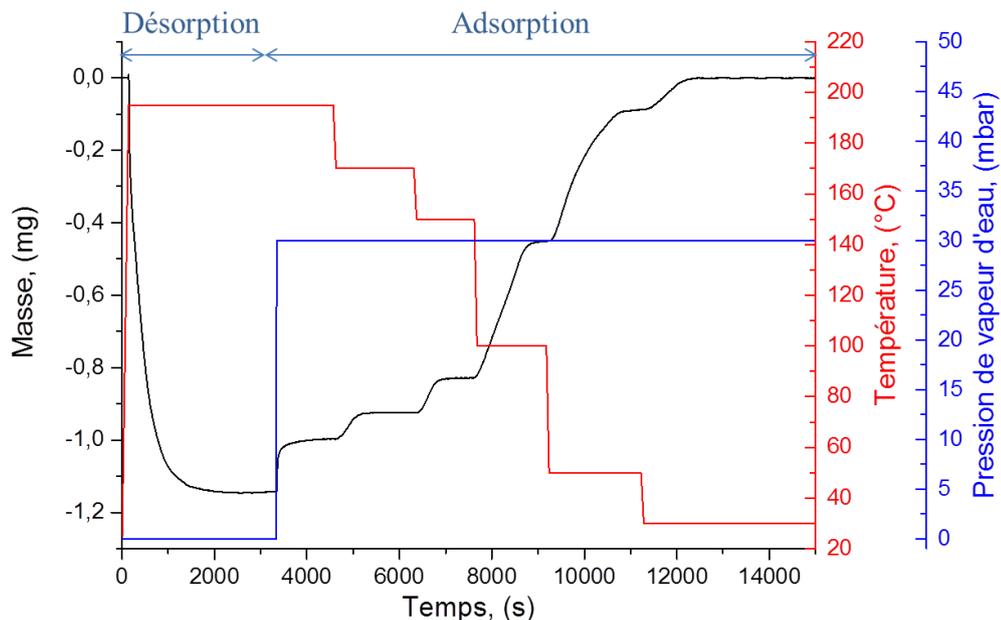


Figure 5.10 Protocole opératoire de l'analyse thermogravimétrique.

Le protocole suivant a été utilisé :

- après avoir placé le matériau dans la nacelle de la thermobalance (masses initiales de l'ordre de 5 à 10 mg) dans les conditions ambiantes, le vide est effectué et la température est augmentée jusqu'à 195 °C (le maximum accessible sur l'appareillage) afin d'éliminer les gaz adsorbés,
- une fois la masse stable, une pression de vapeur d'eau de 30 mbar est introduite dans le système et une prise de masse est observée,
- dès que le palier de prise de masse est achevé, la température est changée dans la thermobalance et fixée à une autre valeur souhaitée pour l'expérience,
- la prise de masse est étudiée pour chaque palier de température par pas de 10 °C, dans des conditions isotherme-isobare.

Les paliers de prise de masse sont étudiés dans la gamme de pression de vapeur d'eau entre 2 et 82 mbar. A partir des expériences de thermogravimétrie, les isobares en fonction de la température sont obtenues.

Les isobares de la zéolite 13X, du composite 13X/21,1%MgSO₄, de MgSO₄ (à partir de résultats décrits dans le Chapitre 3) et les valeurs théoriques du composite 13X/21,1%MgSO₄ sont présentées sur la Figure 5.11 pour des pressions de vapeur d'eau de 7 mbar et 21 mbar. Les autres courbes sont ajoutées dans l'Annexe 3.1. La comparaison des données expérimentales de la zéolite et du composite met en évidence qu'à faible pression de vapeur d'eau (dans la gamme 2-10 mbar), l'imprégnation du sulfate de magnésium dans la matrice poreuse n'apporte aucun bénéfice à la capacité de sorption. A forte valeurs de pression de vapeur d'eau, supérieures à 15 mbar, la teneur en eau dans le composite est inférieure par rapport à la zéolite seule dans la gamme de température 50 – 195 °C. Cependant, à faible température, aux alentours de 25 °C, il est observé un changement d'allure de l'isobare d'adsorption et la teneur en eau dans le composite est supérieure à celle de zéolite seule (Figure 5.11 b)). La teneur en eau pour le composite s'élève à 0,28 gramme d'eau par gramme de solide ce qui représente 75,6 % de la valeur théorique pour ce type du composite.

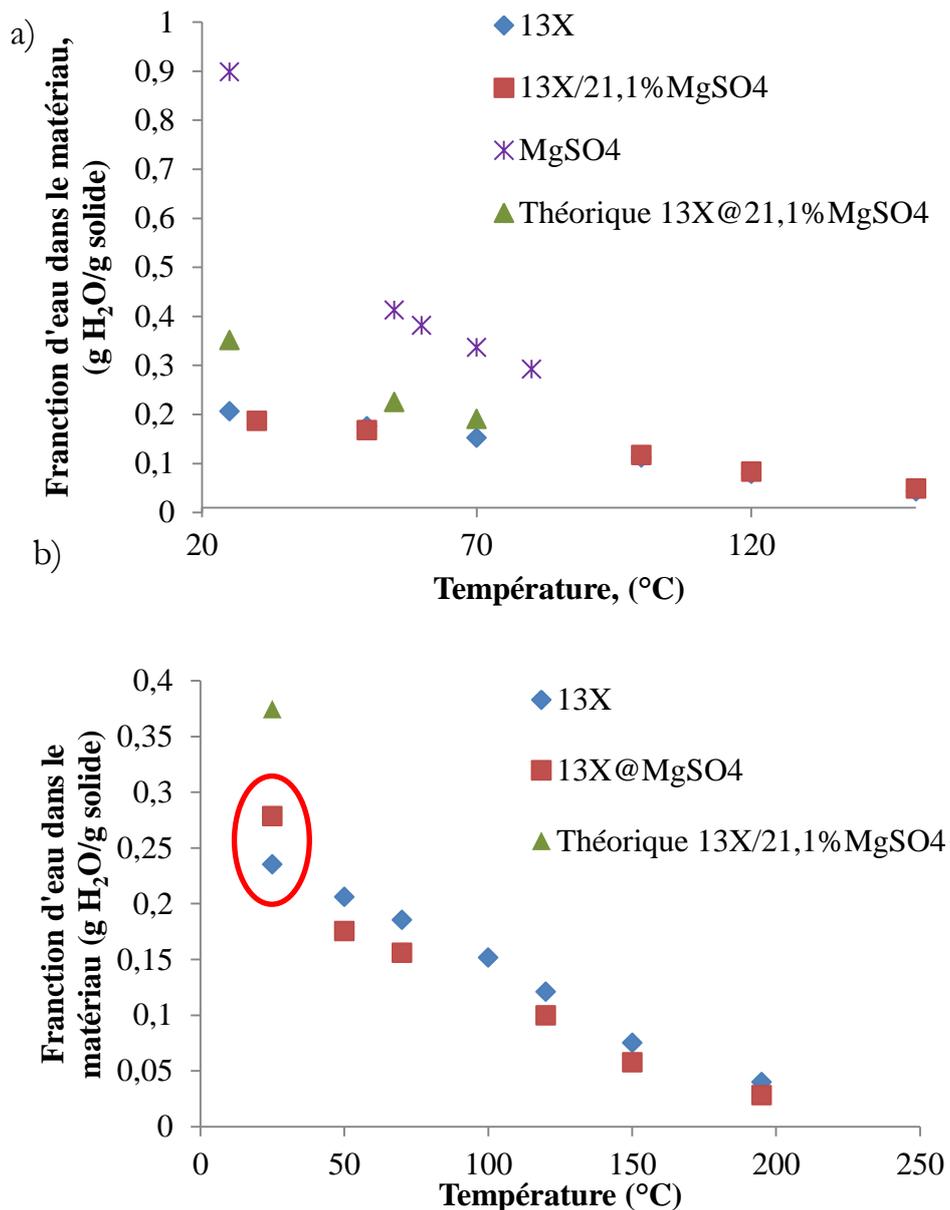


Figure 5.11 Isobares d'adsorption de la zéolite 13X, du composite 13X/21,1%MgSO₄, du MgSO₄ et les valeurs théoriques du composite 13X/21,1%MgSO₄ : a) à 7 mbar, b) à 21 mbar.

La Figure 5.12 présente les isobares de la zéolite NaY, du composite NaY/23,4%MgSO₄, les valeurs théoriques du composite NaY/23,4%MgSO₄ et de MgSO₄ réalisées à des pressions de vapeur d'eau égale à 7 et 21 mbar, comme précédemment. Comme pour les matrices poreuses 13X, à faible pression de vapeur d'eau, les valeurs de teneur en eau de la zéolite et du composite sont très proches, et sont inférieures aux valeurs théoriques. A forte pression de vapeur d'eau, la teneur en eau du composite est soit légèrement supérieure, soit équivalente aux valeurs de la zéolite seule dans la gamme de température entre 50 et 195 °C. Néanmoins, le phénomène d'augmentation brusque de la teneur en eau à basse température a également lieu pour le composite NaY/23,4%MgSO₄ (Figure 5.12 b)). Cette valeur est de 0,35 g H₂O.g⁻¹ solide ce qui correspond à 82,3 % de la valeur théorique.

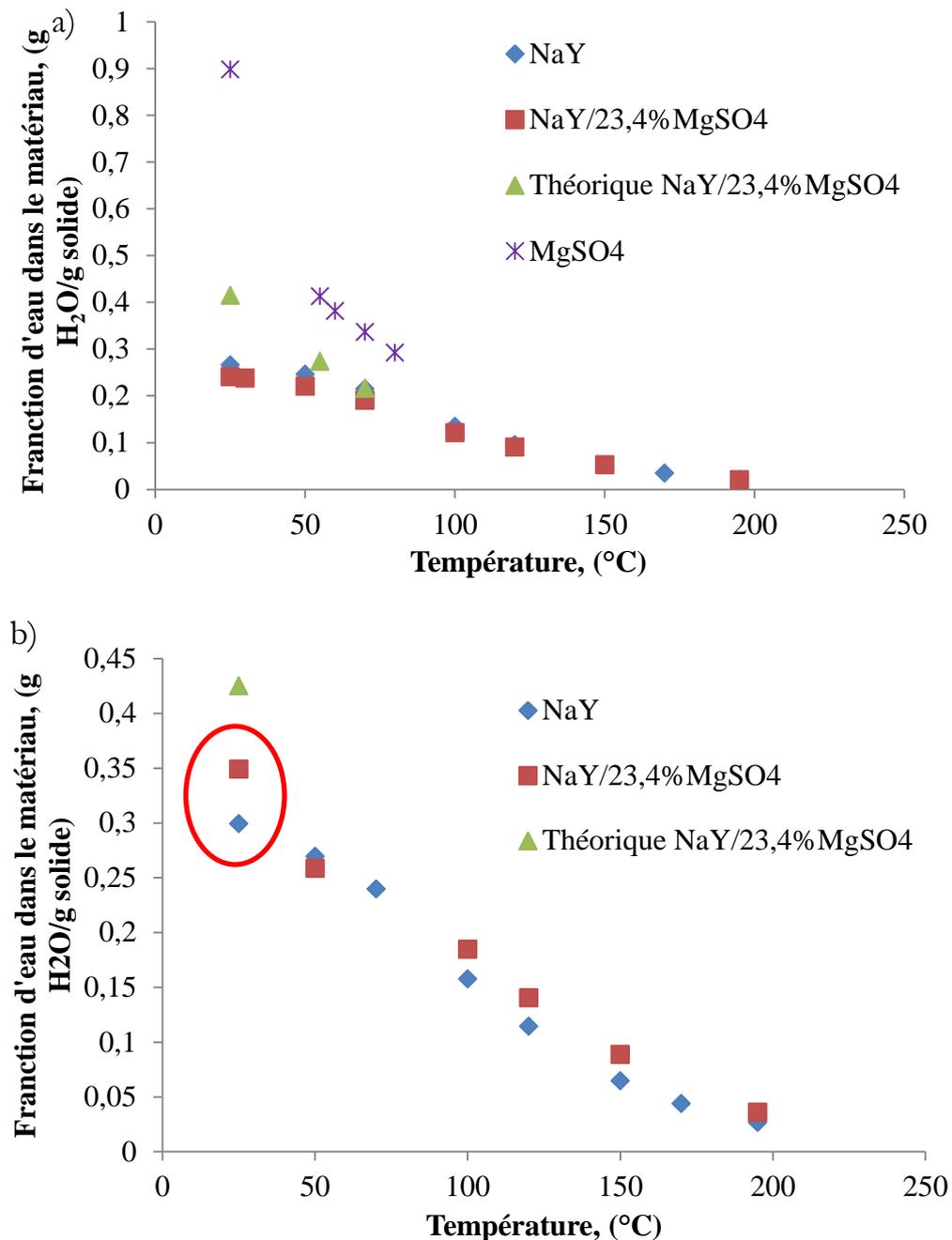


Figure 5.12 Isobares d'adsorption de la zéolite NaY, du composite NaY/23,4%MgSO₄, du MgSO₄ et les valeurs théoriques du composite NaY/23,4%MgSO₄ : a) à 7 mbar, b) à 21 mbar.

Pour des pressions de vapeur d'eau inférieures à 10 mbar et pour des températures supérieures à 50 °C, la teneur en eau dans le composite n'est pas plus importante que dans la matrice seule. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- une cinétique lente d'hydratation du sulfate de magnésium dans ces conditions ;
- certains sites d'adsorption de la zéolite ne sont plus accessibles à la vapeur d'eau suite à l'imprégnation du sulfate de magnésium.

Cependant, à forte pression de vapeur d'eau et basse température, une augmentation brusque de la teneur en eau est observée pour tous les types de composites. Ceci indique une contribution importante du MgSO₄ sur la capacité d'adsorption du composite et donc potentiellement sur les performances thermiques du système.

Afin de vérifier l'influence de MgSO₄ sur la capacité d'adsorption d'un composite, le composite 13X/6%MgSO₄ a été testé à une pression de vapeur d'eau de 30 mbar, et comparé à la zéolite 13X seule dans les mêmes conditions. La Figure 5.13 montre la comparaison des deux isobares. A nouveau, pour une autre teneur en sulfate de magnésium et pour une autre pression de vapeur d'eau, la teneur en eau du composite contenant 6 % massique de MgSO₄ est équivalente à celle de la zéolite seule pour des températures supérieures à 50 °C, et pour une température de 30 °C, est supérieure à celle de la zéolite seule. Cette valeur s'élève à 0,24 g H₂O.g⁻¹ solide par rapport à 0,23 g H₂O.g⁻¹ solide de la zéolite ce qui donne la différence de 3,7 %.

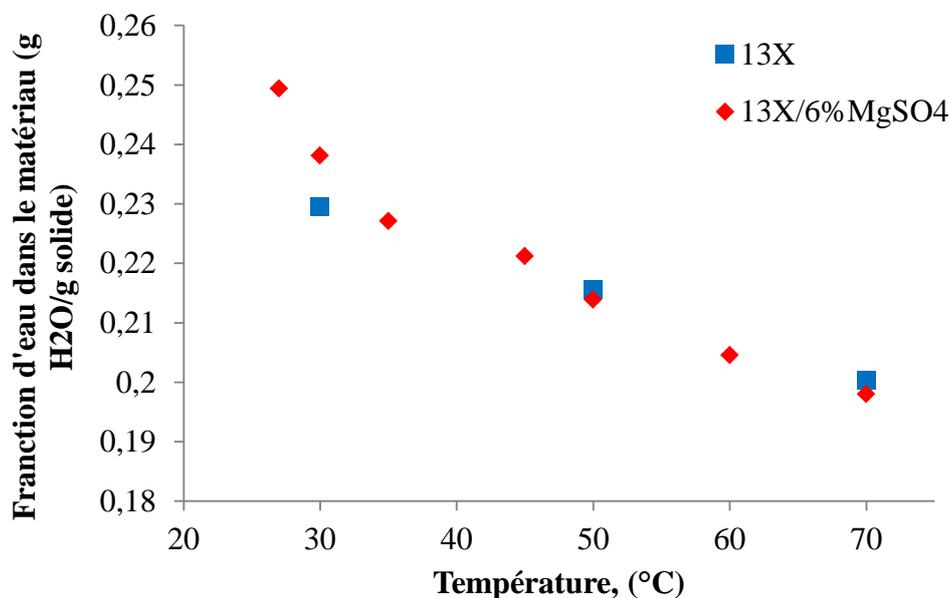


Figure 5.13 Isobares d'adsorption de la zéolite 13X, du composite 13X/6%MgSO₄ à 30 mbar.

La Figure 5.14 présente les isothermes d'adsorption réalisées pour le composite 13X/21,1%MgSO₄ à 50, 70 et 100 °C dans la gamme de pression de vapeur d'eau entre 2 et 100 mbar (ces deux valeurs de pression de vapeur d'eau correspondent aux limites de l'appareillage utilisé). Il est difficile de caractériser l'allure de ces isothermes d'adsorption expérimentales réalisées à 70 et 100 °C. Cependant l'isotherme d'adsorption réalisée à 50 °C est composée de type I et II ce qui correspond à l'adsorption sur un matériau microporeux et, à forte pression de vapeur d'eau, le phénomène de condensation capillaire est observé. L'augmentation de teneur en eau à haute pression peut être attribuée à l'apport du sulfate de magnésium dans ce domaine.

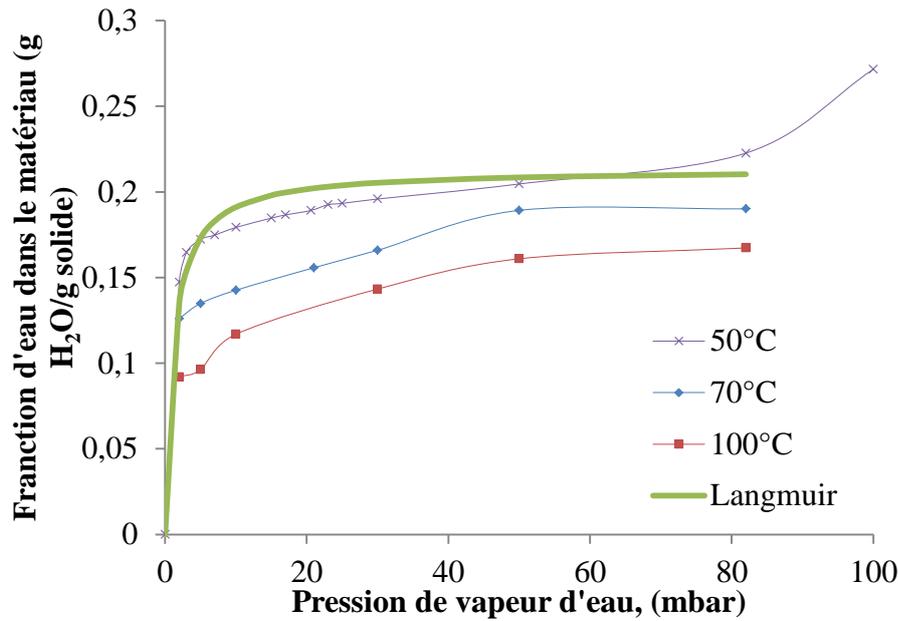


Figure 5.14 Isotherme d'adsorption de 13X/21,1%MgSO₄ à 50, 70 et 100°C.

Au vu de la forme de l'isotherme d'adsorption, il a été décidé de l'exprimer avec l'isotherme de Langmuir s'écrivant :

$$q_{eq} = q_m \frac{CP}{1 + CP} \quad (5.1)$$

où q_m est la quantité d'eau adsorbée à la saturation monocouche, C est la constante de Langmuir et P est la pression de vapeur d'eau.

L'équation de Langmuir est ajustée aux données expérimentales d'isotherme d'adsorption réalisée à 50 °C (Figure 5.14) et les paramètres du modèle sont les suivants : $q_m = 0,213 \text{ g H}_2\text{O.g}^{-1} \text{ solide}$ et $C = 8,61.10^{-3}$.

5.4.2 Courbes cinétiques expérimentales

Une série d'expérience a été réalisée afin d'étudier la cinétique de sorption de la zéolite 13X et du matériau composite 13X/21,1%MgSO₄, et de déterminer l'influence de l'imprégnation du sulfate de magnésium à l'intérieur de la matrice poreuse. La désorption est réalisée selon le protocole décrit dans la Section 5.4.1, à savoir à 195°C sous vide, pour une masse initiale d'échantillon égale à 5-10 mg. Ensuite la température est abaissée, dans un cas jusqu'à 50 °C et, dans le second cas, jusqu'à 60 °C, sous vide primaire (10⁻³ mbar). Une fois la masse d'échantillon stable, la pression de vapeur d'eau est augmentée à une valeur de 10 mbar à 50 °C et 21 mbar à 60 °C. Les courbes de prise de masse m_t/m_∞ en fonction du temps à 50 °C et 10 mbar sont présentées sur la Figure 5.15 et à 60 °C et 21 mbar sur la Figure 5.16 (m_t représente la prise de masse au temps t et m_∞ la prise de masse finale de l'échantillon).

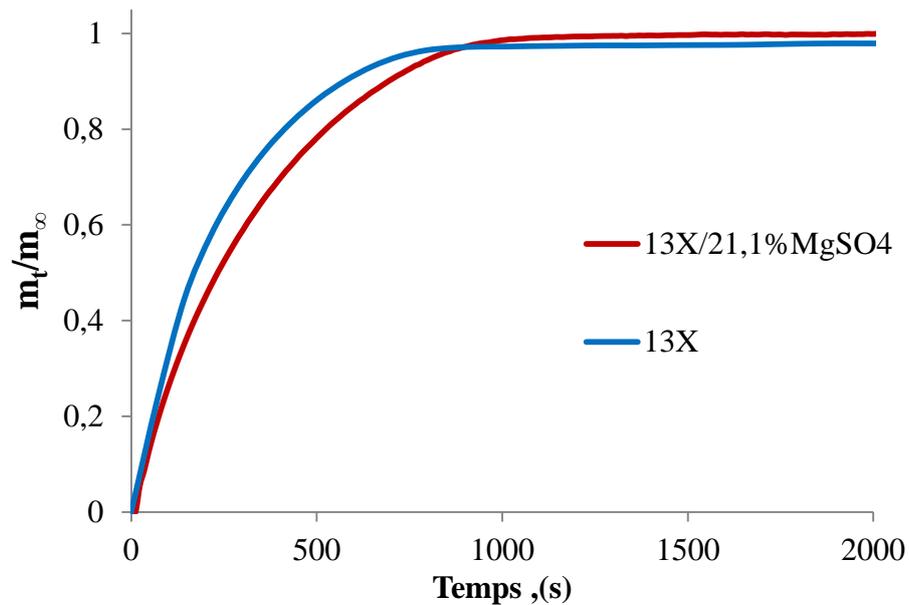


Figure 5.15 Courbes de prise de masse m_t/m_∞ en fonction du temps pour la zéolite 13X et le composite 13X/21,1%MgSO₄ à 50 °C et à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar.

Ces résultats montrent que l'imprégnation du sulfate de magnésium dans la zéolite diminue la cinétique de sorption en empêchant le gaz d'accéder aux sites réactifs de la zéolite. Cependant, il est difficile de distinguer les réactions car simultanées : l'adsorption sur la zéolite et l'hydratation du sulfate de magnésium.

Les expériences réalisées à 60 °C et 21 mbar montrent que la cinétique des deux matériaux augmente par rapport à l'expérience précédente (Figure 5.16). L'allure de courbe est similaire, cependant, il est toujours impossible de différencier la part de la réaction d'hydratation du sulfate de magnésium et de l'adsorption de la zéolite.

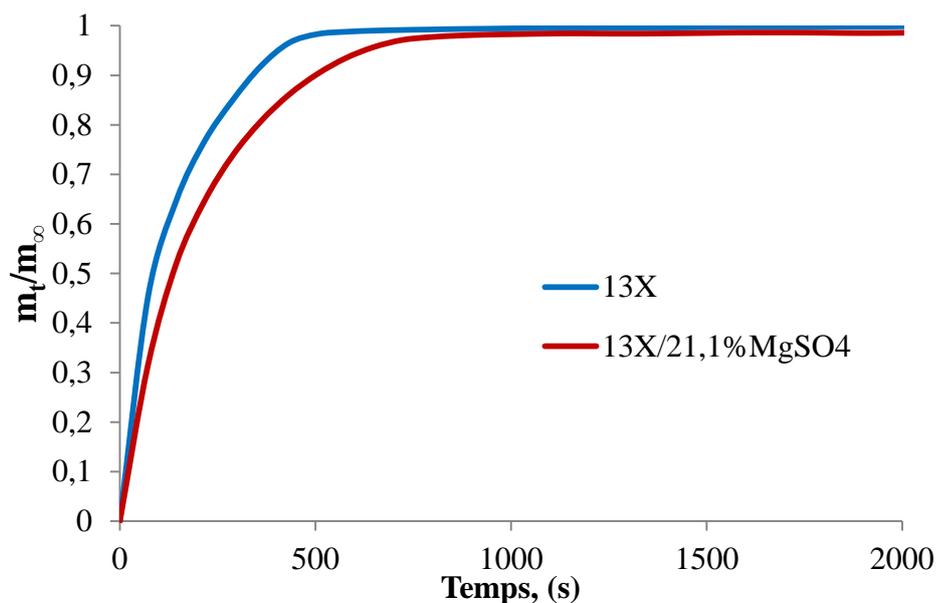


Figure 5.16 Courbes de prise de masse m_t/m_∞ en fonction du temps par la zéolite 13X et le composite 13X/21,1%MgSO₄ à 60 °C et à une pression de vapeur d'eau de 21 mbar.

5.5 Couplage ATG-DSC et chaleur d'hydratation

Afin de pouvoir séparer les deux contributions du matériau composite, l'adsorption par la zéolite et l'hydratation du sulfate de magnésium, le couplage ATG-DSC a été choisi. Pour ces expériences, l'appareil utilisé est une thermobalance Setaram Sensys Evo, décrit dans l'annexe 2.3 et le mode opératoire est identique à celui décrit dans la Section 2.3.2 pour la réaction d'hydratation du sulfate de magnésium : la température est augmentée jusqu'à 150 °C sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar pendant environ 2 h ; ensuite la température est diminuée jusqu'à 35 °C à 10 mbar. Une fois la masse d'échantillon stable, la pression de vapeur d'eau de 30 mbar est introduite. La masse initiale d'échantillon est de l'ordre de 5 – 10 mg. La Figure 5.17 présente les courbes obtenues par l'analyse ATG-DSC.

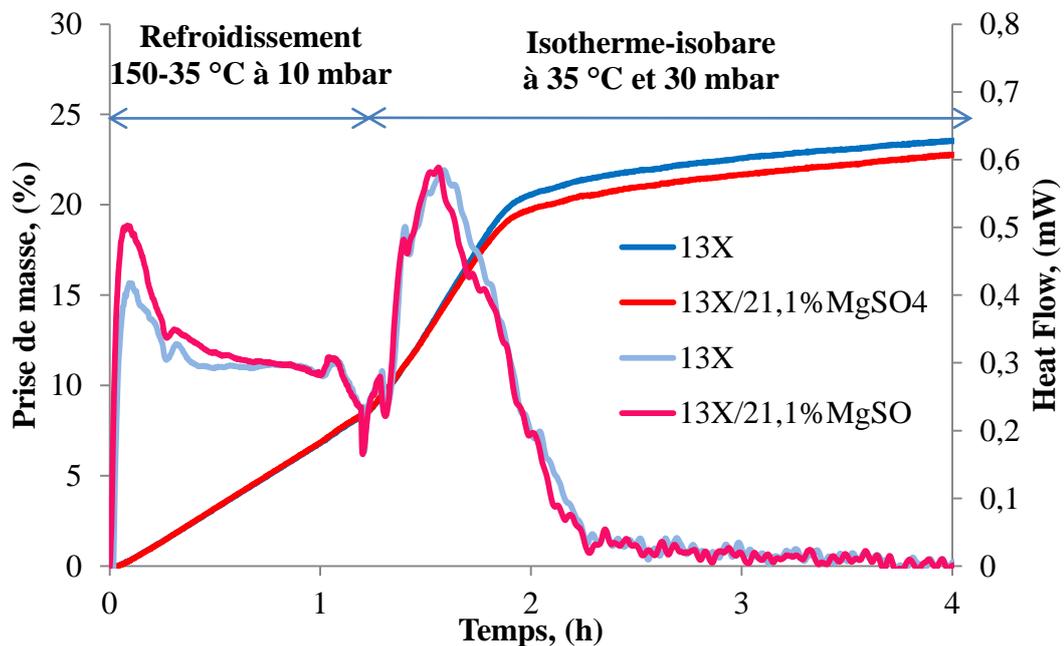


Figure 5.17 Courbes ATG-DSC de la zéolite 13X et du composite 13X/21,1%MgSO₄ : courbes bleues correspondent à la prise de masse et du flux de chaleur du composite 13X/21,1%MgSO₄ et courbes rouges correspondent à la prise de masse et du flux de chaleur de zéolite 13X.

La première partie des courbes, correspondant au refroidissement de l'échantillon de 150 à 35 °C à une pression de vapeur d'eau fixée à 10 mbar, se caractérise par une prise de masse similaire pour les deux échantillons, avec un flux de chaleur un peu plus important pour le composite 13X/21,1%MgSO₄ par rapport à la zéolite seule.

Dans la seconde partie de la courbe, en conditions isothermes à 35 °C, la prise de masse et le flux de chaleur ainsi obtenus montrent que les flux de chaleur pour le composite et la zéolite seule sont quasiment superposés et l'allure des courbes de prises de masse est similaire dans les deux cas, même si la prise de masse finale est légèrement plus importante pour la zéolite seule.

Même s'il y a une petite différence de flux de chaleur dans la première partie de la réaction, l'étude par couplage ATG-DSC ne permet pas de découpler l'influence de l'adsorption par la zéolite et celle de l'hydratation du sulfate de magnésium lors de la sorption par le composite. Les expériences ont été répétées dans d'autres conditions de température et de pressions de vapeur d'eau et les résultats sont présentés dans l'Annexe 5.2.

Néanmoins, l'appareil ATG-DSC a permis d'étudier la chaleur libérée au cours de l'hydratation pour différents matériaux. Pour cela, le protocole suivant a été adopté (Figure 5.18) :

- pour la déshydratation du matériau, une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ a été utilisée, sous un débit d'azote sec, jusqu'à une température de 150 °C pendant 6 h, avant le refroidissement jusqu'à une température de 20 °C,
- pour la phase d'hydratation, la température est abaissée jusqu'à 20 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹, puis un flux saturé en eau est introduit de manière à imposer une pression de vapeur d'eau de 13 mbar.

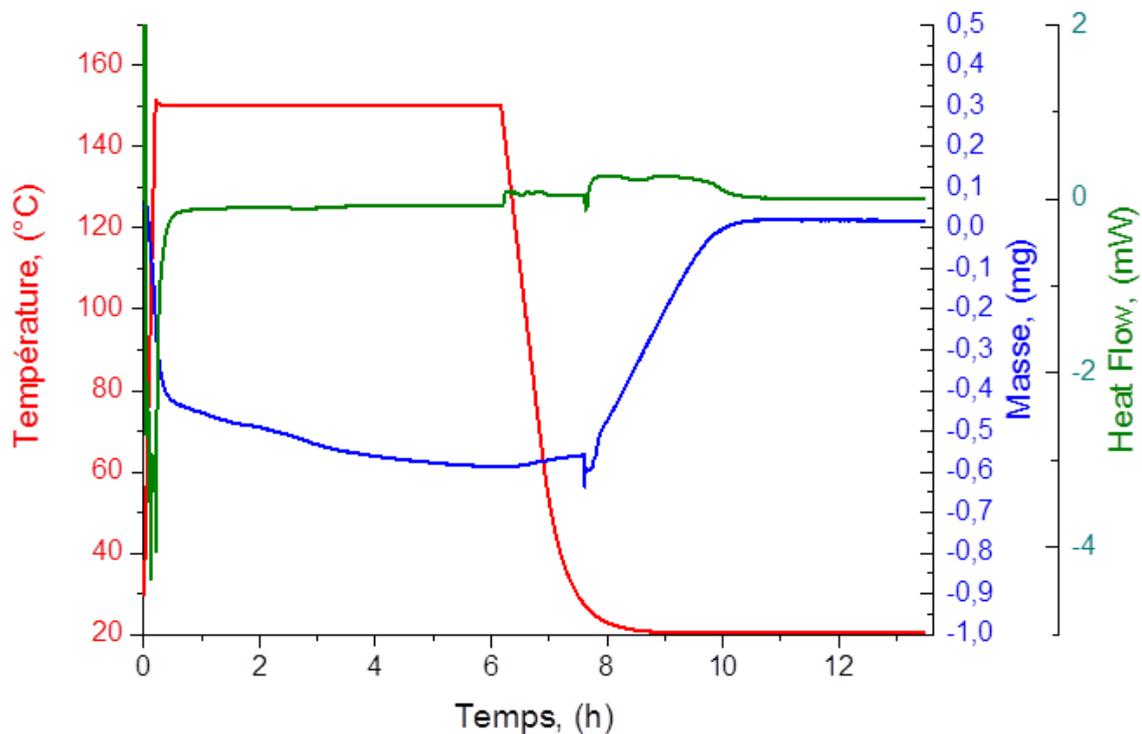


Figure 5.18 Protocole opératoire de charge et de décharge de matériaux de stockage (composite 13X/21,1%MgSO₄)

Les résultats obtenus pour les deux zéolites ainsi que les composites sont rassemblés dans le Tableau 5.4. Le composite 13X/21,1%MgSO₄ montre une augmentation de la chaleur d'hydratation d'environ 15 % par rapport à la zéolite 13X seule. Tandis que l'imprégnation de 23,4 % de sulfate de magnésium dans la zéolite NaY, dans les mêmes conditions d'hydratation, permet d'améliorer la capacité de 29 %. De telles différences entre deux composites peuvent être expliquées par le fait que la zéolite NaY possède des

pores plus larges ce qui permet une meilleure incorporation du MgSO₄ dans la matrice poreuse, ainsi qu'une diffusion plus facile des molécules d'eau dans la porosité. Les résultats expérimentaux ont été comparés avec les résultats de la littérature pour les composites contenant d'environ 15 % massique du MgSO₄ (Tableau 5.4).

Tableau 5.4 Résultats d'hydratation des zéolites 13X et NaY, des composites 13X/21,1%MgSO₄ et NaY/23,4%MgSO₄ à 20 °C et à 13 mbar.

Matériau	Chaleur d'hydratation, J.g ⁻¹	Chaleur d'hydratation, kJ.mol ⁻¹ H ₂ O	Chaleur d'hydratation, J.g ⁻¹ (kJ.mol ⁻¹ H ₂ O) [2]
13X	903	79	910 (80)
13X/21,1%MgSO ₄	1040	91	-
13X/15%MgSO ₄	-	-	731 (87)
NaY	979	69	978 (67)
NaY/23,4%MgSO ₄	1104	89	-
NaY/15%MgSO ₄	-	-	1090 (80)

Les valeurs obtenues dans le cas des zéolites seules sont très similaires à celles reportées dans la littérature.

Dans le cas du composite à base de zéolite 13X, l'augmentation de la teneur en sulfate de magnésium de 15 à 21,1 % permet un gain notable de la chaleur d'hydratation. Pour le composite à base de zéolite NaY, ce gain est beaucoup plus faible.

Conclusion

Dans le but d'améliorer les performances du stockage de chaleur par sulfate de magnésium, limitées notamment par le transfert de masse dans le lit réactif, la dispersion de ce sel dans une matrice poreuse est une stratégie prometteuse. La matrice poreuse offre une grande surface disponible au MgSO₄, et de plus, le matériau actif comme la zéolite permet de bénéficier de la chaleur libérée par l'adsorption de l'eau. Dans ce chapitre, la synthèse et les caractérisations du matériau composite zéolite/MgSO₄, ainsi que les expériences thermogravimétriques et calorimétriques ont été mises en œuvre. Les résultats obtenus montrent l'influence du processus de synthèse sur les propriétés structurales ainsi que les capacités de sorption. La synthèse par l'imprégnation humide sous vide permet la meilleure incorporation de la solution aqueuse dans les pores de la zéolite et limite la cristallisation du sulfate de magnésium à la surface et donc le bouchage des pores. Les composites synthétisés par cette méthode montrent des surfaces poreuses et des volumes des micropores plus importants.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les isobares d'adsorption par thermogravimétrie ont été réalisées. Ces résultats indiquent de faibles capacités de sorption du composite à basse pression de vapeur d'eau, entre 2 et 10 mbar, sur toute la gamme de température par rapport à la zéolite seule. Les mêmes observations ont été réalisées à forte pression de vapeur d'eau, de 15 à 82 mbar, dans la gamme de température 70 – 195 °C. Cependant, en diminuant la température, un gain de teneur en eau a lieu. La cause des faibles teneurs en eau semble être la faible cinétique d'hydratation du sulfate de magnésium au sein de la zéolite dans ces conditions. Ce phénomène a été observé au cours de l'étude de la réaction d'hydratation dans le Chapitre 2. A forte pression de vapeur d'eau et basse température, la réaction d'hydratation est rapide et la contribution du sulfate de magnésium est plus importante ce qui explique la hausse de la teneur en eau dans le matériau composite.

Les courbes de cinétiques de sorption de la zéolite et des matériaux composites ont été obtenues. Ces résultats mettent en évidence la diffusion de la vapeur d'eau qui est limitante dans les pores du composite. Cependant, il est difficile de séparer les deux phénomènes : la réaction d'hydratation du sulfate de magnésium et l'adsorption par la zéolite. Le couplage de la thermogravimétrie et de la calorimétrie différentielle ne permet pas non plus de distinguer ces deux phénomènes. Les mesures de la chaleur d'hydratation des matériaux montrent des valeurs supérieures aux valeurs des zéolites, de 15 et 29 % respectivement, pour le composite 13X/21,1%MgSO₄ et NaY/23,4%MgSO₄. Bien que le composite NaY/23,4%MgSO₄ montre un gain remarquable de la chaleur d'hydratation, son utilisation sous forme de poudre pour l'application du stockage de chaleur s'avère difficile.

A l'issue de cette étude, la recherche de nouveaux matériaux composites – matrice poreuse et sel hygroscopique – apparaît nécessaire dans l'objectif de maîtriser les transferts massiques et thermiques.

Référence

- [1] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, and J.-J. Roux, “Development and characterisation of a new MgSO₄–zeolite composite for long-term thermal energy storage,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 7, pp. 1831–1837, Jul. 2011.
- [2] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, and A. Auroux, “Heats of water sorption studies on zeolite–MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 112, pp. 112–119, May 2013.
- [3] G. T. Whiting, D. Grondin, D. Stosic, S. Bennici, and A. Auroux, “Zeolite/MgCl₂ composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 128, pp. 289–295, Sep. 2014.
- [4] K. Korhammer, M.-M. Druske, A. Fopah-Lele, H. U. Rammelberg, N. Wegscheider, O. Opel, T. Osterland, and W. Ruck, “Sorption and thermal characterization of composite materials based on chlorides for thermal energy storage,” *Appl. Energy*, vol. 162, pp. 1462–1472, Jan. 2016.
- [5] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, “IUPAC Technical Report Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem*, 2015.
- [6] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, Jan. 1985.
- [7] T. Yamamoto, Y. H. Kim, B. C. Kim, A. Endo, N. Thongprachan, and T. Ohmori, “Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure,” *Chem. Eng. J.*, vol. 181, pp. 443–448, 2012.
- [8] F. Rouquerol, J. (Jean) Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology, and applications*, Academic P. Academic Press, 1999.

Conclusion générale

Afin d'atteindre les objectifs imposés par l'Union Européenne en matière de réduction des émissions des gaz à effet de serre et de maîtrise de la consommation d'énergie, la présence d'un système de stockage d'énergie thermique dans les bâtiments résidentiels est considérée comme essentielle afin de valoriser efficacement l'énergie solaire. Cette étape permet d'équilibrer l'offre et la demande d'énergie dans le temps, de minimiser les pertes d'énergie et donc d'améliorer l'efficacité énergétique globale des procédés et des systèmes. Les systèmes de stockage de chaleur par composite à sorption sont des technologies prometteuses du point de vue des perspectives qu'elles ouvrent. C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail de recherche, financé par l'ARC Energie de la région Rhône-Alpes. L'objectif général de ce travail a consisté en deux échelles d'études : la première échelle correspondait à l'étude des réactions chimiques sur le sel hygroscopique MgSO_4 ; la seconde échelle considérait l'analyse des phénomènes couplés: les cinétiques (adsorption et réaction chimique) ainsi que les transferts de masse et de chaleur au sein du composite zéolite/ MgSO_4 .

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a mis en évidence la diversité des matériaux étudiés et des projets réalisés dans le cadre du stockage de chaleur. Différents couples réactifs ont été présentés en fonction de leur densité de stockage, des conditions de fonctionnement, de la puissance fournie et du gain de température. Le stockage d'énergie thermique par voie chimique apparaît le mieux adapté car il correspond aux densités énergétiques les plus importantes ($> 1 \text{ GJ.m}^{-3}$). Le couple réactif $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a été choisi comme un candidat prometteur pour les systèmes de stockage d'énergie thermique. Cependant, la mise en œuvre ce type de système est difficile en raison de la réversibilité incomplète aux cours des cycles, ce qui génère une limitation par les transferts de masse. Les études menées ont montré que le recours aux matrices poreuses, telles que les zéolites, et l'élaboration des matériaux composites permettaient de diminuer les difficultés liées aux transferts de masse et de chaleur. Les phénomènes d'adsorption sur les zéolites sont bien connus. En revanche, la compréhension des mécanismes des réactions de déshydratation et d'hydratation de MgSO_4 nécessite des études supplémentaires car très peu d'études ont été réalisées jusqu'à présent.

La caractérisation physico-chimique de la poudre commerciale de sulfate de magnésium heptahydraté a permis de mettre en évidence la porosité au cœur des grains. Pour étudier la réactivité intrinsèque du solide sans influence du transport de gaz dans ces pores, la poudre a été broyée. De plus, la caractérisation du sulfate de magnésium heptahydraté par DRX a montré la présence d'une fraction de sulfate de magnésium hexahydraté. Etant donné que la contribution de la transformation du sulfate de magnésium heptahydraté en sulfate de magnésium hexahydraté est négligeable pour l'application, il a été décidé d'étudier la déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté formé in-situ à partir de sulfate de magnésium heptahydraté. L'étude de la morphologie de la poudre par la granulométrie laser et MEB a permis d'obtenir la distribution de taille des grains de la poudre ainsi que la forme des grains, considérée comme sphérique.

L'objectif principal de cette étude a été de proposer la modélisation des réactions de déshydratation et d'hydratation de MgSO_4 . Dans un premier temps, nous nous sommes

intéressés à la stabilité des phases solides et à une étude thermodynamique du système. Les premières expériences de thermogravimétrie ont été réalisées en fixant la température et la pression de vapeur d'eau lors de la réaction de déshydratation. Les mesures de la variation de masse effectuées pour différentes température et pressions de vapeur d'eau ont mis en évidence la dépendance de la perte de masse du solide initial aux conditions fixées dans le système. En revanche, la surface spécifique du solide initial n'a pas d'influence sur la variation de masse finale après déshydratation ce qui signifie que le phénomène d'adsorption ne prédomine pas sur la réaction d'hydratation. D'autres expériences de thermogravimétrie réalisées en fixant la pression de vapeur d'eau et en utilisant des paliers de température ont permis l'obtention des isostères dans une gamme de température entre 35 et 80 °C et une gamme de pression de vapeur d'eau entre 10^{-3} et 7 hPa. Le système « hydrate-vapeur d'eau » a ainsi pu être identifié comme un système divariant : les hydrates sont non-stœchiométriques et sont des solutions solides de molécules d'eau dans le sulfate de magnésium. La formulation des modèles thermodynamiques d'un système divariant a été développée en utilisant le modèle de quasi-chimie des éléments de structure. Un modèle de molécules d'eau localisées dans la structure cristalline du solide a été développé et appliqué, ce qui a conduit à obtenir une bonne corrélation avec les isothermes expérimentales. Ce modèle a permis de montrer que la constante d'équilibre K suit la loi de Van't Hoff sur toute la gamme de température. La valeur de l'enthalpie de réaction a ainsi été calculée et est égale à $\Delta H = 54,3$ kJ par mole d'eau.

L'obtention de courbes cinétiques a été faite par thermogravimétrie sur des échantillons de poudre de faible masse initiale afin de s'absoudre de l'influence des transferts de chaleur et de matière au sein du lit de poudre, dans les conditions isothermes et isobares. L'étude de l'impact de la température, et de la pression de vapeur d'eau sur la vitesse de réaction a mis en évidence que :

- à une pression de vapeur d'eau donnée, la vitesse de réaction augmente avec la température ;
- une augmentation de pression de vapeur d'eau à température fixée conduit à la diminution de la vitesse de réaction ;
- pour la plupart des expériences réalisées, la perte de masse est monotone et décroissante alors que à forte pression de vapeur d'eau (50 mbar à 60 °C) la courbe cinétique a une allure sigmoïde ce qui indique un changement de processus de transformation.

Le test expérimental de pseudo-stationnarité, réalisé par thermogravimétrie couplée à la calorimétrie différentielle à balayage, a permis de conclure à la non-stationnarité du système. Ce résultat s'explique par le fait que le solide perd en continue des molécules d'eau et donc l'accumulation d'intermédiaires réactionnels se produit au sein du système. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus a conduit à l'écriture d'un mécanisme réactionnel de diffusion des molécules d'eau dans la solution solide vers la surface, suivi de leur transfert de la surface vers l'atmosphère. L'ajustement du modèle cinétique, écrit sur la base de ce mécanisme, aux courbes expérimentales permet de mettre en évidence que l'étape du transfert des molécules d'eau à la surface de la particule est l'étape limitante de la réaction. L'application de ce modèle cinétique aux courbes expérimentales a ainsi montré

une bonne corrélation quelle que soit la température et la pression de vapeur d'eau. Les valeurs du coefficient de transfert à la surface k ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ont été déterminées pour différentes températures et différentes pressions de vapeur d'eau. L'évolution du coefficient de transfert à la surface en fonction de la température a montré que la réaction suit une loi d'Arrhenius dans le domaine de température comprise entre 35 et 60 °C, et une énergie d'activation apparente a été déterminée comme égale à 91,7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La troisième partie de cette thèse concernait la vitesse de la réaction d'hydratation. Les résultats expérimentaux réalisés sur deux hydrates SH1 et SH2 par thermogravimétrie isotherme-isobare ont mis en évidence trois phénomènes majeurs pour décrire la réaction au cours du temps :

- la réaction se déroule selon deux étapes :
 - o une première partie rapide, comprise entre 0 – 20 % de la transformation totale ;
 - o la vitesse de la seconde étape est plus faible et présente un maximum pour les plus fortes pressions de vapeur d'eau ;
- une augmentation de la pression de vapeur d'eau conduit à l'augmentation de la cinétique pour les deux phases.

Ces études ont conduit à la proposition d'un mécanisme qui met en jeu deux régimes :

- la diffusion des molécules d'eau dans la solution solide jusqu'à ce que leur concentration à la surface des grains atteigne une valeur seuil ;
- la germination d'une phase cristalline de sulfate de magnésium hexahydraté à la surface des grains suivie par la croissance de cette phase vers l'intérieur du grain.

A nouveau, un modèle cinétique a été écrit sur la base de ce mécanisme réactionnel. L'application de ce modèle aux courbes expérimentales a permis de déterminer les paramètres cinétiques relatifs à la diffusion des molécules d'eau dans la solution solide (le coefficient de diffusion D), la germination du sulfate de magnésium hexahydraté (la fréquence surfacique de germination γ) et le développement de cette phase (la réactivité surfacique de croissance ϕ) pour différentes températures et différentes pressions de vapeur d'eau. De manière qualitative, les trois paramètres cinétiques augmentent avec la température. La fréquence surfacique de germination γ ainsi que la réactivité surfacique de croissance ϕ augmentent de manière linéaire avec la pression de vapeur d'eau dans la gamme de pressions étudiée.

La dernière partie de cette étude a consisté à l'approfondissement des connaissances et l'amélioration du transfert de chaleur et de masse pour le matériau composite zéolite/ MgSO_4 . Il a été montré que le choix du procédé de synthèse joue un rôle important dans la conception des matériaux composite pour le stockage d'énergie thermique. En effet la synthèse par l'imprégnation humide sous vide permet une meilleure incorporation de la solution aqueuse dans les pores de la zéolite et limite la cristallisation du sulfate de magnésium à la surface et donc le bouchage des pores. Les résultats de ces études montrent que les capacités de sorption d'eau du composite sont plus faibles que dans le cas des

zéolites à faible pression de vapeur d'eau. Cependant, à forte pression de vapeur d'eau et basse température, le gain de teneur en eau est important. Bien que l'ajout du sel hygroscopique dans la matrice poreuse diminue la cinétique de sorption par le fait de la diffusion limitante dans les pores, ceci améliore les performances du matériau composite obtenu en termes de capacité de fixation de vapeur d'eau. La quantité de chaleur dégagée au cours de la sorption est plus importante de 15 et 29 % pour les composites 13X/21,1%MgSO₄ et NaY/23,4%MgSO₄ par rapport à la matrice seule, respectivement (mesurée à 20 °C sous une pression de vapeur d'eau de 13 mbar).

Le système réactionnel entre le sulfate de magnésium et la vapeur d'eau est maintenant bien décrit, aussi bien du point de vue de sa description thermodynamique que de la compréhension des mécanismes et des modèles cinétiques des réactions d'hydratation et de déshydratation. Néanmoins, il serait nécessaire d'obtenir plus de données expérimentales pour la réaction d'hydratation afin d'obtenir une loi d'évolution des paramètres cinétiques avec la température.

Concernant le composite, bien que l'influence du sulfate de magnésium dans la matrice poreuse soit évidente, la quantification des deux phénomènes couplés que sont la sorption par la zéolite et la réaction chimique du sulfate de magnésium, apparaît nécessaire mais complexe. Un point clé est la caractérisation fine de la position du sel hygroscopique au sein de la matrice poreuse après imprégnation. Une approche numérique pourrait ensuite être envisagée de manière à coupler les réactions d'hydratation/déshydratation du sel hygroscopique et les phénomènes d'adsorption/désorption de la zéolite avec les transferts de chaleur et de matière à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif du composite. Une autre échelle de modélisation, plus macroscopique encore, pourrait alors être abordée en considérant les hétérogénéités des conditions thermodynamiques et chimiques. Les résultats de cette dernière modélisation pourraient être confrontés à des résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes de stockage d'énergie thermique.

Annexes

Annexe 1 Solutions strictement régulières

L'approximation des solutions strictement régulières permet d'obtenir les formes mathématiques simples des solutions non parfaites. Elle inclut les phénomènes habituellement superposés artificiellement au modèle, les phénomènes de démixtions, elle met en évidence les imperfections des solutions.

Dans cette annexe, les notions des solutions régulières sont détaillées afin d'accéder aux solutions strictement régulières.

Définition des solutions régulières

La solution de N constituants est dite régulière si son entropie molaire de mélange est la même que celle d'une solution parfaite. L'expression générale de l'entropie molaire de mélange est suivante :

$$S^{mix} = R \sum_{i=0}^N x_i \left(-T \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} - \ln \gamma_i - \ln x_i \right) \quad (\text{A1.1})$$

Dans le cas de la solution parfaite, $\gamma_i = 1$ quelle que soit la température et donc on peut en déduire, quelle que soit la composition :

$$\sum_{i=0}^N x_i \left(T \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} + \ln \gamma_i \right) = 0 \quad (\text{A1.2})$$

Pour que cette expression soit satisfaite, il est nécessaire que pour tout constituant i :

$$T \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} + \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{A1.3})$$

En intégrant cette expression, on obtient :

$$T \ln \gamma_i = \mathfrak{B}_i(x) \quad (\text{A1.4})$$

La grandeur \mathfrak{B}_i est indépendante de la température mais dépend de la composition. D'après cette définition, l'entropie d'excès d'une solution régulière est nulle.

Définition des solutions strictement régulières

En supposant que $\mathfrak{B}_1/T = \mathfrak{B}_2/T = B$, la solution à deux constituants est dite strictement régulière, si les coefficients d'activité satisfont les expressions de Margulès du deuxième degré :

$$\ln\gamma_1 = Bx_2^2; \ln\gamma_2 = Bx_1^2 \quad (\text{A1.5})$$

le coefficient B est indépendant de la composition mais dépend de la température.

Ces solutions sont régulières puisque elles peuvent être définies par la forme $\mathfrak{B}_i(x)$.

Les solutions strictement régulières constituent une famille particulière des solutions régulières. Toutes les propriétés des solutions régulières sont conservées, à savoir :

- l'entropie de mélange est identique à celle d'une solution parfaite,
- l'entropie d'excès est nulle.

Annexe 2.1 Pseudo-stationnarité

En cinétique homogène, la stationnarité se traduit par le fait qu'au cours de la réaction, les concentrations des intermédiaires restent constantes. Si $[X_i]$ est la concentration de l'espèce X_i , on obtient :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = 0 \quad (\text{A2.1})$$

En cinétique hétérogène, les intermédiaires sont consommés ou produits dans des zones réactionnelles localisées. En notant $n(X_i)$ la quantité des intermédiaires X_i , le régime de pseudo-stationnarité peut être exprimé selon :

$$\frac{dn(X_i)}{dt} \approx 0 \quad (\text{A2.2})$$

En désignant par V le volume de la zone réactionnelle où se produit l'étape élémentaire, l'équation (A2.2) s'écrit comme :

$$\frac{dn(X_i)}{dt} = V \frac{d[X_i]}{dt} + n(X_i) \frac{d(\ln V)}{dt} \approx 0 \quad (\text{A2.3})$$

Le régime est donc pseudo-stationnaire si les deux critères suivants sont satisfaits :

- la concentration des intermédiaires est constante dans le temps :

$$V \frac{d[X_i]}{dt} = 0 \quad (\text{A2.4})$$

- la variation des dimensions des zones réactionnelles au cours du temps est lente :

$$n(X_i) \frac{d(\ln V)}{dt} \approx 0 \quad (\text{A2.5})$$

Annexe 2.2 Méthode du test pseudo-stationnarité

Comme présenté dans la Section 4.1.1, en régime pseudo-stationnaire, les courbes de vitesse obtenues par thermogravimétrie et calorimétrie doivent être superposables entre elles.

En effet, la vitesse de variation de masse obtenue par thermogravimétrie dans les conditions pseudo-stationnaires peut être exprimée par :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = n_0 \frac{d\alpha}{dt} \sum_g M_g v_g \quad (\text{A2.5})$$

où n_0 est la quantité de matière du solide initial, M_g est la masse molaire du gaz G intervenant dans la réaction bilan, v_g est le coefficient stœchiométrique de ce gaz, α est le degré d'avancement.

La calorimétrie mesure le flux de chaleur qui est proportionnel à la variation d'enthalpie ΔH de réaction et à la vitesse de réaction. Le flux de chaleur dans les conditions pseudo-stationnaires peut être écrit sous la forme :

$$\frac{dQ}{dt} = n_0 \frac{d\alpha}{dt} \Delta H \quad (\text{A2.6})$$

Il est évident qu'à tous les instants de la réaction, le rapport de ces deux vitesses est une valeur constante :

$$\frac{d(\Delta m)/dt}{dQ/dt} = \frac{\sum_g M_g v_g}{\Delta H} \quad (\text{A2.7})$$

Si l'hypothèse de la pseudo-stationnarité est satisfaisante, en traçant la vitesse de variation de masse en fonction de la vitesse de flux de chaleur, on obtient une droite. A partir de cette droite, la valeur de la variation d'enthalpie de réaction peut être obtenue.

Annexe 2.3 Description du couplage thermogravimétrie-calorimétrie

Dans cette annexe, un appareil Sensys Evo TG-DSC de Setaram est présenté. C'est une thermobalance symétrique qui réalise simultanément les mesures de la variation de masse et du flux de chaleur au cours du temps.

Le schéma d'appareil est représenté sur la

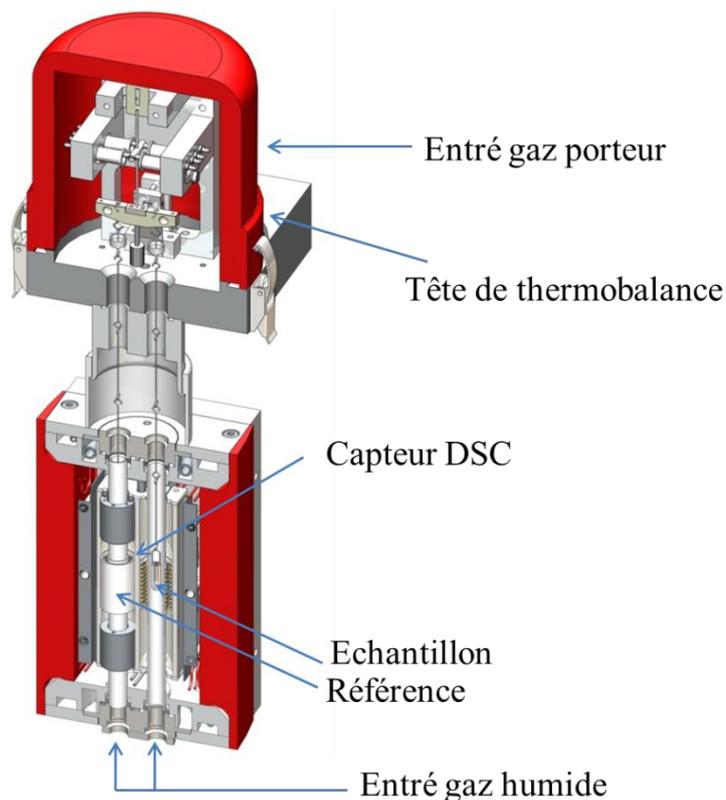


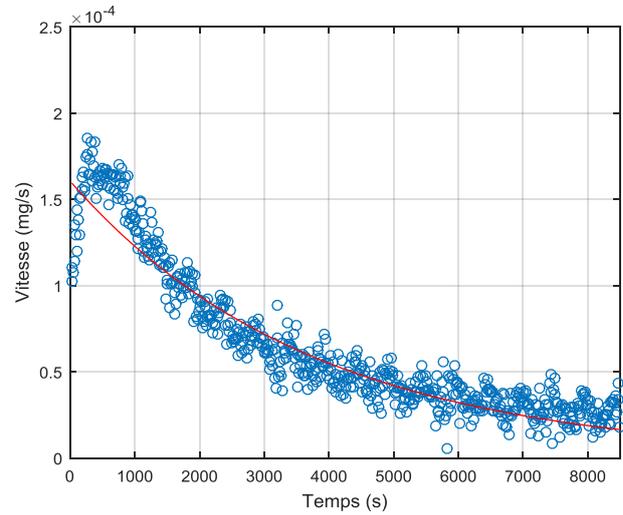
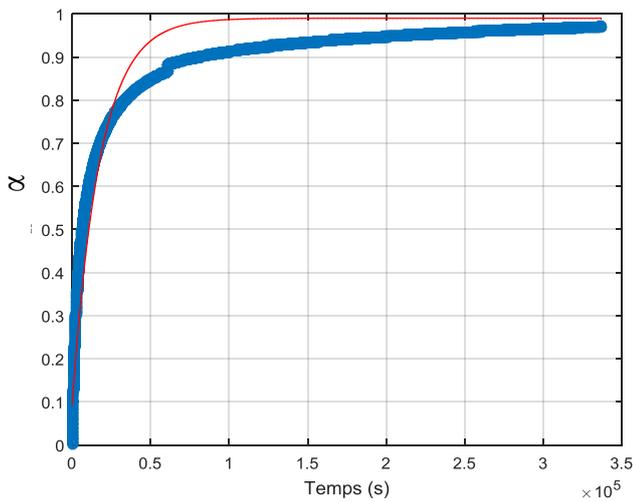
Figure 0.1 Schéma de thermobalance Sensys Evo TG-DSC de Setaram.

La variation de masse de l'échantillon est mesurée grâce à la balance électrique placée dans la tête de l'appareil. Le flux de gaz circule à la pression atmosphérique dans la thermobalance. Le gaz porteur, composé uniquement d'hélium (2 L.h^{-1}) est introduit dans la tête de thermobalance afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau. Le gaz auxiliaire, composé d'azote et de vapeur d'eau (1 L.h^{-1}), est introduit par le bas dans le four. La pression de vapeur d'eau est fixée à l'aide d'un générateur de vapeur d'eau Setaram Wetsys.

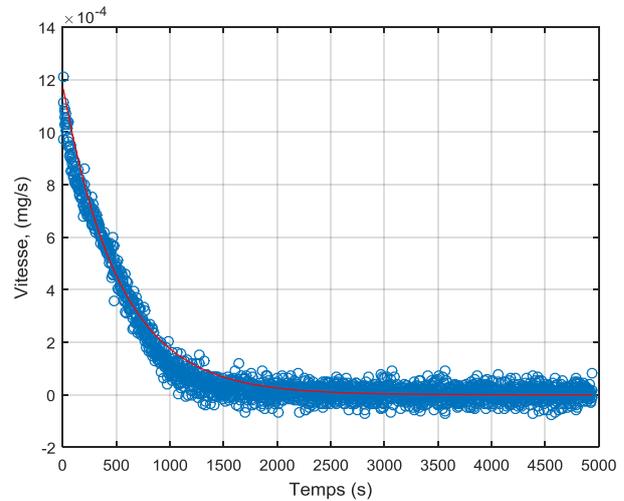
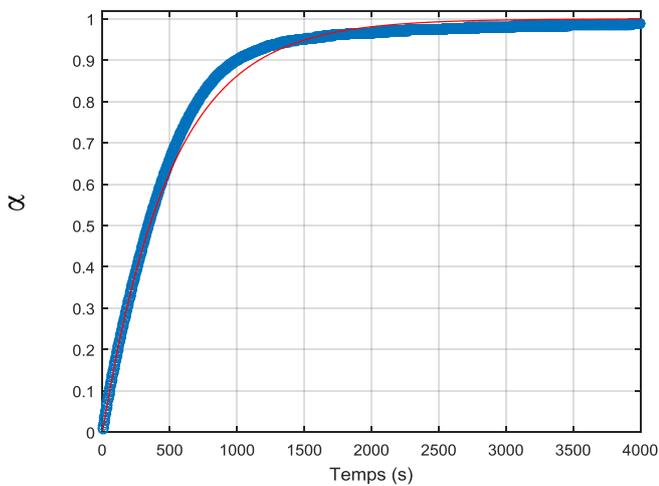
Annexes 2.4 Résultats de la modélisation de la réaction de déshydratation

Cette annexe présente les ajustements des courbes calculées à partir de l'équation (4.14) et (4.18) (Chapitre 4, section 4.1.3) aux courbes expérimentales de déshydratation du sulfate de magnésium hexahydraté. Les courbes du degré d'avancement en fonction du temps et de la vitesse de perte de masse en fonction du temps sont représentées pour trois conditions opératoires.

- 5 mbar 45 °C



- 5 mbar 50 °C



- 10 mbar 55 °C

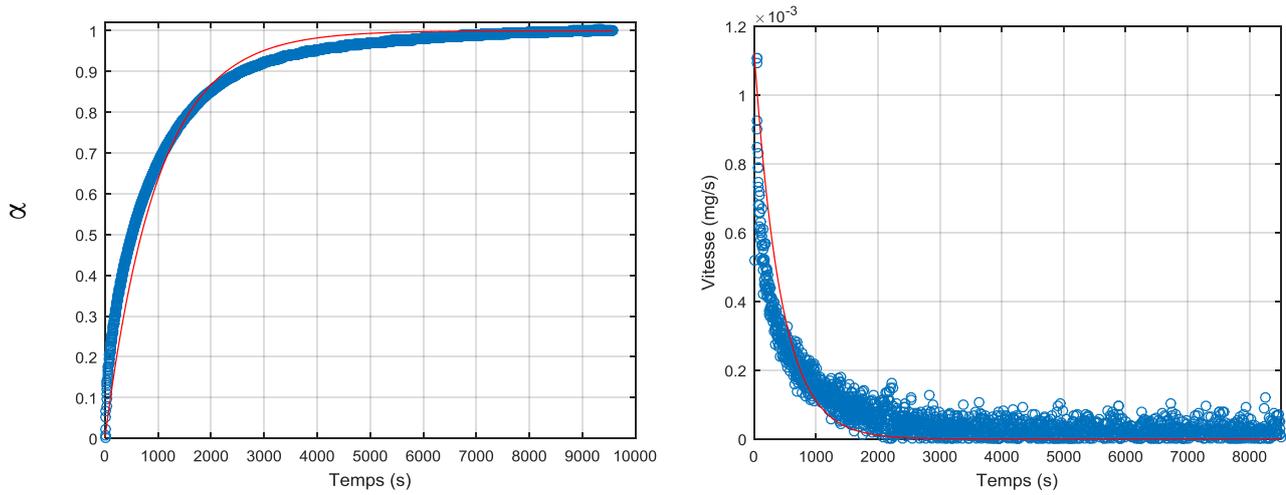


Figure 0.2 Comparaison entre les courbes expérimentales et les modèles pour la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Annexe 2.5 Modèle cinétique à deux processus

Cette Annexe décrit un modèle de germination-croissance anisotrope à développement interne de la nouvelle phase solide, avec une étape limitante de croissance localisée à l'interface interne.

Dans le cas où la réaction se déroule en régime pseudo-stationnaire et en faisant l'hypothèse qu'une des étapes élémentaires du mécanisme réactionnel est l'étape limitante, c'est-à-dire qu'elle contrôle la vitesse de la réaction globale, cette dernière peut s'écrire [1].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi(T, P_i) S_m(t) = \frac{1}{n_0} \phi(T, P_i) G_D s_p(t) \quad (\text{A2.8})$$

où $\phi(T, P_i)$ est la réactivité surfacique de croissance, $S_m(t)$ est la fonction spatiale, n_0 est la quantité initiale de solide réactif, G_D est un facteur géométrique qui prend différentes expressions selon la nature de l'étape limitante et la forme géométrique des particules ($G_D=1$ si l'étape limitante se déroule à l'interface quelle que soit la géométrie) et $s_p(t)$ est l'aire de la surface active.

A l'échelle d'une particule, considérée sphérique, on note r_0 et r_i le rayon initial du $\text{MgSO}_4 \cdot \varepsilon \text{H}_2\text{O}$ et le rayon de l'interface interne du produit formé $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à un instant t respectivement (Figure C). Au fur et à mesure, l'interface interne de nouvelle phase progresse.

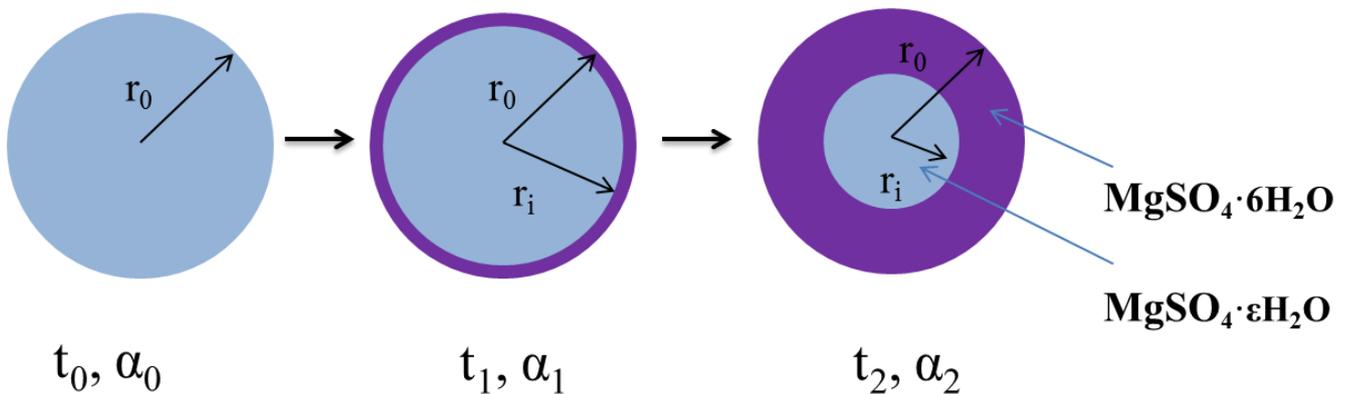


Figure 0.3 Représentation d'une particule partiellement transformée.

Lorsque les deux processus de germination et de croissance ont lieu simultanément, la vitesse globale de réaction au temps t dépend de la vitesse de croissance de chacun des germes, qui ont donc été formés entre l'instant initial et le temps t . La vitesse d'apparition des germes est caractérisée par la fréquence surfacique de germination γ et leur vitesse de croissance par la réactivité surfacique de croissance ϕ . Dans des conditions isotherme-isobare, la fréquence surfacique de germination γ et la réactivité surfacique de croissance ϕ , qui sont des fonctions de la température et de la pression de vapeur d'eau, sont donc indépendantes du temps ; la vitesse de la réaction pour l'ensemble des particules d'une poudre peut alors être exprimée [2] selon :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma\phi}{n_0} \int_{\xi}^t S_L(\tau) G_D s_p(\tau, t) d\tau \quad (\text{A2.9})$$

où $S_L(\tau)$ est la surface libre disponible pour la germination dans le temps τ , $s_p(\tau, t)$ est l'aire de la surface active (l'interface où l'étape limitante se déroule), τ est le temps où un germe apparaît sur la surface d'une particule.

La surface libre de la germination (S_L) correspond à l'aire totale de toutes les particules qui n'ont pas encore commencé à réagir au temps τ . Elle est donnée comme :

$$S_L(\tau) = N_0 s_0 \exp(-\gamma s_0 \tau) \quad (\text{A2.10})$$

où N_0 est le nombre de particules, s_0 est l'aire initiale d'une particule.

L'aire de la surface active d'une particule $s_p(\tau, t)$, dans le cas d'une l'étape limitante à l'interface interne, peut être définie par l'expression suivante :

$$s_p(\tau, t) = s_i = 4\pi r_i^2 \quad (\text{A2.11})$$

Afin d'exprimer l'expression de r_i , il faut exprimer la vitesse de diminution du volume initial de la phase réactive

- d'une part par la consommation de cette phase par la réaction :

$$\frac{dV_A}{dt} = n_0 V_{mA} \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{A2.12})$$

- d'autre part comme le produit de l'aire de l'interface interne (s_i) à l'instant t et de la vitesse de déplacement de cette interface dans la direction radiale :

$$-\frac{dV_A}{dt} = -s_i \frac{dr_i}{dt} \quad (\text{A2.13})$$

où V_A est le volume du solide réactif, V_{mA} est le volume molaire du solide réactif.

A partir de ces deux expressions, il est possible de déduire la variation du rayon de l'interface interne de la particule :

$$\frac{dr_i}{dt} = -\frac{n_0 V_{mA}}{s_i} \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{A2.14})$$

En exprimant la vitesse de réaction à l'aide de l'équation (A2.8) et en intégrant l'équation (A2.14) entre r_0 et r_i pour le temps compris entre τ et t , on obtient l'expression :

$$r_i = r_0 \left(1 - \frac{V_{mA} \phi(t - \tau)}{r_0} \right) \quad (\text{A2.15})$$

En remplaçant dans l'équation (A2.9), l'aire de la surface active par la combinaison des équations (A2.11) et (A2.15), la surface libre de germination par l'expression (A2.10) et en écrivant le rapport N_0/n_0 par $3V_{mA}/4\pi r_0^3$, la vitesse de la réaction d'hydratation de l'ensemble des particules d'une poudre est donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 12\pi r_0 \gamma \phi V_{mA} \int_{\xi}^t \left(1 - \frac{V_{mA} \phi(t - \tau)}{r_0} \right)^2 \exp(-4\pi r_0^2 \gamma \tau) d\tau \quad (\text{A2.7})$$

Annexes 3.1 Résultats des isobares obtenues pour les zéolites et les composites

Cette annexe regroupe l'ensemble des résultats des isobares obtenues pour les zéolites NaY et 13X, et pour les composites NaY/23,4%MgSO₄ et 13X/21,1%MgSO₄.

- NaY

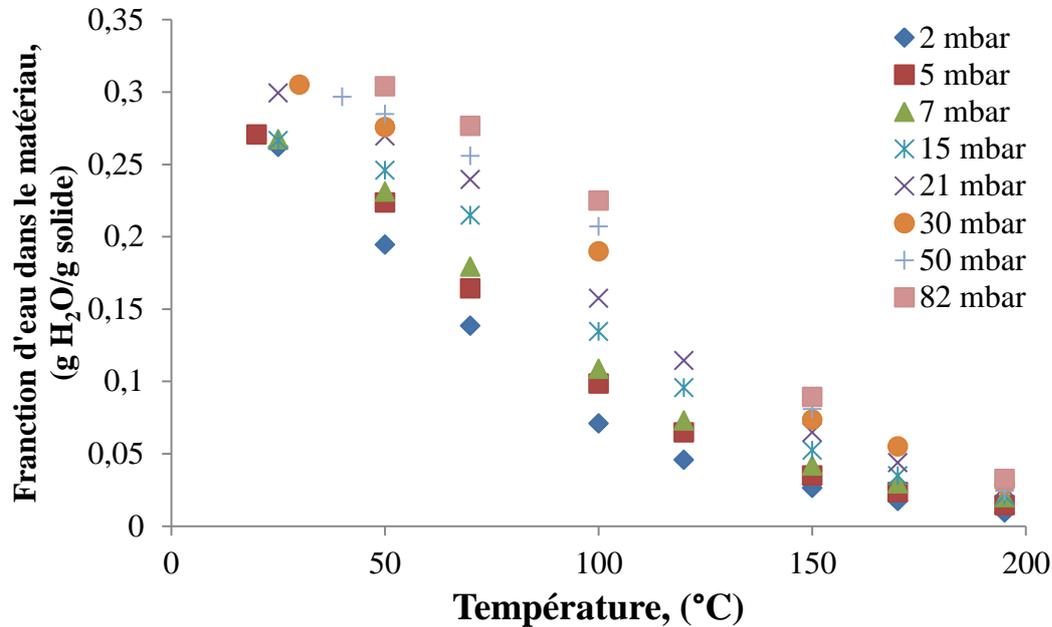


Figure 0.4 Isobares d'adsorption de la zéolite NaY.

- NaY/23,4%MgSO₄

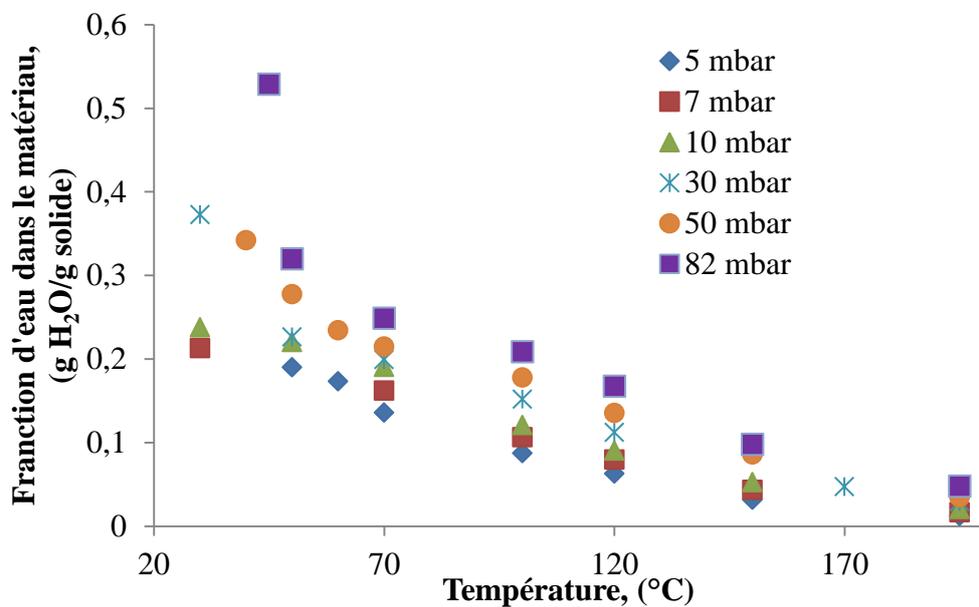


Figure 0.5 Isobares d'adsorption du composite NaY/23,4%MgSO₄.

- 13X

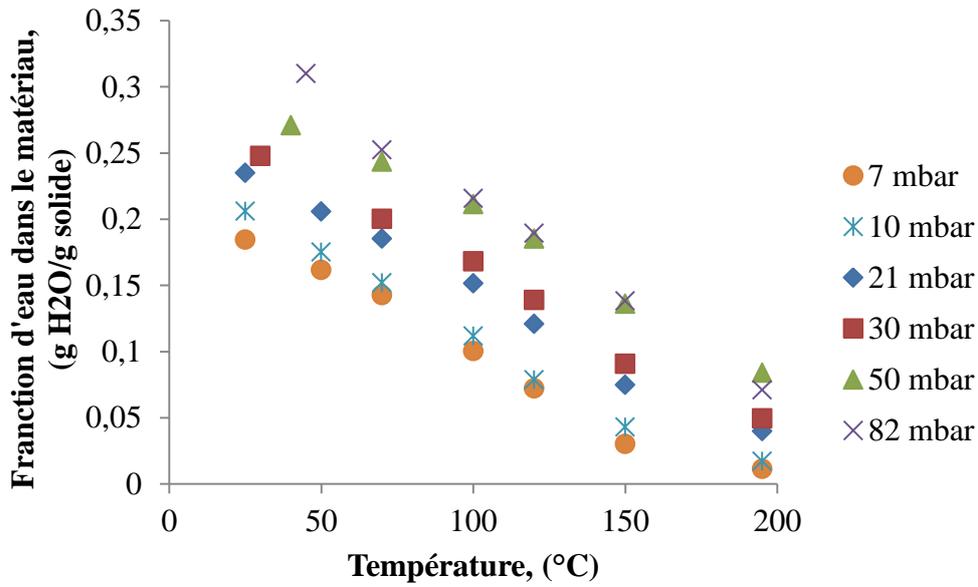


Figure 0.6 Isothermes d'adsorption de la zéolite 13X.

- 13X/21,1%MgSO₄

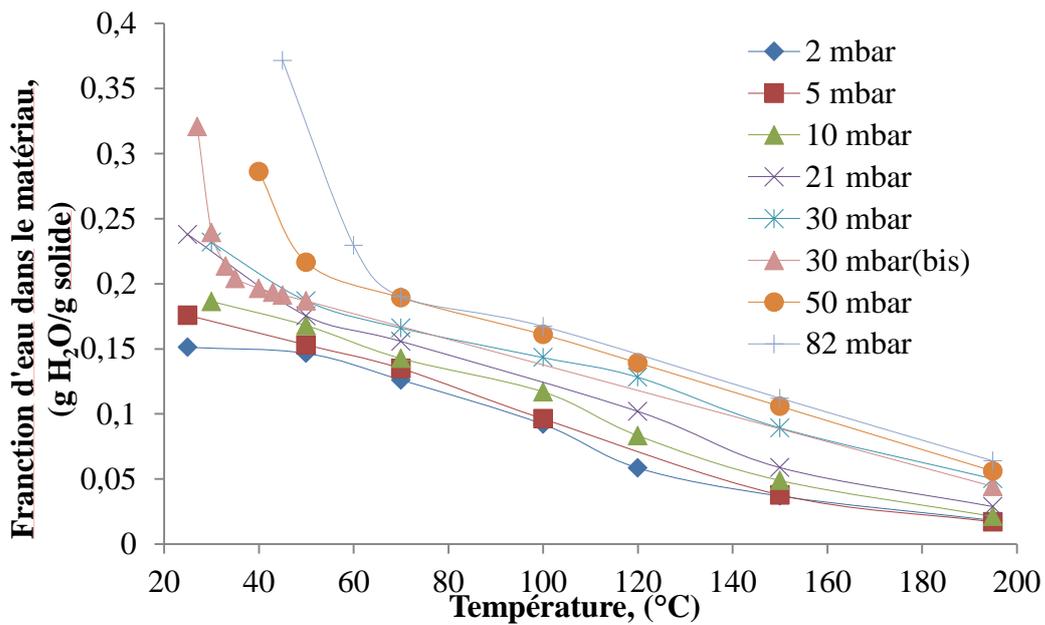


Figure 0.7 Isothermes d'adsorption composite 13X/21,1%MgSO₄.

Annexes 3.2 Courbes ATG-DSC

Dans cette annexe, les résultats obtenus par couplage ATG-DSC pour la zéolite 13X et pour le composite 13X/21,1%MgSO₄ dans les conditions opératoires T = 35 °C et P(H₂O) = 20 mbar sont présentés.

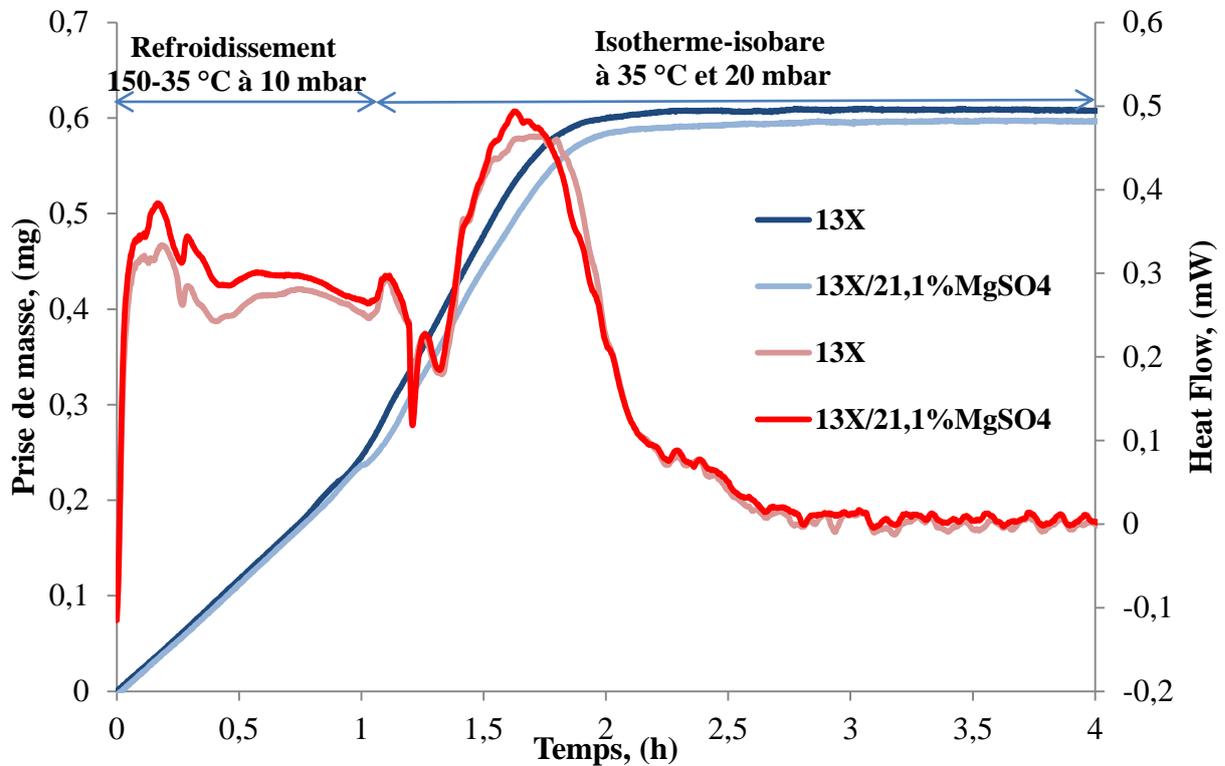


Figure 0.8 Courbes ATG-DSC de la zéolite 13X et du composite 13X/21,1%MgSO₄ : courbes bleues correspondent à la prise de masse et du flux de chaleur du composite 13X/21,1%MgSO₄ et courbes rouges correspondent à la prise de masse et du flux de chaleur de zéolite 13X.

Références

- [1] M. Pijolat, L. Favergeon, and M. Soustelle, “From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$ rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid–gas reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 525, no. 1–2, pp. 93–102, Oct. 2011.
- [2] L. Favergeon, M. Pijolat, and M. Soustelle, “Surface nucleation and anisotropic growth models for solid-state reactions,” *Thermochim. Acta*, vol. 654, pp. 18–27, Aug. 2017.

Liste des figures

Figure 1.1 Répartition de la consommation d'énergie finale en 2012 dans les habitats (ADEME 2015).....	4
Figure 1.2 Décalage saisonnier entre la demande et la fourniture d'énergie d'un bâtiment de 120 m ² à Chambéry (France)[3].....	5
Figure 1.3 Comparaison de la densité énergétique volumique de stockage de chaleur sensible et latente, par sorption et par la réaction chimique en fonction de leur température opérationnelle [4–6].	6
Figure 1.4 Fonctionnement des systèmes saisonniers de stockage d'énergie thermique [26].	10
Figure 1.5 Schéma de la surface du gel de silice et des groupes silanols.	12
Figure 1.6 Structure de différentes zéolites basée sur la cage sodalite comme unité de cellule de cristaux.	13
Figure 1.7 Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau par la zéolite 13X à différentes températures [40].	14
Figure 1.8 Gain de température au cours de l'hydratation sur certains sels hydratés [67].	19
Figure 1.9 Densité énergétique en fonction de la capacité de sorption. Dans chaque sphère est donné le volume théorique nécessaire pour le chauffage d'une maison individuelle de 100 m ² demandant 2.2 GJ d'énergie en période hivernale [85].	23
Figure 1.10 Concept opératoire du système ouvert de stockage d'énergie thermique [5].	25
Figure 1.11 Concept opératoire du système fermé de stockage d'énergie thermique [5].	26
Figure 1.12 Prototype du stockage d'énergie thermique du projet MODESTORE [37].	27
Figure 1.13 Principe de fonctionnement d'un système ouvert de stockage ZAE Bayern [99].	28
Figure 1.14 Densité énergétique des prototypes en fonction de la température de désorption (gauche) et la température de sorption des prototypes en fonction de la pression de vapeur d'eau utilisée pour la charge de système [39].	29
Figure 1.15 Diagramme d'équilibre du système MgSO ₄ /H ₂ O. Les lignes solides représentent les phases stables, les lignes pointillés représentent les phases métastables [111].	32
Figure 1.16 Dépendance de la vitesse de déshydratation pour différentes températures en fonction de la pression de vapeur d'eau [112].	33
Figure 1.17 Quantité de molécules d'eau reprise pendant l'hydratation en fonction du temps pour différentes températures et pression de vapeur d'eau [60].	34
Figure 1.18 Influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de déshydratation [112].	34
Figure 1.19 Mesures DSC de la réaction de déshydratation en fonction de la température réalisées à vitesse de chauffe de 1 °C.min ⁻¹ (gauche) ; vitesse de	

Liste des figures

réaction $d\alpha/dt$ en fonction de la pression de vapeur d'eau réalisée à vitesse de chauffe de $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (droite) [116].....	35
Figure 1.20 La quantité de molécules d'eau reprise au cours de la réaction d'hydratation en fonction du temps (gauche) pour différentes humidités relatives (droite) [103].....	36
Figure 1.21 Dérivée massique et flux de chaleur pour deux distributions de taille (gauche): $20\text{-}38\text{ }\mu\text{m}$ (carré) et $200\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$ (triangle); prise de masse et flux de chaleur pour l'hydratation sur différentes épaisseurs de tas de poudre [60].....	36
Figure 1.22 Mesure de la quantité d'eau par ATG et RMN en fonction de la température, la vitesse de chauffe est de $0,375\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [117].....	37
Figure 2.1 Images en microscopie optique de la poudre commerciale.....	46
Figure 2.2 Clichés MEB de la poudre $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à deux grossissements : x33 et x330.	47
Figure 2.3 Clichés MEB de la poudre $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ après déshydratation à $40\text{ }^\circ\text{C}$ et 2 mbar à deux grossissements : x33 et x330.....	47
Figure 2.4 Clichés MEB de la poudre commerciale broyée de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à deux grossissements : x330 et x2000.	48
Figure 2.5 Distribution de taille de particules en volume.....	48
Figure 2.6 Clichés MEB de la poudre broyée après déshydratation à $40\text{ }^\circ\text{C}$ et une pression de vapeur d'eau de 25 mbar à deux grossissements : x330 et x2000.	49
Figure 2.7 Clichés MEB de la poudre broyée après déshydratation à deux grossissements : x330 et x2000.....	49
Figure 2.8 Distribution de taille de particules de la poudre commerciale $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50
Figure 2.9 Distribution de taille de particules broyées de la poudre commerciale $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50
Figure 2.10 Diffractogramme des trois hydrates.	51
Figure 2.11 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote pour $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$: a) poudre commerciale ; b) poudre broyée.	52
Figure 2.12 Sections transversales obtenues par tomographie de rayons X des grains de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$: a) en air, b) enrobés dans une résine.	54
Figure 2.13 Reconstruction des images en 3D d'un grain de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	55
Figure 2.14 Représentation schématique de la thermobalance MTB 10^{-8} de Setaram.....	56
Figure 2.15 Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$	58
Figure 2.16 Protocole opératoire de l'analyse thermogravimétrique.	59
Figure 2.17 Perte de masse en fonction du temps pour différentes masses d'échantillon pour des expériences réalisées à $50\text{ }^\circ\text{C}$ et 2 mbar de pression de vapeur d'eau.....	60
Figure 2.18 Vitesse de perte de masse en fonction du temps pour différentes masses initiales d'échantillon pour des expériences réalisées à $50\text{ }^\circ\text{C}$ et 2 mbar de pression de vapeur d'eau.....	61
Figure 2.19 Courbes de perte de masse en fonction du temps pour des expériences réalisées à 2, 5, 10, 21 et 50 mbar à une température de $60\text{ }^\circ\text{C}$	62

Liste des figures

Figure 2.20 Vitesse de perte de masse en fonction du temps réalisées à 2, 5, 10, 21 et 50 mbar à une température de 60 °C.....	63
Figure 2.21 Courbes de perte de masse en fonction du temps pour des expériences réalisées à 40, 50 et 60 °C sous une pression de vapeur d'eau de 2 mbar.....	63
Figure 2.22 Vitesse de perte de masse en fonction du temps réalisées à 40, 50 et 60 °C à une pression de vapeur d'eau de 2 mbar.....	64
Figure 2.23 Courbes de variation de masse en fonction du temps pour une expérience en paliers de température à 5 mbar.	65
Figure 2.24 Courbes thermogravimétriques pour trois échantillons avec une surface spécifique différente; à 40 °C et 2 mbar.	66
Figure 2.25 Vitesse de perte de masse en fonction du temps pour trois échantillons avec la surface spécifique différentes à 40 °C et 2 mbar.....	67
Figure 2.26 Diffractogrammes de la réaction déshydratation/hydratation réalisé in situ à température variable.....	68
Figure 2.27 Diagramme d'équilibre thermodynamique de l'hydratation des hydrates SH1 et SH2 du sulfate de magnésium.	69
Figure 2.28 Conditions opératoires et variation de masse de l'échantillon dans la thermobalance.	70
Figure 2.29 Courbes cinétiques de l'hydratation de SH2 à 35 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.	71
Figure 2.30 Vitesse d'hydratation de SH2 à 35 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.....	72
Figure 2.31 Courbes cinétiques de l'hydratation de SH1 à 30 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.	73
Figure 2.32 Vitesse de l'hydratation de SH1 à 30 °C sous différentes pressions de vapeur d'eau.....	73
Figure 2.33 Diffractogrammes de la réaction déshydratation/hydratation réalisé in situ à différentes températures et pression de vapeur d'eau.....	75
Figure 2.34 Spectres Raman in-situ lors de la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 77	
Figure 2.35 Spectres Raman in-situ de l'hydratation d'hydrate inférieur de MgSO_4	78
Figure 3.1 a) Dépendance de la composition de phase solide en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau; b) Diagramme d'équilibre d'hydrate stœchiométrique.....	83
Figure 3.2 a) Dépendance de la composition de phase solide en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau des hydrates non-stœchiométrique; b) Diagramme d'équilibre d'hydrate non-stœchiométrique.	84
Figure 3.3 Représentation schématique d'interaction entre les molécules d'eau et les sites du solide: a) faible pour les molécules délocalisées; b) forte pour les molécules localisées (issue de [7]).	86
Figure 3.4 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas du comportement parfait de molécules l'eau dans le solide avec diverses valeurs q	88
Figure 3.5 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas de solution non parfaite.....	89

Liste des figures

Figure 3.6 Isotherme du modèle des molécules d'eau localisées dans le cas de solution parfaite.....	92
Figure 3.7 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas de solution non parfaite.....	92
Figure 3.8 Isotherme du modèle des molécules d'eau délocalisées dans le cas de solution non parfaite en accord avec l'expression de Margulès de second degré....	94
Figure 3.9 Variation de la teneur en eau ϵ en fonction de la température pour différentes pressions de vapeur d'eau.....	96
Figure 3.10 Variation de la teneur en eau ϵ en fonction de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures.....	96
Figure 3.11 Diagramme de phase du système $MgSO_4 - H_2O$ avec les courbes d'équilibre des hydrates de sulfate de magnésium.	97
Figure 3.12 Valeurs $\ln(x_2/x_1)$ en fonction du logarithme de la pression de vapeur d'eau pour différentes températures.....	98
Figure 3.13 Transformation linéaire $\ln x_2 x_1 P q$ en fonction de $(x_{12} - x_{22})$...	99
Figure 3.14 Valeurs q et B en fonction de la température.....	99
Figure 3.15 Variation de $\ln(K)$ en fonction de $1/T$	101
Figure 4.1 Vitesse de perte de masse et du flux de chaleur en fonction du temps au cours de la déshydratation du sulfate de magnésium hexahydrate: a) 7 mbar ; b) 5 mbar de pression de vapeur d'eau.....	106
Figure 4.2 Représentation schématique du départ d'eau d'un grain de $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ au cours de la déshydratation.....	107
Figure 4.3 Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues à 60 °C et 2 mbar et les courbes calculées a) courbe du degré d'avancement en fonction du temps, b) courbe de vitesse de perte de masse en fonction du temps.	112
Figure 4.4 Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues à 60 °C pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 2 et 21 mbar et les courbes du modèle: a) courbe du degré d'avancement en fonction du temps, b) courbe de vitesse en fonction du temps.....	113
Figure 4.5 Comparaison entre les courbes expérimentales obtenues à 2 mbar pour des températures comprises entre 40 et 60 °C et les courbes du modèle : a) courbe du degré d'avancement en fonction du temps, b) courbe de vitesse en fonction du temps.....	114
Figure 4.6 Variation de k en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius pour une pression de vapeur d'eau de 2 mbar.....	116
Figure 4.7 Variation de k en fonction de la pression de vapeur d'eau à 60 °C.	116
Figure 4.8 Représentation schématique d'hydratation d'un grain d'hydrate inférieur selon les hypothèses.....	118
Figure 4.9 Illustration schématique: a) type de croissance de nouvelle phase; b) sens de développement de la nouvelle phase.	119
Figure 4.10 Illustration schématique du test « $f(\alpha)$ » dans les conditions isotherme et isobare (ligne solide) et le décrochement en pression de P_2 à P_1 (ligne pointillée).....	120

Figure 4.11 Résultats du test « $f(\alpha)$ » pour le décrochement de 30 à 40 mbar à 35 °C.....	121
Figure 4.12 Représentation du calcul de la vitesse de réaction en tenant compte de deux régimes.....	124
Figure 4.13 Comparaison entre les courbes calculées et les courbes expérimentales obtenues à 35 °C pour différentes pressions de vapeur d'eau.	125
Figure 4.14 Comparaison entre les courbes calculées et les courbes expérimentales obtenues à 30 °C pour différentes pressions de vapeur d'eau.	125
Figure 4.15 Variation de γ et ϕ avec la pression de vapeur d'eau à une température de 35 °C.....	127
Figure 4.16 Variation de γ et ϕ avec la pression de vapeur d'eau à une température de 30 °C.....	127
Figure 5.1 Diffractogramme du composite 13X/MgSO ₄	133
Figure 5.2 Diffractogramme du composite NaY/MgSO ₄	134
Figure 5.3 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour la zéolite 13X et les composites 13X/MgSO ₄	135
Figure 5.4 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour la zéolite NaY et les composites NaY/MgSO ₄	136
Figure 5.5 Surface des micropores dans les matériaux composites en fonction de la teneur en MgSO ₄	139
Figure 5.6 Surface spécifique totale dans les matériaux composites en fonction de la teneur en MgSO ₄	140
Figure 5.7 Distribution de la taille des pores des zéolites et des composites.....	141
Figure 5.8 Clichés MEB de la zéolite 13X et du composite 13X/21,1%MgSO ₄	142
Figure 5.9 Clichés MEB de la zéolite NaY et du composite NaY/23,4%MgSO ₄	142
Figure 5.10 Protocole opératoire de l'analyse thermogravimétrique.	143
Figure 5.11 Isobares d'adsorption de la zéolite 13X, du composite 13X/21,1%MgSO ₄ , du MgSO ₄ et les valeurs théoriques du composite 13X/21,1%MgSO ₄ : a) à 7 mbar, b) à 21 mbar.	145
Figure 5.12 Isobares d'adsorption de la zéolite NaY, du composite NaY/23,4%MgSO ₄ , du MgSO ₄ et les valeurs théoriques du composite NaY/23,4%MgSO ₄ : a) à 7 mbar, b) à 21 mbar.	146
Figure 5.13 Isobares d'adsorption de la zéolite 13X, du composite 13X/6%MgSO ₄ à 30 mbar.	147
Figure 5.14 Isotherme d'adsorption de 13X/21,1%MgSO ₄ à 50, 70 et 100°C.	148
Figure 5.15 Courbes de prise de masse m_t/m_∞ en fonction du temps pour la zéolite 13X et le composite 13X/21,1%MgSO ₄ à 50 °C et à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar.....	149
Figure 5.16 Courbes de prise de masse m_t/m_∞ en fonction du temps par la zéolite 13X et le composite 13X/21,1%MgSO ₄ à 60 °C et à une pression de vapeur d'eau de 21 mbar.....	149
Figure 5.17 Courbes ATG-DSC de la zéolite 13X et du composite 13X/21,1%MgSO ₄ : courbes bleus correspondent à la prise de masse et du flux de	

Liste des figures

chaleur du composite 13X/21,1%MgSO ₄ et courbes rouges correspondent à la prise de masse et du flux de chaleur de zéolite 13X.....	150
Figure 5.18 Protocole opératoire de charge et de décharge de matériaux de stockage (composite 13X/21,1%MgSO ₄).....	151
Figure 0.1 Schéma de thermobalance Sensys Evo TG-DSC de Setaram.....	163
Figure 0.2 Comparaison entre les courbes expérimentales et les modèles pour la déshydratation de MgSO ₄ ·6H ₂ O.....	165
Figure 0.3 Représentation d'une particule partiellement transformée.....	166
Figure 0.4 Isobares d'adsorption de la zéolite NaY.....	169
Figure 0.5 Isobares d'adsorption du composite NaY/23,4%MgSO ₄	169
Figure 0.6 Isobares d'adsorption de la zéolite 13X.....	170
Figure 0.7 Isobares d'adsorption composite 13X/21,1%MgSO ₄	170
Figure 0.8 Courbes ATG-DSC de la zéolite 13X et du composite 13X/21,1%MgSO ₄ : courbes bleus correspondent à la prise de masse et du flux de chaleur du composite 13X/21,1%MgSO ₄ et courbes rouges correspondent à la prise de masse et du flux de chaleur de zéolite 13X.....	171

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Caractéristiques physiques des matériaux poreux [28, 30, 31].....	11
Tableau 1.2. Matériaux utilisés pour le stockage de chaleur par la voie chimique à long terme à basse température.....	21
Tableau 1.3 Comparaison des matériaux composites pour le stockage d'énergie thermique.....	24
Tableau 1.4 Comparaison des systèmes de stockage de chaleur pour longue durée à basse température.....	30
Tableau 2.1 Propriétés physico-chimiques de sulfate de magnésium heptahydraté.....	45
Tableau 2.2 Caractérisation des différents échantillons de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	53
Tableau 2.3 Données thermodynamiques pour chaque composé.....	57
Tableau 2.4 Perte de masse pour chaque échantillon à 2 mbar et 40 °C.....	66
Tableau 2.5 Données de bande caractéristique ν_1 (SO^{2-}) des hydrates cristallins de MgSO_4 [8].....	76
Tableau 3.1 Nombre de phases solides et variance pour les équilibres hydrate – vapeur d'eau.....	82
Tableau 3.2 Paramètres thermodynamiques pour différentes températures.....	100
Tableau 4.1 Valeurs des paramètres cinétiques obtenues par l'optimisation.....	112
Tableau 4.2 Valeurs du paramètre cinétique k obtenues par optimisation.....	115
Tableau 4.3 Valeurs des paramètres cinétiques γ , ϕ et D issues d'ajustement du modèle aux courbes expérimentales.....	126
Tableau 5.1 Propriétés physico-chimiques des zéolites NaX et NaY.....	131
Tableau 5.2 Données de la teneur en MgSO_4 dans le matériau composite synthétisé.....	132
Tableau 5.3 Caractéristiques physico-chimiques des zéolites et des composites.....	138
Tableau 5.4 Résultats d'hydratation des zéolites 13X et NaY, des composites 13X/21,1% MgSO_4 et NaY/23,4% MgSO_4 à 20 °C et à 13 mbar.....	152

NNT : 2018LYSEM001

Larysa OKHRIMENKO

THERMAL ENERGY STORAGE BY A ZEOLITE/MgSO₄ COMPOSITE:
THERMOKINETIC STUDY OF THE MgSO₄ – H₂O SYSTEM AND
EXPERIMENTAL STUDY OF COMPOSITES

Speciality : Process engineering

Keywords : magnesium sulphate, thermodynamic, kinetic, zeolite, composite material, thermogravimetric analysis

Abstract :

Environmental and economic impact of fossil fuels, exhaustion of their natural resources and increase of energy demand, lead to growing interest in the development of renewable energies and energy efficient systems. Nevertheless, the gap between the supply and the demand of energy by renewable energies makes necessary the using a storage system. Among various thermals energy storage technologies, the composites formed by a porous matrix and a hygroscopic salt, for example zeolite/MgSO₄, allow to benefit advantage of both the adsorption/desorption capacities of the matrix and the chemical reactions of hydration/dehydration of salt. The main difficulty to develop of such a system is the incomplete understanding of the involved physicochemical phenomena.

The first objective of this thesis is to study the hydration and dehydration reactions of MgSO₄ salt in presence of water vapor. Firstly, the physicochemical characterization of solids and isothermal and isobaric thermogravimetry experiments were carried out. It has been shown that the system is divariant and that the hydrates obtained are non-stoichiometric with localized water molecules. Using this information, a thermodynamic model was developed and applied to the experimental data. In a second step, the kinetic studies of both the dehydration and hydration reactions were carried out. The rate limiting steps were defined: the transfer of water molecules at the surface during dehydration and a mixed regime of diffusion of water molecules into the solid solution and nucleation-growth of MgSO₄·6H₂O in the case of hydration. Two kinetic models based on these assumptions have been written and applied to the experimental results.

Finally, various zeolite/MgSO₄ composite materials have been synthesized. These materials have been characterized and their sorption capacity has been measured. The results show an increased sorption capacity, but only for water vapor pressures different from those used for thermal energy storage.

NNT : 2018LYSEM001

Larysa OKHRIMENKO

STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE PAR UN COMPOSITE ZEOLITE/MgSO₄ : ETUDE THERMOCINETIQUE DU SYSTEME MgSO₄ – H₂O ET ETUDE EXPERIMENTALE DES COMPOSITES

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : sulfate de magnésium, thermodynamique, cinétique, zéolite, matériau composite, thermogravimétrie

Résumé :

L'impact environnemental et économique de l'utilisation des combustibles fossiles, l'épuisement de leurs ressources et l'augmentation de la demande d'énergie, entraînent l'intérêt croissant du développement des énergies renouvelables et des systèmes efficaces énergétiquement. Néanmoins, le décalage entre le besoin en énergie et la fourniture de celle-ci par les énergies renouvelables rend nécessaire l'utilisation d'un système de stockage. Parmi les différentes technologies de stockage d'énergie thermique, les composites formés d'une matrice poreuse et d'un sel hygroscopique, par exemple zéolite/MgSO₄, permettent de profiter à la fois des capacités d'adsorption/désorption de la matrice et des réactions chimiques d'hydratation/déshydratation du sel. La difficulté principale du développement d'un tel système est la compréhension incomplète des phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier les réactions d'hydratation et de déshydratation du sel MgSO₄ en présence de vapeur d'eau. Dans un premier temps, la caractérisation physico-chimique des solides ainsi que des expériences de thermogravimétrie isotherme et isobare ont été réalisées. Il a été montré que le système est divariant et que les hydrates obtenus sont non-stœchiométriques avec des molécules d'eau localisées. A l'aide de ces informations, un modèle thermodynamique a été développé et appliqué aux données expérimentales. Dans un deuxième temps, les études cinétiques des réactions de déshydratation et d'hydratation ont été réalisées. Cela a permis de définir les étapes limitantes: le transfert des molécules d'eau à la surface durant la déshydratation et dans le cas de l'hydratation, un régime mixte de diffusion des molécules d'eau dans la solution solide et de germination-croissance du MgSO₄·6H₂O. Deux modèles basés sur ces hypothèses ont été écrits et appliqués aux résultats expérimentaux.

Enfin différents matériaux composites zéolite/ MgSO₄ ont été synthétisés. Ces matériaux ont été caractérisés et leur capacité de sorption a été mesurée. Les résultats mettent en évidence une augmentation de la capacité de sorption, mais uniquement pour des pressions de vapeur d'eau différentes de celles utilisées pour le stockage d'énergie thermique.