

# Modélisation du réacteur de stockage thermochimique et validation expérimentale

---

## **6.1. Préambule**

6.1.1. Objectif de l'étude

6.1.2. Objet modélisé

## **6.2. Les lois fondamentales**

6.2.1. Propriétés de l'air humide

6.2.2. Propriétés équivalentes du milieu poreux

6.2.3. L'équilibre de sorption isotherme

6.2.4. La cinétique de sorption

## **6.3. Bilans sur le lit d'adsorbant**

6.3.1. Volume élémentaire

6.3.2. Bilans de matière

6.3.3. Bilans d'énergie

## **6.4. Résolution numérique**

6.4.1. Le système d'équations

6.4.2. Les conditions initiales et les conditions aux limites

6.4.3. Principe de la résolution

6.4.4. Prédiction des résultats

## **6.5. Validation expérimentale du modèle**

6.5.1. Validation du modèle à petite échelle

6.5.2. Validation du modèle à grande échelle

6.5.3. Discussion

6.5.4. Perspective : le réacteur thermochimique amélioré

## **6.6. Conclusion**

## 6.1. Préambule

---

### 6.1.1. Objectif de l'étude

Cette étude vise à établir un modèle du réacteur de stockage thermochimique à l'échelle macroscopique. Ainsi, les dimensions de l'objet modélisé sont grandes devant la taille des billes, ce qui permet d'assimiler le lit de matériau de stockage à un milieu poreux homogène décrit par des caractéristiques équivalentes, telles que la conductivité thermique ou la diffusivité. Au préalable, les travaux de modélisation nécessitent la définition d'un système représentatif du réacteur de stockage réel.

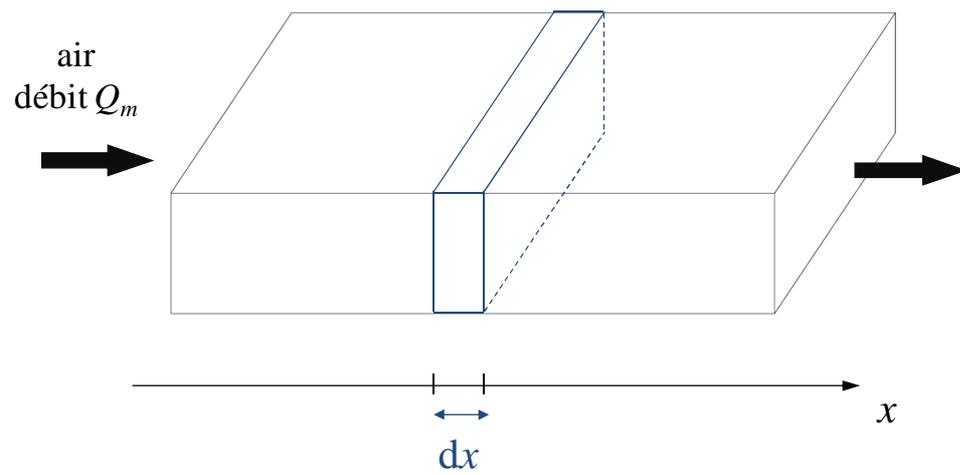
Avant la sorption effective de la vapeur d'eau dans le matériau composite zéolithe-MgSO<sub>4</sub>, la cinétique des transferts de matière joue un rôle déterminant. De même, les caractéristiques thermiques du milieu poreux ont un fort impact sur les transferts de chaleur. En ce sens, un travail d'identification des phénomènes majeurs influant sur les transferts de chaleur et de matière dans le matériau composite a été effectué en priorité.

La seconde étape de l'étude a consisté à formuler des hypothèses pertinentes en vue de simplifier la résolution du problème, tout en veillant à vérifier leur validité. Les résultats du modèle macroscopique, destinés à prédire les profils de température et de puissance à la sortie du système, ont alors été confrontés à des mesures expérimentales réalisées à deux échelles : l'une réalisée sur des échantillons de matériau de l'ordre de 200g ; l'autre, effectuée sur un module de près de 5 kg de matériaux. Ces deux séries d'essais ont fait l'objet d'une description détaillée dans chapitre 4, *Caractérisation du matériau de stockage à l'échelle macroscopique*. En définitive, l'étude de l'adéquation expérience/modèle a permis de questionner la validité du modèle.

### 6.1.2. Objet modélisé

L'élément de base du réacteur est constitué d'un parallélépipède alimenté par de l'air humide de débit massique  $Q_m$  (Figure 6.1). Les transferts de chaleur et de masse dans le lit de matériau sorbant composite sont supposés unidirectionnels et ne dépendent que de la coordonnée  $x$ . Les propriétés de l'air dans une section sont homogènes.

La modélisation du réacteur de stockage thermochimique repose sur les bilans de matière et d'énergie effectués sur un volume élémentaire du lit d'adsorbant d'épaisseur  $dx$ . L'établissement de ces bilans nécessite au préalable la définition de toutes les lois physiques mises en jeu lors de la sorption dans le milieu poreux.



**Figure 6.1 : Module élémentaire du réacteur thermo-chimique**

## 6.2. Les lois fondamentales

---

### 6.2.1. Propriétés de l'air humide

Le système de stockage thermochimique développé au cours de cette thèse repose sur un procédé de sorption et de désorption de vapeur d'eau par un solide sorbant. La vapeur d'eau n'est pas utilisée pure ; l'air humide, mélange d'air sec et de vapeur d'eau, est utilisé comme source d'humidité. De ce fait, la connaissance des propriétés thermodynamiques de l'air humide est indispensable pour la modélisation du réacteur de stockage.

Dans les transformations de l'air humide, la masse d'air sec est conservée tandis que la masse de vapeur d'eau subit des variations lors des changements de phase. Par la suite, l'air humide sera assimilé à un gaz parfait. Les erreurs introduites par cette hypothèse sont inférieures à 0.7% à pression atmosphérique et diminuent lorsque la pression baisse.

#### 6.2.1.1. Pression de vapeur saturante

La pression partielle de chaque composant d'un mélange de gaz parfaits de volume total  $V$  correspond à la pression de ce composant qui occuperait seul le volume  $V$ . Dans l'air humide, la pression partielle de vapeur d'eau  $p_v$  vérifie la relation :

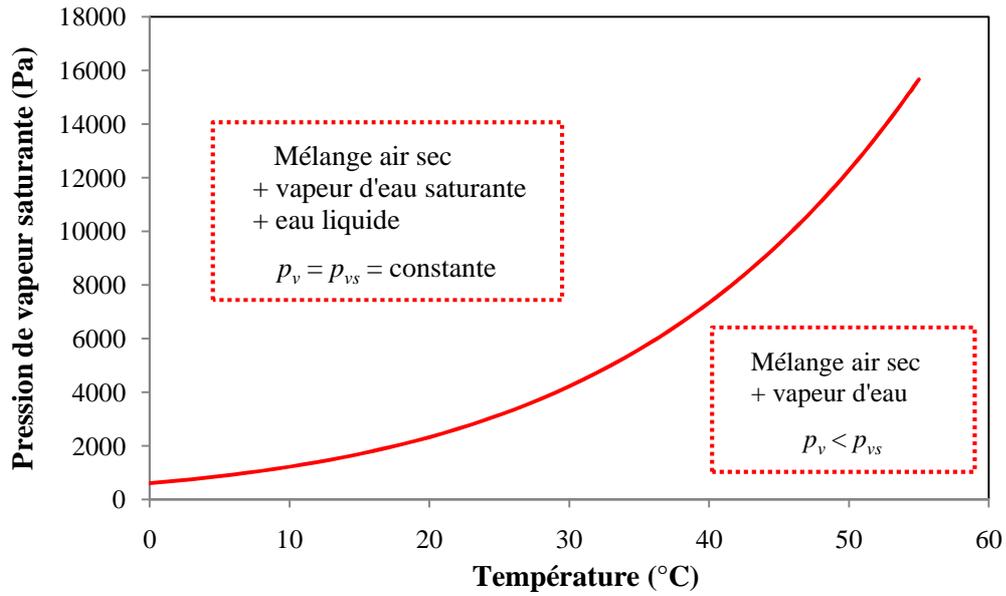
$$p_v V = n_v RT \quad (6.1)$$

A température et volume d'air humide constants, l'augmentation du nombre de moles d'eau élève le niveau de la pression partielle de vapeur, qui augmente jusqu'à ce que la vaporisation d'une quantité d'eau supplémentaire devienne impossible. L'air humide est saturé. Les quantités d'eau additionnées se condensent instantanément et la pression reste constante à une valeur d'équilibre, la *pression de vapeur saturante*. Dans la gamme de température [0 ; 200°C], la pression partielle de vapeur saturante  $p_{vs}$  [Pa] varie selon la corrélation (ASHRAE, 2001) :

$$p_{vs} = \exp\left(\frac{C_1}{T} + C_2 + C_3 T + C_4 T^2 + C_5 T^3 + C_6 \ln T\right) \quad (6.2)$$

avec la température  $T$  en K et  $C_1 = -5.8 \cdot 10^3$  K,  $C_2 = 1.391$ ,  $C_3 = -4.864 \cdot 10^{-2}$  K<sup>-1</sup>,  $C_4 = 4.176 \cdot 10^{-5}$  K<sup>-2</sup>,  $C_5 = -1.445 \cdot 10^{-8}$  K<sup>-3</sup> et  $C_6 = 6.545$ . L'équation (3.1) définit la *courbe de saturation*, qui partage le plan pression de vapeur / température en deux régions (Figure 6.2) :

- $p_v < p_{vs}$ , où la vapeur d'eau est non saturée ; l'air humide est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau
- $p_v > p_{vs}$ , où la vapeur d'eau saturée ; l'air contient de la vapeur à la pression  $p_{vs}$  et des gouttes d'eau liquide.



**Figure 6.2 : Courbe de saturation de la vapeur d'eau**

### 6.2.1.2. Humidité relative et humidité spécifique

L'*humidité spécifique*  $\omega$ , encore appelée *rapport de mélange* ou *teneur en humidité*, est définie par le rapport de la masse de vapeur d'eau  $m_v$  contenue dans un volume d'air humide  $V$  sur la masse d'air sec  $m_{as}$  contenue dans ce même volume  $V$ .

$$\omega = \frac{m_v}{m_{as}} \quad (6.3)$$

Le terme *spécifique* fait référence à l'unité de masse d'air sec. L'humidité spécifique peut également s'exprimer comme le rapport des masses volumiques de la vapeur d'eau et de l'air sec.

$$\omega = \frac{\rho_v}{\rho_{as}} \quad (6.4)$$

Dans l'air humide, air sec et vapeur sont à la même température  $T$ . La loi d'état des gaz parfaits appliquée à l'air sec et la vapeur d'eau donne alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_v V_v = n_v RT = \frac{m_v}{M_v} RT \\ p_{as} V_{as} = n_{as} RT = \frac{m_{as}}{M_{as}} RT \end{array} \right. \text{ donc } \left\{ \begin{array}{l} \rho_v = \frac{m_v}{V_v} = \frac{M_v}{R} \frac{p_v}{T} \\ \rho_{as} = \frac{m_{as}}{V_{as}} = \frac{M_{as}}{R} \frac{p_{as}}{T} \end{array} \right. \quad (6.5)$$

$$(6.6)$$

L'humidité spécifique s'écrit alors :

$$\omega = \frac{M_v p_v}{M_{as} p_{as}} \quad (6.7)$$

Selon la loi de Dalton, dans le cas de gaz parfaits, la pression totale exercée par un mélange est égale à la somme des pressions partielles de chacun des constituants. L'application de cette loi à l'air humide se traduit par :

$$p = p_v + p_{as} \quad (6.8)$$

L'expression de l'humidité spécifique devient donc :

$$\omega = \frac{M_v p_v}{M_{as} p - p_v} \quad (6.9)$$

Par définition, l'*humidité relative* de l'air  $\varphi$ , ou *degré hydrométrique*, à une température  $T$  donnée, est le rapport de la pression partielle de vapeur  $p_v$  sur la pression partielle de la vapeur saturante  $p_{vs}$  à la même température.

$$\varphi = \left. \frac{p_v}{p_{vs}} \right|_T \quad (6.10)$$

Exprimée comme telle, l'humidité relative est une fraction qui varie de 0 (air sec) à 1 (air saturé), ou de 0 à 100%. Les expressions (6.9) et (6.10) permettent d'établir la relation entre humidité spécifique et humidité relative :

$$\omega = \frac{M_v \varphi p_{vs}}{M_{as} p - \varphi p_{vs}} \quad (6.11)$$

avec  $\frac{M_v}{M_{as}} = \frac{18,015}{28,965} = 0.622$ .

### 6.2.1.3. Masse volumique de l'air humide

La masse volumique de l'air humide  $\rho_{ah}$  correspond à la masse d'air humide contenue dans un volume  $V$ , soit la somme de la masse d'air sec  $m_{as}$  et de la masse de vapeur d'eau  $m_v$  contenue dans ce volume.

$$\rho_{ah} = \frac{m_{as} + m_v}{V} = \rho_{as} + \rho_v \quad (6.12)$$

En utilisant les expressions (6.5) et (6.6) des masses volumiques de l'air sec et de la vapeur d'eau, la masse volumique de l'air humide peut s'écrire :

$$\rho_{ah} = \frac{M_{as} p_{as}}{R T} + \frac{M_v p_v}{R T} \quad (6.13)$$

Une nouvelle expression de la masse volumique de l'air humide est déduite de la combinaison de la loi de Dalton (6.8) et de la définition de l'humidité relative (6.10) :

$$\rho_{ah} = \frac{M_{as} p}{R T} - \frac{(M_{as} - M_v) \phi p_s}{R T} \quad (6.14)$$

avec  $M_{as} = 28,965 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_v = 18,015 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . L'équation (6.14) montre ainsi que la masse volumique de l'air est d'autant plus faible que l'air est humide.

#### 6.2.1.4. Capacité thermique de l'air humide

La capacité thermique à pression constante de l'air d'humidité spécifique  $\omega$  représente la quantité d'énergie nécessaire pour élever d'1K la température de 1kg d'air humide. Cette grandeur s'exprime en fonction des capacités thermiques de l'air sec et de la vapeur d'eau selon :

$$c_{p,ah} = c_{p,as} + \omega c_{p,v} \quad (6.15)$$

Dans l'intervalle de température  $[-40^\circ\text{C} ; 100^\circ\text{C}]$ , la capacité thermique à pression constante de l'air sec  $c_{p,as}$  varie de 1.003 à 1.017  $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , soit une variation de 1,4%. En pratique, la valeur de la capacité thermique de l'air est considérée comme constante :

$$c_{p,as} = 1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (6.16)$$

La capacité thermique à pression constante de la vapeur d'eau  $c_{p,v}$  varie peu avec la température : dans l'intervalle  $[0 ; 100^\circ\text{C}]$ ,  $c_{p,v}$  est compris entre 1.859 et 1.890  $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . En pratique, une valeur constante est choisie :

$$c_{p,v} = 1,97 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (6.17)$$

### 6.2.2. Propriétés équivalentes du milieu poreux

#### 6.2.2.1. Conductivité thermique équivalente

##### a. Généralités

Lorsqu'un milieu poreux saturé par un fluide immobile non réactif est soumis à un gradient de température, le transfert de chaleur est purement conductif. Le vecteur densité de flux thermique associé,  $\mathbf{j}_{th,c}$ , est lié au gradient de température par une grandeur  $\lambda^*$ , appelée *conductivité thermique effective* ou *équivalente*, selon une relation analogue à la loi de Fourier pour les milieux homogènes :

$$\mathbf{j}_{th,c} = -\lambda \mathbf{grad}T \quad (6.18)$$

L'influence du flux thermique de conduction dans le bilan de chaleur est d'autant plus importante que le débit est faible ; à l'inverse, le poids de ce terme est réduit pour des valeurs de débit élevées.

L'évaluation de la conductivité thermique équivalente est basée sur la représentation du milieu poreux par une structure géométrique simple. L'expression de  $\lambda^*$  est généralement obtenue par résolution numérique ; on aboutit à une relation faisant intervenir la conductivité thermique des phases en présence et la porosité du milieu. Quelques modèles de calcul de conductivité thermique équivalente sont rassemblés dans le Tableau 6.1 (Kaviany, 1995). Les modèles série et parallèle, correspondant à deux représentations extrêmes du milieu poreux, constituent les limites inférieure et supérieure de  $\lambda^*$ , à valeurs de  $\lambda_s$  et  $\lambda_f$  fixées. Dans le modèle série, le milieu poreux est constitué de strates de solide et de fluide perpendiculaires ; dans le modèle parallèle, les strates de solide et de fluide sont parallèles.

Modèle	Expression	Particularités
Série	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \frac{\frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{\varepsilon \frac{\lambda_s}{\lambda_f} + 1 - \varepsilon}$	Couches solides et couches fluides perpendiculaires
Parallèle	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}$	Couches solides et couches fluides parallèles
Maxwell (borne inférieure)	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \frac{2\varepsilon + (3 - \varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{3 - \varepsilon + \varepsilon \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}$	Milieu constitué de sphères dispersées dans une phase fluide continue
Maxwell (borne supérieure)	$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \frac{2 \left( \frac{\lambda_s}{\lambda_f} \right)^2 (1 - \varepsilon) + (1 + 2\varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f}}{(2 + \varepsilon) \frac{\lambda_s}{\lambda_f} + 1 - \varepsilon}$	Milieu constitué d'inclusions fluides dans une matrice solide continue

**Tableau 6.1 : Quelques modèles de calcul de conductivité thermique équivalente**

Pour les lits de particules sphériques, un modèle à deux paramètres  $a$  et  $b$  à été proposé (Hsu et al., 1995) :

$$\frac{\lambda^*}{\lambda_f} = \frac{ab}{\Lambda} + \frac{a(1-b)}{1+b(\Lambda-1)} + \frac{(1-a)}{1+ab(\Lambda-1)} \quad (6.19)$$

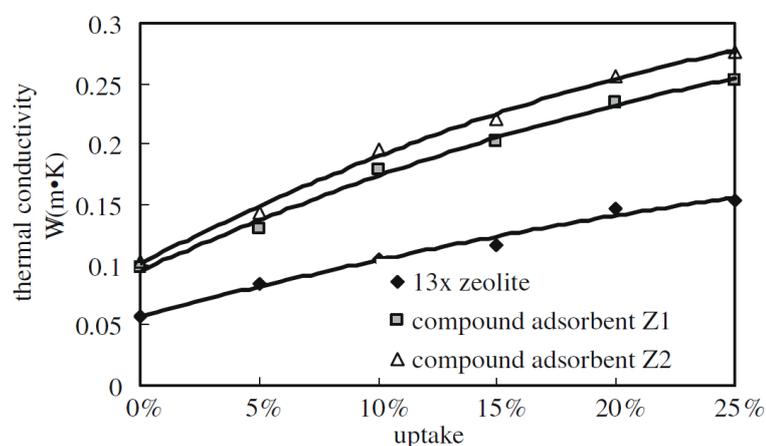
avec  $\Lambda = \frac{\lambda_f}{\lambda_s}$ . Les constantes  $a$  et  $b$  sont évaluées empiriquement, à partir de mesures réalisées sur des lits de billes de zéolithe :  $a = \sqrt{1 - \varepsilon}$  et  $b = 0,01$  (Leong and Liu, 2004).

### **b. Conductivité thermique de la zéolithe**

Le développement récent de l'étude des matériaux de sorption pour des applications thermiques, comme les pompes à chaleur ou les systèmes de climatisation, a rendu nécessaire l'étude de la conductivité thermique de ces matériaux. En effet, la faible conductivité thermique de la zéolithe 13X, de l'ordre de  $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , est souvent l'un des facteurs limitants dans une machine à adsorption (Leong and Liu, 2004). Au cours du processus d'adsorption de vapeur d'eau, la conductivité thermique du solide  $\lambda_s$  varie avec la teneur en eau du matériau selon :

$$\lambda_s = \alpha_2 q^2 + \alpha_1 q + \alpha_0 \quad (6.20)$$

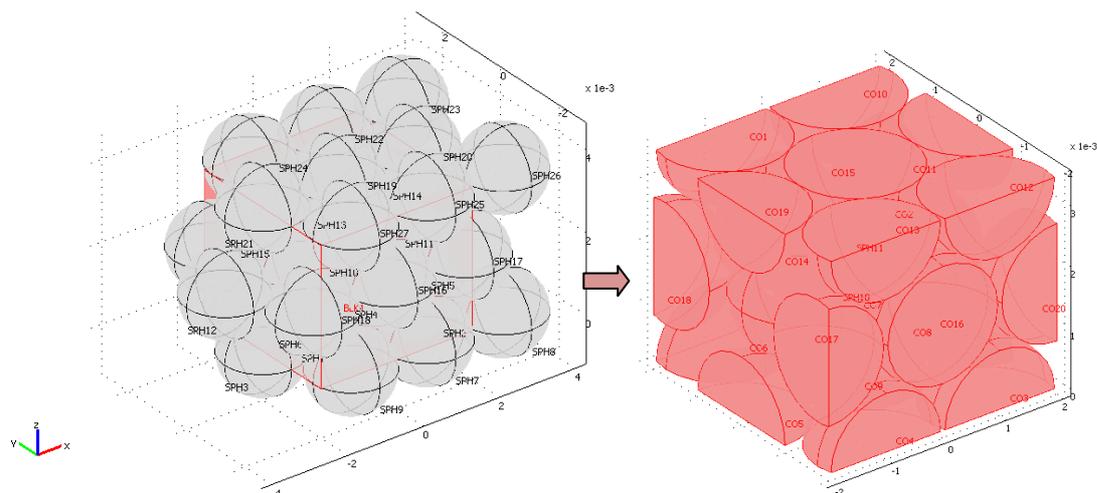
où  $\alpha_2 = -0,457$ ,  $\alpha_1 = 0,506$  et  $\alpha_0 = 0,058$ . La représentation graphique de l'évolution de la conductivité thermique de avec la fraction massique d'eau est décrite par la Figure 6.3.



**Figure 6.3 : Conductivité thermique de la zéolithe avec la fraction d'eau adsorbée (Zhao et al., 2009)**

### **c. Détermination de la conductivité thermique équivalente du milieu poreux**

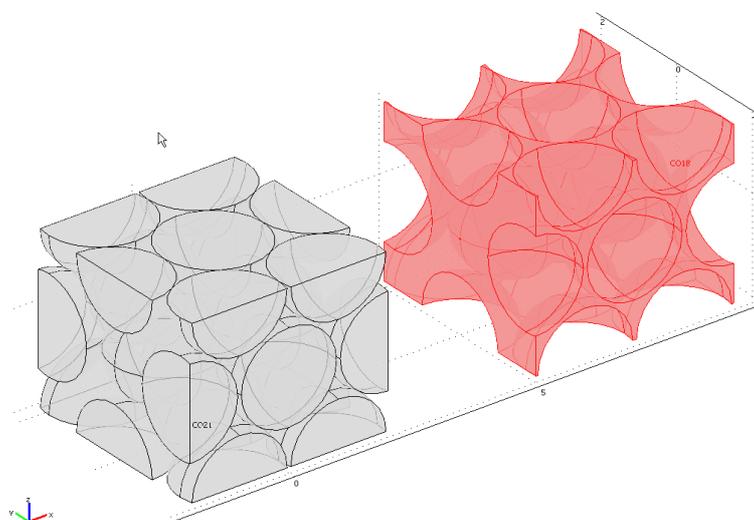
La conductivité thermique effective du milieu poreux, constitué de matériau zéolithe-15% $\text{MgSO}_4$  (ZM15), a été évaluée par méthode numérique. Le calcul, effectué à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics, est basé sur la représentation géométrique du milieu poreux. Les particules sphériques de ZM15 sont arrangées selon un empilement compact. L'ensemble du matériau contenu dans le stockage est ainsi assimilé à un milieu symétrique basé sur la répétition d'un motif. A partir de cet empilement, un élément représentatif du milieu poreux est isolé (Figure 6.4).



**Figure 6.4 : Isolement du motif élémentaire représentatif du milieu poreux**

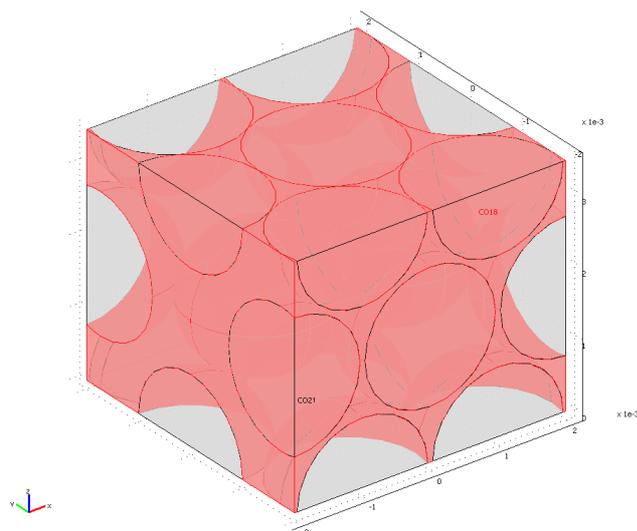
Le motif élémentaire est ainsi composé de deux sous-domaines complémentaires dans l'espace (Figure 6.5) :

- le sous-domaine fluide, de conductivité thermique  $\lambda_f$ , correspondant à l'air présent dans la porosité du lit de billes
- le sous-domaine solide, de conductivité thermique  $\lambda_s$ , correspondant aux billes de matériau composite ZM15.



**Figure 6.5 : Sous-domaine solide et sous-domaine fluide**

Le motif de base du modèle est constitué par ces deux sous-domaines imbriqués (Figure 6.6).



**Figure 6.6 : Motif élémentaire**

Dans le modèle macroscopique du stockage thermique, le milieu poreux est représenté par un milieu homogène équivalent de conductivité thermique effective  $\lambda^*$ . Pour le calcul sous COMSOL, le motif élémentaire est étudié en conduction pure : une différence de température  $T_2 - T_1$  est imposée aux bornes du motif, aux surfaces d'abscisse  $x$  et  $x+dx$ . Selon la loi de Fourier, la densité de flux de chaleur par conduction s'écrit :

$$\|\mathbf{j}_{th}\| = -\lambda^* \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6.21)$$

La valeur du flux de chaleur normal à la surface d'abscisse  $x+dx$  permet donc de calculer la conductivité thermique effective du système :

$$\lambda^* = \frac{\|\mathbf{j}_{th}\| dx}{T_1 - T_2} \quad (6.22)$$

$$\boxed{\lambda^* = 0.108 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}} \quad (6.23)$$

Du fait de la forte proportion de zéolithe dans le matériau ZM15 (85% en masse de zéolithe), la conductivité thermique effective du milieu poreux constitué de billes de ZM15 est assimilable à la conductivité thermique du milieu poreux composé de billes de zéolithe de même dimension. Cette conductivité thermique effective  $\lambda^*$  est considérée comme constante dans notre gamme de température.

### 6.2.2.2. Capacité thermique équivalente

La capacité thermique à pression constante du composite zéolithe-15% $\text{MgSO}_4$  a fait l'objet de mesures expérimentales par calorimétrie différentielle à balayage (cf. chapitre 3, partie 3.3.2.3. *Mesures de capacité thermique par DSC*). Les résultats montrent que la capacité thermique de ZM15 varie peu dans l'intervalle de température  $[0 ; 150^\circ\text{C}]$ . La valeur moyenne de  $0.7 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est choisie pour la modélisation. Si la capacité thermique du sorbant sec  $c_{p,s}$  peut être considérée

comme constante, la capacité thermique totale du sorbant varie de manière substantielle avec la fraction d'eau sorbée. De fait, l'état condensé de l'eau en phase sorbée, proche de l'état liquide (Ruthven, 1984, Leong and Liu, 2004), confère à la chaleur massique du sorbat une valeur près de 6 fois supérieure à chaleur massique moyenne de ZM15.

La notion de capacité thermique équivalente désigne la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'1K la température de 1kg du système homogène équivalent au milieu poreux. Le volume de contrôle est constitué de trois phases : la phase gazeuse (air humide), la phase solide (solide sorbant sec) et la phase sorbée (eau à l'état condensé). Dès lors, la capacité thermique équivalente du lit  $(\rho c_p)_l$  s'écrit :

$$(\rho c_p)_l = \varepsilon_l \rho_{ah} c_{p,ah} + \rho_{s,0} (c_{ps} + q c_{pe}) \quad (6.24)$$

### 6.2.3. L'équilibre de sorption isotherme

La définition et la classification des isothermes de sorption, ainsi que la description des principaux modèles associés a fait l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre 3, partie 3.3.3. *Etude de l'équilibre de sorption isotherme*. L'allure des isothermes expérimentales rend compte d'une adsorption monocouche dans les micropores du matériau zéolithe-MgSO<sub>4</sub>. Si le processus d'hydratation de ce matériau composite est un phénomène mixte entre l'adsorption physique et la réaction chimique, cette spécificité n'est pas manifeste au regard des courbes d'équilibres isothermes. Par conséquent, pour la modélisation du réacteur de stockage thermique, la théorie de l'équilibre est empruntée à l'adsorption physique, ce qui permet de classer l'équilibre de sorption vapeur d'eau/ZM15 parmi les isothermes de type I, caractéristiques des matériaux essentiellement microporeux.

Le modèle de Langmuir-Freundlich permet une corrélation satisfaisante des isothermes de sorption de ZM15 :

$$q_e = q_m \frac{C \varphi^n}{1 + C \varphi^n} \quad (6.25)$$

A chaque isotherme mesurée à une température donnée correspond un jeu de paramètres  $q_m$ ,  $C$  et  $n$ . L'évolution de ces paramètres avec la température est traduite par les équations suivantes (Ahn and Lee, 2004) :

$$q_m = k_1 + k_2 T \quad (6.26)$$

$$C = k_3 \exp\left(\frac{k_4}{T}\right) \quad (6.27)$$

$$n = n_5 + \frac{n_6}{T} \quad (6.28)$$

où  $k_1 \dots k_6$  sont des constantes empiriques. Dans la présente étude, la quantité d'isothermes de sorption expérimentales disponibles fait quelque peu défaut. Par conséquent, la description de l'équilibre de sorption dans le modèle macroscopique a

été réduite à une unique isotherme mesurée à 30°C. Les variations des paramètres de l'isotherme de Langmuir-Freundlich avec la température sont ainsi négligées. Nous verrons ultérieurement que cette hypothèse peut être à l'origine de certaines faiblesses de la modélisation du lit de sorbant à grande échelle.

### 6.2.4. La cinétique de sorption

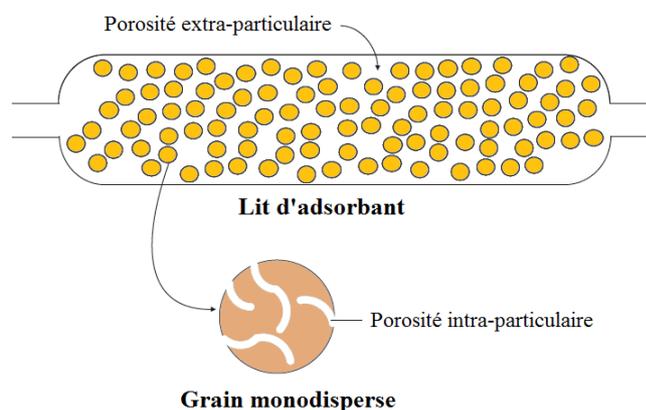
Les isothermes d'adsorption ne peuvent suffire à décrire le phénomène d'adsorption dans sa globalité. En effet, si l'adsorption physique intrinsèque est infiniment rapide, les cinétiques d'adsorption et de désorption sont généralement limitées par les phénomènes de transfert de matière dans le milieu poreux.

#### 6.2.4.1. Les transferts de matière dans un lit d'adsorbant poreux

##### a. Les matériaux poreux mono et bidisperses

Certains matériaux adsorbants, tels que le gel de silice, ne présentent qu'un seul niveau de porosité, ils sont dits *monodisperses* ou *homogènes*. Dans de tels matériaux, la structure poreuse est répartie sur la totalité du grain. Le lit d'adsorbant présente alors deux niveaux de porosité :

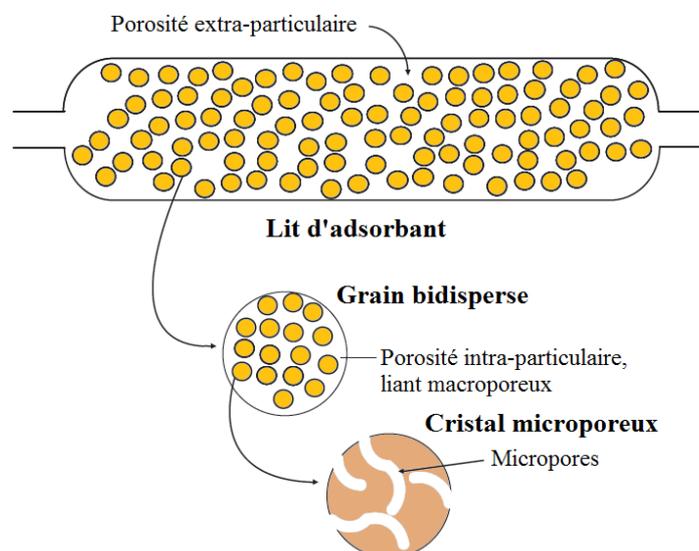
- la porosité du lit, ou porosité extra-granulaire, due à l'espace libre entre les différents grains
- la porosité des grains eux-mêmes.



**Figure 6.7 : Lit d'adsorbant constitué de particules monodisperses**

D'autres particules d'adsorbant aggloméré présentent deux niveaux de porosité, elles sont dites *bidisperses* ou *hétérogènes*. Les zéolithes se rangent dans cette catégorie. Trois niveaux de porosités sont alors présents dans le lit (Figure 6.8) :

- la porosité extra-granulaire
- la porosité des grains, due à l'espace libre entre les cristaux (*macroporosité*)
- la porosité des cristaux (*microporosité*).



**Figure 6.8 : Lit d'adsorbant constitué de particules bidisperses**

La suite de l'étude se focalisera sur les transferts de matière en milieu poreux bidisperses. Les grains d'adsorbants correspondent à des billes de 2 mm de diamètre, formées par l'agglomération d'une poudre de zéolithe.

### ***b. Transfert de matière externe au grain***

La condition de non glissement à la frontière solide implique que chaque particule de matériau sorbant est entourée par une couche de fluide en écoulement laminaire, à travers laquelle le transfert de matière s'effectue par diffusion moléculaire (Ruthven, 1984). Pour atteindre la surface des grains d'adsorbant, les molécules adsorbables doivent traverser cette couche. L'épaisseur de cette couche limite, ainsi que le coefficient de transfert de matière externe  $k_f$ , sont déterminés par les conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide dans le lit d'adsorbant.

Le transfert de matière à travers un film est généralement caractérisé à l'aide d'une grandeur adimensionnelle, le nombre de Sherwood. Ce nombre représente le rapport le flux de matière total et le flux de matière par diffusion :

$$\text{Sh} = \frac{2r_p k_f}{D_m} \quad (6.29)$$

De nombreuses corrélations ont été établies pour le calcul du coefficient de transfert de matière. La relation de Wazao et Funazkri, applicable à la fois aux systèmes liquides et gazeux, en est un exemple (Ruthven, 1984) :

$$\text{Sh} = 2.0 + 1.1 \text{Sc}^{1/3} \text{Re}^{0.6} \quad (6.30)$$

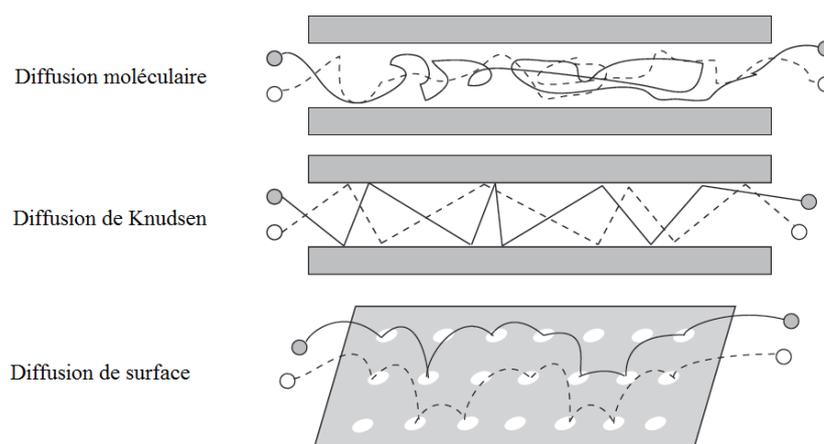
Cette corrélation, valable pour  $3 < \text{Re}^{0.6} < 10^4$ , fait intervenir les nombres de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc). Le nombre de Reynolds permet d'évaluer l'importance des effets inertiels par rapport aux effets de viscosité (6.31) ; il caractérise le régime de l'écoulement, laminaire ou turbulent. Le nombre de Schmidt, quant à lui, permet de mesurer le poids des effets de la viscosité par rapport aux effets diffusifs (6.32).

$$\text{Re} = \frac{2r_p \rho_f u}{\mu_f} \quad (6.31)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu_f}{\rho_f D_m} \quad (6.32)$$

### c. Transfert de matière interne macroporeux

Dans le réseau macroporeux d'un grain d'adsorbant bidisperse, le transfert de matière repose sur des mécanismes de nature diffusive : la *diffusion moléculaire*, la *diffusion de Knudsen* et la *diffusion de surface* (Figure 6.9).



**Figure 6.9 : Modes de transferts de matière macroporeux (Krishna, 1993)**

La diffusion moléculaire intervient lorsque le diamètre des pores est très élevé par rapport à la taille des molécules, ou lorsque la pression est élevée. Dans ce cas, le *libre parcours moyen*, correspondant à la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions moléculaires, est faible devant le diamètre des pores. Les collisions inter-moléculaires sont beaucoup plus fréquentes que les collisions entre les molécules et les parois des pores. Le calcul de la diffusivité moléculaire dans un mélange gazeux binaire, issu de la théorie cinétique des gaz, aboutit à la relation de Chapman-Enskog (Ruthven, 1984) :

$$D_m = \frac{0.00158T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{P\sigma_{12}\Omega(\epsilon_{LJ}k_B T)} \quad (6.33)$$

La diffusivité dépend des paramètres du potentiel d'interaction de Lennard-Jones : le diamètre de collision  $\sigma_{12}$  et la constante de force  $\varepsilon_{LJ}$ .  $\Omega$  est un fonction de  $\sigma_{12}$  et de  $\varepsilon_{LJ}$ .

Lorsque le diamètre des pores est du même ordre de grandeur que la taille des molécules, ou lorsque la pression est faible, l'occurrence des collisions entre les molécules et les parois des pores est beaucoup plus grande. En d'autres termes, le libre parcours moyen est supérieur au diamètre des pores. On parle alors de diffusion de Knudsen. La diffusivité de Knudsen est calculée à partir de la relation :

$$D_K = 97 r_{mac} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (6.34)$$

A ces deux phénomènes, il convient parfois d'ajouter la diffusion de surface. Bien que la mobilité des molécules en phase adsorbée soit réduite en comparaison de la phase fluide, la concentration y est très forte. Dans ces conditions, les molécules adsorbées à la surface des macropores peuvent sauter d'un site d'adsorption à l'autre, le long de la surface du solide, apportant ainsi une contribution non négligeable au flux de matière total. Si la diffusion de surface peut s'avérer très importante dans les adsorbants monodisperses, son impact reste très limité dans les adsorbants bidisperses de type zéolithes.

Pour un fluide gazeux, le coefficient de diffusion macroporeux s'exprime à partir des diffusivités moléculaire et de Knudsen selon la relation :

$$D_p^* = \frac{1}{\tau_p} \left( \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (6.35)$$

Le facteur de tortuosité  $\tau_p$  est un paramètre géométrique empirique dont la valeur est généralement comprise entre 2 et 6. Pour des pores cylindriques orientés de manière aléatoire,  $\tau_p=3$ . La tortuosité varie inversement avec la porosité. Une grande valeur de tortuosité correspond à un système très peu poreux, tandis qu'une faible valeur  $\tau_p$  traduit l'influence de la diffusion de surface.

#### **d. Transfert de matière interne microporeux**

Une molécule située dans le réseau microporeux d'un cristal, tel que la zéolithe, ne peut échapper au champ de force exercé par la surface du solide. Pour cette raison, la totalité de la matière contenue dans les micropores est assimilée à une unique phase adsorbée (Kaerger and Ruthven, 1992). Le déplacement des molécules d'adsorbat dans cette phase s'effectue par saut d'un site d'adsorption à un autre. La diffusion intra-cristalline est un processus thermiquement activé, suivant la loi d'Arrhénius :

$$D_{mic} = D_{mic,0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.36)$$

Ce phénomène tridimensionnel s'apparente au mécanisme bidimensionnel de diffusion de surface. Par abus de langage, certains auteurs ont parfois recours à l'expression *diffusion de surface* pour désigner tout phénomène diffusif en phase adsorbée, y compris la diffusion intra-cristalline.

#### 6.2.4.2. Les modèles simplifiés de transfert de matière

Les modèles détaillés de transferts de matière intra-particulaire, basés sur la loi de Fick ou de Maxwell-Stefan, n'admettent que très rarement des solutions analytiques. La résolution numérique de systèmes de grandes dimensions nécessite un modèle simplifié, c'est pourquoi la cinétique d'adsorption est souvent décrite une loi dite de force motrice linéaire LDF (*Linear Driving Force*). Ce modèle, le plus largement répandu dans la littérature, repose sur une expression simplifiée du flux de matière dans le grain d'adsorbant. Lorsque la cinétique d'adsorption est dominée par le transport microporeux, la loi LDF s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ldf} (q_{eq} - q)} \quad (6.37)$$

avec  $k_{ldf} = \frac{15D^*}{r_p^2}$ .

La constante de cinétique  $k_{ldf}$  est un coefficient de cinétique global rendant compte de tous les phénomènes de transport intervenant dans la bille. Ce modèle s'applique aussi bien à la l'adsorption qu'à la désorption (Ahn and Lee, 2004, Mhimid, 1998, Okunev et al., 2008), mais la désorption est généralement plus lente.

Aux temps courts, l'approximation LDF sous-estime les quantités adsorbées, mais elle fournit des résultats acceptables aux temps suffisamment longs. Si l'utilisation de la loi LDF peut être remise en question pour la modélisation de procédés d'adsorption très rapides, ou impliquant des puretés de produits très élevées, la précision de ce modèle est amplement satisfaisante pour la grande majorité des systèmes.

#### 6.2.4.3. Loi de cinétique de sorption retenue pour la modélisation

L'étude expérimentale de l'équilibre de sorption de la vapeur d'eau sur les billes de ZM15, décrite au chapitre 3 (partie 3.3.3.4, *b. Analyseur de sorption couplé à un calorimètre*), révèlent de grandes similitudes avec un phénomène d'adsorption physique. En première approximation, une loi de force motrice linéaire LDF est donc choisie pour représenter les cinétiques de sorption et de désorption de la vapeur d'eau sur le matériau ZM15.

## 6.3. Bilans sur le lit d'adsorbant

### 6.3.1. Volume élémentaire

L'élément de base du modèle macroscopique du réacteur est un volume élémentaire du lit de matériau sorbant d'épaisseur  $dx$ . On considère un écoulement d'air humide unidirectionnel selon  $x$  dans un milieu poreux homogène, constitué d'un lit de particules sphériques de taille uniforme. Le système est adiabatique. En traversant le lit, les propriétés de l'air sont modifiées ; en particulier, la phase de décharge est associée à une diminution de l'humidité et à une augmentation de la température de l'air.

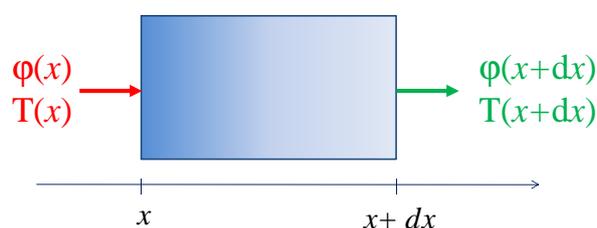


Figure 6.10 : Volume élémentaire du lit

La modélisation du réacteur de stockage thermochimique repose sur l'établissement de bilans de matière et d'énergie sur cet élément.

### 6.3.2. Bilans de matière

#### 6.3.2.1. Conservation de la masse d'air sec

Au cours du processus de sorption ou de désorption, la masse d'air sec est la seule grandeur qui se conserve. Par conséquent, le débit massique d'air sec est une grandeur constante.

$$\dot{Q}_{m,as}(x) = \dot{Q}_{m,as}(x+dx) \quad (6.38)$$

$$\boxed{\dot{Q}_{m,as} = \text{constante}} \quad (6.39)$$

#### 6.3.2.2. Bilan de matière sur l'espèce sorbée

L'eau, véhiculée sous forme de vapeur dans l'air, constitue l'espèce sorbée. En considérant la dispersion de matière dans le lit, la quantité d'eau entrante et sortante, ainsi que la quantité de vapeur d'eau consommée par sorption, le bilan de matière dans la phase fluide s'écrit :

$$\varepsilon_l \rho_{as} D_{eff} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} - \frac{Q_{m,as}}{S} \frac{\partial \omega}{\partial x} - \frac{\dot{m}_{sor}}{V} = \varepsilon_l \rho_{as} \frac{\partial \omega}{\partial t} \quad (6.40)$$

En phase solide, le bilan de matière sur l'espèce sorbée n'est autre que l'expression de la vitesse volumique de la réaction de sorption :

$$\frac{\dot{m}_{sor}}{V} = (1 - \varepsilon_l) \rho_{s0} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (6.41)$$

Le bilan de matière global se déduit des relations (6.40) et (6.41) :

$$\boxed{\varepsilon_l \rho_{as} D_{eff} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} - \frac{Q_{m,as}}{S} \frac{\partial \omega}{\partial x} - (1 - \varepsilon_l) \rho_{s0} \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_l \rho_{as} \frac{\partial \omega}{\partial t}} \quad (6.42)$$

Par la suite, la résolution numérique du système montrera que le poids du terme d'accumulation dans l'espace intergranulaire,  $\varepsilon_l \rho_{as}(x) S \frac{\partial \omega}{\partial t}$ , est tout à fait mineur, ce qui signifie la vapeur d'eau présente entre les billes de ZM15 est instantanément sorbée. De même, les effets de la dispersion, représentés par le terme  $\varepsilon_l \rho_{as} D_{eff} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2}$ , s'avèreront négligeables.

### 6.3.3. Bilans d'énergie

Deux bilans d'énergie sont à considérer, l'un dans le solide sorbant, siège du phénomène de sorption, l'autre dans la phase fluide (l'air humide) circulant dans la porosité du lit. Ces deux bilans sont couplés par un terme d'échange convectif.

#### 6.3.3.1. Bilan en phase fluide

Le bilan d'énergie en phase fluide, traduisant le transfert de chaleur par conduction et convection, ainsi que l'échange convectif entre la phase fluide et solide, s'écrit :

$$\boxed{\varepsilon_l \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{Q_{m,as}}{S} c_{p,ah} \frac{\partial T_g}{\partial x} + ha_{sp} (T_s - T_g) = \varepsilon_l \rho_{ah} c_{p,ah} \frac{\partial T_g}{\partial t}} \quad (6.43)$$

#### 6.3.3.2. Bilan en phase solide

En phase solide, la variation d'énergie est liée à la sorption de vapeur d'eau, source de chaleur, au transfert de chaleur par conduction et à l'échange convectif fluide / solide, ce qui permet de dresser le bilan suivant :

$$\boxed{(1 - \varepsilon_l) \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \rho_{s0} \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} - ha_{sp} (T_s - T_g) = (1 - \varepsilon_l) \rho_{s0} (c_{ps} + qc_{pe}) \frac{\partial T_s}{\partial t}} \quad (6.44)$$

Le sorbat est assimilé à de l'eau liquide. Etant donnée la valeur élevée de la chaleur spécifique de l'eau liquide ( $6.18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) devant celle du composite ( $0.7 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), l'augmentation de la capacité thermique du solide au cours de la sorption ne peut être négligée. Cette variation est traduite dans le terme d'accumulation par la chaleur spécifique totale du solide ( $c_{ps} + qc_{pe}$ ).

## 6.4. Résolution numérique

### 6.4.1. Le système d'équations

Le problème est décrit par un système non linéaire de 7 équations fortement couplées, dont 4 équations aux dérivées partielles (EDP) représentant :

- la cinétique de sorption (6.37)
- le bilan de matière (6.42)
- le bilan de chaleur en phase gazeuse (6.43)
- le bilan de chaleur en phase solide (6.44).

Les autres équations ne sont que des définitions instantanées de propriétés de l'air ou du matériau au point  $(x,t)$ :

- la relation (3.11) correspond à la courbe d'équilibre vapeur d'eau / solide sorbant en fonction de l'humidité de l'air
- l'équation (6.11) lie l'humidité spécifique à l'humidité relative
- l'expression (3.1) définit l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température.

Le traitement du problème consiste donc à résoudre le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial q}{\partial t} = k_{LDF} (q_e - q) \\
 q_e = \frac{q_m C \varphi^n}{1 + C \varphi^n} \\
 \varphi = \frac{M_{as} \omega}{M_{as} \omega + M_v p_{vs}} \\
 p_{vs} = \exp\left(\frac{C_1}{T} + C_2 + C_3 T + C_4 T^2 + C_5 T^3 + C_6 \ln T\right) \\
 \varepsilon_l \rho_{as} D_{eff} \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} - \frac{Q_{m,as}}{S} \frac{\partial \omega}{\partial x} - (1 - \varepsilon_l) \rho_{s0} \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_l \rho_{as} \frac{\partial \omega}{\partial t} \\
 \varepsilon_l \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{Q_{m,as}}{S} c_{p,ah} \frac{\partial T_g}{\partial x} + h a_{sp} (T_s - T_g) = \varepsilon_l \rho_{ah} c_{p,ah} \frac{\partial T_g}{\partial t} \\
 (1 - \varepsilon_l) \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \rho_{s0} \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} - h a_{sp} (T_s - T_g) = (1 - \varepsilon_l) \rho_{s0} (c_{ps} + q c_{pe}) \frac{\partial T_s}{\partial t}
 \end{array} \right. \quad (6.45)$$

Ce système de 7 équations comprend 7 inconnues : la fraction massique d'eau sorbée  $q(x,t)$  et sa valeur à l'équilibre  $q_e(x,t)$ , l'humidité spécifique  $\omega(x,t)$  et relative  $\varphi(x,t)$  de l'air, la pression de vapeur saturante  $p_{vs}(x,t)$ , ainsi que la température de la phase gazeuse  $T_g(x,t)$  et du solide  $T_s(x,t)$ .

### 6.4.2. Les conditions initiales et les conditions aux limites

Ces conditions initiales sont appliquées à un module parallélépipédique de longueur  $L$  rempli de matériau ZM15, présenté précédemment par la Figure 6.1.

#### 6.4.2.1. Mode décharge : sorption

En décharge, l'instant initial est caractérisé par un lit de matériau sec ( $q(x,0)=0$ ), en contact avec un air sec à température ambiante. Tout au long de la sorption, l'humidité et la température sont imposées à l'entrée du lit (condition de type Dirichlet), tandis qu'à la sortie du lit l'humidité et la température sont uniformes (condition de type Neumann). L'ensemble des conditions initiales et des conditions aux limites sont rassemblées dans le Tableau 6.2.

Conditions initiales	Conditions aux limites	
	$x=0$	$x=L$
$\begin{cases} q(x,0)=0 \\ \varphi(x,0)=0 \\ T(x,0)=T_{amb} \end{cases}$	$\begin{cases} \varphi(0,t)=\varphi_{e,D} \\ T(0,t)=T_{e,D} \end{cases}$	$\begin{cases} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right _{x=L} = 0 \\ \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right _{x=L} = 0 \end{cases}$

**Tableau 6.2 : Conditions initiales et conditions aux limites en phase de décharge**

#### 6.4.2.2. Mode charge : désorption

A l'instant initial de la phase de charge, le lit est saturé en humidité ( $q(x,0)=q_e$ ) et à température ambiante. A tout instant, des conditions de type Dirichlet sont appliquées à l'entrée du lit : les valeurs de l'humidité et de la température sont fixées. A la sortie du lit, les gradients d'humidité et de température sont nuls.

Conditions initiales	Conditions aux limites	
	$x=0$	$x=L$
$\begin{cases} q(x,0)=q_{eq} \\ \varphi(x,0)=\varphi_{amb} \\ T(x,0)=T_{amb} \end{cases}$	$\begin{cases} \varphi(0,t)=\varphi_{e,C} \\ T(0,t)=T_{e,C} \end{cases}$	$\begin{cases} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right _{x=L} = 0 \\ \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right _{x=L} = 0 \end{cases}$

**Tableau 6.3 : Conditions initiales et conditions aux limites en phase de charge**

### 6.4.3. Principe de la résolution

Les quatre équations aux dérivées partielles relatives à la cinétique de sorption, au bilan de matière et aux bilans de chaleur en phase fluide et solide, sont résolues numériquement par la méthode des éléments finis. Pour ce faire, le domaine spatio-temporel est discrétisé comme suit :

- l'espace est divisé en  $N$  éléments de longueur  $dx$  :  $x \in [0; L]$  et  $dx = \frac{L}{N}$
- le temps est divisé en  $M$  éléments de durée  $dt$  :  $t \in [0; t_f]$  et  $dt = \frac{t_f}{M}$ .

Les pas d'espace  $dx$  et de temps  $dt$  sont infiniment petits, c'est-à-dire :  $dx \ll L$  et  $dt \ll t_f$ . Le maillage du domaine continu  $(x,t)$  en  $N \times M$  éléments permet d'obtenir un domaine discret  $(i,j)$ , où les indices  $i$  et  $j$  sont des entiers naturels :  $1 \leq i \leq N$  et  $1 \leq j \leq M$ . Ainsi, la grandeur  $f(x,t)$  s'écrit  $f_i^n$  dans le domaine discrétisé.

Chaque dérivée partielle par rapport à  $x$  est discrétisée en utilisant les développements en série de Taylor en  $x$  et  $x-dx$ . Aux points d'abscisses  $x$  et  $x+dx$ , le développement d'une fonction  $f$  en série de Taylor s'écrit à l'ordre 2 :

$$\begin{cases} f(x+dx) = f_{i+1} = f_i + \Delta x \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i + \Delta x^2 \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i \\ f(x-dx) = f_{i-1} = f_i - \Delta x \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i + \Delta x^2 \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i \end{cases} \quad (6.46)$$

où  $f$  désigne la fraction d'eau sorbée  $q$ , l'humidité de l'air  $\omega$ , la température de l'air humide  $T_g$  ou la température du matériau  $T_s$ . On en déduit les formes discrètes des dérivées partielles première et seconde de  $f$  par rapport à  $x$  :

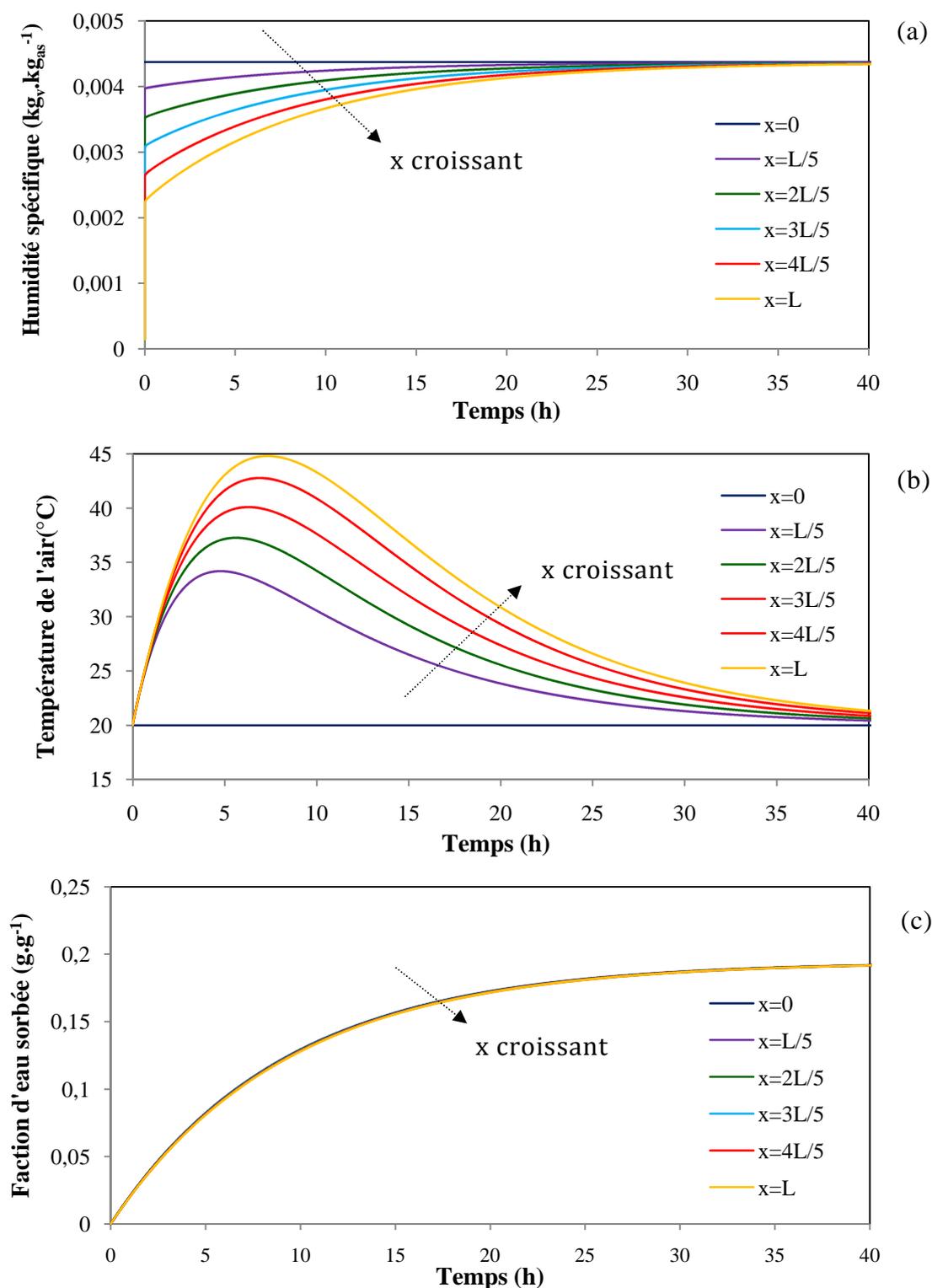
$$\begin{cases} \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} \\ \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i = \frac{f_{i-1} - 2f_i + f_{i+1}}{\Delta x^2} \end{cases} \quad (6.47)$$

Chaque EDP est écrite sous forme discrète à partir de ces dérivées partielles discrétisées. Les EDP discrétisées sont alors utilisées pour établir une relation de récurrence entre les valeurs de  $f$  à l'instant  $n+1$  et à l'instant  $n$ , selon un schéma explicite. Pour une résolution efficace, les valeurs de  $f$  à l'instant  $n$  sont rassemblées dans un vecteur  $\{f\} = \{f_1 \dots f_N\}$  et les relations de récurrence sont mises sous forme matricielle. L'ensemble du programme de résolution du système (6.45) est implémenté sous MATLAB.

Le modèle permet d'obtenir des prédictions de profils d'humidité de l'air, de température, et de quantité d'eau sorbée. De ce fait, il permettra de déduire l'énergie stockée en charge et fournie en décharge.

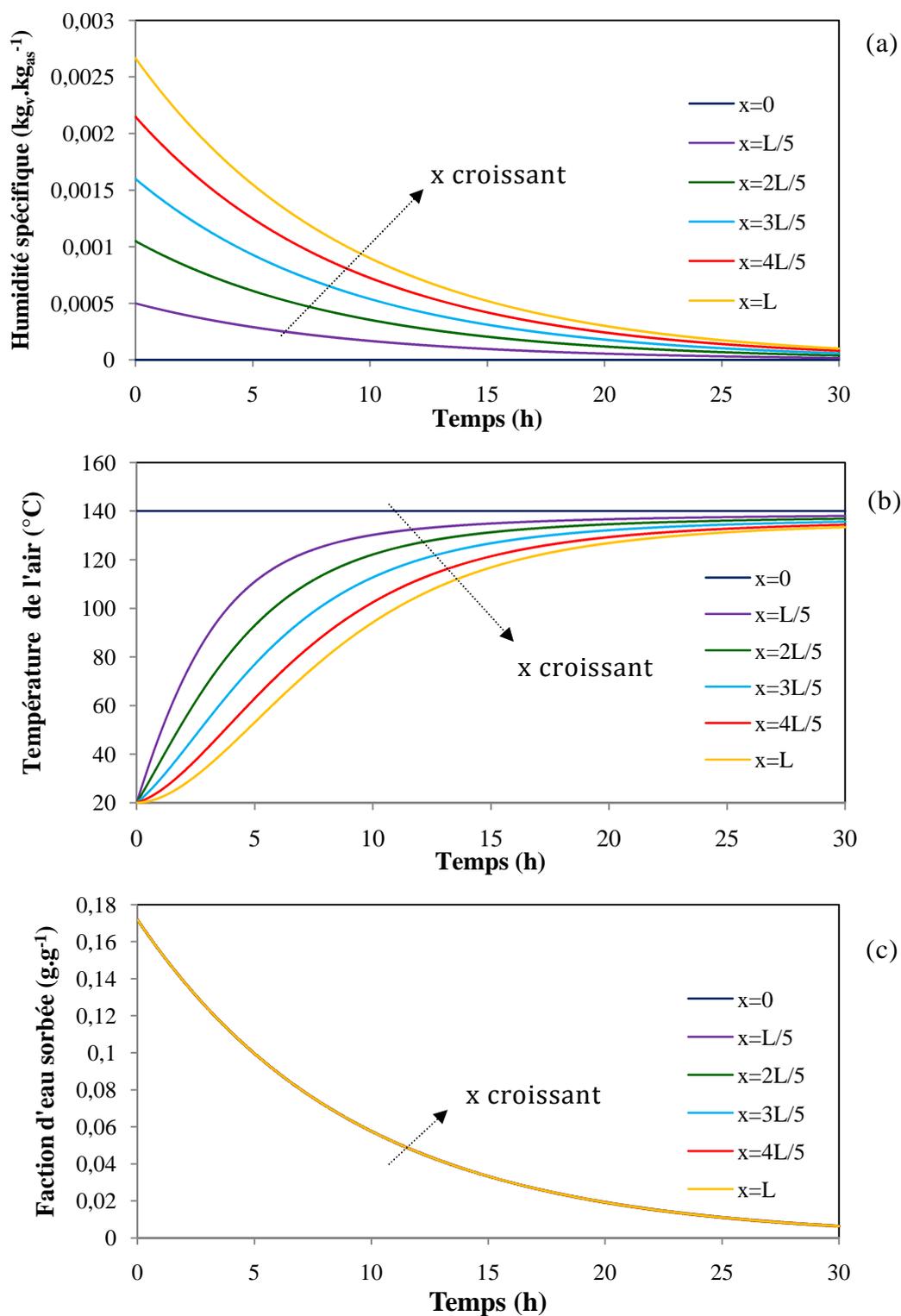
### 6.4.4. Prédiction des résultats

La décharge d'un lit de sorbant de 4.8 kg, contenu dans un parallélépipède de longueur  $L=23$  cm et de section 23cm x 11cm, est simulée. Le système est alimenté par un débit d'air de  $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  à 50% d'humidité relative et à  $20^\circ\text{C}$  (Figure 6.11).



**Figure 6.11 : Humidité spécifique (a), température (b) et fraction d'eau sorbée (c) au cours de la décharge**

En phase de désorption, le même système est soumis à un débit de  $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  d'air à 0.01% d'humidité relative à  $150^\circ\text{C}$ . Les profils simulés sont rassemblés dans la Figure 6.12.



**Figure 6.12 : Humidité spécifique (a), température (b) et fraction d'eau dans le matériau (c) au cours de la charge**

En phase de décharge, à une position donnée, le modèle prévoit une augmentation de l'humidité spécifique de l'air jusqu'à la valeur de la consigne à  $x=0$  (Figure 6.11a). A mesure que l'air avance dans le lit, l'eau est sorbée par le matériau, d'où une diminution de l'humidité spécifique dans le sens des abscisses  $x$  croissantes. La température au sein du matériau passe par un maximum, correspondant au maximum de la vitesse de sorption ( $dq/dt$ ), avant que le système ne se refroidisse jusqu'à la température de l'air à l'entrée du système (Figure 6.11b). La fraction d'eau sorbée  $q$ , obéissant à la loi de force motrice linéaire (définie par l'équation (6.37)), augmente de manière quasi-exponentielle jusqu'à saturation du matériau (Figure 6.11c).

Au cours de la charge du système, l'humidité spécifique de l'air, nulle en  $x=0$ , augmente dans le sens des  $x$  croissants, à cause de la quantité d'eau libérée par le matériau (Figure 6.12a). A une abscisse  $x$  donnée, l'air s'assèche au fil du temps jusqu'à épuisement de sa teneur en eau (Figure 6.12b). L'évolution temporelle de la température est marquée par un régime transitoire, suivi d'un régime permanent avec une température quasi uniforme au sein du système, avoisinant la consigne de  $150^{\circ}\text{C}$  (Figure 6.12c).

Ces résultats numériques, donnant un premier aperçu des possibilités du modèle, doivent désormais être confrontés à des données expérimentales, en vue de valider la représentation numérique du problème.

## 6.5. Validation expérimentale du modèle

---

L'hydratation du matériau composite ZM15 a fait l'objet d'une étude expérimentale approfondie, par le biais de deux séries d'essais : la première réalisée à échelle réduite, porte sur des échantillons de 200g de ZM15 ; la seconde, réalisée à grande échelle, porte sur un module de 5kg de matériau, associé à un banc de test conçu à la fois pour la charge et la décharge du système. Les données expérimentales issues de ces deux études ont été confrontées aux résultats numériques.

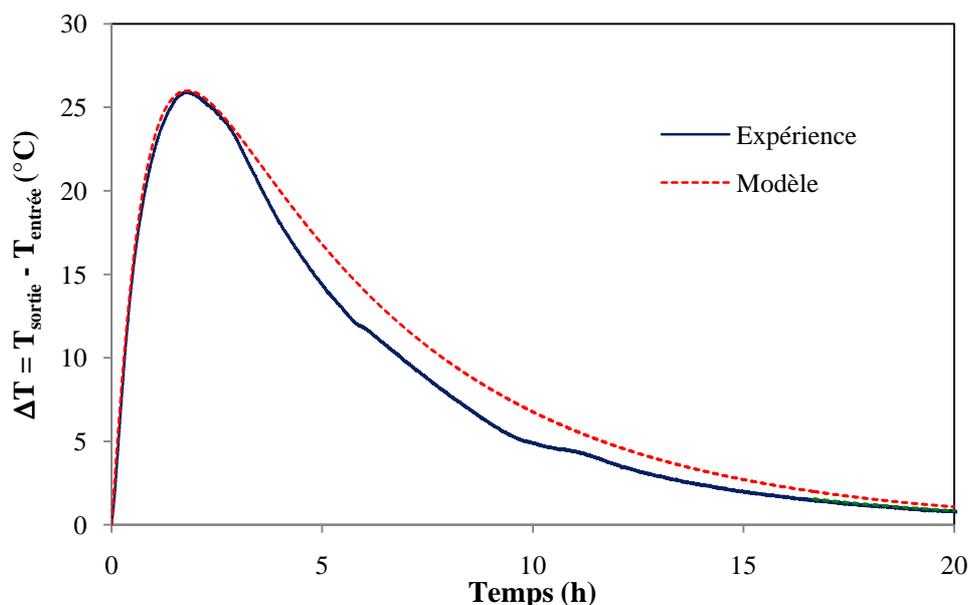
### 6.5.1. Validation du modèle à petite échelle

La série d'essais d'hydratation réalisée à petite échelle a été précédemment décrite dans le chapitre 4, partie 4.2. *Expérimentation à petite échelle*. Le montage expérimental se composait alors d'un réacteur isolé contenant 200g de matériau composite zéolithe-15% MgSO<sub>4</sub>, alimenté par de l'air humide à débit, hygrométrie et température contrôlés. Dans un premier temps, cette expérimentation a permis de caractériser la réaction d'hydratation, en étudiant l'influence de l'humidité et du débit de l'air entrant dans le réacteur. La quantité d'énergie libérée lors de la phase de décharge a ensuite été estimée et traduite en termes de densité de stockage. En seconde analyse, ces résultats expérimentaux sont maintenant confrontés aux prédictions du modèle macroscopique développé sous Matlab.

Dans la perspective de l'application du stockage thermochimique au chauffage du bâtiment, des critères pertinents ont été identifiés afin d'évaluer la performance du système. Deux caractéristiques sont apparues essentielles au dimensionnement du système : l'élévation de température générée par la réaction d'hydratation  $\Delta T$ , ainsi que la puissance thermique dégagée  $P$ . Les mesures expérimentales exprimant l'évolution de ces grandeurs durant la phase d'hydratation du composite ZM15 ont été comparées aux profils issus du modèle numérique. En raison de l'absence de données expérimentales relatives à la déshydratation du matériau, la recharge du système n'a pu être étudiée. En effet, le séchage des échantillons à l'étuve, a été effectué sans suivi continu de la température ou de l'humidité. Seule la masse de l'échantillon a été relevée de manière discrète, par pesées successives.

En conditions réelles, le bilan de chaleur est quelque peu modifié par la prise en compte des pertes de chaleur à travers les parois du réacteur. Dès lors, il convient d'inclure dans les bilans de chaleur établis en phase solide (équation (6.43)) et gazeuse (équation (6.44)) la puissance volumique perdue à travers les parois,  $\frac{US}{V}(T - T_{ext})$  (exprimée en W.m<sup>-3</sup>), où  $T$  désigne la température  $T_g$  en phase gazeuse ou  $T_s$  en phase solide.

La Figure 6.13 illustre l'étude comparative correspondant à l'essai d'hydratation à 8 L.min<sup>-1</sup>. Le réacteur est alimenté par de l'air humide à 25°C et à 50% d'humidité relative.



**Figure 6.13 : Confrontation expérience/modèle – Elévation de température au cours de la décharge – 200g de ZM15**

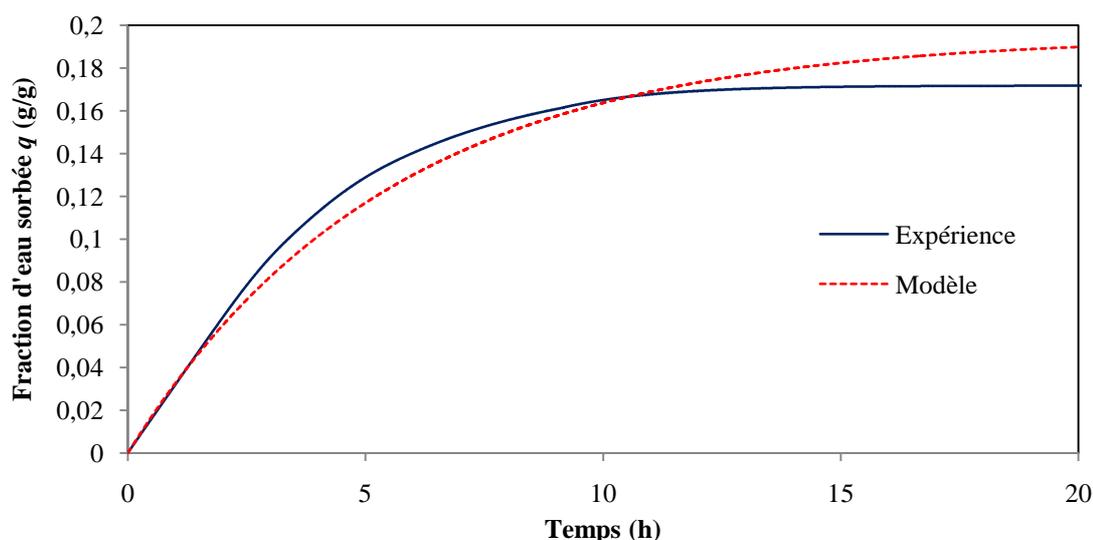
Les paramètres du modèle correspondant à cette simulation sont regroupés dans le Tableau 6.4.

Débit d'air en entrée	8 L.min <sup>-1</sup>
Température de l'air entrée	25°C
Humidité de l'air en entrée	50%
Constante cinétique LDF	6·10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>
Pas de temps	2 s
Pas d'espace	5 mm

**Tableau 6.4 : Confrontation expérience/modèle – Paramètres du modèle en décharge – 200 g de ZM15**

Si l'accord expérience/modèle est plutôt satisfaisant au cours des premières heures de la réaction, avant que  $\Delta T$  atteigne son maximum, le modèle tend à s'éloigner des données expérimentales lors de la phase de refroidissement du système. Cependant, aux temps infinis, les courbes expérimentales et numériques tendent bien toutes deux vers 0, ce qui confirme que la température de l'air en sortie du réacteur tend vers la valeur de la température en entrée de 25°C.

Parce qu'elles sont directement liées à la cinétique d'hydratation du matériau, les variations de la fraction d'eau sorbée  $q$  sont également prises en considération (Figure 6.14).



**Figure 6.14 : Confrontation expérience/modèle – Fraction d'eau sorbée**

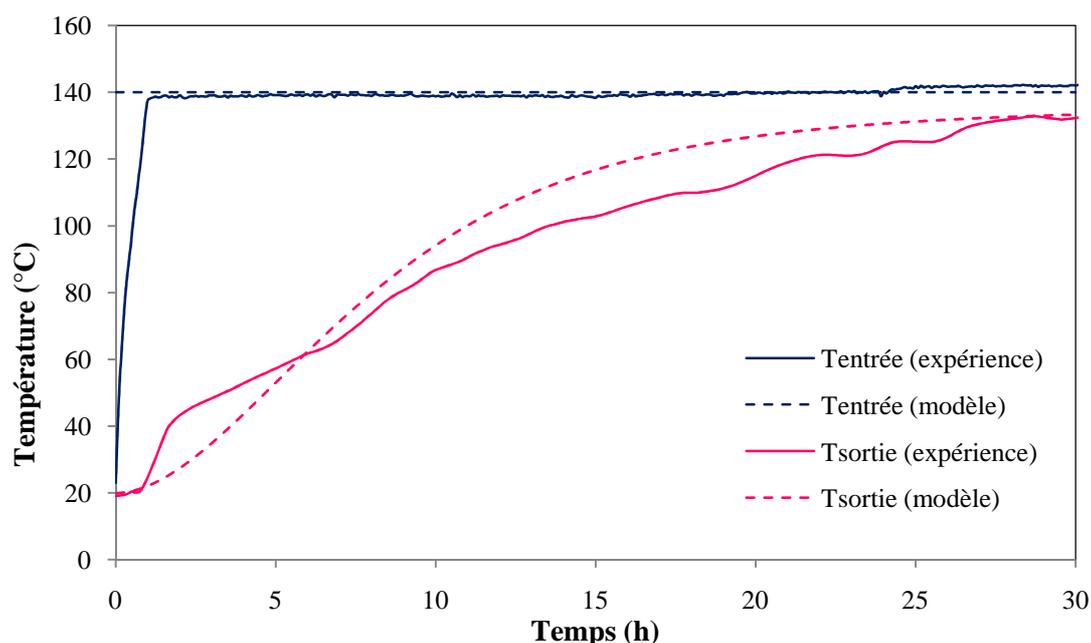
Les prédictions du modèle se révèlent assez exactes aux temps courts, mais l'accord modèle/expérience se détériore au fil du temps. La fiabilité des mesures d'humidité peut être mise en cause, le contrôle de l'hygrométrie s'étant révélé particulièrement délicat lors de l'expérimentation. Néanmoins, le modèle peut être également incriminé, en raison la représentation incomplète de l'équilibre de sorption. En effet, l'équilibre de sorption est modélisé par une isotherme unique, mesuré à 30°C. A ce stade de l'étude, les mesures de l'isotherme à 60°C n'apportent aucun bénéfice au modèle (cf. chapitre 3, Figure 3.24 : Isotherme de sorption à 30°C de ZM15 – Analyseur de l'IRCELYON) : la différence de comportement à 30 et 60°C est si marquée qu'elle introduit une forte instabilité numérique, rendant impossible la résolution du système d'équations (6.45). Un véritable réseau d'isothermes à différentes températures doit être construit, à l'aide de mesures couvrant toute la gamme de température d'utilisation (20-60°C). Les traits spécifiques à chaque équilibre de sorption à une température donnée seraient ainsi pris en compte, avec une transition progressive entre les isothermes.

A l'issue de cette première série d'essais, la validité du modèle a été testée à partir d'une expérimentation menée à une échelle plus conséquente.

## 6.5.2. Validation expérimentale à grande échelle

### 6.5.2.1. Phase de charge

Cette expérimentation a permis de mesurer les profils de température dans le lit de matériau. La cohérence du modèle a été testée avec les mesures expérimentales de la température en sortie du système. Les résultats montrent une assez bonne corrélation modèle/expérience en phase de désorption (Figure 6.15).



**Figure 6.15 : Evolution de la température pendant la charge : confrontation modèle/expérience**

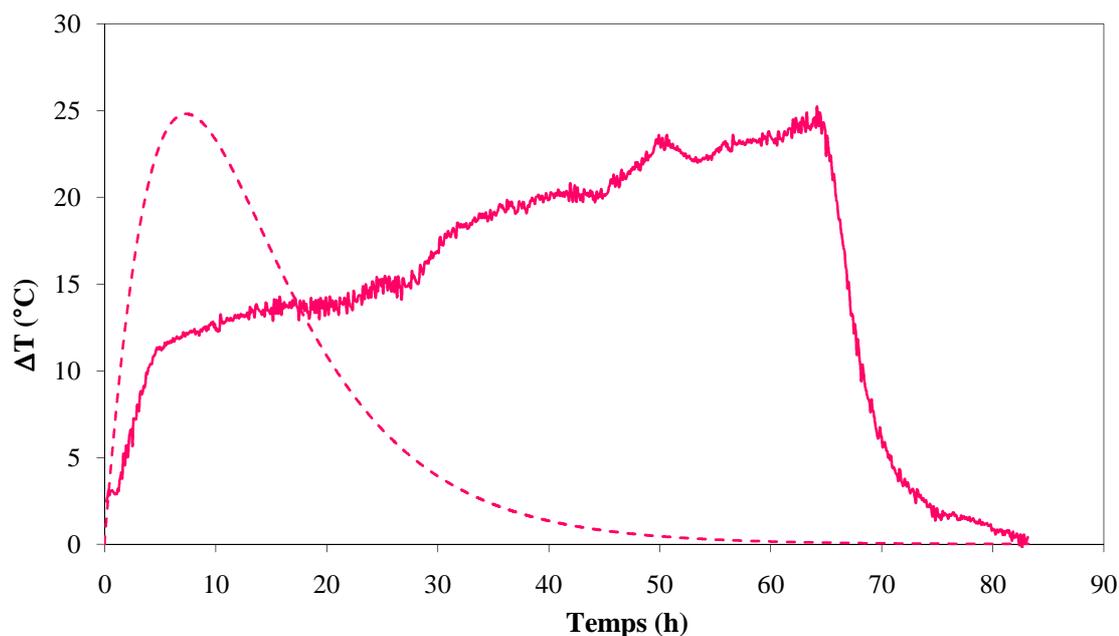
Les paramètres du modèle relatifs à cette simulation sont regroupés dans le tableau suivant.

Débit d'air en entrée	20 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
Température de l'air entrée	140°C
Humidité de l'air en entrée	0%
Constante cinétique LDF	5·10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>
Pas de temps	10 s
Pas d'espace	5 mm

**Tableau 6.5 : Paramètres de la simulation du système en charge**

### 6.5.2.2. Phase de décharge

Si la cohérence modèle/expérience était assez satisfaisante en phase de charge, les résultats se révèlent totalement différents en phase de décharge. De toute évidence, les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la sorption dans le lit de matériau composite ne sont pas correctement interprétés par le modèle (Figure 6.16).



**Figure 6.16 : Confrontation modèle/expérience – Evolution de la température au cours de la décharge**

L'analyse montre que les profils de température prédits par le modèle décrivent un seul type de cinétique, globalement beaucoup plus rapide que le comportement observé expérimentalement. A titre indicatif, les paramètres du modèle correspondant à cette simulation sont regroupés dans le Tableau 6.6.

Débit d'air en entrée	$20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Température de l'air entrée	$20^\circ\text{C}$
Humidité de l'air en entrée	50%
Constante cinétique LDF	$5.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Pas de temps	10s
Pas d'espace	5 mm

**Tableau 6.6 : Paramètres de la simulation du système en décharge**

### 6.5.3. Discussion

Au terme de ces travaux, le modèle se révèle tout à fait adapté à la prédiction du comportement du système dans quelques configurations précises. Le premier cas correspond aux systèmes où l'épaisseur du lit de matériau est faible. Lors de la première série d'essais, réalisée sur des échantillons de 200 g, l'épaisseur du lit n'excédait pas 3 cm. L'analyse des résultats a montré une cohérence expérience/modèle relativement satisfaisante.

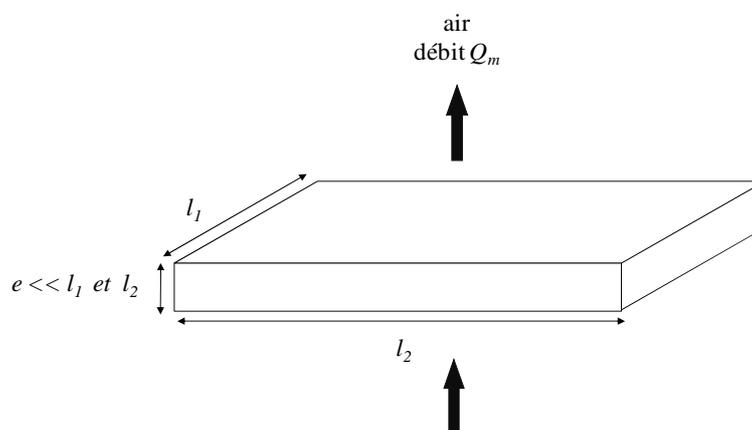
Lorsqu'il s'agit de représenter un système de stockage thermochimique en phase de charge, le modèle se montre également assez performant. Les tests effectués à l'échelle de 5 kg de matériau tendent à confirmer cette affirmation. Cette situation ne présente pas de difficulté particulière en termes de modélisation, puisque la

charge s'opère en conditions parfaitement isothermes, à haute température (140°C). La fraction d'eau à l'équilibre  $q_e$  étant fixée à une valeur nulle durant toute la durée du phénomène, ce cas est le plus simple qui soit.

Manifestement, la modélisation du système de stockage à l'échelle de 5 kg de matériau comporte quelques lacunes. Cette déficience du modèle, particulièrement frappante en phase de décharge, peut avoir diverses origines. La description de l'équilibre de sorption par une seule isotherme peut être une première source de faiblesse du modèle. Plus la taille du système est conséquente, notamment au niveau de la longueur du lit  $L$ , plus les gradients de température mis en jeu sont trop importants, c'est pourquoi la modélisation "mono-isotherme" n'est plus du tout pertinente. Dans le cas du composite ZM15, la différence de comportement est trop brutale entre la sorption à 30 et à 60°C. A ce stade, la multitude d'états possibles entre ces deux extrêmes n'est pas représentable dans le modèle. En toute rigueur, l'interprétation des phénomènes mis en jeu dans le lit à grande échelle exige de disposer d'un réseau d'isothermes mesurées sur toute la gamme de température d'utilisation (20-60°C), ce qui revient à considérer l'évolution des paramètres de l'équilibre de sorption en fonction de la température.

La représentation de la cinétique du phénomène mixte entre la physisorption de vapeur d'eau et la réaction chimique d'hydratation peut également faire défaut. En mettant en évidence deux cinétiques nettement distinctes, les profils de températures expérimentaux semblent témoigner de la nature hybride du matériau composite, constitué d'un matériau d'adsorption et d'un sel hygroscopique. Ces observations semblent insinuer que les spécificités de la réaction chimique, quelque peu écartées dans le modèle actuel, doivent être prises en compte. Il conviendra d'approfondir l'étude de la cinétique propre à la réaction chimique d'hydratation du sulfate de magnésium. Le choix de la loi de force motrice linéaire pour la description de la cinétique d'hydratation du composite devra certainement être remis en question.

Par ailleurs, les résultats de ces travaux mettent en lumière l'importance du rapport de forme du réacteur. Tout laisse à penser que l'on parviendrait à modéliser la décharge de 5 kg de ZM15, si cette quantité de matériau avait été répandue dans une cassette parallélépipède d'épaisseur réduite par rapport à ces autres dimensions (Figure 6.17).



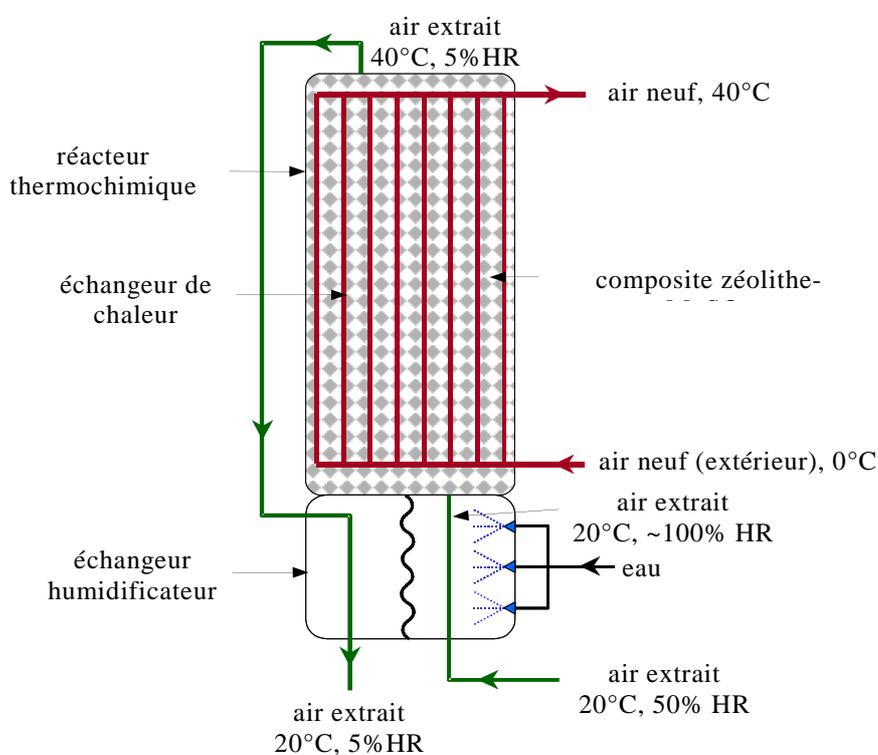
**Figure 6.17 : Module parallélépipédique de faible épaisseur**

A l'avenir, la validation du modèle macroscopique du lit de sorbant permettra l'établissement d'un modèle complet du réacteur en vue d'une intégration dans l'environnement TRNSYS et d'un couplage au bâtiment. En ce sens, un concept original de réacteur thermochimique a été imaginé.

#### 6.5.4. Perspective : le réacteur thermochimique amélioré

L'application du stockage thermochimique au chauffage d'une maison individuelle implique un système ouvert, dans lequel l'humidité de l'air extrait du bâtiment est utilisée pour décharger l'énergie thermique du réacteur (cf. chapitre 5, partie 5.1.1. *Concept général*). Les écueils à surmonter se situent à plusieurs niveaux. L'humidité de l'air extrait n'étant pas toujours suffisante, un défaut de vapeur d'eau peut apparaître. De plus, la quantité d'énergie libérée par la sorption est étroitement liée à la température : elle est d'autant plus faible que la température du matériau est élevée. Il est donc plus intéressant de limiter cette température au niveau minimal requis pour le chauffage par circulation d'air, par exemple 40°C.

La nécessité de prévenir une éventuelle carence d'humidité dans le réacteur et la volonté de maximiser la quantité d'énergie récupérée pour un volume de matériau donné, ont conduit au design d'un réacteur thermochimique amélioré. Un échangeur thermique a ainsi été intégré à l'intérieur du réacteur, afin de récupérer une partie de la chaleur produite directement dans le matériau (Figure 6.18). De ce fait, l'élévation de température au sein du matériau au-delà du niveau nécessaire pour le chauffage est limitée, et la quantité de chaleur extraite est optimisée.



**Figure 6.18 : Réacteur thermochimique doté d'un échangeur et d'un humidificateur**

Le fonctionnement repose sur la dissociation des réseaux "air neuf " (représenté en rouge) et "air extrait" (représenté en vert). L'air neuf provenant de l'extérieur circule dans les conduites de l'échangeur intégré au réacteur. Le matériau, alimenté par l'air extrait (humide), est échauffé par le phénomène de sorption de la vapeur d'eau, ce qui permet d'élever la température de l'air neuf via l'échangeur. L'air neuf sort alors de l'échangeur prêt à l'emploi dans le bâtiment, sans entrer en contact avec l'air extrait.

Bien qu'une grande partie de la chaleur produite dans le réacteur puisse être récupérée grâce à cet échangeur, l'air utilisé pour humidifier le sorbant est toujours chaud en sortie du réacteur. L'énergie résiduelle associée peut être exploitée pour augmenter l'humidité de l'air extrait via un échangeur / humidificateur placé en amont du réacteur. Une injection d'eau est effectuée dans l'air extrait pour augmenter son humidité ; un transfert de chaleur s'opère simultanément de l'air à la sortie du réacteur vers l'air extrait. L'énergie contenue dans l'air chaud et sec en sortie du réacteur est ainsi transférée à l'air humide en entrée du réacteur par chaleur latente, via une vaporisation d'eau. Ce concept de réacteur thermochimique amélioré a occasionné le dépôt d'un second brevet (Radulescu, Hongois and Stevens, 2010). Les futurs travaux viseront à modéliser le réacteur dans sa globalité sur la base de ce concept novateur.

## 6.6. Conclusion

---

La mise au point d'un matériau de stockage innovant et le besoin d'optimisation du système ont rendu nécessaire le développement d'un modèle spécifique. Nous nous sommes donc intéressés à la modélisation des transferts couplés de masse et de chaleur dans un réacteur thermochimique. La modélisation du lit de matériau sorbant a été réalisée sous MATLAB à l'échelle macroscopique. Après identification des phénomènes physico-chimiques prépondérants dans la charge et de la décharge du système, une résolution numérique du problème a été mise en place. La validité du modèle a alors été testée, données expérimentales à l'appui.

Une première expérimentation, menée à partir d'échantillons de 200 g de matériau zéolithe-15%MgSO<sub>4</sub>, a fourni des données en phase de décharge. A cette échelle, la cohérence entre les profils de température prédits par le modèle et les mesures expérimentales s'est révélée tout à fait satisfaisante.

Le montage d'un banc de test à grande échelle a permis la réalisation d'une seconde série d'essais sur un système de taille significative. La charge et la décharge d'un module de près de 5kg de matériau a été étudiée. En phase de charge, les prédictions du modèle sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. En revanche, les profils de température simulés et mesurés au cours de la décharge montrent des évolutions totalement dissemblables. En particulier, l'expérience témoigne de la succession de deux cinétiques : la première phase, rapide, peut être associée à l'adsorption physique ; la phase suivante, plus lente, semble représenter la réaction chimique d'hydratation. Cette seconde caractéristique est complètement occultée par le modèle, qui traduit une cinétique rapide de physisorption suivant une loi de force motrice linéaire. Incontestablement, le phénomène sorption de vapeur d'eau par le matériau composite ne peut être assimilé à une simple adsorption physique. Par ailleurs, la description de l'équilibre de sorption par une seule isotherme, relevée à une seule température, constitue certainement une source supplémentaire de faiblesse du modèle. Des mesures complémentaires d'isothermes de sorption à différentes températures sont indispensables à la modélisation rigoureuse du problème.

A l'issue de cette étude, la représentation de l'équilibre et de la cinétique de sorption apparaissent comme les piliers de la représentation problème. Les futurs travaux permettront d'approfondir la modélisation du système de stockage thermochimique dans son ensemble.