



HAL
open science

Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle

Stéphanie Hongois

► **To cite this version:**

Stéphanie Hongois. Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle. Architecture, aménagement de l'espace. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0033 . tel-00665612

HAL Id: tel-00665612

<https://theses.hal.science/tel-00665612>

Submitted on 2 Feb 2012

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 2011-ISAL-033
Année 2011

Thèse

Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Ecole doctorale
**Mécanique, Energétique, Génie civil, Acoustique
(MEGA)**
Laboratoire d'accueil
Centre de Thermique de Lyon (CETHIL)

Par
Stéphanie HONGOIS
(Ingénieur)

Soutenue le 1^{er} avril 2011 devant la Commission d'examen

Jury MM.

| | | |
|----------------------|--|-----------------------|
| F. KUZNIK | Maître de Conférences, HDR (INSA Lyon) | Co-directeur de thèse |
| L. LUO | Professeur (LOCIE) | Examineur |
| N. MAZET | Directrice de Recherches (PROMES) | Rapporteur |
| E. PALOMO DEL BARRIO | Professeur (TREFLE) | Rapporteur |
| J-J. ROUX | Professeur (INSA Lyon) | Directeur de thèse |
| P. STEVENS | Docteur, ingénieur (EDF R&D) | Examineur |
| W. VAN HELDEN | Docteur, consultant (WIM VAN HELDEN Renewable Heat, Pays-Bas) | Examineur |

INSA Direction de la Recherche – Ecoles Doctorales

| SIGLE | ECOLE DOCTORALE | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE |
|-----------|--|--|
| CHIMIE | <p>CHIMIE DE LYON http://sakura.cpe.fr/ED206</p> <p>M. Jean Marc LANCELIN</p> <p>Insa : R. GOURDON</p> | <p>M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr</p> |
| E.E.A. | <p>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://www.insa-lyon.fr/eea M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54</p> | <p>M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN</p> |
| E2M2 | <p>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</p> <p>M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES</p> | <p>M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</p> |
| EDISS | <p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE</p> <p>Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE</p> | <p>M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p> |
| INFOMATHS | <p>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr</p> <p>M. Alain MILLE</p> | <p>M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr</p> |
| Matériaux | <p>MATERIAUX DE LYON</p> <p>M. Jean Marc PELLETIER</p> <p>Secrétariat : C. BERNAVON 83.85</p> | <p>M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr</p> |
| MEGA | <p>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</p> <p>M. Jean Louis GUYADER</p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12</p> | <p>M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr</p> |
| ScSo | <p>ScSo*</p> <p>M. OBADIA Lionel</p> <p>Insa : J.Y. TOUSSAINT</p> | <p>M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.88 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p> |

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

Résumé

Les actions conjointes en faveur d'une meilleure isolation du bâti et de l'expansion des énergies renouvelables dans l'habitat jouent un rôle de premier plan dans la politique de réduction des gaz à effet de serre et la recherche d'une plus grande efficacité énergétique. La présente thèse vise à développer un système de stockage de chaleur par voie thermochimique dédié au chauffage solaire d'une maison individuelle. A cet effet, un matériau de stockage spécifique a été mis au point, à base de zéolithe et de sulfate de magnésium. Le principe, reposant sur un phénomène mixte d'adsorption physique de vapeur d'eau et de réaction chimique d'hydratation, est à caractère inter-saisonnier : en été, la chaleur issue de capteurs solaires thermiques à air est stockée par le matériau, qui se déshydrate selon une réaction endothermique ; en hiver, l'exothermicité de la réaction inverse est exploitée afin de chauffer l'habitat.

Après un état de l'art des technologies de stockage thermique, un protocole de préparation de ce matériau composite innovant est établi. Des travaux de caractérisation sont alors entrepris à l'échelle micro et macroscopique. A partir de ces données expérimentales macroscopiques, le système de stockage est dimensionné en fonction des besoins en chaleur pour le chauffage d'une maison individuelle de type Bâtiment Basse Consommation. A l'issue de cette étude, un modèle de réacteur de stockage thermique est élaboré, afin d'interpréter les transferts couplés de matière et de chaleur intervenant dans le lit de matériau et d'optimiser le réacteur de stockage en conséquence. La validité du modèle est ensuite testée et discutée à la lumière des résultats expérimentaux.

Mots clefs :

Stockage de chaleur, stockage thermochimique, stockage saisonnier, adsorption, zéolithe, sulfate de magnésium, bâtiment, TRNSYS.

Abstract

The combined efforts promoting an improved insulation and a growth of renewable energies use in buildings play a key role in the road towards greenhouse gas reduction and better energy efficiency. This thesis purpose is to develop a chemical-based thermal energy storage system devoted to solar space heating of single-family houses. A specific heat storage material has thus been created, made of zeolite and magnesium sulphate. The storage principle, based on a hybrid phenomenon between water vapour physical adsorption and chemical hydration reaction, is seasonal : during the summer, the material stores heat obtained from evacuated tube solar collectors using an endothermic dehydration reaction ; the stored heat is released by rehydration of the material during the winter to produce hot air dedicated to space heating.

After a state of the art regarding thermal energy storage technologies, a preparation method is set up. Then, characterization studies of this innovative composite material have been performed, at both micro- and macroscopic scales. Thanks to the macroscopic experimental data, the system size is estimated to meet the space heating energy demand of a low energy single-family house. Afterwards, a thermochemical storage model is developed to understand the coupled heat and mass transfer occurring in the composite sorbent bed, and consequently optimize the reactor design. The model relevancy is finally discussed with respect to experimental results.

Key words :

Thermal energy storage, thermochemical storage, seasonal storage, adsorption, zeolite, magnesium sulphate, building, TRNSYS.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Résumé | 5 |
| Abstract..... | 7 |
| Table des matières | 9 |
| Table des illustrations | 15 |
| Liste des figures | 15 |
| Liste des tableaux | 19 |
| Nomenclature | 23 |
| Caractères latins..... | 23 |
| Caractères grecs..... | 25 |
| Introduction générale | 29 |
| 1 La place du stockage de chaleur dans le défi énergétique | 33 |
| 1.1. Le contexte énergétique actuel | 34 |
| 1.1.1. Cadre règlementaire et politiques d'actions..... | 34 |
| 1.1.2. Le rôle du bâtiment | 34 |
| 1.2. Les enjeux du stockage de chaleur | 36 |
| 1.2.1. Déphasages entre la disponibilité de la ressource et la demande... 36 | |
| 1.2.2. L'effacement de pointes..... | 36 |
| 1.3. Cadre de l'étude | 37 |
| 2 Etat de l'art du stockage de chaleur..... | 39 |
| 2.1. Objectifs de l'étude bibliographique | 40 |
| 2.2. Le stockage à chaleur sensible | 41 |
| 2.2.1. Principe | 41 |
| 2.2.2. Matériaux de stockage à chaleur sensible | 41 |
| 2.2.3. Projets de stockage à chaleur sensible | 41 |
| 2.3. Le stockage à chaleur latente | 45 |
| 2.3.1. Principe | 45 |
| 2.3.2. Classification des matériaux à changement de phase | 45 |
| 2.3.3. Phénomènes thermophysiques liés aux MCP..... | 48 |
| 2.3.3.1. La corrosion | 48 |
| 2.3.3.2. La ségrégation de phase | 48 |
| 2.3.3.3. La surfusion | 48 |
| 2.3.3.4. Une conductivité thermique limitée..... | 49 |
| 2.3.4. Projets de stockage à chaleur latente | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.4.1. Le stockage de glace | 51 |
| 2.3.4.2. Les applications des MCP dans le bâtiment..... | 51 |
| 2.3.4.3. L'application des MCP au stockage saisonnier..... | 53 |
| 2.4. Le stockage à sorption, ou stockage thermo-chimique | 55 |
| 2.4.1. Principe et précis de vocabulaire | 55 |
| 2.4.2. Classification des systèmes à adsorption..... | 56 |
| 2.4.3. Les matériaux d'adsorption..... | 57 |
| 2.4.3.1. Les gels de silice et autres silicates..... | 57 |
| 2.4.3.2. Les zéolithes..... | 58 |
| 2.4.3.3. L'alumine activée..... | 60 |
| 2.4.3.4. Les charbons actifs | 61 |
| 2.4.4. Projets de stockage saisonnier à adsorption | 61 |
| 2.4.4.1. MODESTORE..... | 61 |
| 2.4.4.2. MonoSorp | 62 |
| 2.5. Le stockage chimique | 66 |
| 2.5.1. Principe | 66 |
| 2.5.2. Les couples et les réactions potentielles..... | 66 |
| 2.5.3. Projets à l'étude dans le stockage chimique..... | 68 |
| 2.5.3.1. ECN, étude du sulfate de magnésium | 68 |
| 2.5.3.2. Pompes à chaleur chimiques | 71 |
| 2.5.4. Le stockage chimique parmi les modes de stockage "classiques" ... | 72 |
| 2.6. Le stockage thermochimique à partir de composites sorption / réaction chimique | 73 |
| 2.7. Conclusion de l'étude bibliographique..... | 77 |
| 3 Développement du matériau de stockage et caractérisation à l'échelle microscopique | 79 |
| 3.1. Préambule | 80 |
| 3.1.1. Objectifs de l'étude | 80 |
| 3.1.2. Précis de vocabulaire..... | 80 |
| 3.1.2.1. Sorption et désorption..... | 80 |
| 3.1.2.2. Sorbant, sorbat et espèce sorbable | 81 |
| 3.1.2.3. Enthalpie de sorption | 81 |
| 3.1.2.4. Densité énergétique ou capacité de stockage | 81 |
| 3.2. La genèse du matériau de stockage | 82 |
| 3.2.1. Les constituants de base | 82 |
| 3.2.1.1. Le sel : le sulfate de magnésium..... | 82 |
| 3.2.1.2. La matrice poreuse | 84 |
| a. Arguments heuristiques | 84 |
| b. La zéolithe 13X | 85 |
| 3.2.2. La préparation du composite zéolithe-MgSO ₄ | 86 |
| 3.2.3. Performances théoriques du composite | 87 |
| 3.3. Caractérisation du composite zéolithe-MgSO ₄ à l'échelle microscopique | 89 |
| 3.3.1. Microscopie électronique à balayage..... | 89 |
| 3.3.2. Analyses thermiques | 90 |
| 3.3.2.1. Principe..... | 90 |
| a. Analyse Thermo Gravimétrique | 90 |

| | |
|--|------------|
| b. Calorimétrie différentielle à balayage | 90 |
| 3.3.2.2. Résultats expérimentaux d'ATG et DSC | 91 |
| a. Paramètres des essais..... | 91 |
| b. Le sulfate de magnésium | 92 |
| c. La zéolithe et les composites zéolithe-MgSO ₄ | 94 |
| 3.3.2.3. Mesures de capacité thermique par DSC | 96 |
| a. Protocole expérimental | 96 |
| b. Résultats des mesures | 98 |
| 3.3.3. Etude de l'équilibre de sorption isotherme | 99 |
| 3.3.3.1. Notions de thermodynamique | 99 |
| a. Interactions à l'échelle moléculaire..... | 99 |
| b. Variance de l'équilibre d'adsorption | 101 |
| 3.3.3.2. Classification des isothermes d'adsorption..... | 102 |
| a. Classification de Brunauer | 102 |
| b. Les isothermes d'adsorption des systèmes zéolithe/H ₂ O..... | 105 |
| 3.3.3.3. Métrologie de l'isotherme de sorption..... | 107 |
| 3.3.3.4. Isothermes expérimentales de la zéolithe et du composite ZM15..... | 107 |
| a. Analyseur de sorption Belsorp | 107 |
| b. Analyseur de sorption couplé à un calorimètre..... | 109 |
| 3.3.4. Mesure des chaleurs de sorption par microcalorimétrie..... | 111 |
| 3.3.4.1. Appareillage..... | 111 |
| 3.3.4.2. Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption | 112 |
| 3.3.5. Porosimétrie | 114 |
| 3.3.5.1. Principe de la mesure | 114 |
| 3.3.5.2. Résultats expérimentaux | 116 |
| 3.4. Conclusion de l'étude à l'échelle microscopique..... | 121 |
| 4 Caractérisation du matériau de stockage à l'échelle macroscopique..... | 123 |
| 4.1. Objectif de l'étude | 124 |
| 4.2. Expérimentation à petite échelle | 125 |
| 4.2.1. Le montage expérimental | 125 |
| 4.2.2. Paramètres des essais..... | 127 |
| 4.2.3. Résultats des expériences de décharge | 128 |
| 4.2.3.1. Influence du débit d'air | 128 |
| 4.2.3.2. Influence de l'humidité de l'air | 129 |
| 4.2.3.3. Bilan | 131 |
| 4.3. Expérimentation à grande échelle..... | 132 |
| 4.3.1. Le montage du banc de test | 132 |
| 4.3.2. Schémas de principe du dispositif..... | 134 |
| 4.3.3. Paramètres des essais..... | 136 |
| 4.3.4. Résultats des expériences de charge et de décharge..... | 139 |
| 4.3.4.1. Charge du système | 139 |
| 4.3.4.2. Décharge du système | 140 |
| 4.3.4.3. Bilan | 141 |
| 4.4. Conclusion de l'étude à l'échelle macroscopique..... | 142 |
| 5 Dimensionnement du stockage thermochimique pour le Bâtiment Basse Consommation..... | 145 |
| 5.1. Préambule | 146 |

| | |
|---|------------|
| 5.1.1. Concept général | 146 |
| 5.1.2. Cadre de l'étude | 146 |
| 5.2. Présentation du système | 148 |
| 5.2.1. L'environnement de simulation | 148 |
| 5.2.1.1. Présentation de TRNSYS..... | 148 |
| 5.2.1.2. Architecture du système sous TRNSYS | 148 |
| 5.2.2. Le bâtiment : la maison INCAS..... | 149 |
| 5.2.2.1. Présentation générale | 149 |
| 5.2.2.2. Composition des parois | 151 |
| 5.2.2.3. Apports internes..... | 152 |
| 5.2.2.4. Ventilation | 153 |
| 5.2.2.5. Sources d'humidité..... | 153 |
| 5.2.2.6. Données météorologiques | 154 |
| 5.2.3. Besoins en chaleur pour le chauffage..... | 156 |
| 5.3. Gestion du stockage thermique au cours de la décharge | 157 |
| 5.3.1. Les périodes de pointe | 157 |
| 5.3.1.1. Les enjeux | 157 |
| 5.3.1.2. Les jours EJP..... | 159 |
| 5.3.1.3. Repérage des périodes de pointe dans l'année | 159 |
| 5.3.2. Scénarios de décharge retenus..... | 161 |
| 5.3.2.1. Stockage inter-saisonnier strict | 161 |
| 5.3.2.2. Stockage inter-saisonnier avec décharges en période de pointe | 161 |
| 5.3.3. Demande en chaleur en période de pointe | 162 |
| 5.4. Dimensionnement du système de stockage..... | 164 |
| 5.4.1. Estimation de la quantité d'eau disponible | 164 |
| 5.4.1.1. Hypothèses de calcul..... | 164 |
| 5.4.1.2. Estimation des quantités d'eau nécessaire et récupérable | 164 |
| 5.4.2. Dimensionnement du réacteur de stockage..... | 165 |
| 5.4.2.1. Conception modulaire du réacteur | 165 |
| 5.4.2.2. Eléments de dimensionnement | 166 |
| 5.4.2.3. Dimensionnement du réacteur modulaire | 167 |
| 5.5. Conclusion..... | 170 |
| 6 Modélisation du réacteur de stockage thermochimique et validation expérimentale..... | 173 |
| 6.1. Préambule | 174 |
| 6.1.1. Objectif de l'étude..... | 174 |
| 6.1.2. Objet modélisé | 174 |
| 6.2. Les lois fondamentales..... | 176 |
| 6.2.1. Propriétés de l'air humide..... | 176 |
| 6.2.1.1. Pression de vapeur saturante..... | 176 |
| 6.2.1.2. Humidité relative et humidité spécifique..... | 177 |
| 6.2.1.3. Masse volumique de l'air humide..... | 178 |
| 6.2.1.4. Capacité thermique de l'air humide | 179 |
| 6.2.2. Propriétés équivalentes du milieu poreux | 179 |
| 6.2.2.1. Conductivité thermique équivalente | 179 |
| a. Généralités..... | 179 |
| b. Conductivité thermique de la zéolithe | 181 |
| c. Détermination de la conductivité thermique équivalente du milieu poreux..... | 181 |
| 6.2.2.2. Capacité thermique équivalente | 183 |

| | |
|---|------------|
| 6.2.3. L'équilibre de sorption isotherme | 184 |
| 6.2.4. La cinétique de sorption | 185 |
| 6.2.4.1. Les transferts de matière dans un lit d'adsorbant poreux..... | 185 |
| a. Les matériaux poreux mono et bidisperses..... | 185 |
| b. Transfert de matière externe au grain..... | 186 |
| c. Transfert de matière interne macroporeux | 187 |
| d. Transfert de matière interne microporeux | 188 |
| 6.2.4.2. Les modèles simplifiés de transfert de matière..... | 189 |
| 6.2.4.3. Loi de cinétique de sorption retenue pour la modélisation | 189 |
| 6.3. Bilans sur le lit d'adsorbant | 190 |
| 6.3.1. Volume élémentaire | 190 |
| 6.3.2. Bilans de matière | 190 |
| 6.3.2.1. Conservation de la masse d'air sec..... | 190 |
| 6.3.2.2. Bilan de matière sur l'espèce sorbée..... | 190 |
| 6.3.3. Bilans d'énergie | 191 |
| 6.3.3.1. Bilan en phase fluide | 191 |
| 6.3.3.2. Bilan en phase solide..... | 191 |
| 6.4. Résolution numérique..... | 193 |
| 6.4.1. Le système d'équations | 193 |
| 6.4.2. Les conditions initiales et les conditions aux limites..... | 194 |
| 6.4.2.1. Mode décharge : sorption..... | 194 |
| 6.4.2.2. Mode charge : désorption..... | 194 |
| 6.4.3. Principe de la résolution | 195 |
| 6.4.4. Prédiction des résultats | 196 |
| 6.5. Validation expérimentale du modèle..... | 199 |
| 6.5.1. Validation du modèle à petite échelle | 199 |
| 6.5.2. Validation expérimentale à grande échelle | 201 |
| 6.5.2.1. Phase de charge | 201 |
| 6.5.2.2. Phase de décharge | 202 |
| 6.5.3. Discussion | 203 |
| 6.5.4. Perspective : le réacteur thermochimique amélioré | 205 |
| 6.6. Conclusion..... | 207 |
| 7 Conclusions et perspectives | 209 |
| 7.1. Conclusions | 210 |
| 7.2. Perspectives | 212 |
| 8 Références bibliographiques..... | 215 |
| Annexes..... | 221 |
| Annexe A : Plans détaillés des façades de la maison INCAS | 222 |
| Annexe B : Recensement des 22 jours EJP et des 40 jours les plus froids de l'année | 225 |

Table des illustrations

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Consommation d'énergie finale par secteur dans l'Union Européenne (ADEME, 2008)..... | 35 |
| Figure 1.2 : Décalage saisonnier entre irradiation solaire et demande de chaleur (Hadorn, 2005) | 36 |
| Figure 1.3 : Consommation d'électricité en France sur une année (RTE, 2010) | 37 |
| Figure 2.1 : Différents types de stockage par chaleur sensible souterrains (Schmidt et al., 2004)..... | 42 |
| Figure 2.2 : Centrale solaire thermique à stockage saisonnier de Hambourg (Lottner et al., 2000)..... | 43 |
| Figure 2.3 : Stockage de chaleur et de froid en aquifère au Reichstag, Berlin | 44 |
| Figure 2.4 : Classification des PCM parmi les matériaux de stockage de chaleur (Hadorn, 2005, Zalba et al., 2003) | 45 |
| Figure 2.5 : Enthalpie et température de fusion des différentes catégories de MCP (Hauer et al., 2001) | 47 |
| Figure 2.6 : Phénomène de surfusion observé sur le MCP $NaCH_3COO.3H_2O$ + 50%wt bentonite (argile)..... | 49 |
| Figure 2.7 : Augmentation de la conductivité par insertion de fibres de carbone | 50 |
| Figure 2.8 : Augmentation de la conductivité – Composite graphite / PCM (Mehling et al., 2000)..... | 50 |
| Figure 2.9 : Slurry de MCP micro-encapsulé (Hadorn, 2005) | 51 |
| Figure 2.10 : Intégration d'un MCP dans un mur de plâtre (Fukai et al., 2002) | 52 |
| Figure 2.11 : Profil de température d'un mur de plâtre avec et sans paraffine | 52 |
| Figure 2.12 : Système de chauffage solaire d'une serre avec stockage à MCP..... | 53 |
| Figure 2.13 : Vue de l'échangeur de chaleur au sein du stockage de MCP | 54 |
| Figure 2.14 : Systèmes à adsorption ouverts et fermés (Hauer et al., 2001)..... | 56 |
| Figure 2.15 : Gel de silice en vrac et en conditionné sachets | 57 |
| Figure 2.16 : Formation des MCM-41 (Yang, 2003) | 57 |
| Figure 2.17 : Structure de deux zéolithes naturelles (Fridriksson et al., 2003)..... | 58 |
| Figure 2.18 : Cages de la structure cristalline des zéolithes (Yang, 2003)..... | 59 |
| Figure 2.19 : Prototype MODESTORE (Hadorn, 2005)..... | 61 |
| Figure 2.20 : Pavé de zéolithe (Kerskes et al., 2006)..... | 63 |
| Figure 2.21 : Système MonoSorp – Phase de décharge (Kerskes et al., 2006) | 63 |
| Figure 2.22 : Système Monosorp (Kerskes et al., 2006)..... | 64 |
| Figure 2.23 : Résultats de la simulation du système <i>Monosorp</i> en maison individuelle (Hadorn, 2005) | 65 |

| | |
|--|-----|
| Figure 2.24 : Modèle de stockage saisonnier ECN (Visscher and Veldhuis, 2005) . | 67 |
| Figure 2.25 : Système de stockage thermique à base de sulfate de magnésium (Zondag et al., 2006) | 68 |
| Figure 2.26 : Diagramme pression-température du système $MgSO_4/H_2O$ et principe de pompe à chaleur chimique (Zondag et al., 2006)..... | 69 |
| Figure 2.27 : Principe de la pompe à chaleur chimique $CaO/CO_2/PbO$ | 71 |
| Figure 2.28 : Diagramme densité de stockage – température des différents systèmes, d’après (Hadorn, 2005)..... | 72 |
| Figure 2.29 : Cinétique de sorption de la vapeur d'eau sur des composites SWS et leurs matériaux hôtes (Dawoud and Aristov, 2003) | 74 |
| Figure 2.30 : Isobares de sorption de deux sorbants composites carbone – LiBr..... | 75 |
| Figure 2.31 : Densité de stockage de sorbants composites soumis à 50 cycles (Wu et al., 2007)..... | 75 |
| Figure 2.32 : Densité d’énergie d’adsorbants et de sorbants composites – Contribution de la chaleur latente de vaporisation de l’eau (Hadorn, 2005)..... | 76 |
| Figure 3.1 : Profils de température au cours de l’hydratation | 84 |
| Figure 3.2 : Cage faujasite – Unité structurale des zéolithes X | 85 |
| Figure 3.3 : Zéolithe, sulfate de magnésium et composite ZM15 | 87 |
| Figure 3.4 : Images MEB de la zéolithe et des composites ZM15 et ZM25 | 89 |
| Figure 3.5 : Analyseur Thermogravimétrique de type TG 209 (Netzsch, 2010) | 90 |
| Figure 3.6 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage (ISO, 2009)..... | 91 |
| Figure 3.7 : ATG-DSC du sulfate de magnésium à 1 K.min^{-1} | 92 |
| Figure 3.8 : Courbes d’ATG-DSC du sulfate de magnésium à 1K.min^{-1} (Van Essen et al., 2009)..... | 93 |
| Figure 3.9 : Influence de la vitesse de balayage sur la déshydratation de $MgSO_4$; perte de masse au cours de l’ATG (a) et dérivée première (b)..... | 94 |
| Figure 3.10 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe- $MgSO_4$ – ATG à 1K.min^{-1} | 95 |
| Figure 3.11 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe- $MgSO_4$ avec palier isotherme à 150°C : ATG..... | 95 |
| Figure 3.12 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe- $MgSO_4$ avec palier isotherme à 150°C : DSC | 96 |
| Figure 3.13 : Principe de mesure de capacité thermique par DSC (ISO, 2005) | 97 |
| Figure 3.14 : Mesure de capacité thermique – Programme de température | 97 |
| Figure 3.15 : Capacité thermique de la zéolithe, de ZM15 et de $MgSO_4$ | 99 |
| Figure 3.16 : Potentiel de Lennard-Jones | 100 |
| Figure 3.17 : Allure générale des isothermes, isobares et isostères d’adsorption .. | 102 |
| Figure 3.18 : Interprétation des différentes zones des isothermes d’adsorption..... | 102 |
| Figure 3.19 : Classification de Brunauer des isothermes d’adsorption..... | 103 |
| Figure 3.20 : Isothermes d’adsorption de H_2O à 40°C sur quelques matériaux | 106 |
| Figure 3.21 : Isothermes d’adsorption de H_2O à 90°C sur quelques matériaux | 106 |
| Figure 3.22 : Isothermes de sorption et de désorption à 25°C de la zéolithe et de ZM15 – Analyseur Belsorp..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figure 3.23 : Principe de l'analyseur de sorption volumétrique | 109 |
| Figure 3.24 : Isotherme de sorption à 30°C de ZM15 – Analyseur de l'IRCELYON | 110 |
| Figure 3.25 : La cellule calorimétrique Tian-Calvet (coupe et vue de dessus) | 111 |
| Figure 3.26 : Allure générale de l'évolution de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée sur une zéolithe cationique | 112 |
| Figure 3.27 : Chaleur différentielle de sorption de la vapeur d'eau sur ZM15 à 30 et à 60°C | 113 |
| Figure 3.28 : Chaleur différentielle de sorption de la vapeur d'eau sur différents matériaux..... | 114 |
| Figure 3.29 : Isothermes de sorption de N ₂ sur la zéolithe 13X et les composites ZM15 et ZM25 à 77K | 116 |
| Figure 3.30 : Isotherme de sorption de CO ₂ sur la zéolithe et ZM25 à 293K | 117 |
| Figure 3.31 : Distribution de la taille des pores de la zéolithe, de ZM15 et de ZM25 | 119 |
| Figure 4.1 : Banc de test d'hydratation dans son laboratoire..... | 125 |
| Figure 4.2 : Banc de test d'hydratation – Schéma de principe..... | 125 |
| Figure 4.3 : Réacteur d'hydratation | 127 |
| Figure 4.4 : Effet du débit sur la fraction d'eau sorbée au cours de l'hydratation de ZM15 | 128 |
| Figure 4.5 : Effet du débit d'air sur l'élévation de température au cours de l'hydratation de ZM15 | 129 |
| Figure 4.6 : Effet de l'humidité sur la fraction d'eau sorbée par ZM15..... | 130 |
| Figure 4.7 : Effet de l'humidité de l'air sur l'élévation de température au cours de l'hydratation de ZM15 | 130 |
| Figure 4.8 : Banc de test pour réacteur thermochimique..... | 132 |
| Figure 4.9 : Module de matériau muni des manchons d'entrée et de sortie d'air... | 133 |
| Figure 4.10 : Module de matériau muni de thermocouples et de sa gaine isolante | 133 |
| Figure 4.11 : Module matériau au sein du banc de test | 134 |
| Figure 4.12 : Schéma hydraulique du banc de test..... | 134 |
| Figure 4.13 : Disposition des sondes d'humidité et de température sur le module | 136 |
| Figure 4.14 : Consignes de température (a) et d'humidité relative (b) de l'air à l'entrée du module | 137 |
| Figure 4.15 : Evolution de la température dans le lit au cours de la charge | 139 |
| Figure 4.16 : Evolution de la température dans le lit en phase de décharge | 140 |
| Figure 5.1 : Présentation du concept : (a) stockage de chaleur l'été, (b) décharge de chaleur l'hiver (Hongois et al., 2011) | 146 |
| Figure 5.2 : Le système dans l'environnement TRNSYS | 149 |
| Figure 5.5.3 : La maison INCAS – Aperçu (Brun et al., 2009) | 150 |
| Figure 5.4 : La maison INCAS – Géométrie | 150 |
| Figure 5.5 : Apports internes liés aux occupants et à l'utilisation d'appareils électriques | 153 |
| Figure 5.6 : Carte des zones climatiques en France selon la RT 2005 (www.effinergie.org) | 155 |

| | |
|--|-----|
| Figure 5.7 : Consommation d'électricité en France – Journée du 20 janvier 2010 (RTE, 2010)..... | 158 |
| Figure 5.8 : Consommation d'électricité en France – Période du 1 ^{er} novembre au 11 décembre 2010 (RTE, 2010)..... | 158 |
| Figure 5.9 : Repérage des jours EJP – Exemple du mois de janvier à Trappes, Chambéry et Marseille | 160 |
| Figure 5.10 : Vision schématique du <i>mode de stockage inter-saisonnier strict</i> | 161 |
| Figure 5.11 : Vision schématique du <i>mode de stockage à décharges multiples</i> | 161 |
| Figure 5.12 : Part de la demande des 20 et 40 jours les plus froids dans la demande annuelle en chaleur..... | 162 |
| Figure 5.13 : Principe du réacteur de stockage modulaire – Phase de décharge | 166 |
| Figure 5.14 : Volumes de stockage correspondants aux 40 jours les plus froids ... | 168 |
| Figure 6.1 : Module élémentaire du réacteur thermochimique..... | 175 |
| Figure 6.2 : Courbe de saturation de la vapeur d'eau | 177 |
| Figure 6.3 : Conductivité thermique de la zéolithe avec la fraction d'eau adsorbée (Zhao et al., 2009)..... | 181 |
| Figure 6.4 : Isolement du motif élémentaire représentatif du milieu poreux | 182 |
| Figure 6.5 : Sous-domaine solide et sous-domaine fluide | 182 |
| Figure 6.6 : Motif élémentaire | 183 |
| Figure 6.7 : Lit d'adsorbant constitué de particules monodisperses | 185 |
| Figure 6.8 : Lit d'adsorbant constitué de particules bidisperses..... | 186 |
| Figure 6.9 : Modes de transferts de matière macroporeux (Krishna, 1993)..... | 187 |
| Figure 6.10 : Volume élémentaire du lit..... | 190 |
| Figure 6.11 : Humidité spécifique (a), température (b) et fraction d'eau sorbée (c) au cours de la décharge | 196 |
| Figure 6.12 : Humidité spécifique (a), température (b) et fraction d'eau dans le matériau (c) au cours de la charge..... | 197 |
| Figure 6.13 : Confrontation expérience/modèle – Elévation de température au cours de la décharge – 200g de ZM15 | 200 |
| Figure 6.14 : Confrontation expérience/modèle – Fraction d'eau sorbée | 201 |
| Figure 6.15 : Evolution de la température pendant la charge : confrontation modèle/expérience..... | 202 |
| Figure 6.16 : Confrontation modèle/expérience – Evolution de la température au cours de la décharge | 203 |
| Figure 6.17 : Module parallélépipédique de faible épaisseur..... | 204 |
| Figure 6.18 : Réacteur thermochimique doté d'un échangeur et d'un humidificateur | 205 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 2.1 : Caractéristiques de quelques matériaux de stockage à chaleur sensible (Hadorn, 2005) | 41 |
| Tableau 2.2 : Caractéristiques de quelques centrales solaires thermiques à stockage saisonnier (Schmidt et al., 2004, Lottner et al., 2000) | 44 |
| Tableau 2.3 : Caractéristiques de quelques MCP inorganiques | 46 |
| Tableau 2.4 : Caractéristiques de quelques MCP organiques | 46 |
| Tableau 2.5 : Caractéristiques de quelques MCP commerciaux (Hadorn, 2005) | 47 |
| Tableau 2.6 : Comparaison des avantages et inconvénients des MCP organiques et inorganiques (Hadorn, 2005)..... | 48 |
| Tableau 2.7 : Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y | 60 |
| Tableau 2.8 : Caractéristiques de quelques matériaux de sorption | 60 |
| Tableau 2.9 : Paramètres de simulation du système <i>Monosorp</i> (Hadorn, 2005) | 64 |
| Tableau 2.10 : Réactions potentielles pour le stockage saisonnier de la chaleur | 66 |
| Tableau 2.11 : Evaluation des différents systèmes de stockage chimiques | 67 |
| Tableau 2.12 : Comparaison des projets de stockage chimique et à sorption de la tâche 32 de l'IEA (IEA, 2007)..... | 70 |
| Tableau 2.13 : Caractéristiques de quelques matériaux SWS (Aristov et al., 2002, Dawoud and Aristov, 2003)..... | 73 |
| Tableau 3.1 : Propriétés physiques et chimiques du sulfate de magnésium..... | 82 |
| Tableau 3.2 : Enthalpies de réaction et densité d'énergie des étapes de déshydratation de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 83 |
| Tableau 3.3 : Caractéristiques du dispositif expérimental..... | 84 |
| Tableau 3.4 : Propriétés la zéolithe MERCK..... | 86 |
| Tableau 3.5 : Densités énergétiques théoriques des matériaux bruts et du composite ZM15 | 88 |
| Tableau 3.6 : Paramètres des essais d'ATG | 91 |
| Tableau 3.7 : Quelques modèles d'isothermes d'adsorption (suite)..... | 104 |
| Tableau 3.8 : Mesures de porosité de la zéolithe, de ZM15 et de ZM25..... | 117 |
| Tableau 4.1 : Incertitudes sur les appareils de mesures..... | 126 |
| Tableau 4.2 : Conditions opératoires des essais d'hydratation | 127 |
| Tableau 4.3 : Caractéristiques du module de matériau..... | 135 |
| Tableau 4.4 : Incertitudes sur les appareils de mesures..... | 136 |
| Tableau 4.5 : Consignes d'un cycle charge/décharge..... | 137 |
| Tableau 4.6 : Performances du module de 7L de ZM15 en charge et en décharge | 141 |
| Tableau 5.1 : Compositions des parois..... | 151 |
| Tableau 5.2 : Coefficients d'échange convectif des parois | 151 |
| Tableau 5.3 : Caractéristiques détaillées des menuiseries | 152 |
| Tableau 5.4 : Sources d'humidité et taux moyen de production de vapeur d'eau, d'après (TenWolde and Pilon, 2007) | 154 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 5.5 : Définition des zones climatiques selon la RT2005 – Consommation maximale en énergie primaire Cep_{max} (www.effinergie.org) | 155 |
| Tableau 5.6 : Indices de comparaison annuels des besoins de chauffage | 156 |
| Tableau 5.7 : Tarif EJP au 15 août 2010..... | 159 |
| Tableau 5.8 : Températures limites correspondant aux 22 jours EJP et aux 40 jours les plus froids..... | 161 |
| Tableau 5.9 : Quantités d'eau nécessaire et récupérable | 165 |
| Tableau 5.10 : Rappel des caractéristiques expérimentale du module de ZM15 (résultats du chapitre 4) | 167 |
| Tableau 5.11 : Volumes de stockage évalués sur la base des données expérimentales | 167 |
| Tableau 5.12 : Volumes de stockage théoriques | 168 |
| Tableau 6.1 : Quelques modèles de calcul de conductivité thermique équivalente | 180 |
| Tableau 6.2 : Conditions initiales et conditions aux limites en phase de décharge | 194 |
| Tableau 6.3 : Conditions initiales et conditions aux limites en phase de charge.... | 194 |
| Tableau 6.4 : Confrontation expérience/modèle – Paramètres du modèle en décharge – 200 g de ZM15..... | 200 |
| Tableau 6.5 : Paramètres de la simulation du système en charge..... | 202 |
| Tableau 6.6 : Paramètres de la simulation du système en décharge | 203 |

Nomenclature

Caractères latins

| Symbole | Définition | Unité |
|----------------|---|-----------------------------------|
| C | paramètre de l'isotherme de Langmuir-Freundlich | bar^{-1} |
| $c_{p,ah}$ | capacité thermique massique à pression constante de l'air humide | $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| $c_{p,as}$ | capacité thermique massique à pression constante de l'air sec | $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| $c_{p,e}$ | capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide | $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| $(\rho c_p)_l$ | capacité thermique volumique à pression constante du volume de contrôle | $\text{kJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ |
| $c_{p,f}$ | capacité thermique massique à pression constante du fluide | $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| $c_{p,s}$ | capacité thermique massique à pression constante du solide (matériau sorbant) | $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| $c_{p,v}$ | capacité thermique massique à pression constante de la vapeur d'eau | $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| D^* | coefficient de diffusion équivalent dans la particule de sorbant | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ |
| D_K | coefficient de diffusion de Knudsen | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ |
| D_m | coefficient de diffusion moléculaire dans la particule de sorbant | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ |
| D_{mic} | coefficient de diffusion dans les micropores (cristal) | $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ |
| E_a | énergie d'activation | J.mol^{-1} |
| $j_{th,c}$ | norme du vecteur densité de flux thermique de conduction | W.m^{-2} |
| h | coefficient de transfert de chaleur par convection | $\text{W.m}^2.\text{K}^{-1}$ |
| ΔH | enthalpie intégrale de sorption | J.kg^{-1} |
| k | paramètre de l'isotherme de Langmuir-Freundlich | - |
| k_{ldf} | constante de cinétique <i>Linear Driving Force</i> (LDF) | s^{-1} |
| L | longueur du lit | m |
| $L_{c,f}$ | longueur caractéristique de l'écoulement du fluide | m |

| | | |
|----------------|---|-----------------------------------|
| $L_{c,s}$ | longueur caractéristique de la conduction dans le solide | M |
| $m_{s,0}$ | masse initiale du lit d'adsorbant solide (matériau initialement sec) | kg |
| $m_{e,sorb}$ | masse d'eau sorbée | kg |
| M_{as} | masse molaire de l'air sec | g.mol^{-1} |
| M_i | masse molaire de l'espèce adsorbable | g.mol^{-1} |
| M_v | masse molaire de la vapeur d'eau | g.mol^{-1} |
| n_{as} | nombre de moles d'air sec | mol |
| n_v | nombre de moles de vapeur d'eau | mol |
| Nu | nombre adimensionnel de Nusselt | - |
| P | pression totale | Pa |
| p_{as} | pression partielle d'air sec | Pa |
| p_v | pression partielle de vapeur | Pa |
| p_{vs} | pression de vapeur saturante | Pa |
| Pr | nombre adimensionnel de Prandtl | - |
| q | fraction massique d'eau adsorbée par kg d'adsorbant | g.g^{-1} |
| q_e | fraction massique d'eau adsorbée à l'équilibre | g.g^{-1} |
| q_m | teneur en eau de transition ; fraction massique d'eau sorbée correspondant à la saturation de la monocouche | g.g^{-1} |
| $\dot{Q}_m(x)$ | débit massique d'air | kg.s^{-1} |
| $\dot{Q}_v(x)$ | débit volumique d'air | $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ |
| R | constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| Re | nombre adimensionnel de Reynolds | - |
| r_p | rayon de la particule (bille) de sorbant | m |
| r_{mac} | rayon des macropores de la particule (bille) de sorbant | m |
| S | section du lit | m^2 |
| T | température | K |
| T_{amb} | température ambiante de l'air extérieur | K |
| $T_{e,C}$ | température de l'air entrant dans le stockage en phase de désorption (<u>C</u> harge) | K |

| | | |
|-----------|--|-------------------|
| $T_{e,D}$ | température de l'air entrant dans le stockage en phase de sorption (<u>D</u> écharge) | K |
| u | vitesse moyenne du fluide | m.s ⁻¹ |
| V_{as} | volume d'air sec | m ³ |
| V_v | volume de vapeur d'eau | m ³ |

Caractères grecs

| Symbole | Définition | Unité |
|-----------------|--|-------------------------------------|
| α_f | diffusivité thermique du fluide | m ² .s ⁻¹ |
| ε | Largeur d'interaction dipolaire, paramètre de Lennard Jones | eV |
| ε_l | porosité du lit, fraction de vide | - |
| λ^* | conductivité thermique effective du lit de sorbant | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| λ_f | conductivité thermique du fluide | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| λ_s | conductivité thermique de la bille de sorbant | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| μ_f | viscosité dynamique du fluide | kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ |
| ϕ | potentiel d'interaction de Lennard-Jones | eV |
| ϕ_D | potentiel d'attraction (dispersion) entre deux molécules | eV |
| ϕ_R | potentiel de répulsion entre deux molécules | eV |
| φ | humidité relative de l'air | % |
| φ_{amb} | humidité ambiante de l'air extérieur | K |
| $\varphi_{e,C}$ | humidité relative de l'air entrant dans le stockage en phase de désorption (<u>C</u> harge) | % |
| $\varphi_{e,D}$ | humidité relative de l'air entrant dans le stockage en phase de sorption (<u>D</u> écharge) | % |
| ρ_{ah} | masse volumique de l'air humide | kg.m ⁻³ |
| ρ_{as} | masse volumique de l'air sec | kg.m ⁻³ |
| ρ_f | masse volumique du fluide [kg.m ⁻³] | kg.m ⁻³ |
| $\rho_{s,0}$ | masse volumique apparente initiale du lit | kg.m ⁻³ |
| ρ_v | masse volumique de la vapeur d'eau | kg.m ⁻³ |
| σ | diamètre de collision du potentiel Lennard-Jones | m |

Nomenclature

| | | |
|----------|---------------------------------|----------------------------------|
| ν_f | viscosité cinématique du fluide | $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| τ_p | facteur de tortuosité | - |
| ω | humidité spécifique de l'air | $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |

Introduction générale

L'augmentation de la demande mondiale en énergie, la raréfaction des ressources énergétiques fossiles et le changement climatique amorcé au cours des dernières décennies sont des réalités indéniables. Dans ce contexte énergétique, la mise en œuvre de mesures concrètes en faveur d'une plus grande sobriété énergétique de nos sociétés devient urgente. Dans la transition énergétique à opérer, le secteur résidentiel occupe une place de choix. L'amélioration de l'isolation du bâti et le développement des énergies renouvelables dans l'habitat constituent en effet des champs d'actions privilégiés pour la réduction des gaz à effet de serre et la recherche d'une meilleure efficacité énergétique.

Qu'il s'agisse de contrôler les flux des énergies renouvelables intermittentes ou de récupérer la chaleur contenue dans les rejets industriels, le stockage de l'énergie apparaît comme un procédé prometteur pour l'avènement d'une énergie bas carbone. En particulier, le stockage de chaleur, sur une journée ou sur plusieurs mois, est une solution particulièrement intéressante pour la valorisation de l'énergie solaire thermique dans le bâtiment. L'objectif de cette thèse est de mettre au point un système de stockage de chaleur longue durée destiné au chauffage solaire d'une maison individuelle. Le principe, à caractère saisonnier, repose sur une phase de stockage de chaleur estivale dans un matériau et une restitution de l'énergie en hiver en fonction des besoins. Le matériau de stockage développé au cours de cette thèse est un composite issu de l'alliance inédite entre un matériau d'adsorption, la zéolithe, et un sel hygroscopique, le sulfate de magnésium. Une démarche globale, allant de l'étude du matériau de stockage, jusqu'à l'intégration du système au bâtiment, a été adoptée.

Dans le premier chapitre de cette thèse, les éléments de compréhension de la problématique sont exposés. L'objectif est de décrire comment s'inscrit le secteur du bâtiment et le stockage de chaleur dans le contexte énergétique actuel de maîtrise de la demande et d'efficacité énergétique.

Un état de l'art des technologies de stockage de chaleur est effectué dans le chapitre 2. Quatre modes de stockages sont recensés : le stockage à chaleur sensible, basé sur le changement de température d'un matériau, le stockage à de chaleur latente, exploitant la chaleur de changement de phase d'un matériau, le stockage thermo-chimique, reposant sur le phénomène de sorption d'un fluide, et le stockage chimique proprement dit, exploitant la chaleur d'une réaction chimique. Ces recherches bibliographiques ont conduit au choix du système le plus approprié au stockage de longue durée pour le bâtiment, donnant naissance à une combinaison inédite, à mi-chemin entre le stockage à adsorption et le stockage chimique.

L'innovation ainsi développée a rendu nécessaire la définition des propriétés physico-chimiques de ce nouveau matériau. La caractérisation du matériau de stockage à l'échelle microscopique fait l'objet du chapitre 3. Différentes techniques, telles que la microscopie à balayage électronique, les analyses thermiques et les mesures de porosité, ont été appliquées. L'étude s'est également intéressée à l'analyse de l'équilibre de sorption en conditions isothermes.

Les travaux de caractérisation ont été poursuivis à l'échelle macroscopique, par le biais de deux séries expérimentales, l'une conduite à l'échelle de 200 g de matériau, l'autre réalisée sur une quantité de matériau plus significative de près de 5 kg. Dans ce quatrième chapitre, les performances du système en régime dynamique de charge et de décharge ont ainsi été mesurées.

Sur la base de ces données expérimentales, le système de stockage de chaleur est alors dimensionné pour satisfaire les besoins énergétiques d'une maison individuelle de type BBC. Pour ce faire, des simulations TRNSYS sont effectuées. Si le principe du système reste inter-saisonnier, avec une unique phase de stockage d'énergie estivale, deux stratégies sont étudiées pour la gestion de la décharge de chaleur : l'une assurant la couverture intégrale des besoins hivernaux en chaleur le chauffage, l'autre impliquant des décharges de chaleur ponctuelles en période de pointe. A l'issue de cette étude, l'optimisation du réacteur thermo-chimique s'est révélée indispensable.

A cet effet, un modèle du lit de matériau sorbant a été élaboré sous Matlab à l'échelle macroscopique. Ces travaux, décrits dans le chapitre 6, visent à interpréter les phénomènes mis en jeu dans le matériau de stockage au cours des processus de sorption et de désorption. La validité du modèle macroscopique a alors été testée sur la base des résultats des deux expérimentations, effectuées à petite et à grande échelle.

1 La place du stockage de chaleur dans le défi énergétique

1.1 Le contexte énergétique actuel

1.1.1. Cadre réglementaire et politique d'action

1.1.2. Le rôle du bâtiment

1.2. Les enjeux du stockage de chaleur

1.2.1. Déphasages entre la disponibilité de la ressource et la demande

1.2.2. L'effacement de pointes

1.3. Cadre de l'étude

1.1. Le contexte énergétique actuel

1.1.1. Cadre réglementaire et politiques d'actions

Le choc pétrolier des années 1970 a marqué le début d'une prise de conscience du caractère limité des ressources énergétiques et l'émergence de préoccupations environnementales. Jusqu'alors abondante et bon marché, l'énergie est devenue rare et chère. La communauté scientifique reconnaît que le réchauffement climatique planétaire est en grande partie imputable à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre, liées à la combustion des énergies fossiles (GIEC, 2001).

Forts de ce constat, la communauté internationale, l'Union Européenne (UE) et la France ont entrepris ces dernières décennies la définition de politiques orientées vers plus grande sobriété énergétique. A l'échelle européenne, ces orientations ont pris la forme emblématique du triple objectif "3 x 20", à atteindre d'ici 2020. Les membres du Conseil européen de mars 2007 se sont ainsi engagés :

- à réduire les émissions de gaz à effet de serre de 20%, par rapport au niveau de 1990
- à porter la part des énergies renouvelables à 20% de la consommation énergétique finale
- à réaliser 20% d'économies d'énergies en 2020, sur la base du scénario tendanciel 2005 de la Commission européenne.

Au niveau national, de nombreux textes, tels que le Plan Climat 2004-2012 ou la Réglementation Thermique (RT) 2005, ont traduit des objectifs semblables depuis le début des années 2000. Plus récemment, le Grenelle de l'Environnement a réaffirmé l'engagement de la France de diviser par quatre ses émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050 par rapport au niveau de 1990, afin de ramener ses émissions annuelles sous la barre des 140 millions de tonnes d'équivalent CO₂ (ADEME, 2009).

Pour atteindre ces objectifs, l'ensemble des secteurs économiques, et en particulier le secteur du bâtiment, doivent revoir leur schéma d'évolution.

1.1.2. Le rôle du bâtiment

Les chiffres de l'année 2007 font état d'une consommation d'énergie finale dans l'Europe des 27 de 1196 Mtep pour une population de 497 millions d'habitants (ADEME, 2008). Les transports, l'industrie et le résidentiel constituent les principaux postes de consommation. Le bâtiment, addition des secteurs résidentiel et tertiaire, représente à lui seul 35% des consommations d'énergie finale (Figure 1.1).

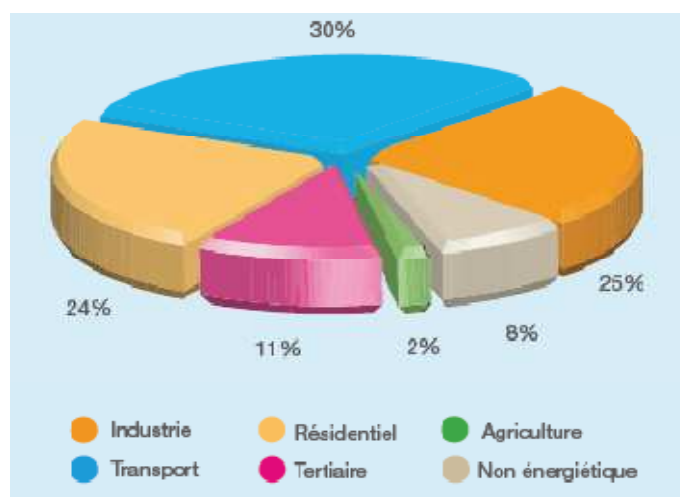


Figure 1.1 : Consommation d'énergie finale par secteur dans l'Union Européenne (ADEME, 2008)

En France, la chaleur est le premier poste d'énergie finale. En 2007, sur un total de 162 Mtep de consommation d'énergie finale, un peu plus de la moitié (83.8 Mtep) a été consommée sous forme de chaleur. Le secteur du bâtiment représente 43 % de la consommation d'énergie finale en France. La consommation énergétique du bâtiment est en majeure partie le fait du résidentiel, qui représente 2/3 de la consommation.

Le bâtiment est à l'origine de 27% des émissions de CO₂ nationales. Le chauffage, comptant pour 70% de la consommation d'énergie du bâtiment, est le principal responsable des émissions de CO₂ du secteur. Dès lors, le secteur du bâtiment apparaît comme un gisement potentiel considérable d'économie d'énergie et des éléments décisifs dans la division des émissions de gaz à effet de serre d'un facteur 4 d'ici 2050.

Depuis 1975, les exigences croissantes en matière de réglementation thermique ont permis de diviser par 2 à 2.5 la consommation par m². Cependant, les constructions les plus énergivores datent de l'époque des 30 glorieuses, avant la première réglementation thermique de 1974, entrée en vigueur en 1975. Avec un taux annuel de renouvellement de 1%, le parc français comptera en 2050 30 à 40% de logements antérieurs à 1975. Dans une perspective de maîtrise de la demande énergétique, la contribution du secteur du bâtiment passe en priorité par la réduction des besoins énergétiques des logements existants, grâce à une meilleure imperméabilité, une isolation thermique accrue et une gestion optimale des flux énergétiques. Le second champ d'action concerne la mise en œuvre de systèmes de chauffage efficaces, permettant de valoriser les sources d'énergies renouvelables. Sur le marché du neuf, la conception de bâtiments à haute performance énergétique est un impératif.

Le bouleversement climatique et l'épuisement des énergies fossiles représentent à la fois une menace et un défi extraordinaire pour la société, puisqu'ils obligent à imaginer une stratégie énergétique alternative. Dans un souci de développement durable, l'optimisation de la gestion des ressources et la valorisation des énergies renouvelables deviennent inévitables. De tous les systèmes énergétiques actifs dédiés au bâtiment, le stockage de chaleur à longue durée tient une place particulière. Il a un rôle déterminant à jouer dans le défi énergétique actuel, et ce à plusieurs échelles.

1.2. Les enjeux du stockage de chaleur

1.2.1. Déphasages entre la disponibilité de la ressource et la demande

Par essence, les énergies renouvelables sont intermittentes. Le cas de l'énergie solaire illustre le net décalage temporel entre les besoins énergétiques et la disponibilité de la ressource. Ce déphasage peut se situer à l'échelle journalière, entre le jour et la nuit, ou à l'échelle saisonnière. L'exemple d'une maison individuelle munie de capteurs solaires thermiques met en évidence un excédent d'énergie solaire vis-à-vis des besoins en période estivale, tandis que la saison hivernale est marquée par un déficit criant (Figure 1.2). En palliant ces déphasages saisonniers, le stockage d'énergie thermique à longue durée apparaît comme une solution pertinente pour la valorisation de l'énergie solaire thermique dans l'habitat.

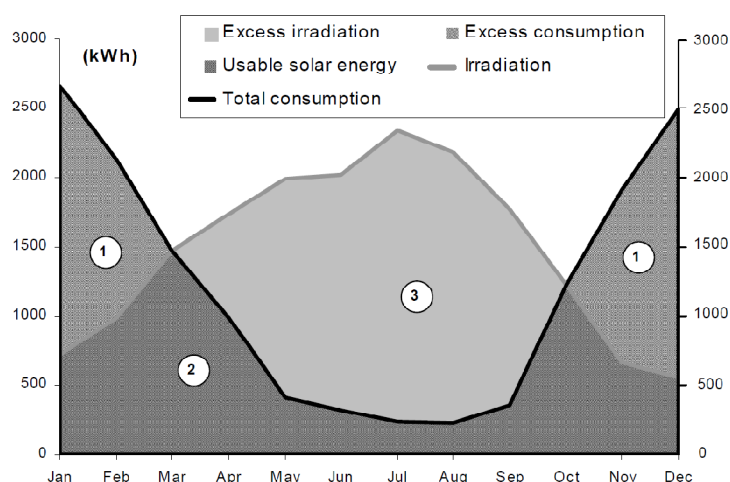


Figure 1.2 : Décalage saisonnier entre irradiation solaire et demande de chaleur (Hadorn, 2005)

1.2.2. L'effacement de pointes

En période hivernale, l'évolution de la demande en électricité est fortement corrélée aux fluctuations de la demande en chaleur (Figure 1.3). Dès lors, la moindre action sur la réduction de consommation énergétique du bâtiment en période de pointe peut avoir un impact non négligeable sur la réduction des pics de charge à l'échelle du réseau. L'effacement de pointes consiste à annuler, réduire ou différer sa consommation énergétique, afin d'améliorer l'équilibre offre/demande sur le réseau électrique.

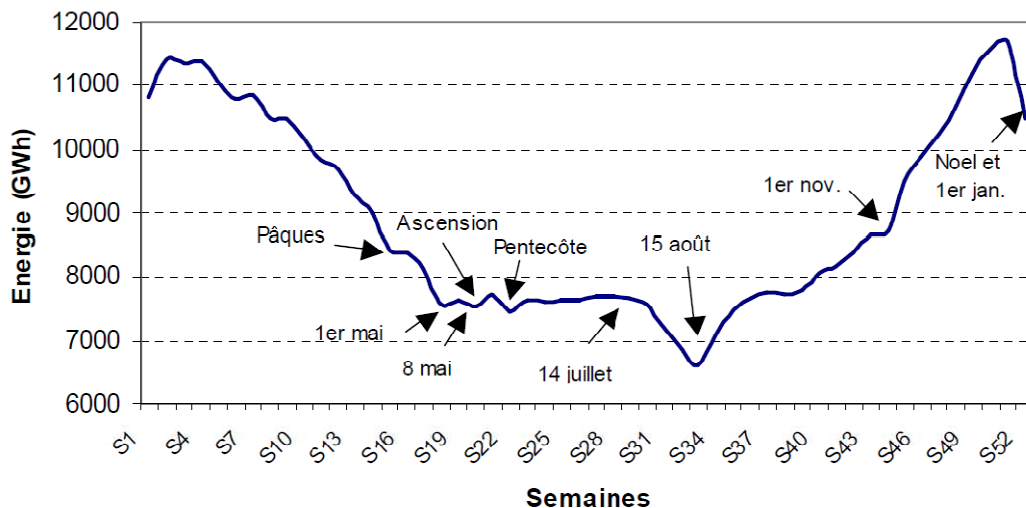


Figure 1.3 : Consommation d'électricité en France sur une année (RTE, 2010)

Le recours à un système de stockage de chaleur en période de pics de froids, par des décharges ponctuelles, contribuerait au lissage de la courbe de charge. Cet aspect, s'il est un atout de taille pour le gestionnaire de réseau, présente également un bénéfice environnemental en évitant le déclenchement de certaines centrales à démarrage rapide (centrale à charbon ou au gaz). Ces moyens de production, grands émetteurs de gaz à effet de serre, sont en effet principalement sollicités en période de pointe.

Par leur nature intermittente, les énergies renouvelables sont une source supplémentaire d'instabilités sur le réseau. Le réseau électrique du futur devra être capable de gérer cette diversité des sources de production décentralisée d'énergie. Le concept de *smart grid*, par l'échange des données en temps réel, permettra d'optimiser l'exploitation du réseau. Ainsi, le stockage d'énergie, qu'il soit électrique ou thermique, jouera un rôle essentiel dans la valorisation et l'intégration de ces énergies alternatives.

1.3. Cadre de l'étude

Les travaux menés au cours de cette thèse visent à développer un système de stockage de chaleur à caractère saisonnier, utilisant l'énergie solaire thermique. Ce système, chargé à l'aide de capteurs solaires en été, devra assurer la couverture des besoins en chaleur hivernaux pour le chauffage d'une maison individuelle. L'installation sera également conçue pour répondre aux critères d'inoffensivité, de compacité et d'efficacité exigés par l'application au bâtiment. Afin de motiver le choix du système, la problématique du stockage thermique a été abordée par une vue d'ensemble des technologies de stockage de chaleur disponibles.

2 Etat de l'art du stockage de chaleur

2.1. Objectifs de l'étude bibliographique

2.2. Le stockage à chaleur sensible

2.2.1. Principe

2.2.2. Matériaux de stockage à chaleur sensible

2.2.3. Projets de stockage à chaleur sensible

2.3. Le stockage à chaleur latente

2.3.1. Principe

2.3.2. Classification des matériaux à changement de phase

2.3.3. Phénomènes thermophysiques liés aux MCP

2.3.4. Projets de stockage à chaleur latente

2.4. Le stockage à sorption, ou stockage thermochimique

2.4.1. Principe et précis de vocabulaire

2.4.2. Classification des systèmes à adsorption

2.4.3. Les matériaux d'adsorption

2.4.4. Projets de stockage saisonnier à adsorption

2.5. Le stockage chimique

2.5.1. Principe

2.5.2. Les couples et les réactions potentielles

2.5.3. Projets à l'étude dans le stockage chimique

2.5.4. Le stockage chimique parmi les modes de stockage "classiques"

2.6. Le stockage thermochimique à partir de composite sorption / réaction chimique

2.7. Conclusion de l'étude bibliographique

2.1. Objectifs de l'étude bibliographique

L'étude bibliographique menée au cours de cette thèse vise à établir un état de l'art des différents modes de stockage d'énergie thermique connus à ce jour. Ces recherches sont orientées vers la sélection de systèmes adaptés au stockage à longue durée. Chaque système est associé à deux étapes, qui constituent un cycle de fonctionnement : une phase de stockage de chaleur, la *charge*, succède ou précède une phase de production de chaleur, la *décharge*.

Avant l'évaluation des performances d'un système complet de stockage, l'étude de faisabilité du système débute par le choix d'un matériau. La sélection des matériaux de stockage repose sur les critères suivants :

- la *densité de stockage* d'énergie du matériau, correspondant à l'énergie stockée par unité de masse ou de volume, facteur indispensable pour assurer la compacité du système de stockage
- la *tenue au cyclage*, qui dicte la durée de vie du système
- la non toxicité
- le coût
- la *capacité d'autodécharge* liée à la stabilité chimique et mécanique du matériau.

La transformation du matériau peut désigner une variation de température (stockage à chaleur sensible), un changement de phase (stockage à chaleur latente), une transformation physique (adsorption) ou une réaction chimique (stockage thermochimique).

2.2. Le stockage à chaleur sensible

2.2.1. Principe

Le stockage par chaleur sensible se caractérise par l'utilisation d'une source de chaleur pour élever de T_1 à T_2 la température d'un matériau de capacité thermique c_p . L'énergie $E_{m,sens}$ stockée par unité de masse s'exprime comme suit :

$$E_{m,sens} = c_p (T_2 - T_1) \quad (2.1)$$

Le ballon d'eau chaude sanitaire représente l'exemple le plus répandu de ce type de stockage. Dans le stockage à chaleur sensible, le matériau cède ou stocke de l'énergie dans une gamme de température excluant le changement d'état. Ce mode de stockage est le moyen le plus ancien, le plus simple et le moins onéreux d'emmagasiner de l'énergie. Cependant, la faible densité de stockage de ce type de système est un inconvénient majeur.

2.2.2. Matériaux de stockage à chaleur sensible

Les matériaux de stockage par chaleur sensible les plus courants sont l'eau, le béton, la roche et la terre. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont regroupées dans le Tableau 2.1.

| | Eau (1 bar) | Béton | Roche compacte | Terre avec gravier | Argile |
|--|----------------|-------|-------------------|-----------------------|-----------|
| Capacité thermique ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) | 4171 | 1130 | 800 | 1840 | 880 |
| Masse volumique ($kg.m^{-3}$) | 988 | 2400 | 2600 | 2000 | 1500 |
| Densité de stockage volumique ($kWh.K^{-1}.m^{-3}$) | | 0.75 | 0.58 | 1.02 | 0.36 |
| Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | 0.64 | 2.3 | 2.5 | 0.52 | 1.28 |
| Gamme de température ($^{\circ}C$) | 0-100 | 0-130 | illimitée | illimitée | illimitée |

Tableau 2.1 : Caractéristiques de quelques matériaux de stockage à chaleur sensible (Hadorn, 2005)

2.2.3. Projets de stockage à chaleur sensible

Le stockage d'eau chaude sanitaire représente l'utilisation la plus courante de la chaleur sensible, en permettant de stocker la chaleur de manière journalière, la charge ayant lieu en période tarifaire d'électricité "heures creuses".

Dans le cas du stockage thermique saisonnier, la faible densité énergétique des matériaux de base implique des volumes de stockage importants. Des systèmes à grande échelle sont donc mis en œuvre ; il s'agit le plus souvent de stockages souterrains (UTES, *Underground Thermal Energy Storage*). Les conditions hydrogéologiques du site de construction imposent le plus souvent le choix du système, parmi lesquels (Figure 2.1) :

- le stockage d'eau chaude (*hot water heat store*)
- le stockage en aquifère (*aquifer heat store*)
- le stockage gravier-eau (*gravel-water heat store*), ou aquifère artificiel
- le stockage en puits (*duct heat store*).

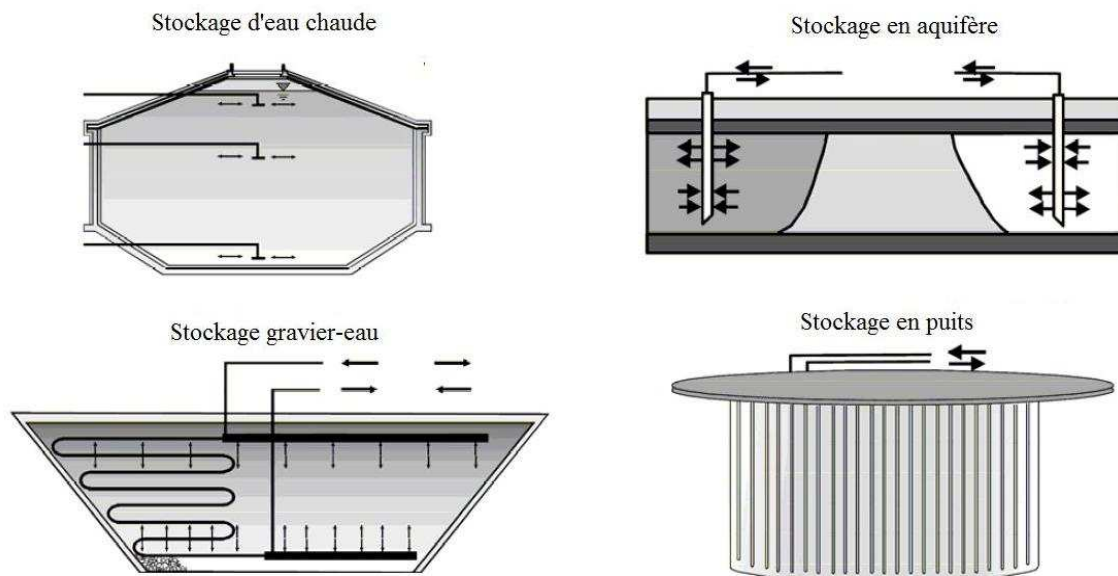


Figure 2.1 : Différents types de stockage par chaleur sensible souterrains (Schmidt et al., 2004)

Le stockage d'eau chaude est constitué d'un réservoir d'eau partiellement enterré, généralement en béton armé.

Le stockage en aquifère est effectué via deux puits creusés dans une couche de roche perméable (gravier, sable, calcaire) contenant une nappe d'eau souterraine. En phase de charge, l'eau souterraine extraite du puits froid (*cold well*) est chauffée grâce à l'énergie solaire puis injectée dans le puits chaud (*hot well*). Une parfaite connaissance de la minéralogie, géochimie et microbiologie du sous-sol est indispensable pour ce type d'installation. Les plus importantes réalisations de ce type de stockage se situent en Allemagne : à Rostock, et à Berlin, au siège du Parlement allemand.

Le stockage gravier-eau tente de reproduire les échanges mis en jeu dans un aquifère naturel ; le matériau de stockage est un mélange de pierres et d'eau. La chaleur est stockée / extraite par échange direct avec l'eau ou via un réseau de tuyaux en plastique insérés dans différentes couches du milieu de stockage. En raison d'une capacité thermique plus faible que l'eau, ce type de stockage requiert en moyenne un volume 50% plus important qu'un système de stockage d'eau chaude pour obtenir la même capacité de stockage.

Le stockage en puits nécessite un sol constitué de roche ou saturé en eau. Dans ce type d'installation, la chaleur est directement stockée dans le sol. L'échangeur de chaleur est inclus dans un puits de forage (*borehole*) à une profondeur pouvant atteindre 100 m. En phase de charge, le flux de chaleur est dirigé du centre vers les bords du système ; il est de sens inverse en période de décharge. A capacités de stockage égales, ce type de stockage nécessite un volume 3 à 5 fois plus important qu'un stockage d'eau chaude.

Les volumes de stockage requis pour le stockage saisonnier sont souvent rédhibitoires pour une application en maison individuelle. C'est pourquoi les installations de stockage thermique saisonnier par chaleur sensible se font rares à l'échelle de l'habitat individuel. Ainsi, par souci de rentabilité, le stockage inter saisonnier est d'avantage installé dans des quartiers résidentiels ou des habitations collectives. Depuis 1995, huit centrales solaires thermiques ont vu le jour dans le cadre du programme *Solarthermie-2000* (Schmidt et al., 2004, Lottner et al., 2000). Le fonctionnement de la centrale solaire thermique de Hambourg est illustré par la Figure 2.2.

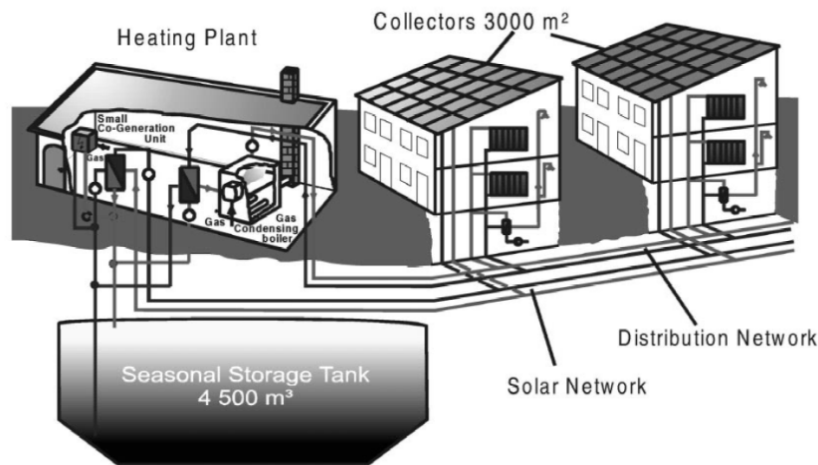


Figure 2.2 : Centrale solaire thermique à stockage saisonnier de Hambourg (Lottner et al., 2000)

La chaleur est transférée des capteurs solaires à la centrale via le réseau solaire (*solar network*). Le réservoir de 4500 m³ d'eau chaude de stockage saisonnier permet de stocker le surplus de chaleur. En hiver, la chaleur est fournie aux habitations via le réseau de distribution (*distribution network*). Une chaudière à gaz installée dans la centrale joue le rôle de chauffage auxiliaire.

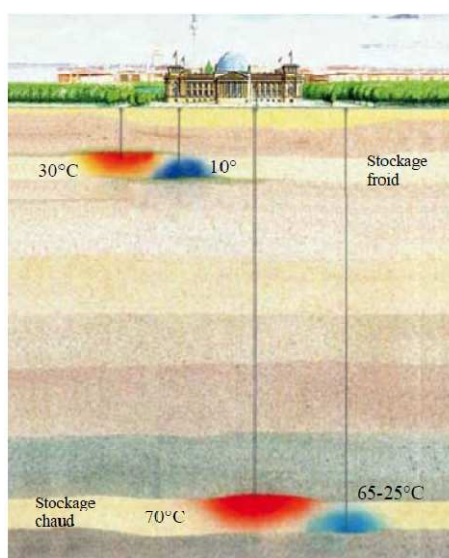
La fraction solaire, définie comme la part de la demande de chaleur (eau chaude sanitaire et chauffage) couverte par l'énergie solaire, est l'un des critères de comparaison des différents systèmes énergétiques. Couplé à des capteurs solaires thermiques, le stockage saisonnier par chaleur sensible peut permettre d'atteindre des fractions solaires supérieures à 50% (Tableau 2.2). Le rendement de stockage de la centrale solaire thermique d'Hambourg est d'environ 50%. Les pertes ont deux origines : une mauvaise stratification de la chaleur dans le stockage d'une part et la présence de pertes par conduction thermique vers l'environnement du stockage. Le coût total de ce système varie de 200 à 450 €/MWh stocké, soit un temps de retour sur investissement de 5 à 10 ans en fonction du prix gaz naturel.

| | Units | Hamburg | Neckarsulm, Phase I (Phase II) | Steinfurt | Rostock ^b |
|--|----------------|-----------------------------------|--|----------------------------|---------------------------------------|
| Housing area | | 124 terraced single-family houses | Six multi-family houses, commercial centre, school, etc. | 42 apartments in 22 houses | 108 apartments in multi-family houses |
| Heated living area | m ² | 14,800 | 20,000 | 3800 | 7000 |
| Total heat demand | MWh per annum | 1610 | 1663 | 325 | 497 |
| Solar collector area | m ² | 3000 | 2700 (5000) | 510 | 1000 |
| Heat storage volume | m ³ | 4500 (hot-water) | 20,000 (duct) (63,400) | 1500 (gravel-water) | 20,000 (aquifer) |
| Heat delivery of the solar system ^a | MWh per annum | 789 | 832 | 110 | 307 |
| Solar fraction ^a | % | 49 | 50 | 34 | 62 |
| Cost of the solar system (excluding subsidies) | Million Euro | 2.2 | 1.5 | 0.5 | 0.7 |
| Solar heat cost ^a (excluding VAT and subsidies) | Euro/MWh | 256 | 172 | 424 | 255 |

^a Calculated values for long-time operation, ^b According to GTN, Neubrandenburg

Tableau 2.2 : Caractéristiques de quelques centrales solaires thermiques à stockage saisonnier (Schmidt et al., 2004, Lottner et al., 2000)

Le siège du parlement Allemand à Berlin (Reichstag) est un bel exemple d'efficacité énergétique. L'électricité, le chauffage et la climatisation proviennent pour l'essentiel d'une installation de co-génération, à hauteur de 90% pour la chaleur, 60% pour le froid et 82% pour l'électricité. Le bâtiment est équipé un double stockage de froid et de chaleur dans un aquifère à deux niveaux de profondeur (Figure 2.3). L'été, l'excès de chaleur à 110°C provenant d'un moteur de cogénération est stocké dans l'aquifère situé à 300 m de profondeur. Cette chaleur est restituée l'hiver avec un rendement de 70%. Le stockage de froid, utilisé l'été pour climatiser le bâtiment, est refroidi l'hiver à l'aide de tours de refroidissement et de pompes à chaleur. Le rendement de stockage de froid est supérieur à 90%. Le système de stockage couvre 12% des besoins annuels en chaleur et 60% des besoins en froid.



© GTN Neubrandenburg GmbH

Figure 2.3 : Stockage de chaleur et de froid en aquifère au Reichstag, Berlin

2.3. Le stockage à chaleur latente

2.3.1. Principe

Par définition, la chaleur latente est l'énergie associée à un changement d'état. La plupart des systèmes de stockage thermique par chaleur latente étant des solides, l'énergie thermique est stockée sous forme de chaleur latente de fusion ΔH_{fusion} . L'énergie massique $E_{m,lat}$ stockée par le matériau correspond à l'enthalpie massique de changement d'état :

$$E_{m,lat} = \Delta H_{fusion} \quad (2.2)$$

Les matériaux utilisés sont appelés Matériaux à Changement de Phase (MCP ou PCM, pour *Phase Change Materials*). Ces matériaux changent de phase à une température précise, ou dans une plage de température déterminée (cas des mélanges non eutectiques). Les MCP permettent de stocker en moyenne 10 fois plus d'énergie par unité de volume que les systèmes de stockage de chaleur sensible.

2.3.2. Classification des matériaux à changement de phase

De nombreuses substances ont été étudiées comme des MCP potentiels, mais seuls quelques-uns sont commercialisés en tant que tels. La Figure 2.4 représente une classification des PCM parmi les matériaux de stockage d'énergie thermique.

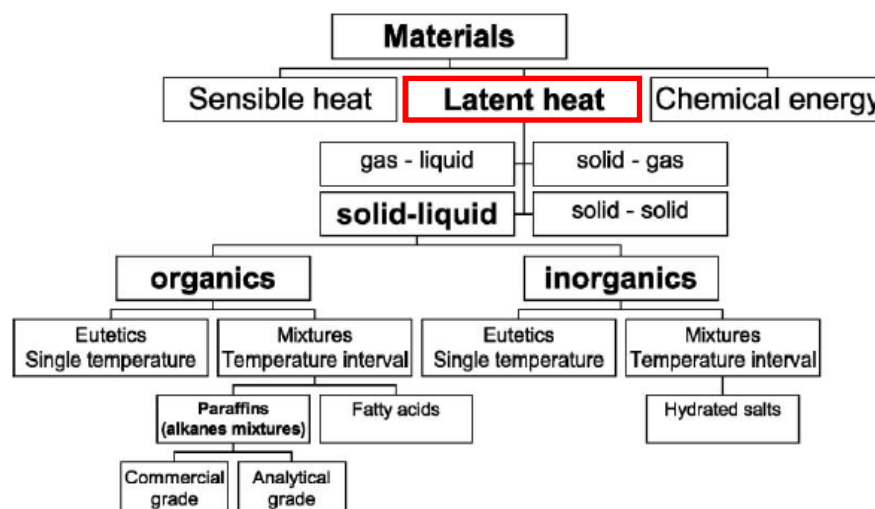


Figure 2.4 : Classification des PCM parmi les matériaux de stockage de chaleur (Hadorn, 2005, Zalba et al., 2003)

Les matériaux à changement de phases se répartissent en deux grandes familles:

- les MCP organiques, comme les paraffines, les acides gras et les mélanges organiques
- les MCP inorganiques, les sels hydratés et mélanges de sels hydratés.

Les caractéristiques de quelques MCP sont rassemblées dans le Tableau 2.3 et le Tableau 2.4 (Zalba et al., 2003). Le Tableau 2.5 recense les propriétés de quelques MCP disponibles sur le marché (Hadorn, 2005).

| Type de substance | Composé | Température de fusion (°C) | ΔH_{fusion} (kJ/kg) | Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | Densité ($kg.m^{-3}$) |
|---|--|----------------------------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| Substances inorganiques | H ₂ O | 0 | 333 | 0.612 liq, 20°C | 998 liq, 20°C 917 sol, 0°C |
| | CaCl ₂ .6H ₂ O | 29 | 190.8 | 0.540 liq, 38.7°C 1.088 sol, 23°C | 1562 liq, 32°C 1802 sol, 24°C |
| | Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 89 | 162.8 | 0.490 liq, 95°C 0.611 sol, 37°C | 1550 liq, 94°C 1636 sol, 25°C |
| | MgCl ₂ .6H ₂ O | 117 | 168.6 | 0.570 liq, 120 °C 0.694 sol, 90°C | 1450 liq, 120 °C 1569 sol, 20°C |
| Eutectique inorganique | 58.7%Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + 41.3% MgCl ₂ .6H ₂ O | 59 | 132.2 | 0.565 liq, 85°C 0.678 sol, 38°C | 1550 liq, 50°C 1630 sol, 24°C |
| Mélange non eutectique de substances inorganiques | 50%Na(CH ₃ COO).3H ₂ O + 50%HCONH ₂ | 40.5 | 255 | n.d. | n.d. |

Tableau 2.3 : Caractéristiques de quelques MCP inorganiques

| Type de substance | Composé | Température de fusion (°C) | ΔH_{fusion} (kJ/kg) | Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | Densité ($kg.m^{-3}$) |
|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| Substances organiques | Paraffine C ₂₁ -C ₅₀ | 66-68 | 189 | 0.21 sol | 0.830 liq, 70°C 0.930 sol, 20°C |
| | Naphtalène | 80 | 147.7 | 0.132 liq, 83.8°C 0.341 sol, 49.9°C | 976 liq, 84°C 1145 sol, 20°C |
| Eutectique organique | 67.1%Naphtalène + 32.9%Acide benzoïque | 67 | 123.4 | 0.130 liq, 100°C 0.282 sol, 38°C | n.d. |
| Acides gras | Acide caprique | 32 | 152.7 | 0.153 liq, 38.5°C | 878 liq, 45°C 1004 sol, 24°C |
| | Acide stéarique | 69 | 202.5 | 0.172 liq, 70°C | 848 liq, 100°C 965 sol, 24°C |

liq: liquid / sol : solide / n.d. : non disponible.

Tableau 2.4 : Caractéristiques de quelques MCP organiques

| Nom du MCP | Type de produit | Température de fusion (°C) | Enthalpie de fusion (kJ.kg ⁻¹) | Densité (kg.L ⁻¹) | Fabricant |
|-------------|-----------------|----------------------------|--|-------------------------------|---------------------|
| RT26 | Paraffine | 25 | 131 | 0.88 | Rubitherm GmbH |
| AC27 | Sel hydraté | 27 | 207 | 1.47 | Cristopia |
| STL47 | Sel hydraté | 47 | 221 | 1.34 | Mitsubishi Chemical |
| TH58 | n.d. | 58 | 226 | n.d. | TEAP |
| ClimSel C70 | n.d. | 70 | 194 | 1.7 | Climator |

n.d. : non disponible.

Tableau 2.5 : Caractéristiques de quelques MCP commerciaux (Hadorn, 2005)

Selon le type de capteur solaire thermique (panneau solaire plan ou tubes sous vides), la température du fluide caloporteur peut varier de 80 à plus de 130°C. Par conséquent, seuls les MCP de températures de fusion inférieures à 130°C sont adaptés à l'utilisation de l'énergie solaire. Ce sont principalement des paraffines, des acides gras et des sels hydratés (Figure 2.5). Les enthalpies de fusion de ces composés varient de 150 à 600 kJ.L⁻¹.

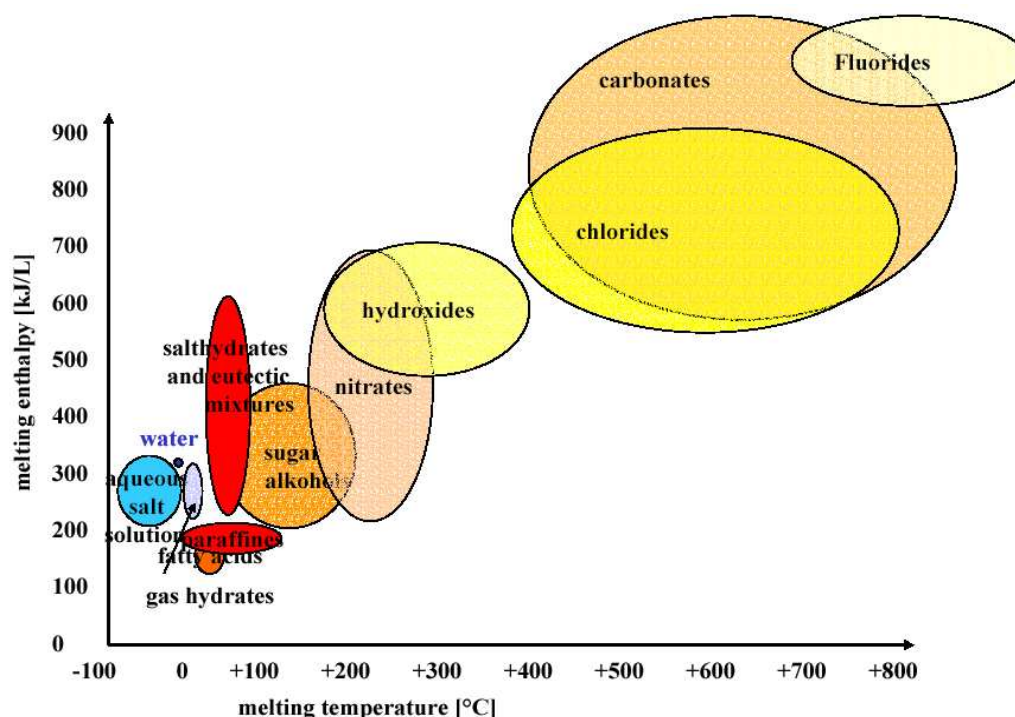


Figure 2.5 : Enthalpie et température de fusion des différentes catégories de MCP (Hauer et al., 2001)

2.3.3. Phénomènes thermophysiques liés aux MCP

Chaque catégorie de MCP présente ses atouts et ses points faibles, qui peuvent s'avérer plus ou moins pénalisants selon l'application visée (Tableau 2.6).

| | MCP organiques | MCP inorganiques |
|---------------|--|---|
| Avantages | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Absence de corrosion ▪ Sous-refroidissement limité ▪ Stabilité chimique et thermique | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Enthalpie de changement de phase élevée |
| Inconvénients | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible enthalpie de changement de phase ▪ Faible conductivité thermique ▪ Inflammabilité | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Corrosion ▪ Sous-refroidissement ▪ Ségrégation de phases ▪ Manque de stabilité thermique |

Tableau 2.6 : Comparaison des avantages et inconvénients des MCP organiques et inorganiques (Hadorn, 2005)

2.3.3.1. La corrosion

Le manque de stabilité à long-terme du système MCP-container a longtemps limité l'expansion de l'utilisation des stockages à chaleur à latente. Ce phénomène peut être dû à deux facteurs : le manque de stabilité chimique du matériau lui-même, et/ou la corrosion entre le MCP et le container. A ce sujet, les paraffines sont réputées pour la conservation de leurs propriétés thermiques au fil des cycles charge/décharge. En revanche, la nature ionique des sels hydratés cause des problèmes de corrosion avec les containers métalliques.

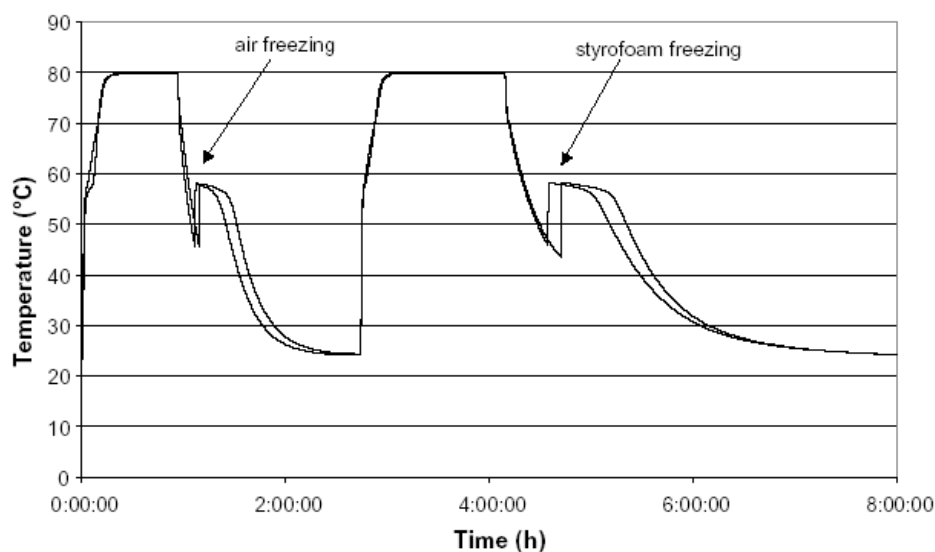
2.3.3.2. La ségrégation de phase

La forte densité de stockage des sels hydratés décroît généralement avec le nombre de cycles à cause de la ségrégation de phases. Ce phénomène, lié à la formation simultanée de l'hydrate $(n-1)H_2O$ lors de la fusion du composé n fois hydraté nH_2O , rend le processus irréversible et nuit à l'efficacité du système. La ségrégation peut être réduite en ajoutant au MCP un matériau qui empêche la chute de la phase la plus dense au fond du container, en rendant le MCP plus visqueux. Des essais sur l'acétate de sodium trihydraté $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ ont montré que l'addition d'argile (20% en masse) ou d'amidon (50% en masse) permettait de pallier cet inconvénient (Cabeza et al., 2003). Si cette addition ne modifie pas le point de fusion du matériau, elle engendre tout de même une baisse de 20 à 35% de l'enthalpie de fusion.

2.3.3.3. La surfusion

L'utilisation des sels hydratés s'accompagne souvent d'un phénomène de surfusion (*subcooling*). Bien que la température soit inférieure au point de solidification, le matériau demeure en phase liquide : le sel se solidifie à une température inférieure à la température de solidification. Ce problème peut être résolu par l'addition d'agents

nucléants, tel que l'hydrogénophosphate de sodium heptahydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétate de sodium trihydraté $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Cabeza et al., 2003).



Deux cycles fusion/solidification sont superposés.

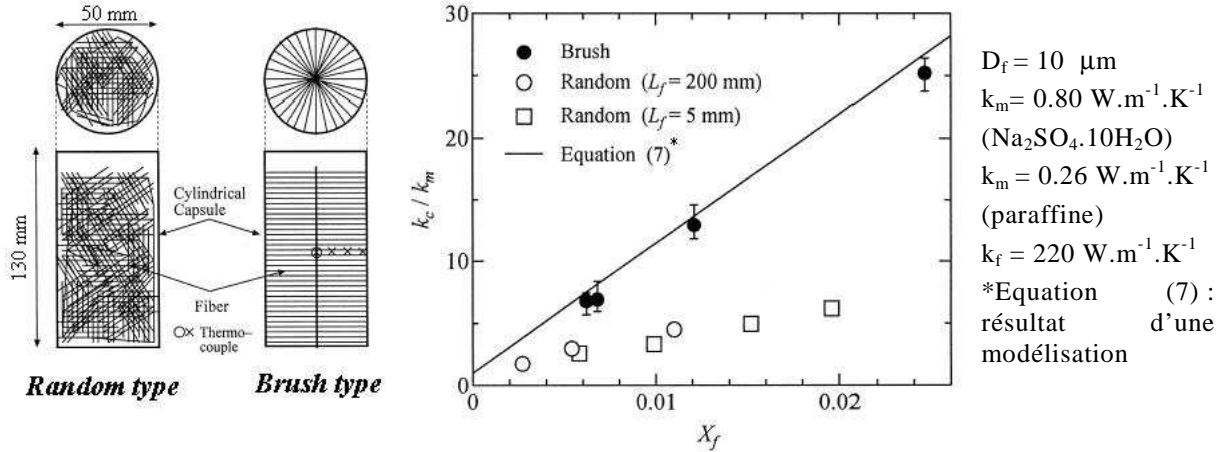
Figure 2.6 : Phénomène de surfusion observé sur le MCP $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 50%wt bentonite (argile)

A l'inverse, dans certaines applications, la surfusion peut être un avantage. Par exemple, pour le stockage à longue durée, ce phénomène permet de stocker le MCP à des températures supérieures à la température de fusion du solide.

2.3.3.4. Une conductivité thermique limitée

La faible conductivité thermique des MCP, de l'ordre de $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, est responsable de la lenteur des transferts de chaleur en charge ou en décharge. Cette conductivité peut être améliorée par l'insertion de matériaux à forte conductivité thermique.

L'insertion de fibres de carbones est notamment à l'étude. Résistantes à la corrosion et aux attaques chimiques, ces fibres sont compatibles avec de nombreux MCP, contrairement aux particules métalliques. Plusieurs études montrent une augmentation de la conductivité thermique du MCP avec la fraction volumique de fibres (Fukai et al., 2000, Fukai et al., 2002). Deux dispositions des fibres de carbone ont été testées dans des cylindres remplis de MCP (Figure 2.7) : une dispersion aléatoire des fibres (*random type*) et une disposition concentrique en brosse (*brush type*). En disposition concentrique, le transfert thermique est nettement amélioré dans la direction des fibres : la conductivité thermique est multipliée par 20 pour une fraction volumique de 2% de fibres. Toutefois, la densité d'énergie décroît avec l'insertion de fibres, d'où une limitation à 2% en volume de carbone.



D_f , L_f , X_f et k_f : diamètre, longueur, fraction volumique et conductivité thermique des fibres
 k_m : la conductivité thermique du sulfate de sodium décahydraté
 k_c : conductivité thermique du composite paraffine / carbone.

Figure 2.7 : Augmentation de la conductivité par insertion de fibres de carbone

D'autres techniques consistent à synthétiser des composites à partir d'un MCP et d'un matériau poreux à forte conductivité thermique (Py et al., 2001, Mehling et al., 2000). En l'occurrence, des composites paraffine / graphite et sel eutectique ($MgNO_3-LiNO_3.6H_2O$) / graphite ont été étudiés expérimentalement (Figure 2.8). La conductivité thermique est multipliée par 50 dans le cas du sel et par plus de 100 dans le cas de la paraffine, que le MCP soit à l'état solide ou liquide. L'augmentation de la conductivité est relevée même après 225 cycles fusion / solidification, mais elle reste de l'ordre de l'erreur expérimentale.

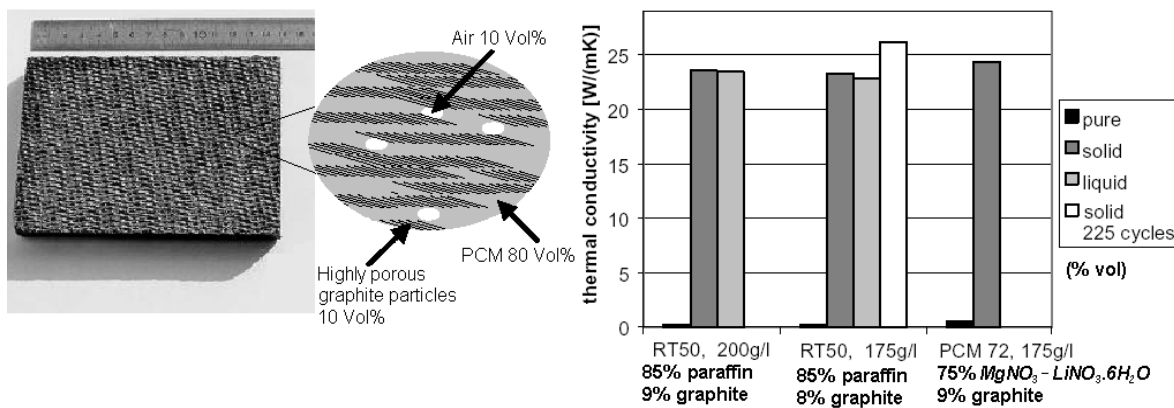


Figure 2.8 : Augmentation de la conductivité – Composite graphite / PCM (Mehling et al., 2000)

Par rapport au MCP pur, la densité d'énergie du composite est diminuée de 15% pour la paraffine et de 25% pour le sel eutectique. Cette diminution reste cependant tolérable, tant le gain en conductivité thermique est important.

2.3.4. Projets de stockage à chaleur latente

2.3.4.1. Le stockage de glace

Utilisé dans les systèmes de chauffage, ventilation, et air conditionné (systèmes HVAC, *Heating, Ventilating and Air-Conditioning*), le stockage journalier de glace a pour objectif de lisser le pic de consommation durant les chaudes journées d'été. Dans les pays à climat froid, les températures hivernales permettent de stocker la glace de manière saisonnière. Une source de froid naturelle peut être utilisée pour produire de la glace (Hadorn, 2005). Cette glace peut être créée par circulation d'air froid ou accumulation de neige.

2.3.4.2. Les applications des MCP dans le bâtiment

L'encapsulation des MCP rend leur emploi plus aisé dans certaines applications, notamment le bâtiment. Les MCP sont encapsulés dans des enveloppes de différentes formes (plaques, cylindres, sphères). Ce conditionnement présente plusieurs avantages (Hadorn, 2005) :

- l'augmentation du rapport surface / volume
- la réduction des distances de transport de chaleur de l'intérieur du PCM vers l'extérieur, ce qui permet également de réduire la taille du réservoir de stockage
- la diminution de la réactivité du MCP vis-à-vis de l'environnement.

Les MCP sont généralement micro-encapsulés dans des polymères, formant des billes de 2 à 20 μm . Ces microcapsules sont dispersées un liquide ; l'ensemble forme un fluide (*slurry*, Figure 2.9), qui présente l'avantage de pouvoir être directement pompé et utilisé comme fluide caloporteur.

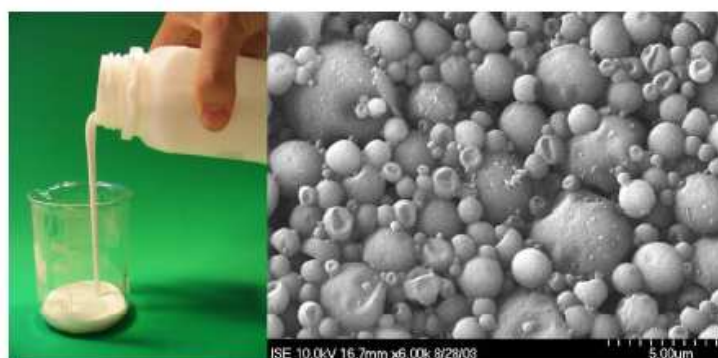


Figure 2.9 : Slurry de MCP micro-encapsulé (Hadorn, 2005)

L'un des points faibles des bâtiments récents réside dans leur faible inertie thermique, qui engendre d'importantes fluctuations de la température interne. L'intégration dans des éléments de construction de PCM encapsulés peut permettre d'atténuer ce phénomène (Kuznik et al., Fukai et al., 2002). Le principe est de disperser de manière homogène des micro-capsules de PCM dans des plaques de plâtre, de gypse, etc (Figure 2.10).

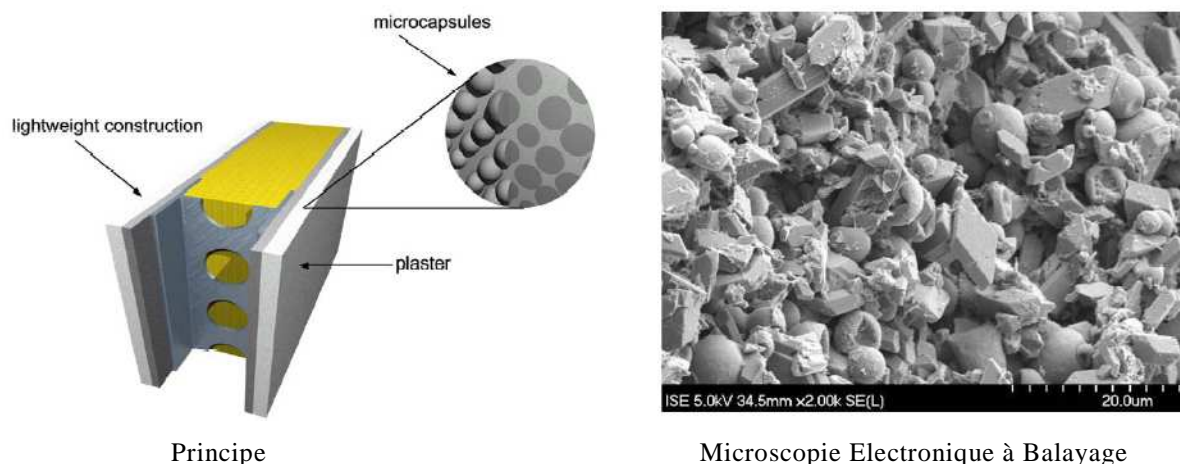


Figure 2.10 : Intégration d'un MCP dans un mur de plâtre (Fukai et al., 2002)

L'insertion de PCM dans les éléments du bâtiment permet de lisser les profils de température intérieure. Cette technique repose sur un mode de stockage journalier de la chaleur. La Figure 2.11 illustre l'exemple d'un mur de gypse de 15 mm d'épaisseur, comportant 20%wt de paraffine (Fukai et al., 2002).

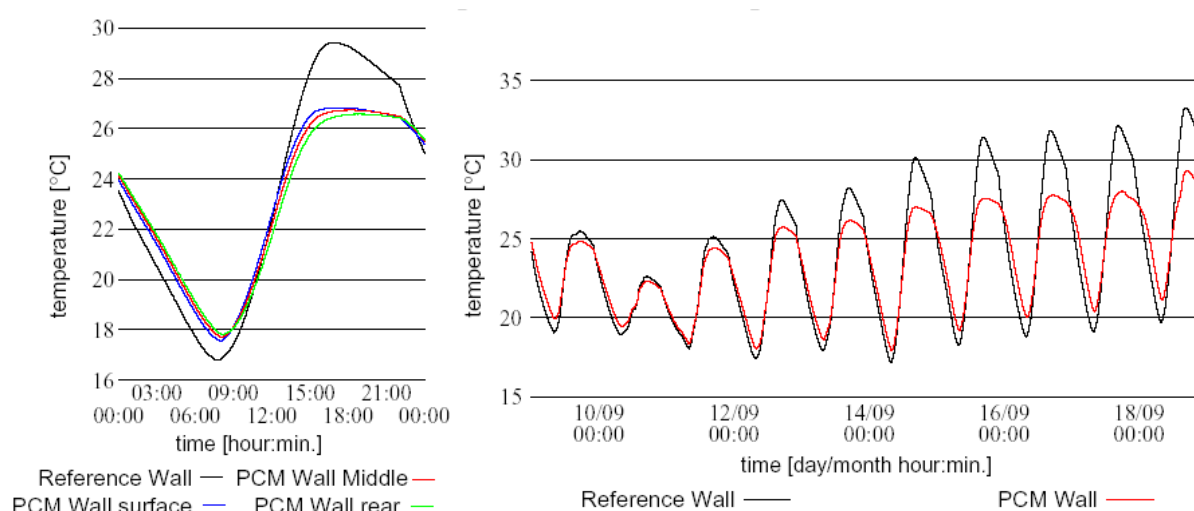


Figure 2.11 : Profil de température d'un mur de plâtre avec et sans paraffine

Les applications des MCP au bâtiment se situent également au niveau des chauffe-eau solaires. Dans un ballon d'eau chaude, l'absence de stratification, c'est-à-dire la présence d'une température homogène dans tout le réservoir, peut poser un sérieux problème. Si la température atteinte est trop basse, l'eau ne peut être utilisée pour le circuit d'eau chaude sanitaire. L'incorporation de capsules de différents MCP permet de créer et de maintenir des couches d'eau stratifiées ; la température d'une couche correspond à la température de fusion des différents matériaux utilisés. Dès lors, la capacité de stockage est augmentée tout en réduisant le volume du ballon d'eau chaude (Mehling et al., 2003, Ibáñez et al., 2006, Cabeza et al., 2006).

2.3.4.3. L'application des MCP au stockage saisonnier

Le stockage thermique à longue durée requiert des volumes de stockage conséquents ; de ce fait, le choix d'un matériau à forte densité énergétique est indispensable pour assurer la compacité du système. Sur ce plan, le choix d'un sel hydraté représenterait l'option la plus intéressante. Cependant, leur médiocre cyclabilité thermique précédemment évoquée, caractérisée par la ségrégation de phases et par la corrosion entre le sel et le matériau du container, limite le développement de projets de stockage saisonniers à chaleur latente. L'utilisation des MCP se révèle plus appropriée au stockage de chaleur journalier.

Si les MCP organiques présentent une bonne tenue au cyclage thermique et une absence de corrosivité, leur densité volumique de stockage faible constitue a priori un sévère handicap à leur mise en œuvre dans le stockage saisonnier. Citons tout de même pour exemple le système mis au point et expérimenté en Turquie (Öztürk, 2005). L'unité de stockage, un réservoir de 11.6 m³ de cire de paraffine, soit 6 tonnes, est dimensionnée pour le chauffage d'une serre de 180 m² (Figure 2.12).

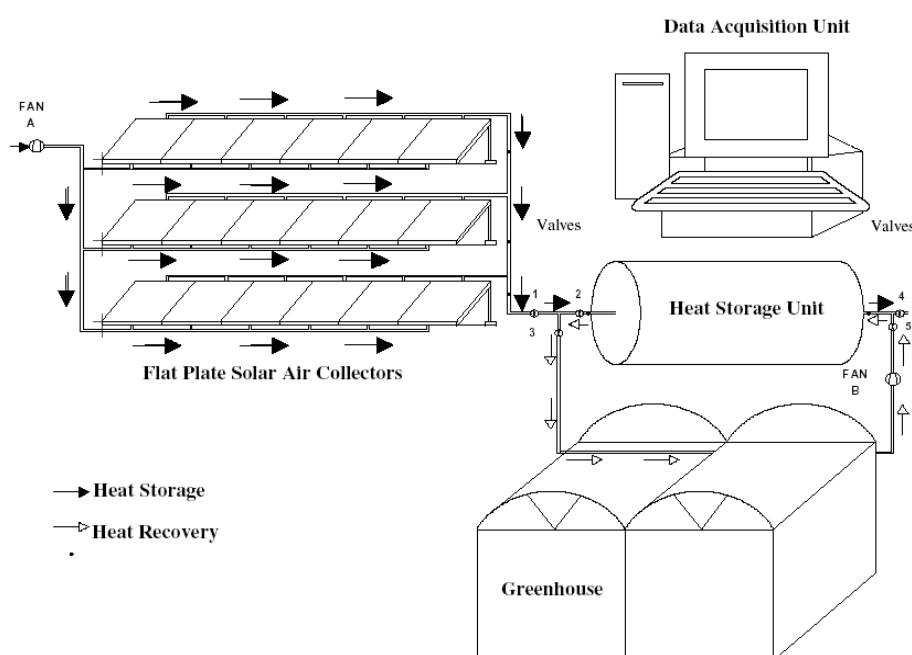


Figure 2.12 : Système de chauffage solaire d'une serre avec stockage à MCP

L'échangeur de chaleur, constitué d'un tube de polyéthylène, est inséré au cœur de la paraffine (Figure 2.13). En période de charge (été), la puissance fournie par les panneaux solaires en entrée du système de stockage se situe entre 1.22 et 2.63 kW, alors que la puissance transférée au système ne varie que de 0.65 à 2.1 kW.

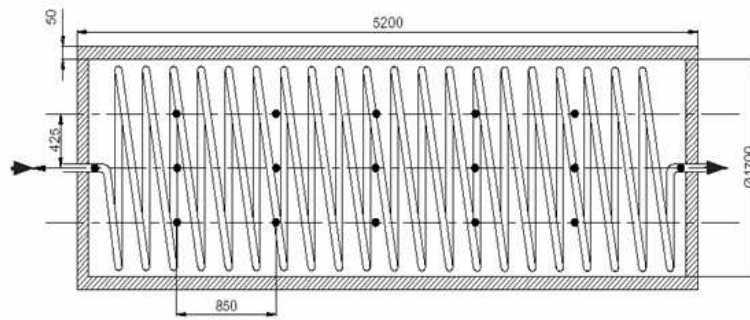


Figure 2.13 : Vue de l'échangeur de chaleur au sein du stockage de MCP

2.4. Le stockage à sorption, ou stockage thermo-chimique

2.4.1. Principe et précis de vocabulaire

Le stockage de chaleur par sorption est souvent désigné par le terme "stockage thermo-chimique". Par sorption d'un fluide (le *sorbat*), le plus souvent gazeux, tel que l'eau, l'ammoniac ou le dioxyde carbone, il y a production de chaleur par le système ; inversement, le matériau de sorption (le *sorbant*) est capable de stocker de la chaleur par désorption du fluide. On distingue deux types de sorption selon la nature des liaisons :

- l'adsorption physique, ou *physisorption*, qui implique des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogène (faibles)
- l'adsorption chimique, ou *chimisorption*, qui met en jeu des liaisons de valence, plus fortes, et donne naissance à un nouveau composé chimique.

En règle générale, la chaleur de physisorption est de l'ordre de l'enthalpie de condensation du composé gazeux. La chaleur de sorption est généralement plus élevée dans les systèmes à chimisorption, mais dans la plupart des cas le mécanisme n'est pas parfaitement réversible. Ces systèmes seront développés dans la partie 2.5. *Le stockage chimique.*

Selon la nature du matériau sorbant, les systèmes à adsorption peuvent être divisés en deux autres catégories :

- le terme d'*adsorption* est employé lorsque le matériau sorbant est solide
- le terme d'*absorption* est quant à lui réservé aux systèmes à sorbant liquide.

Les systèmes à adsorption physique sur un matériau solide sont les plus répandus dans le domaine du stockage thermo-chimique. Toutefois, quelques systèmes de stockage à absorption, impliquant une solution, à l'étude, notamment :

- le couple bromure de lithium / eau (LiBr/H₂O), étudié au LOCIE (Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement) ; pour une température d'évaporation de 5 à 10°C, des travaux de simulations montrent que la chaleur peut être produite à 25-33°C en hiver avec une densité énergétique de 180 and 310 kWh.m⁻³ de solution diluée (Le Pierrès et al., 2008)
- le couple soude caustique / eau (NaOH/H₂O), expérimenté à l'EMPA (*Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research*) ; 5 à 7 m³ permettraient d'atteindre une fraction solaire de 100% en maison solaire passive équipée d'un système de chauffage à basse température (Weber and Dorer, 2008)
- le couple chlorure de lithium / eau (LiCl/H₂O) exploité par la société suédoise *ClimateWell* ; le climatiseur solaire *ClimateWell 10* est un système fermé capable de déchargé 10 à 20 kWh de froid ; la puissance de charge est de 25 kW (ClimateWell, 2006).

Par la suite, nous nous concentrerons sur les systèmes à adsorption, impliquant un solide et un fluide gazeux.

2.4.2. Classification des systèmes à adsorption

Parmi les systèmes à sorption, deux types de configurations sont possibles :

- si l'adsorbat est prélevé et libéré dans l'environnement, le système est dit *ouvert*
- si le fluide adsorbé circule dans un circuit fermé, système *fermé*.

Le principe des systèmes à adsorption ouverts et fermés est illustré par la Figure 2.14.

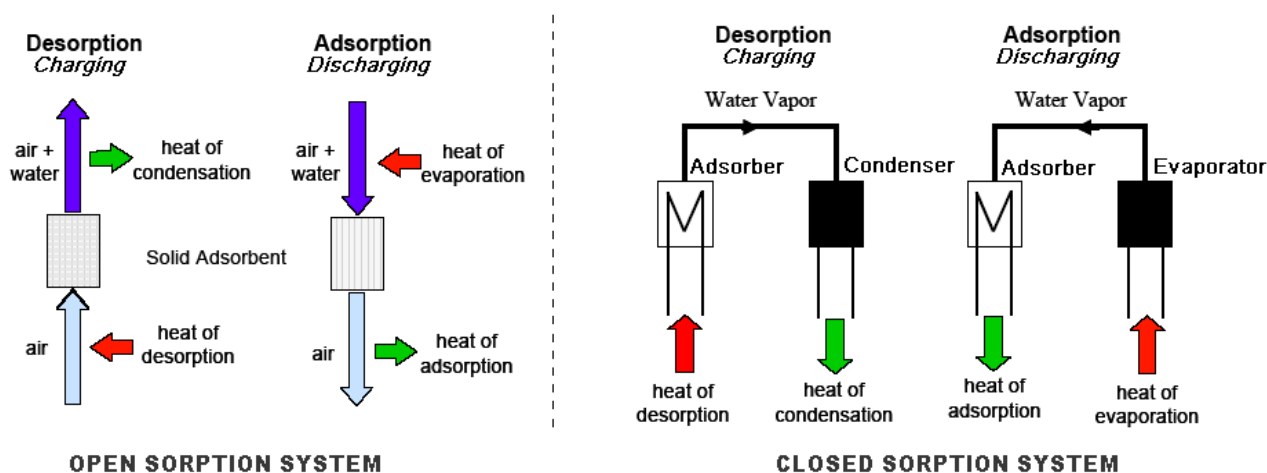


Figure 2.14 : Systèmes à adsorption ouverts et fermés (Hauer et al., 2001)

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

Contrairement aux systèmes ouverts, le système fermé ne met en jeu aucun échange de matière avec l'environnement. Les systèmes fermés fonctionnent sous vide, afin d'optimiser le transport de matière des molécules adsorbables vers le sorbant. En mode de décharge, un système fermé se comporte comme une pompe à chaleur, c'est-à-dire que la chaleur utile produite provient à la fois du milieu de stockage et de l'air ambiant (ou d'une source de chaleur auxiliaire). Si les échanges de matières sont plus aisément contrôlés dans un système fermé, la nécessité de construire deux réservoirs de stockage distincts, l'un pour l'adsorbant, l'autre pour l'adsorbat, peut nuire à la compacité du système lorsqu'il s'agit de construire une installation de stockage thermique saisonnier.

2.4.3. Les matériaux d'adsorption

Les propriétés d'adsorption d'un matériau sont liées à l'attraction exercée par la surface du solide sur toute molécule au voisinage de sa surface. Plus la surface du matériau est élevée, plus le phénomène est énergétique. C'est pourquoi les principaux matériaux adsorbants sont des matériaux poreux à grande surface développée, tels que les gels de silice et les zéolithes, ou encore le charbon actif ou l'alumine activée.

2.4.3.1. Les gels de silice et autres silicates

Le gel de silice $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est un polymère d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ préparé à partir de silicate de sodium et d'acide sulfurique. La surface spécifique d'un gel de silice est de l'ordre de $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les plus fines. La porosité du gel de silice est très variable ; de 3 nm (type A) à 0.7 nm (type B). Les gels de silice à fine porosité sont utilisés comme tamis moléculaires, au même titre que les zéolithes. Ce composé est aussi très largement employé comme agent dessiccateur, sous forme de billes enfermées dans de petits sachets poreux (Figure 2.15).



Figure 2.15 : Gel de silice en vrac et en conditionné sachets

Une nouvelle famille de silicates mésoporeux, les MCM, a été découverte en 1992 (Beck et al., 1992, Yang, 2003). Ces matériaux sont synthétisés par formation en solution aqueuse de gel de silice en présence de surfactants, généralement des ammonium quaternaires (Figure 2.16).

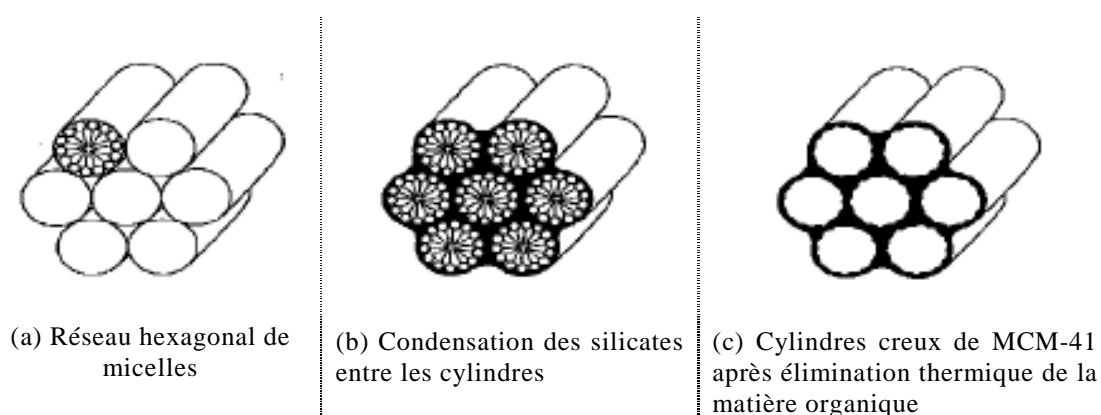


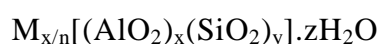
Figure 2.16 : Formation des MCM-41 (Yang, 2003)

Les surfactants s'assemblent pour former des micelles organisées en structures tubulaires; les précurseurs silicates se condensent sur les parois de ces tubes. La

matière organique est alors éliminée par calcination dans l'air : il ne reste qu'une structure silicate. Ces matériaux sont amorphes, mais présentent une mésoporosité uniforme. La possibilité de contrôler les propriétés de structure et de surface à partir des paramètres de synthèse est l'un des atouts de ces matériaux. Par exemple, le choix du surfactant peut faire varier la taille des pores de 2 à 10 nm.

2.4.3.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates cristallins poreux, de formule générale (Yang, 2003) :



x et y sont des entiers naturels, n est la valence du cation M et z est le nombre de molécules d'eau dans chaque cellule unité. Le cation M est un alcalin ou un alcalino-terreux, tel que le sodium, le potassium ou le calcium. Parce qu'il permet d'équilibrer les charges négatives dans le réseau cristallin, cet élément est appelé *cation compensateur de charges*.

Le rapport Si/Al , y/x , est supérieur ou égal à 1 ; cette grandeur influe fortement sur les propriétés sélectives d'absorption de la zéolithe. En particulier, les zéolithes riches en aluminium ont une forte affinité pour les molécules polaires telles que l'eau. Lorsque le rapport Si/Al est élevé, le matériau s'approche d'une silice microporeuse, qui adsorbe préférentiellement les composés organiques (Ruthven, 1984).

La structure zéolitique repose sur un enchaînement de tétraèdres d'atomes d'oxygène au centre desquels se trouvent des ions Al^{3+} et Si^{4+} . Les tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 sont liés entre eux par un échange d'ions oxygène. Chaque tétraèdre d' AlO_4^- présent dans la structure apporte une charge négative qui est compensée par des cations, tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ . L'assemblage de ces unités donne naissance à des polyèdres secondaires tels que des cubes, des prismes ou des octaèdres. Il en résulte un réseau cristallin régulier tridimensionnel (Figure 2.17).

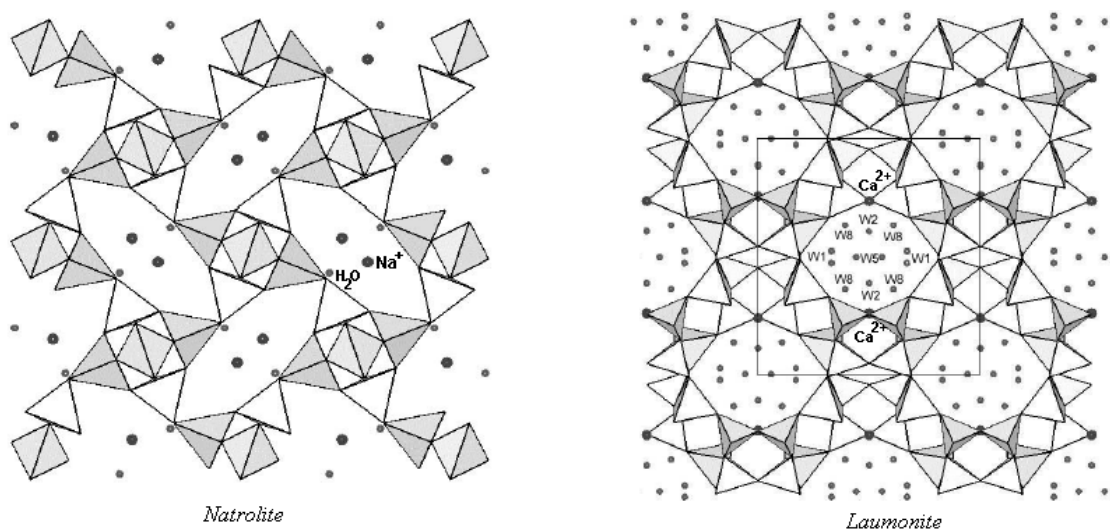


Figure 2.17 : Structure de deux zéolithes naturelles (Fridriksson et al., 2003)

L'eau représente 8 à 25% de la masse des zéolithes dans les conditions ambiantes de température et de pression. Certaines zéolithes ne comportent qu'un site cristallographique capable d'accueillir une molécule d'eau, d'autres comme la laumonite en comprennent beaucoup plus (4 sites notés W1, W2, W5 et W8 dans la Figure 2.17). La perte d'eau lors de la déshydratation engendre de profondes modifications de la structure d'une zéolithe : contraction des tétraèdres, déplacement des cations extra-réseau...

Les possibilités d'arrangement des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 , sont multiples : parmi les 800 structures cristallines sont possibles, environ 40 ont été découvertes à l'état naturel et près de 200 ont été synthétisées en laboratoire. La particularité de ces matériaux réside dans l'uniformité de la porosité : la taille des pores est directement déterminée par la structure cristalline. Ce caractère distingue les zéolithes des adsorbants "traditionnels", présentant une distribution de pores liée au procédé de fabrication (Ruthven, 1984).

Trois types de zéolithes sont principalement commercialisés : la zéolithe de type A, X et Y. Les zéolithes présentent une structure régulière constituée d'unités structurales interconnectées, appelées *cages* (Figure 2.18). L'élément structural de base est commun aux trois types de zéolithe : il s'agit d'un octaèdre tronqué, appelé *age sodalite*, ou *cage bêta*.

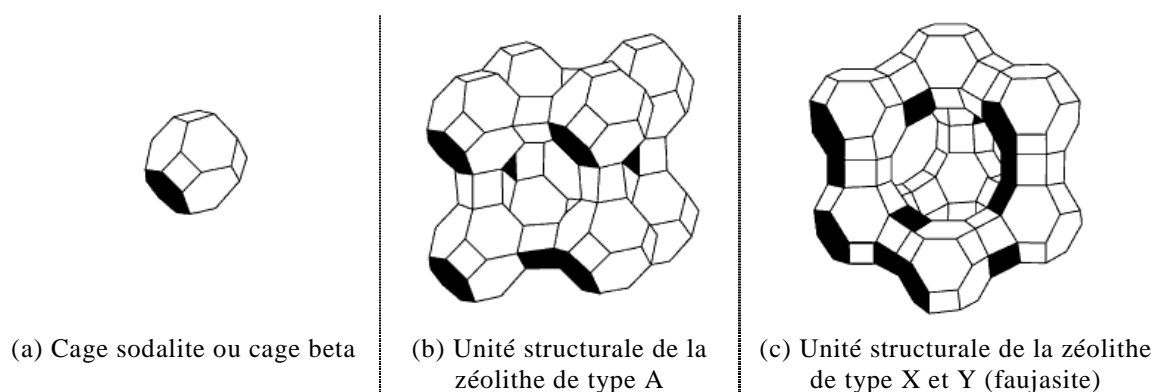


Figure 2.18 : Cages de la structure cristalline des zéolithes (Yang, 2003)

La taille des fenêtres à l'intérieur des cages de zéolithe peut être contrôlée en fixant le type et le nombre de cations compensateurs ; elle varie de 0.3 à 1.4 nm. La grande sélectivité de l'adsorption provient de la taille de ces pores, l'impact des propriétés de surface des pores n'est que très limité, d'où l'appellation de *tamis moléculaires*. Les pores de la zéolithe A sont formés par des anneaux de 8 ions oxygènes, tandis que ceux des zéolithes X et Y sont formés par des anneaux de 12 ions oxygène, ce qui correspond à la plus grande taille de pores pour cette famille de matériaux.

La structure de chaque zéolithe porte le nom de la zéolithe naturelle de référence. Le Tableau 2.7 fournit quelques caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y.

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

Tableau 2.7 : Caractéristiques des zéolithes de type A, X et Y

Les applications des zéolithes sont nombreuses : adoucissement de l'eau, colonnes échangeuses d'ions, catalyse, séparation des produits pétroliers... Par ailleurs, les zéolithes sont largement exploitées dans le stockage de chaleur et les pompes à chaleur en raison de leur densité de stockage élevée. Le Tableau 2.8 permet de comparer les densités énergétiques de quelques zéolithes de type X (LiLSX et NaLSX) à celles de gels de silice. Les propriétés d'un silico-aluminophosphate (SAPO) y figurent également ; il s'agit d'un aluminophosphate microporeux modifié par incorporation de silice (Jänchen et al., 2002, Jänchen et al., 2004, Jänchen et al., 2005). La structure des aluminophosphates est semblable à celle des zéolithes mais elle ne contient aucun cation compensateur de charge.

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

Tableau 2.8 : Caractéristiques de quelques matériaux de sorption

2.4.3.3. L'alumine activée

L'alumine activée est un oxyde d'aluminium poreux obtenu par déshydratation d'hydrates d'aluminium (principalement $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). La surface spécifique des alumines activées se varie de 150 à 500 $m^2 \cdot g^{-1}$ et la taille des pores se situent entre 1,5 et 6 nm (Srivastava and Eames, 1998). Il est principalement utilisé comme agent dessiccateur de substances organiques polaires. Très peu de systèmes de stockage thermique utilisent l'adsorption sur l'alumine activée. En revanche, l'emploi de ce matériau est à l'essai dans des composites alumine / sel hygroscopique (cf ce chapitre, partie 2.6. *Le stockage thermo-chimique à partir de composites sorption / réaction chimique*).

2.4.3.4. Les charbons actifs

Les charbons actifs résultent de la pyrolyse et de la carbonisation du charbon, de la lignite, du bois ou de polymères synthétiques (Srivastava and Eames, 1998). Ces procédés ont lieu à haute température, de 700 à 800°C. Selon l'application, ils sont disponibles sous de multiples formes :

- en poudre (particules de 15 à 25 μm), pour l'adsorption de liquide
- en granules (de 0.8 à 3 mm de diamètre), pour la séparation et la purification des gaz ; le charbon actif microporeux est réservé à la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air
- en fibres de carbone (7 à 15 μm de diamètre), pour la purification de l'air et de l'eau.

Tout comme l'alumine, le charbon actif est étudié comme matrice poreuse pour des composés matériau de sorption / sel hygroscopique (cf ce chapitre, 2.6. *Le stockage thermochimique à partir de composites sorption / réaction chimique*).

2.4.4. Projets de stockage saisonnier à adsorption

2.4.4.1. MODESTORE

Le projet *MODESTORE* vise à développer un système de stockage saisonnier de la chaleur pour la production d'eau chaude sanitaire et le chauffage d'une maison individuelle (Hadorn, 2005, Hauer et al., 2001, Wagner et al., 2006). Un prototype de 350 L a été monté en 2004 par l'AEE – *Institut für Nachhaltige Technologien* (AEE-INTEC) pour la réalisation d'essais en laboratoire (Figure 2.19).

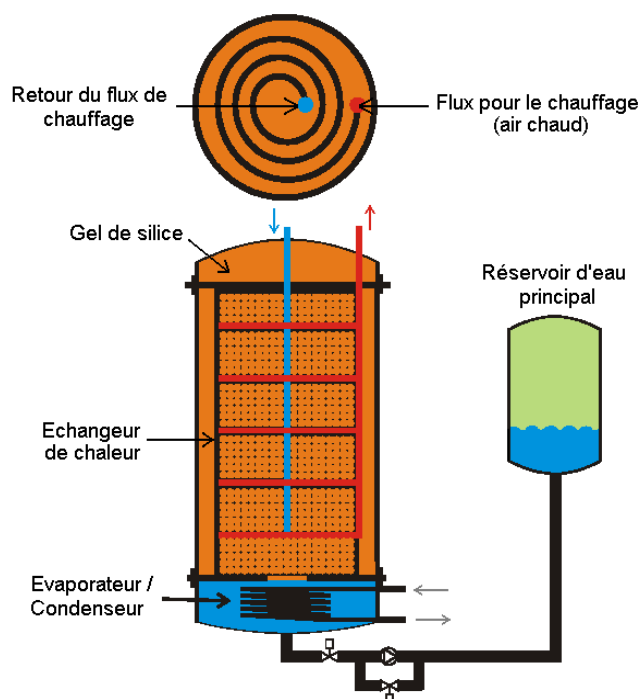


Figure 2.19 : Prototype MODESTORE (Hadorn, 2005)

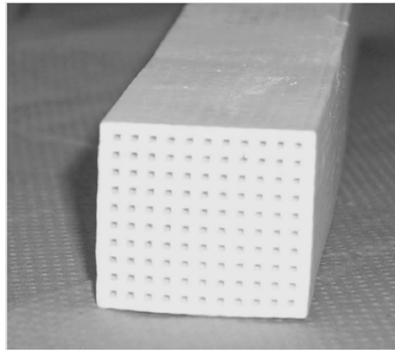
Le module absorbeur et le module évaporateur/condenseur sont assemblés dans une même enceinte. La partie supérieure du système contient l'échangeur qui transfère l'énergie de la source de chaleur (air extérieur et chauffage auxiliaire) vers le gel de silice durant la phase de charge (été). Le transfert de chaleur a lieu du gel de silice vers l'intérieur de l'habitation en période de décharge (hiver). La partie inférieure comprend l'échangeur de chaleur ayant une fonction d'évaporateur durant la décharge et de condenseur durant la charge. L'eau condensée est conservée dans un réservoir annexe. En période de froid, une petite quantité d'eau est pompée vers l'évaporateur pour l'adsorption sur le gel de silice en cas de besoin. La désorption du gel de silice se produisant à environ 100°C, l'utilisation de panneaux solaires thermiques classiques (plans) suffit à charger le stockage. Un prototype de deuxième génération a été développé dans le cadre du projet européen EU-HYDES (*High Energy Density Sorption Heat Storage for Solar Space Heating*).

Un pilote est installé depuis 2005 dans une maison individuelle en Autriche. Le bâtiment est muni d'un réacteur *MODESTORE* de 1000 kg de gel de silice. La densité énergétique théorique est de 190 kWh.m⁻³, soit 2.7 fois la capacité théorique de l'eau à une différence de température ΔT de 60°C. Cependant, dans les conditions opératoires, la quantité de chaleur exploitable s'élève à 70 kWh. En intégrant les volumes du matériau à l'état hydraté (1.4 m³), du container et du système d'hydratation/déshydratation, le volume total s'élève à 1.78m³. La densité énergétique est ainsi réduite à 39 Wh.m⁻³. Dès lors, le système devient moins intéressant qu'un stockage d'eau chaude, qui permettrait de 70 kWh.m⁻³ à $\Delta T=60^\circ\text{C}$.

Ce projet montre ainsi que le volume de l'appareillage annexe peut s'avérer pénalisant pour la compacité du système, aussi performant que soit le matériau initial. Ce problème peut notamment être résolu par la mise en œuvre d'un système ouvert.

2.4.4.2. MonoSorp

Développé par l'*Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik* (ITW) de l'université de Stuttgart, *MonoSorp* est un système de chauffage solaire thermique basé sur un stockage thermique saisonnier ouvert à adsorption (Hadorn, 2005, Kerskes et al., 2006). Le matériau de stockage est une zéolithe. Dans les systèmes ouverts classiques à lit d'adsorption (billes, granules...), les grandes quantités d'air qui circulent dans le matériau causent d'importantes pertes de charge. Ce handicap a été résolu par la mise au point d'une structure originale monolithique de zéolithe en nid d'abeilles, avec une fraction volumique de vide réduite (Figure 2.20). Cette structure permet une excellente cinétique d'adsorption et de faibles pertes de charges.



Dimensions : 0.5 x 0.5 x 0.4 m

Figure 2.20 : Pavé de zéolithe (Kerskes et al., 2006)

Intégré à la ventilation mécanique du bâtiment, le système de stockage thermique est associé à un système solaire combiné, c'est-à-dire une installation solaire thermique assurant le chauffage et l'alimentation en eau chaude sanitaire (Figure 2.21).

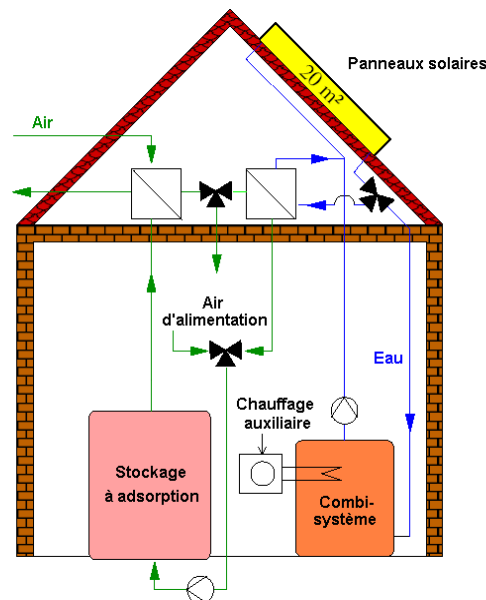


Figure 2.21 : Système MonoSorp – Phase de décharge (Kerskes et al., 2006)

Le schéma hydraulique du couplage du stockage au système de ventilation est détaillé en Figure 2.22. L'hiver, l'air humide issu de l'air extrait de l'habitat est dirigé vers le milieu de stockage. La chaleur d'adsorption résultante produit une élévation de température de l'ordre de 15-25°C dans le matériau. La chaleur est récupérée via un échangeur de chaleur. En été, la chaleur nécessaire à la désorption de la vapeur d'eau est fournie par le système solaire combiné ; en fonctionnement conventionnel, le système solaire combiné ne servirait qu'à l'alimentation en eau chaude sanitaire (chauffe-eau solaire) durant cette période.

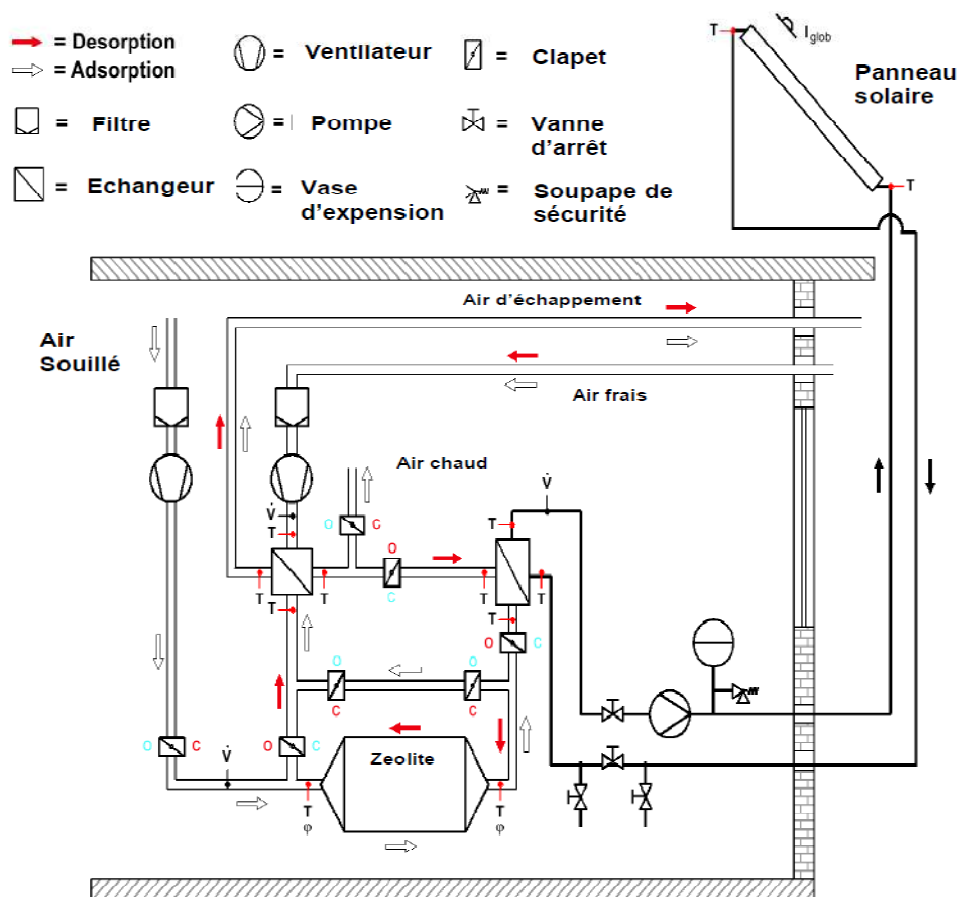


Figure 2.22 : Système Monosorp (Kerskes et al., 2006)

L'énergie fournie par le système *MonoSorp* au cours d'une année a été simulée pour une maison individuelle (Tableau 2.9 et Figure 2.23). Les économies d'énergie réalisées grâce au système *MonoSorp* correspondent aux gains réalisés avec un système combiné solaire thermique conventionnel équipé d'un ballon d'eau chaude de 10 m³ et de 50 m² capteurs solaires.

| | |
|-------------------------------------|---|
| Type de bâtiment | Maison individuelle |
| Localisation | Würzburg (Allemagne) |
| Besoin en chaleur (ECS + chauffage) | 7256 Wh/an |
| Surface de capteurs solaires | 20 m ² de capteurs à tubes sous vide |
| Volume du ballon d'eau chaude | 1 m ³ |
| Volume du stockage à adsorption | 8 m ³ de zéolithe A4 |

Tableau 2.9 : Paramètres de simulation du système *Monosorp* (Hadorn, 2005)

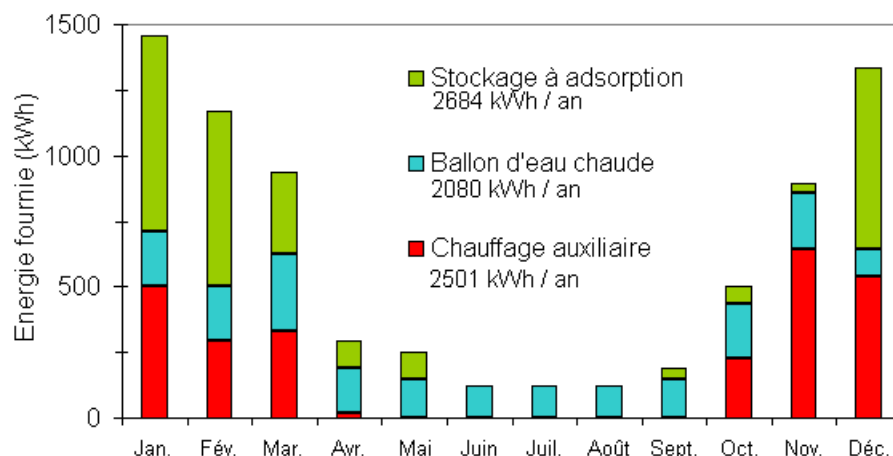


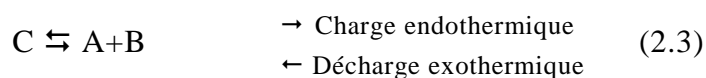
Figure 2.23 : Résultats de la simulation du système *Monosorp* en maison individuelle (Hadorn, 2005)

Si ces premiers résultats sont encourageants, le système demeure néanmoins perfectible. En effet, la puissance délivrée, dépendant fortement de l'humidité de l'air à l'intérieur de l'habitation, reste faible (1 à 1.5 kW). De plus, l'utilisation de la zéolithe comme matériau de stockage nécessite des températures de désorption élevée, de l'ordre de 180°C : seuls les capteurs solaires de haute efficacité (tubes sous vide) sont appropriés. Lors des premières expérimentations menées sur un démonstrateur de 0.2 m³ de zéolithe, la densité énergétique de la zéolithe a été mesurée à 180 kWh.m⁻³ et celle du prototype à 57,8 kWh.m⁻³.

2.5. Le stockage chimique

2.5.1. Principe

Dans ce type de système, l'énergie solaire peut être utilisée pour effectuer la décomposition endothermique d'un élément C (phase de charge). Les produits de cette réaction sont alors séparés, sans limite dans le temps, ce qui permet un stockage de longue durée sans pertes thermiques. L'énergie stockée est restituée durant la phase de décharge, en faisant réagir les produits de la décomposition A et B suivant la réaction exothermique.



2.5.2. Les couples et les réactions potentielles

Pour stocker de la chaleur, de nombreuses réactions réversibles sont envisageables : l'hydratation ou la carbonatation d'un oxyde, l'hydratation d'un sel hygroscopique, la déshydrogénation d'un hydrocarbure... Une étude réalisée par l'*Energy Research Centre of the Netherlands* (ECN) a permis d'identifier des matériaux candidats pour le stockage saisonnier de chaleur par voie chimique (Hadorn, 2005, Visscher and Veldhuis, 2005). Pour chaque composé, un potentiel de réalisation a été calculé à partir de plusieurs critères :

- la densité de stockage d'énergie
- la température de réaction en phase de stockage de chaleur
- l'impact environnemental et la toxicité du matériau
- le coût du matériau
- la pression sous laquelle la réaction de stockage a lieu.

Ces caractéristiques, supposées indépendantes les unes des autres, ont permis de dresser le classement des matériaux les plus prometteurs : le sulfate de magnésium, le carbonate de fer, l'hydroxyde de fer et le sulfate de calcium (Tableau 2.10).

| Réaction de dissociation | | | Densité de stockage d'énergie | | Température de réaction (°C) | Classement |
|--------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------------|------------|
| C | B + | A | (GJ.m ⁻³) | (MWh.m ⁻³) | | |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | MgSO ₄ | H ₂ O | 2.8 | 0.78 | 122 | 1 |
| FeCO ₃ | FeO | CO ₂ | 2.6 | 0.72 | 180 | 2 |
| Fe(OH) ₂ | FeO | H ₂ O | 2.2 | 0.61 | 150 | 3 |
| CaSO ₄ .2H ₂ O | CaSO ₄ | H ₂ O | 1.4 | 0.39 | 89 | 4 |

Tableau 2.10 : Réactions potentielles pour le stockage saisonnier de la chaleur

Dans le modèle adopté, la chaleur fournie au matériau de stockage provient de capteurs solaires thermiques à tubes sous vide (Figure 2.24). Chaque système est

dimensionné pour le chauffage d'un immeuble résidentiel consommant une chaleur 35 GJ, soit 9.7 MWh par an. La capacité de stockage initiale du matériau vaut 1.5 fois cette demande annuelle, afin de prendre en compte les pertes thermiques. Les résultats des simulations sont rassemblés dans le Tableau 2.11 (Visser and Veldhuis, 2005).

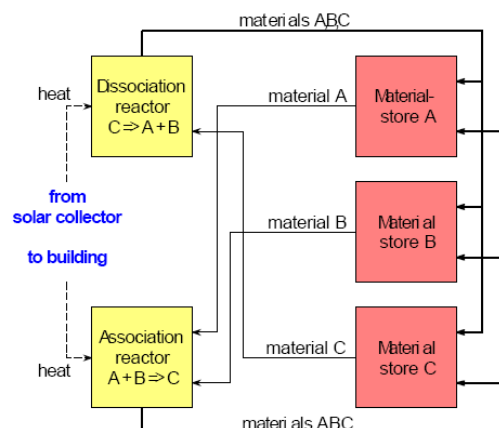


Figure 2.24 : Modèle de stockage saisonnier ECN (Visser and Veldhuis, 2005)

| Matériau | Remarque | Surface de capteurs (m ²) | Volume de stockage (m ³) | | Densité de stockage en cyclage ^c (KWh.m ⁻³) | |
|--------------------------------------|---|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| | | | / volume brut ^b | / volume net ^b | / volume brut ^b | / volume net ^b |
| Eau | Cas de référence | 67 | 375 | 321 | 8 | 11 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | Sans récupération de chaleur ^a | 65 | 35 | 24 | 92 | 131 |
| | Avec récupération de chaleur ^a | 35 | 28 | 20 | 169 | 244 |
| FeCO ₃ | - | 49 | 8724 | 25 | ~ 0 | 203 |
| Fe(OH) ₂ | Sans récupération de chaleur ^a | 90 | 54 | 41 | 58 | 72 |
| | Avec récupération de chaleur ^a | 49 | 43 | 33 | 103 | 136 |
| CaSO ₄ .2H ₂ O | Sans récupération de chaleur ^a | 50 | 57 | 47 | 50 | 58 |
| | Avec récupération de chaleur ^a | 31 | 57 | 47 | 78 | 94 |

^a La mention "Avec récupération de chaleur" signifie qu'en phase de charge, le flux de C entrant dans le réacteur est préchauffé par la chaleur de condensation de la vapeur d'eau créée par la dissociation de C.

^b Le volume brut désigne le volume de stockage des matériaux A, B et C ; le volume net, celui de B et C. Dans le cas de l'eau, le premier volume désigne le volume d'eau et de l'isolation thermique ; le second correspond au volume net d'eau.

^c La densité de stockage d'énergie en cyclage est définie comme le produit densité de stockage d'énergie x efficacité du cycle ; l'efficacité du cycle, quant à elle, correspond au rapport chaleur stockée/chaleur fournie.

Tableau 2.11 : Evaluation des différents systèmes de stockage chimiques

Les résultats de l'étude montrent que :

- les réactions impliquant le dioxyde de carbone ne donnent jamais de meilleures performances que le stockage d'eau chaude ; ceci est principalement dû au fait que CO_2 n'est pas un gaz condensable à température et pression ambiantes
- dans tous les autres cas, où le matériau A est de l'eau, et où elle est relâchée dans l'atmosphère, la densité de stockage d'énergie en cyclage est augmentée de plus de 60% et la surface de panneaux solaires est réduite de plus de 40% par rapport à un stockage d'eau chaude (s'il y a récupération de chaleur latente).

Ces travaux préliminaires fournissent des éléments de dimensionnement global, mais ne donne aucune prédiction sur le taux de conversion réel du matériau, les cinétiques de la réaction principale et des éventuelles réactions parasites... Ces travaux permettent toutefois de prévoir les performances obtenues si le taux de conversion 80% du matériau de stockage était atteint. En ce sens, des études expérimentales complémentaires ont été effectuées pour tester ces matériaux, en particulier sur le sulfate de magnésium.

2.5.3. Projets à l'étude dans le stockage chimique

2.5.3.1. ECN, étude du sulfate de magnésium

Un système de pompe à chaleur chimique à été proposé par ECN (Figure 2.25). Le sulfate de magnésium heptahydraté $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est dissocié dans un réacteur grâce à l'énergie solaire. Les produits de la réaction H_2O et MgSO_4 sont alors stockés dans deux containers distincts.

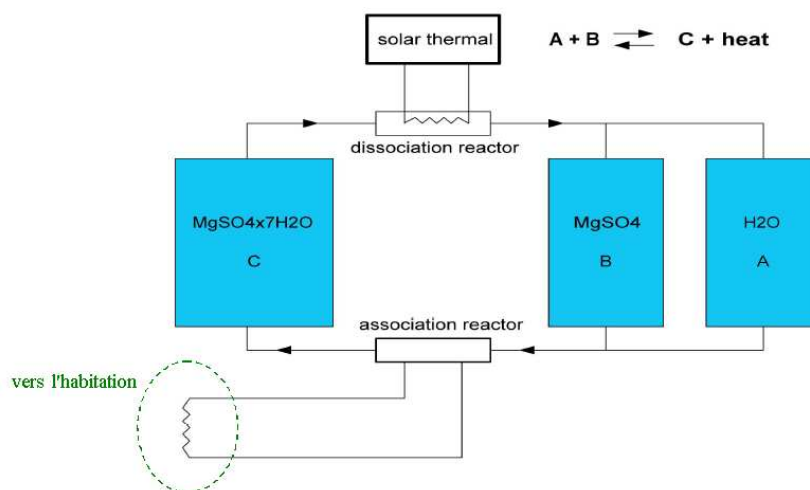


Figure 2.25 : Système de stockage thermique à base de sulfate de magnésium (Zondag et al., 2006)

Le diagramme d'équilibre pression-température du système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ est représenté en Figure 2.26. En période hivernale (décharge), la différence de pression partielle de vapeur d'eau entre les deux containers génère un flux de vapeur d'eau de H_2O vers MgSO_4 . L'évaporation de l'eau s'accompagne d'un refroidissement du réservoir d'eau ; le réservoir d'eau pompe alors la chaleur de l'atmosphère

environnante. De l'autre côté, dans le réservoir de $MgSO_4$, l'absorption de l'eau par le sel produit de la chaleur. La température de $MgSO_4$ augmente jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint.

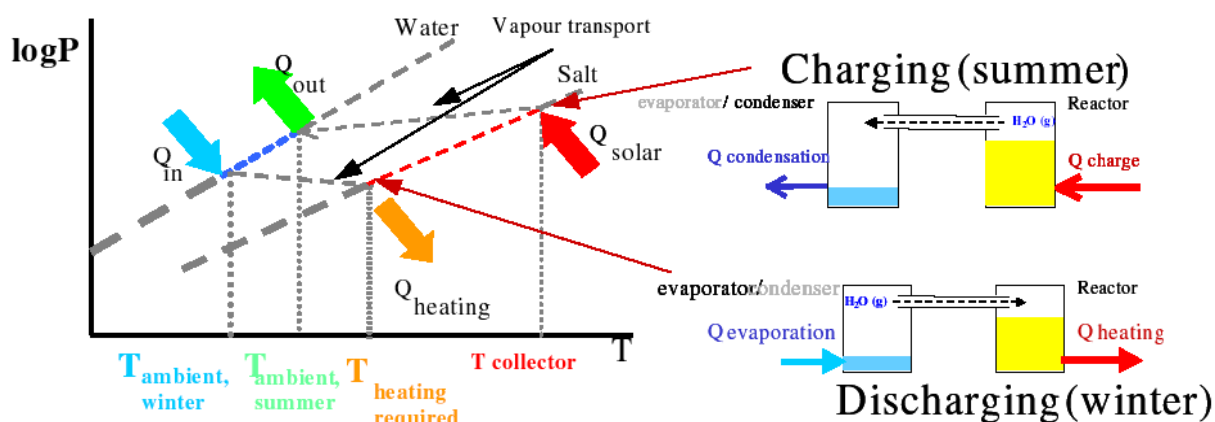


Figure 2.26 : Diagramme pression-température du système $MgSO_4/H_2O$ et principe de pompe à chaleur chimique (Zondag et al., 2006)

Durant la phase de charge (été), le compartiment de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ exploite l'énergie solaire pour se déshydrater; l'eau est ensuite condensée. Le sulfate de magnésium et l'eau restent séparés en attendant l'hiver. En théorie, pour une maison bien isolée ayant une consommation de chaleur s'élevant à 10 GJ par an (soit $28 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ pour 100 m^2), un volume d'environ 4 m^3 de sulfate de magnésium heptahydraté sera nécessaire. Après dissociation, cette quantité représentera environ 1 m^3 de sulfate de magnésium et 3 m^3 d'eau. Ces chiffres sont valables si l'on considère les densités volumiques des cristaux. En pratique, le sulfate de magnésium se trouve sous forme de poudre, afin d'obtenir de vitesses de réaction acceptables, ce qui réduit la densité de stockage de 50%. Néanmoins, en créant un système ouvert où l'eau ne serait pas stockée, le volume de stockage serait diminué de 20 à 40%. Des essais en laboratoire restent à effectuer afin de mesurer les performances de ce système.

De 2003 à 2007, l'*International Energy Agency* (IEA), a coordonné la tâche 32, portant sur les concepts de stockage innovants pour les bâtiments solaires et à basse consommation (*Advanced Storage Concepts for Solar and Low Energy Buildings*). La sous-tâche B, dédiée au stockage chimique et à sorption (*Chemical and Sorption Storage*), fait état de 6 projets de stockage thermique (Tableau 2.12) :

- Solar Energy Research Center (SERC)
- Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA)
- Arbeitsgemeinschaft Erneuerbare Energie – Institut für Nachhaltige Technologien (AEE-Intec)
- Solartechnik Prüfung Forschung (SPF)
- Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW)
- Energy research Center of the Netherlands (ECN).

| Projet (Température de charge) | TCA (80-100°C) | NaOH (95°C) | Modestore (88°C) | SPF (180°C) | Monosorp (180°C) | ECN (150°C) |
|--------------------------------------|--|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Institut | SERC, Suède | EMPA, Suisse | AEE-Intec, Autriche | SPF, Suisse | ITW, Allemagne | ECN, Pays- Bas |
| Type de technologie | Système fermé à absorption | Système fermé à absorption | Système fermé à adsorption | Système fermé à adsorption | Système ouvert à adsorption | Système chimique fermé |
| Couple de matériaux | LiCl/H ₂ O | NaOH/ H ₂ O | Gel de silice / H ₂ O | Zeolite 13X / H ₂ O | Zeolite 4A / H ₂ O | MgSO ₄ / H ₂ O |
| Stade de développement | Plusieurs démonstrateurs | Prototype de laboratoire | Un démonstrateur | Prototype de laboratoire | Prototype de laboratoire | Caractérisatio n du matériau |
| Densité énergétique (matériau) | 253kWh.m ⁻³ | 250 kWh.m ⁻³ | 50kWh.m ⁻³ | 180kWh.m ⁻³ | 160kWh.m ⁻³ | 420 kWh.m ⁻³ |
| Densité énergétique (système) | 85 kWh.m ⁻³ chaud et froid | 5 kWh.m ⁻³ | 33kWh.m ⁻³ | 58kWh.m ⁻³ | 120kWh.m ⁻³ | - |
| Puissance de charge | 15 kW | 1 kW | 1-1.5 kW | - | 2 – 2.5 kW | - |
| Puissance de décharge | 8 kW | 1 kW | 0.5-1 kW | 0.8-1.8 kW | 1-1.5 kW | - |
| Taille du stockage de 70kWh | 0.64 m ³ | 1.3 m ³ | 1.7 m ³ | 1.2 m ³ | 0.54 m ³ | ^a 0.4 m ³ |
| Ratio / eau chaude (25/85°C) | 1.6 | 0.75 | 0.59 | 1 | 1.9 | 2.5 |
| Taille du stockage de 1000kWh | 5.3 m ³ | 5 m ³ | 23 m ³ | 17 m ³ | 7.7 m ³ | ^a 5.6 m ³ |
| Ratio / eau chaude (25/85°C) | 2.7 | 2.9 | 0.62 | 1 | 1.9 | 2.5 |

^a Estimation à partir de la densité de stockage expérimentale de 420 kWh.m⁻³.

Tableau 2.12 : Comparaison des projets de stockage chimique et à sorption de la tâche 32 de l'IEA (IEA, 2007)

La densité énergétique du matériau figurant dans le Tableau 2.12 représente l'énergie stockée par unité de volume de substance active, à l'état saturé en eau ; cette grandeur est calculée dans les conditions opératoires. La densité énergétique du système, quant à elle, rend compte du volume de tous les éléments du prototype : les différents containers, les canalisations et les échangeurs de chaleur.

L'étude s'est achevée par une comparaison de ces procédés dans le cas de stockage de petites capacités (70 kWh) et de grandes capacités (1000 kWh) associés à une maison individuelle. Les volumes de stockage de 70 et 1000 kWh sont comparés avec un système de stockage d'eau chaude entre 25 et 85°C, ce qui correspond à une densité de stockage de 69.2 kWh.m⁻³. Cette étude met en évidence l'intérêt des systèmes thermochimiques pour des stockages de grande capacité. Ainsi, les systèmes à chlorure de lithium LiCl, à hydroxyde de sodium NaOH et à sulfate de magnésium semblent très prometteurs : le volume de stockage peut être diminué

d'un facteur 3 par rapport au système analogue à eau. Des recherches complémentaires sont toutefois nécessaires pour tirer des conclusions avec certitude sur le stockage à long terme. En particulier, les travaux sur le sulfate de magnésium en sont à leurs prémices.

2.5.3.2. Pompes à chaleur chimiques

Ces systèmes, fonctionnant à hautes températures, sont plutôt orientés vers le stockage de la chaleur fatale en milieu industriel. Par exemple, la pompe à chaleur oxyde de magnésium / eau stocke l'énergie à des températures de 300-400°C via la déshydratation de l'hydroxyde de magnésium ; l'énergie stockée est libérée à 100-200°C par hydratation de l'oxyde de magnésium (Kato et al., 1996, Kato et al., 1998, Kato et al., 2005). A une pression de 2.03 bar, une densité de stockage de 119 Wh.kg⁻¹ est mesurée en laboratoire, sur un système comportant 52 g de Mg(OH)₂. Pressenti pour le nivellement de charge dans les installations de cogénération, ce système permettrait de stocker le surplus de chaleur provenant des gaz d'échappement à 300-400°C en période de faible demande ; en cas de pic de demande, cette chaleur serait restituée à 200°C.

De nombreux procédés industriels, tels que les réacteurs à gaz haute température (HTGR pour *High Temperature Gas Reactor*) produisent de la chaleur à des températures avoisinant les 800°C. Une pompe à chaleur chimique combinant les systèmes CaO/CO₂ et PbO/CO₂ a été proposée pour stocker cette chaleur (Kato et al., 1999). La clé de tout système à dioxyde de carbone est le stockage de ce gaz, ce qui se traduit parfois par des performances médiocres (comme vu précédemment dans le Tableau 2.11, à propos du système FeCO₃/CO₂). La combinaison de ces deux couples s'avère particulièrement intéressante. Le principe de la pompe à chaleur est illustré par la Figure 2.27.

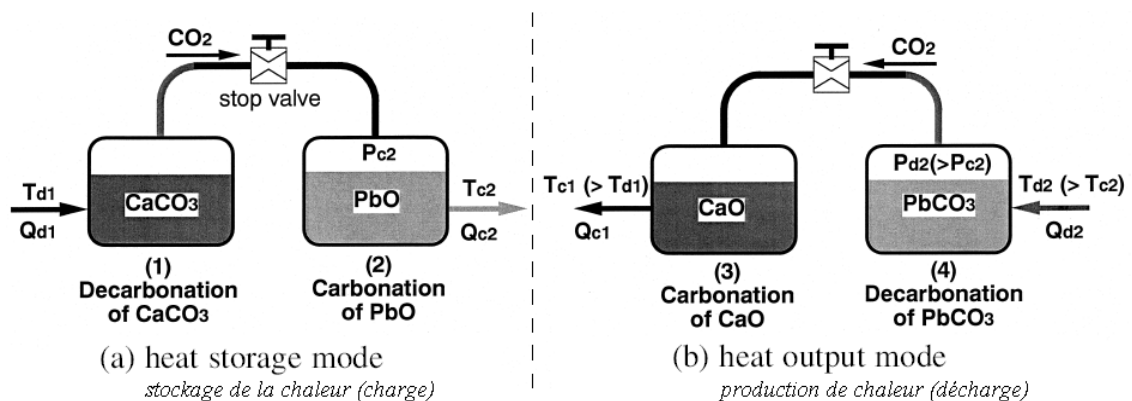


Figure 2.27 : Principe de la pompe à chaleur chimique CaO/CO₂/PbO

Initialement, les deux réacteurs sont remplis de carbonate de calcium CaCO₃ d'une part, d'oxyde de plomb PbO d'autre part. En mode de stockage, CaCO₃ reçoit la chaleur d'une source Q_{d1} , ce qui lui permet de se décomposer en CaO et CO₂. Le CO₂ réagit alors avec PbO et la chaleur de la réaction exothermique de carbonatation est récupérée. En mode de décharge, les rôles sont inversés et la chaleur de la carbonatation de CaO en CaCO₃ est récupérée.

Le comportement de la pompe à chaleur CaO/CO₂/PbO a été simulé pour le nivellement de charge associé à un HTGR. Les résultats montrent que 1.76 tonnes de CaO sont nécessaires par MWh produit à 880°C, soit une densité de stockage d'environ 568 Wh.kg⁻¹. Cette quantité s'élève à 3.42 tonnes par MWh lorsque la pompe subit son septième cycle, ce qui équivaut à une densité de stockage de 309 Wh.kg⁻¹. Si la cyclabilité du système reste à améliorer, les quantités actuelles de CaO nécessaires sont appropriées à l'échelle industrielle.

2.5.4. Le stockage chimique parmi les modes de stockage "classiques"

De tous les modes de stockage, le stockage de chaleur par voie chimique correspond aux densités énergétiques les plus élevées (Figure 2.28).

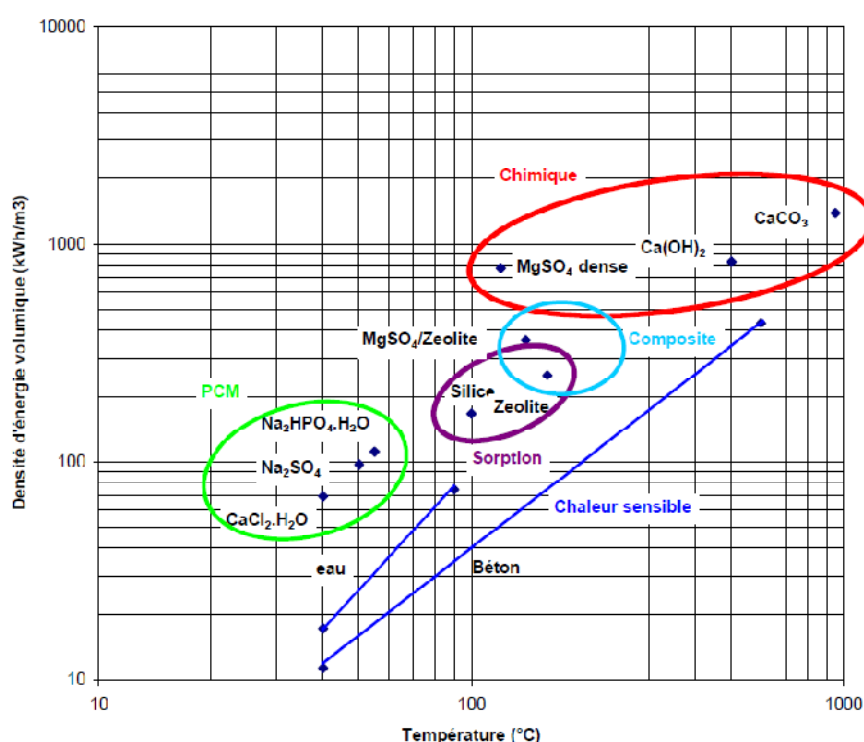


Figure 2.28 : Diagramme densité de stockage – température des différents systèmes, d'après (Hadorn, 2005)

Si de grandes densités de stockage peuvent être atteintes en exploitant des réactions chimiques réversibles, le principal frein à l'application de ces systèmes au secteur du bâtiment concerne les températures de charge, qui s'étendent sur de 400 à 1000°C. Par ailleurs, en conditions opératoires, l'utilisation des sels hygroscopiques tels que le chlorure de calcium CaCl₂ ou sulfate de magnésium MgSO₄, s'accompagne de phénomènes défavorables : cinétique lente, agglomération de grains lorsque le matériau est sous forme de poudre, ce qui génère des problèmes de réversibilité, etc. Une solution consiste à disperser le matériau de stockage dans un matériau hôte afin de délivrer une puissance thermique suffisante. La surface de réaction est alors plus importante et la réaction plus rapide. En ce sens, de récentes études ont été menées sur des matériaux de stockage de nouvelle génération.

2.6. Le stockage thermochimique à partir de composites sorption / réaction chimique

Les matériaux composites matériau de sorption / sel hygroscopique constitue une nouvelle famille de matériau de stockage. Ces matériaux comportent deux phases : une matrice poreuse et un sel hygroscopique inséré dans ses pores. Ils sont synthétisés en imprégnant un solide poreux (gel de silice, alumine, carbone poreux...) d'un sel hygroscopique (chlorure de calcium CaCl_2 , bromure de lithium LiBr ...). Ce caractère hybride confère alors au matériau des propriétés intermédiaires entre les adsorbants solides et les sels hydratés.

Jusqu'à présent, les matériaux sorbants composites ont été principalement étudiés pour les applications de climatisation. Dans la littérature, les matériaux composites sorption/sel portent le nom :

- de sorbants sélectifs d'eau, *Selective Water Sorbents*, SWS (Aristov et al., 1998, Aristov et al., 2002, Aristov et al., 2000a, Aristov et al., 2000b, Aristov et al., 1996, Dawoud and Aristov, 2003, Freni et al., 2007, Gordeeva et al., 1999)
- d'accumulateurs de chaleur chimique, *Chemical Heat Accumulator*, CHA (Levitskij et al., 1996)
- de matériaux sorbants composites, *composites sorbents* (Zhu et al., 2006, Wu et al., 2007).

Grâce au sel hygroscopique, les capacités d'absorption d'eau et les densités énergétiques des matériaux sorbants composites sont supérieures à celles matériaux de sorption. Grâce à la matrice solide, ces composites présentent des cinétiques d'adsorption satisfaisantes, et peuvent être aisément usinés en briques, granules, etc. Cette mise en forme facilite leur manipulation et améliore leur tenue au cycle.

Les propriétés de ces composites peuvent être contrôlées en faisant varier la porosité du matériau hôte ainsi que la nature et la quantité du sel hygroscopique. Quelques caractéristiques de ces composites à base de gel de silice sont rassemblées dans le Tableau 2.3.

| Matrice | Rayon des pores (nm) | Sel | % massique en sel | Nom |
|---------------------------|----------------------|-----------------|-------------------|-------------|
| Silice KSK (mésoporeuse) | 7.5 | CaCl_2 | 33.7 | SWS-1L |
| Silice KSK (mésoporeuse) | 7.5 | LiBr | 32.0 | SWS-2L (32) |
| Silice KSK (mésoporeuse) | 7.5 | LiBr | 57.0 | SWS-2L (57) |
| Silice KSM (microporeuse) | 1.8 | CaCl_2 | 21.7 | SWS-1S |
| Alumine | 3,5 | CaCl_2 | 28 | SWS-1A |

Le chlorure de calcium CaCl_2 et le bromure de lithium LiBr sont désignés respectivement par 1 et 2 ; la silice KSK, la silice KSM et l'alumine sont désignées respectivement par L, S et A.

Tableau 2.13 : Caractéristiques de quelques matériaux SWS (Aristov et al., 2002, Dawoud and Aristov, 2003)

L'étude de la cinétique de sorption de la vapeur d'eau sur les matériaux SWS-1L et 1A révèle une sorption d'eau plus rapide sur le matériau hôte que sur les composites (Dawoud and Aristov, 2003) : la résistance de diffusion est accrue à cause de la présence du sel hygroscopique ; il y a formation d'un film de solution sorbée à la surface des billes de SWS, qui freine l'accès au centre du matériau. Le temps nécessaire pour atteindre 50% du chargement final en eau sur le matériau hôte représente en moyenne 25% du temps requis sur le SWS correspondant (Figure 2.31). Cependant, sur des durées supérieures à 5 min, cet inconvénient devient acceptable et secondaire, tant la capacité de sorption du composite est supérieure à celle du matériau hôte seul (en l'occurrence, 2 à 3 fois supérieure).

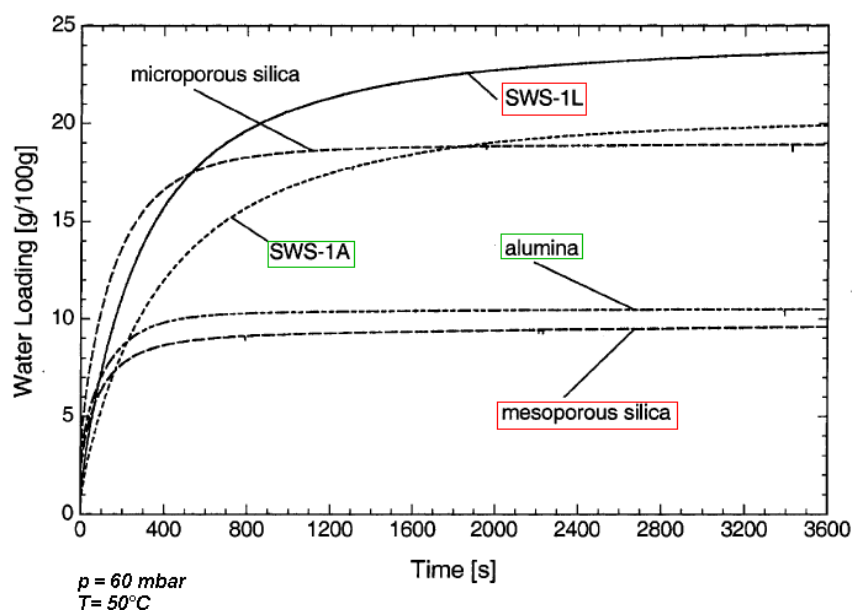


Figure 2.29 : Cinétique de sorption de la vapeur d'eau sur des composites SWS et leurs matériaux hôtes (Dawoud and Aristov, 2003)

Le comportement d'un composite en hydratation est étroitement lié à la taille de la porosité offerte par le matériau hôte. Par exemple, dans le cas de bromure de lithium inséré dans du carbone poreux, les isobares de sorption présentent des formes différentes selon que le sel est inséré dans un carbone mésoporeux (diamètre moyen des pores 8 nm) ou macroporeux (diamètre moyen des pores 103-104 nm). En effet, l'isobare de sorption du composite macroporeux présente un plateau d'équilibre (Figure 2.30a), indiquant la formation de l'hydrate cristallin $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Gordeeva et al., 2002). En revanche, dans le composite mésoporeux (Figure 2.30b), aucune formation d'hydrate cristallin n'est à signaler ; il s'agit d'un équilibre de sorption divariant, continu, sans réaction chimique, avec formation d'une phase amorphe de $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou d'une solution superconcentrée.

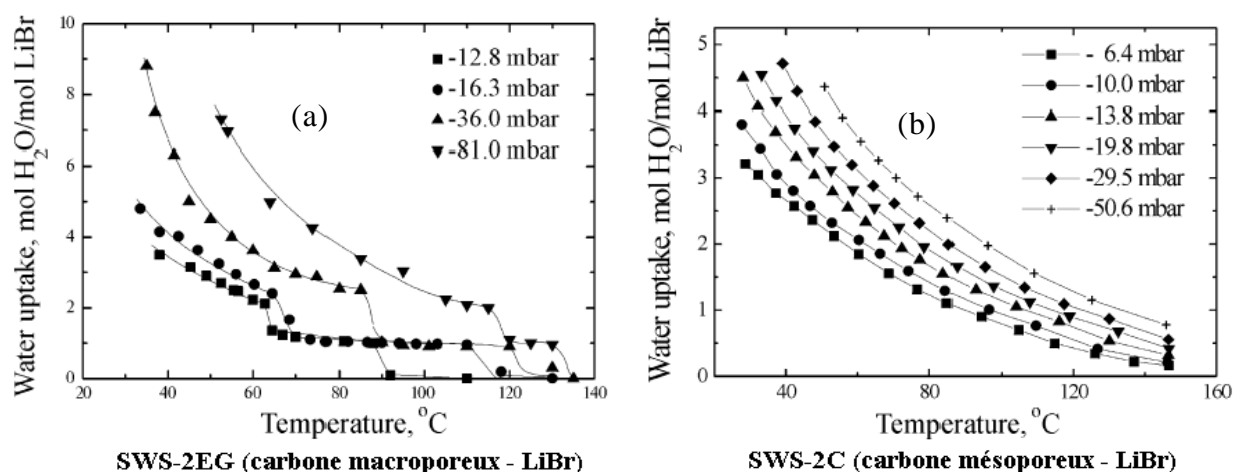


Figure 2.30 : Isobares de sorption de deux sorbants composites carbone – LiBr

D'autres études portant sur les sorbants composites à base de chlorure de calcium ont donné des résultats similaires : plus la taille des pores est élevée, plus l'équilibre de sorption est proche du comportement du sel hygroscopique, avec formation d'un ou plusieurs hydrates. Aucune formation d'hydrate de CaCl_2 n'a été décelée dans des matrices microporeuses (gel de silice (Aristov et al., 1996), charbon actif (Jänchen et al., 2004)) de porosité inférieure à 4 nm de diamètre. En revanche, dans les matériaux méso- et macroporeux, tels que l'attapulgite (silicate d'aluminium et de magnésium) et la vermiculite (silicate d'aluminium, de magnésium et de fer), il y a formation successive des composés :

- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le gel de silice et l'attapulgite (Jänchen et al., 2004)
- $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la vermiculite (Aristov et al., 2000a).

L'ajout d'un sel hygroscopique permet d'augmenter substantiellement la densité de stockage du matériau. Le cas du composite gel de silice – CaCl_2 en est un exemple frappant (Figure 2.31).

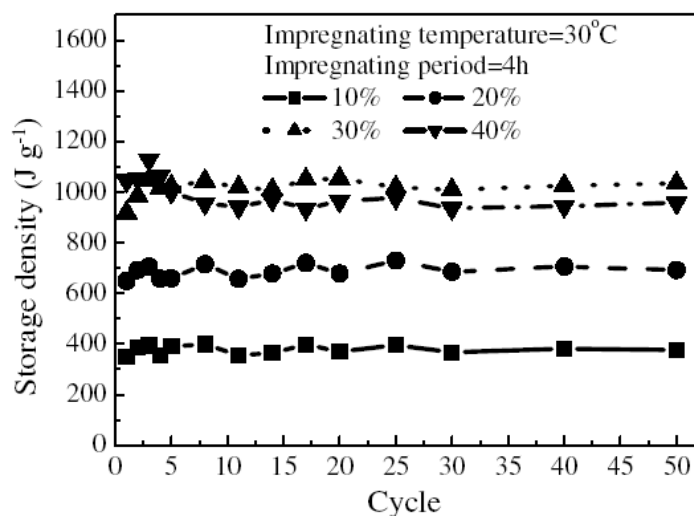


Figure 2.31 : Densité de stockage de sorbants composites soumis à 50 cycles (Wu et al., 2007)

On observe une nette augmentation de l'énergie stockée avec la teneur en CaCl_2 aux premiers cycles : de 350 J.g^{-1} (100 Wh.kg^{-1}) pour le composite à 10% de CaCl_2 , à 1045 J.g^{-1} (290 Wh.kg^{-1}) pour le composite à 40% de CaCl_2 . A partir du sixième cycle, le matériau à 30% de CaCl_2 présente la plus forte densité de stockage. Le composite à 40% de CaCl_2 absorbe une telle quantité d'eau que CaCl_2 atteint la saturation ; des fuites de solution de CaCl_2 par les pores du gel de silice interviennent alors. Par ailleurs, on peut remarquer une excellente cyclabilité des composites présentés en Figure 2.31.

A la place de l'imprégnation, une autre approche adoptée par une équipe russe consiste à synthétiser le gel de silice directement en présence d'un sel hygroscopique (CaCl_2) par un procédé sol-gel (Gordeeva et al., 1999). Par mise en solution des précurseurs (tétraéthoxysilane, éthanol, H_2O , HCl , NH_4OH et CaCl_2), un alcogel est obtenu. Séché en condition supercritique, l'alcogel est débarrassé de l'eau et de l'alcool résiduels pour former le composite aérogel $\text{SiO}_2\text{-CaCl}_2$. Par séchage à l'air ambiant, des composites à matrice xérogel sont obtenus. De cette façon, le sel est dispersé plus finement et uniformément dans la matrice et forme des nano-composites. Des densités de stockage thermique très élevées sont atteintes par cette méthode, jusqu'à 3400 kJ.kg^{-1} (944 Wh.kg^{-1}) pour les composites $\text{SiO}_2\text{-CaCl}_2$ sous forme de xérogel.

Dans le cas de la sorption de vapeur d'eau, les densités d'énergie massiques de quelques sorbants composites et matériaux d'adsorption ont été comparées dans des conditions de opératoires communes : production de chaleur à 40°C , stockage à 90 ou à 160°C et source d'air humide à 15°C (Hadorn, 2005). Cette étude montre que l'énergie chimique de liaison entre le sorbant (ou le sel) et l'eau est faible devant l'énergie de condensation/évaporation de l'eau (Figure 2.32). Cette énergie de liaison sert principalement de "moteur" à la pompe à chaleur chimique. La réaction de sorption ou la réaction chimique d'hydratation a pour effet de condenser la vapeur d'eau et de la piéger, permettant ainsi le fonctionnement de la pompe à chaleur chimique jusqu'à saturation du matériau.

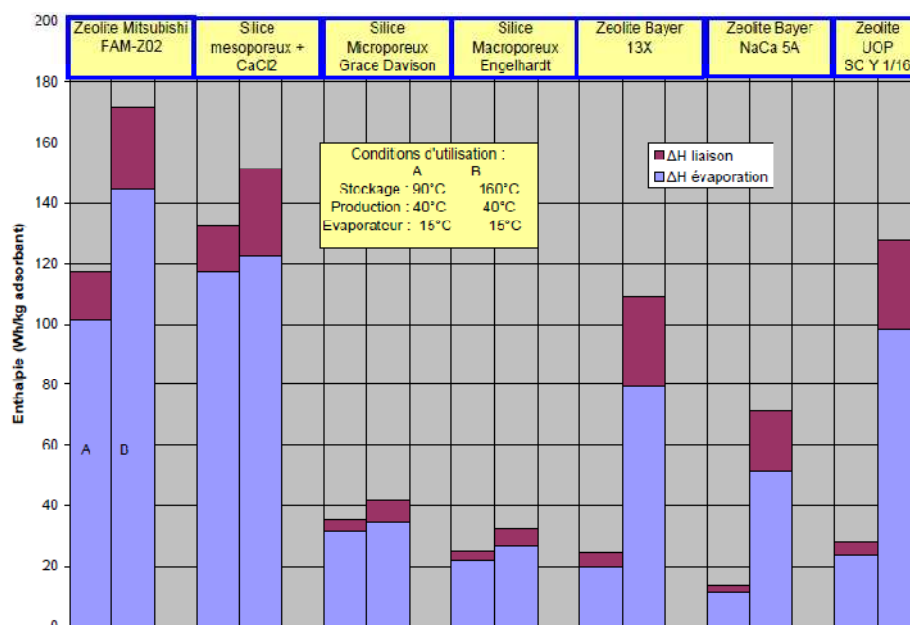


Figure 2.32 : Densité d'énergie d'adsorbants et de sorbants composites – Contribution de la chaleur latente de vaporisation de l'eau (Hadorn, 2005)

2.7. Conclusion de l'étude bibliographique

L'état de l'art du stockage thermique a permis de dresser un inventaire des différents modes de stockage et des projets en cours. Le principal objectif était d'identifier un système approprié au stockage de chaleur longue durée pour le chauffage solaire des bâtiments. De toutes les technologies disponibles, le stockage chimique apparaît comme le plus prometteur, car il permet de stocker de très grande quantité d'énergie par unité de masse et de volume. En outre, parce qu'il n'occasionne aucune perte thermique, ce type de stockage est particulièrement adapté au stockage d'énergie à long terme.

Parmi la multitude de réactions recensées, le couple sulfate de magnésium / eau, $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, a particulièrement attiré notre attention, en raison de sa densité de stockage élevée, de sa température de déshydratation compatible avec l'utilisation de l'énergie solaire et de son caractère non toxique. Malheureusement, l'utilisation d'un tel système chimique pour le stockage de chaleur est le plus souvent associée à des problèmes de cinétique qui sont à l'origine de faibles niveaux de puissance. En offrant une grande surface développée pour la réaction chimique, la dispersion dans une matrice poreuse peut pallier ce désagrément. Le gain est d'autant plus important si cette matrice poreuse est également active au point de vue du stockage thermique, d'où le développement d'un matériau de stockage composite impliquant un matériau de sorption, la zéolithe, et un sel hygroscopique, le sulfate de magnésium. Dès lors, on bénéficie d'une libération de chaleur par *adsorption physique* et par *réaction chimique* d'hydratation.

La mise au point de ce matériau de stockage innovant fera l'objet du chapitre 3. La synthèse du composite zéolithe-sulfate de magnésium, ainsi que les diverses méthodes de caractérisation appliquées au matériau à l'échelle microscopique seront alors décrites en détail.

3 Développement du matériau de stockage et caractérisation à l'échelle microscopique

3.1. Préambule

3.1.1. Objectifs

3.1.2. Précis de vocabulaire

3.2. La genèse du matériau de stockage

3.2.1. Les constituants de base

3.2.2. La préparation du composite zéolithe-MgSO₄

3.2.3. Performances théoriques du matériau composite

3.3. Caractérisation du composite zéolithe-MgSO₄ à l'échelle microscopique

3.3.1. Microscopie électronique à balayage

3.3.2. Analyses thermiques

3.3.3. Etude de l'équilibre de sorption isotherme

3.3.4. Mesure des chaleurs de sorption par micro-calorimétrie

3.3.5. Porosimétrie

3.4. Conclusion de l'étude à l'échelle microscopique

3.1. Préambule

3.1.1. Objectifs de l'étude

Un nouveau matériau de stockage, issu de l'alliance d'un matériau d'adsorption et d'un sel hygroscopique, a été développé au cours de cette thèse. Ce composé est le résultat de l'insertion du sulfate de magnésium (MgSO_4) dans une zéolithe. L'objectif sous-jacent d'une telle combinaison est de créer un système performant où le type de stockage est double : d'une part, la zéolithe permet de stocker / déstocker de la chaleur par désorption/adsorption de vapeur d'eau, d'autre part, le sulfate de magnésium permet de stocker/déstocker de la chaleur par réaction chimique de déshydratation/ hydratation. Ce matériau "hybride" présente a priori des propriétés intermédiaires entre les caractéristiques propres aux zéolithes, et celles propres au sulfate de magnésium. Les travaux de caractérisation menés ces trois dernières années ont démontré que la réalité physique n'est pas si aisée.

Après une description de la méthode de synthèse du matériau zéolithe- MgSO_4 , les diverses techniques de caractérisation mises en œuvre à l'échelle microscopique et les résultats associés seront présentés. L'étude de la structure du matériau par microscopie électronique a constitué une première étape. Dans un second temps, la phase de déshydratation du matériau a été étudiée par analyses thermiques. La suite des travaux, reposant sur l'analyse des isothermes de sorption du système vapeur d'eau / matériau zéolithe- MgSO_4 , s'est concentrée sur la mesure des données d'équilibre de sorption, notamment par micro-calorimétrie. La chaleur de sorption mise en jeu a également été évaluée par cette méthode. Enfin, des mesures de porosité ont été effectuées, en vue d'apprécier l'impact du traitement chimique de la zéolithe sur la porosité du matériau.

Avant toute chose, quelques éléments de vocabulaire seront définis. En effet, le développement d'une innovation requiert l'emploi de termes spécifiques pour désigner de manière précise les objets et les phénomènes.

3.1.2. Précis de vocabulaire

3.1.2.1. Sorption et désorption

Le terme de *sorption* est employé pour désigner le phénomène mixte adsorption / réaction chimique de fixation de la vapeur d'eau dans la porosité d'une bille de matériau composite zéolithe – sulfate de magnésium. Une partie de la vapeur d'eau s'*adsorbe physiquement* sur les sites de la zéolithe ; une autre partie de la vapeur d'eau se lie *chimiquement* au sulfate de magnésium, ce qui implique une véritable réaction chimique d'hydratation avec la création d'une liaison covalente. A l'inverse, lorsqu'un échantillon est soumis à un flux de chaleur à haute température, la *désorption* de la vapeur d'eau a lieu. Par abus de langage, les termes génériques d'*hydratation* et de *déshydratation* seront parfois utilisés pour décrire les phénomènes de sorption et de désorption de la vapeur d'eau sur le composite.

3.1.2.2. Sorbant, sorbat et espèce sorbable

Par analogie avec le vocabulaire relatif à la physisorption, le composite zéolithe-MgSO₄ est qualifié de *matériau sorbant*. Quant au terme de *sorbat*, il représente l'eau à l'état condensé dans les pores du *sorbant composite*. Dans le cas précis de ce matériau, la définition de cette phase condensée n'est pas triviale, car une partie de l'eau *sorbée* peut être incluse dans un véritable composé chimique de type MgSO₄.H₂O.

3.1.2.3. Enthalpie de sorption

La *chaleur* ou *enthalpie de sorption* correspond à la chaleur dégagée par sorption de la vapeur d'eau sur le matériau composite ; il s'agit d'une grandeur mixte rendant compte de l'adsorption physique de la vapeur d'eau sur les sites de la zéolithe et de la chimisorption (réaction d'hydratation) dans le sulfate de magnésium, avec formation de liaisons covalentes.

3.1.2.4. Densité énergétique ou capacité de stockage

Le terme *densité énergétique* ou *capacité de stockage* sera employé pour décrire la quantité d'énergie que peut stocker un matériau par unité de masse (*densité d'énergie massique*) ou par unité de volume (*densité d'énergie volumique*). Dans le domaine du stockage de chaleur, cette grandeur est fondamentale, car elle permet de comparer les performances des différentes technologies de stockage de chaleur.

3.2. La genèse du matériau de stockage

3.2.1. Les constituants de base

3.2.1.1. Le sel : le sulfate de magnésium

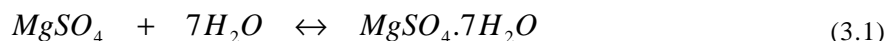
Le sulfate de magnésium est un sel minéral de formule chimique $MgSO_4$, se présentant sous la forme de fins cristaux blancs ou de poudre. Cette substance, très hygroscopique, est le plus souvent rencontrée sous sa forme heptahydratée, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, plus connue sous le nom de sel amer ou sel d'Epsom. Depuis des siècles, le sel d'Epsom est réputé pour son efficacité dans le traitement des problèmes de peau et ses propriétés laxatives. Ce produit est également un additif alimentaire (additif E518), utilisé comme épaississant. A l'état anhydre, le sulfate de magnésium est couramment utilisé comme agent dessiccant, notamment en chimie organique.

Quelques propriétés physiques et chimiques du sulfate de magnésium sont regroupées dans le Tableau 3.1.

| | |
|-------------------------------------|--|
| Formule brute | $MgSO_4$ |
| Forme | Solide |
| Couleur | Incolore |
| Odeur | Inodore |
| Masse molaire | 120.4 g.mol^{-1} |
| Densité (<i>crystal</i>) | 2660 kg.m^{-3} |
| Densité apparente (<i>poudre</i>) | 500 kg.m^{-3} |
| Solubilité dans l'eau | 363 g.L^{-1} (à 25°C) |
| Température de fusion | 1124°C (décomposition) |
| Inflammabilité | Produit ininflammable |

Tableau 3.1 : Propriétés physiques et chimiques du sulfate de magnésium

La réaction d'hydratation totale du sulfate de magnésium correspond à l'échange de 7 molécules d'eau :



Cette réaction est fortement exothermique. Le calcul de l'enthalpie de réaction à partir des données thermodynamiques donne une valeur de 410 kJ.mol^{-1} d'eau. Cette réaction est a priori réversible. L'utilisation du sulfate de magnésium pour le stockage de chaleur repose sur la déshydratation de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. La densité de stockage théorique de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ s'élève alors à 2.8 GJ.m^{-3} , soit 0.78 MWh.m^{-3} , si les 7 molécules d'eau sont échangées. Cependant, la dernière molécule d'eau du sulfate de magnésium heptahydraté est éliminée à des températures très élevées, supérieures à 300°C . Dans la gamme de température $[20, 150^\circ\text{C}]$, compatible avec l'utilisation de capteurs solaires pour le bâtiment, le cycle hydratation/

déshydratation du sulfate de magnésium peut être exploité dans la limite de 6 molécules d'eau, ce qui permet de stocker 2.3 GJ.m^{-3} (0.64 MWh.m^{-3}), soit neuf fois plus qu'un stockage d'eau chaude entre 25 et 85°C . Les données thermodynamiques correspondant aux différentes étapes de déshydratation sont reportées dans le Tableau 3.2 (Wagman et al., 1982).

| | Enthalpie de réaction $\Delta_r H$ (kJ.mol^{-1}) | Densité d'énergie* (GJ.m^{-3}) / (MWh.m^{-3}) |
|--|--|--|
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(s) \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ | 59.9 | 0.4 / 0.1 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s) \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}(s) + 5.9\text{H}_2\text{O}(g)$ | 340.7 | 2.3 / 0.64 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}(s) \leftrightarrow \text{MgSO}_4(s) + 0.1\text{H}_2\text{O}(g)$ | 6.1 | 0.04 / 0.01 |

*Calcul basé sur la masse volumique du solide $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 1680 kg.m^{-3}

Tableau 3.2 : Enthalpies de réaction et densité d'énergie des étapes de déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Dans le système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, l'epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est la phase cristalline la plus répandue dans la nature. L'hexa-, le penta- (*allenite*), le tétra- (*leonhardite*) et le mono-hydrate (*kieserite*) sont plus rarement rencontrés. En pratique, un grand nombre d'hydrates intermédiaires non stœchiométriques a été obtenu expérimentalement (Hamad, 1975, Paulik et al., 1981, Emons et al., 1990). La nature et le nombre des hydrates formés au cours de l'hydratation ou de la déshydratation dépendent de multiples paramètres, tels que la forme du récipient, l'épaisseur de l'échantillon, la taille des grains, la vitesse de balayage en température, ou le caractère continu/discontinu de la déshydratation.

Sous les contraintes d'une utilisation en conditions réelles, la mise en œuvre du sulfate de magnésium pur sous forme solide s'avère particulièrement difficile. Sa forme de poudre fine engendre des problèmes d'agglomération des grains à l'état hydraté. Il y a formation d'une barrière au transfert de matière, empêchant l'accès de la vapeur au matériau déshydraté. Ce phénomène représente un inconvénient majeur pour un matériau de sorption, où la porosité doit être préservée au fil des cycles. En conséquence, la puissance dégagée par l'hydratation du matériau est faible, et les capacités de stockage réelles du matériau sont relativement limitées, voire inexploitable pour le chauffage. Dès lors, une solution consiste à disperser le sel hygroscopique pour délivrer une puissance thermique suffisante. La surface de réaction est alors plus importante et la réaction plus rapide. La dispersion de MgSO_4 dans un matériau poreux causant une augmentation de volume, ce gain de puissance se paie au niveau de la densité d'énergie.

La suite de l'étude s'est concentrée sur la recherche d'une matrice poreuse conduisant à une densité de stockage maximale et des cinétiques rapides. Les investigations se sont rapidement orientées vers des matériaux d'adsorption, afin de bénéficier d'une libération de chaleur par *adsorption physique* et par *réaction chimique* d'hydratation.

3.2.1.2. La matrice poreuse

a. Arguments heuristiques

Parmi les matériaux à adsorption (présentés dans le chapitre 2, partie 2.4.3. *Les matériaux d'adsorption*), deux matrices poreuses ont été testées : le gel de silice et la zéolithe. Avant tout développement, une brève étude expérimentale a été menée afin de sélectionner une combinaison matériau à adsorption – sulfate de magnésium des plus intéressantes. Le dispositif expérimental comprend un enceinte thermiquement isolée, siège de la réaction d'hydratation, alimentée par de l'air humide saturé (montage analogue à celui du chapitre 4, partie 4.2. *Expérimentation à petite échelle*). Les paramètres d'essais sont regroupés dans le Tableau 3.3.

| | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Masse des échantillons | 25g |
| Débit | 1.5 L.min ⁻¹ |
| Température de l'air en entrée | 20°C |
| Humidité relative de l'air en entrée | 90% |

Tableau 3.3 : Caractéristiques du dispositif expérimental

L'hydratation d'échantillons de matériaux composites zéolithe – sulfate de magnésium et gel de silice sulfate de magnésium a été suivie, puis comparée aux mêmes essais réalisés sur les matériaux hôtes purs (Figure 3.1).

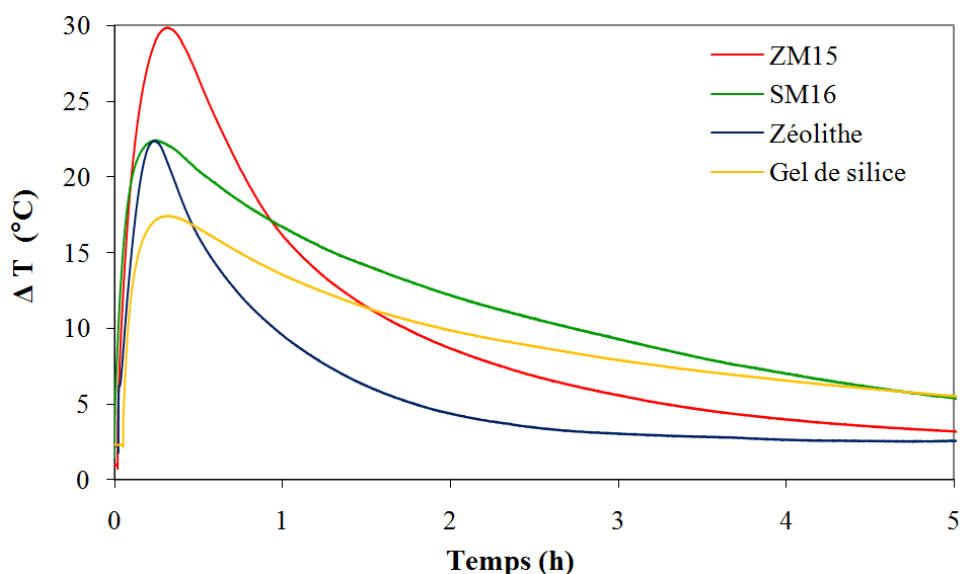


Figure 3.1 : Profils de température au cours de l'hydratation

La différence de température ΔT ($T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}$) la plus élevée est enregistrée au cours de la sorption de vapeur d'eau sur la zéolithe imprégnée de sulfate de magnésium. Or, l'application du stockage thermique dans au chauffage du bâtiment requiert une élévation de température minimale de 20°C. L'énergie utile, proportionnelle à l'aire sous la courbe, est donc plus conséquente dans le cas du matériau zéolithe – sulfate de magnésium.

A l'issue de ces expériences préliminaires, le matériau hôte le plus prometteur a été retenu pour le développement d'un matériau de stockage innovant et performant, la zéolithe 13X.

b. La zéolithe 13X

Largement répandues dans les procédés de traitement des fluides, les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates cristallins poreux, de formule générale $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$, où x et y sont des entiers naturels, n la valence du cation M et z le nombre de molécules d'eau dans chaque cellule unité (Yang, 2003). Le cation M , appartenant à la famille des alcalins ou des alcalino-terreux, permet d'équilibrer les charges négatives dans le réseau cristallin ; il est appelé *cation compensateur de charges*. Cette catégorie de matériaux a fait l'objet d'une description générale dans le chapitre 2, partie 2.4.3.2. *Les zéolithes*.

Parmi ces matériaux, les zéolithes synthétiques de type X présentent une structure cristalline identique à celle de la zéolithe naturelle *faujasite*. L'unité structurale de la zéolithe 13X porte donc le nom de cette zéolithe naturelle. La cage *faujasite*, composée de 192 tétraèdres de $(Si, Al)O_4$, est formée par 8 octaèdres tronqués (cages *sodalites*) reliés entre eux par des ponts de 6 ions oxygène O^{2-} (Figure 3.2). Le nombre d'ions aluminium par unité structurale peut varier de 96 à 77, ce qui correspond à un rapport Si/Al de 1 à 1.5.

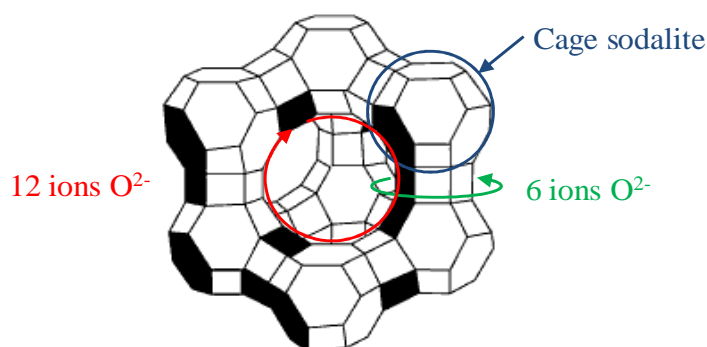


Figure 3.2 : Cage faujasite – Unité structurale des zéolithes X

Comme pour toute zéolithe, la structure cristalline détermine la taille des pores des zéolithes X, ce qui confère à ce type de matériau une porosité particulièrement uniforme. La structure faujasite présente la plus grande porosité de toutes les zéolithes : le diamètre de la cavité centrale de la cage, formées par des anneaux de 12 ions oxygène, s'élève à 13.7 Å (Yang, 2003). Lorsque le matériau est saturé en vapeur d'eau, une cage faujasite peut contenir environ 235 molécules d'eau. La nature et la distribution des cations compensateurs dans la structure cristalline détermine l'appellation de la zéolithe : par exemple, une majorité d'ions calcium Ca^+ caractérise la zéolithe 10X, tandis que la zéolithe 13X est définie par une majorité d'ions sodium Na^+ .

Le composite développé dans cette étude est préparé à partir d'un tamis moléculaire de type 13X de la marque MERCK. Ce tamis est constitué de particules sphériques d'environ 2 mm de diamètre, chacune résultant de l'agglomération de grains de zéolithe microporeux. De ce fait, chaque bille présente une structure mésoporeuse. Les principales caractéristiques de ce matériau, fournies par le fabricant, sont rassemblées dans le Tableau 3.4.

| | |
|-----------------------------|---|
| Composition | Sodium aluminium silicate |
| Forme | Billes de 2mm de diamètre |
| Couleur | Blanc |
| Odeur | Inodore |
| Diamètre des pores | 1 nm |
| Densité apparente | 750 kg.m ⁻³ |
| Volume poreux | 0.3 cm ³ .g ⁻¹ |
| Chaleur d'adsorption | 4200 kJ.kg ⁻¹ d'eau adsorbée |
| Capacité d'adsorption d'eau | 15-24% à 25°C |

Tableau 3.4 : Propriétés la zéolithe MERCK

Le choix s'est porté sur une zéolithe 13X pour ses propriétés remarquables, notamment sa grande porosité et sa chaleur d'adsorption élevée. De plus, sa mise en forme en billes permet une plus grande maniabilité du matériau de stockage. La suite des travaux a consisté à mettre au point un mode opératoire pour la synthèse d'un matériau de sorption innovant à base de zéolithe et de sulfate de magnésium.

3.2.2. La préparation du composite zéolithe–MgSO₄

Le protocole de synthèse du matériau composite zéolithe – sulfate de magnésium développé au cours de cette thèse, ainsi que son utilisation dans un procédé de stockage thermique, a conduit au dépôt d'un brevet (Hongois and Stevens, 2008). La méthode générale repose sur l'imprégnation de la matrice zéolithe par le sulfate de magnésium, à partir d'une solution aqueuse de ce sel. Diverses options ont été envisagées :

- soit la concentration de la solution en MgSO₄ est progressivement augmentée jusqu'à complète incorporation du sel par la zéolithe
- soit la solution est filtrée après une période d'imprégnation d'au moins 2h, pour atteindre la fraction de sulfate de magnésium désirée ; la concentration initiale de la solution correspond exactement à la masse de sel cible du composite final
- soit la solution est éliminée par évaporation après le temps d'imprégnation.

Cette dernière option a finalement été retenue. Durant cette phase d'imprégnation, le système est maintenu à une température comprise entre 70 et 90°C, pour assurer une bonne solubilité du sel. La zéolithe ainsi imprégnée est ensuite séchée dans une étuve à 150°C sous air. A cette température, le matériau hôte n'est que partiellement déshydraté, puisque la déshydratation totale de la zéolithe intervient au-delà de 200°C. Cependant, ce niveau de température est suffisant pour ôter 6 molécules d'eau au sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. La phase de déshydratation du matériau est poursuivie jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon. La température de consigne de 150°C est choisie en accord avec l'application solaire du matériau de stockage thermique. En effet, ce niveau de température peut être aisément atteint avec des capteurs solaires à tubes sous vide à air.

L'apparence du matériau composite obtenu est très proche de la forme des billes de zéolithe pure (Figure 3.3). Par cette méthode, des matériaux composites zéolithe- $x\%MgSO_4$, de fractions massiques x variant de 5 à 25% de sulfate de magnésium, ont été élaborés.



Zéolithe

 $MgSO_4$ Composite zéolithe- $MgSO_4$

Figure 3.3 : Zéolithe, sulfate de magnésium et composite ZM15

3.2.3. Performances théoriques du composite

Après quelques études exploratoires, les travaux se sont rapidement focalisés sur le développement du matériau composite à matrice zéolithe contenant 15% en masse de sulfate de magnésium. La teneur en sulfate de magnésium dans le matériau composite doit se situer entre deux extrêmes : une quantité de sel excessive conduit à l'obstruction de la porosité du matériau hôte ; à l'inverse, une teneur en sel trop faible ne génère que très peu de bénéfice énergétique par rapport à l'utilisation de la zéolithe pure. La recherche de la formulation optimale, conciliant grande densité de stockage d'énergie et tenue au cyclage satisfaisante, nécessite un travail approfondi de sciences des matériaux, impliquant des techniques de caractérisation pointues, telles que la diffraction aux rayons X ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'objectif de cette thèse est moins de mettre au point un matériau de stockage de chaleur idéal que de développer une méthodologie d'évaluation d'un système de stockage thermique de longue durée adapté au chauffage solaire de la maison individuelle. En ce sens, les travaux de cette thèse se sont concentrés sur le matériau zéolithe-15% $MgSO_4$ en vue d'étudier la faisabilité et la pertinence d'un tel système. Quelques tests de caractérisation ont toutefois été réalisés sur d'autres composites zéolithe- $MgSO_4$ à différentes teneurs en sulfate de magnésium, afin d'étayer notre choix et d'étudier les spécificités de cette nouvelle famille de matériaux innovants.

Avant toute mesure, il convient de positionner la limite théorique. La capacité de stockage maximale du matériau composite est estimée à partir de l'enthalpie d'hydratation du sulfate de magnésium et de la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau par la zéolithe 13X. Sous l'hypothèse d'un mélange de deux phases pures sans interaction, l'insertion de sulfate de magnésium à hauteur de 15% en masse dans une

matrice zéolithe peut permettre une amélioration de la capacité de stockage volumique de plus de 50% par rapport à la zéolithe pure (Tableau 3.5).

| Matériau | Densité énergétique volumique | | Densité énergétique massique | |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------|----------------------|
| | MJ.m ⁻³ | kWh.m ⁻³ | kJ.kg ⁻¹ | kWh.kg ⁻¹ |
| MgSO ₄ <i>dense</i> | 9057 | 2516 | 3405 | 0.945 |
| MgSO ₄ <i>poudre</i> | 1703 | 473 | | |
| Zéolithe | 788 | 219 | 1050 | 0.292 |
| Zéolithe-15%MgSO ₄ | 1237 | 344 | 1403 | 0.390 |

Tableau 3.5 : Densités énergétiques théoriques des matériaux bruts et du composite ZM15

3.3. Caractérisation du composite zéolithe-MgSO₄ à l'échelle microscopique

3.3.1. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM), permet d'obtenir des images de la surface d'un solide, en scannant l'échantillon par un faisceau d'électrons à haute énergie. Les interactions entre les électrons et les atomes du solide produisent une grande variété de signaux, qui peuvent donner des informations telles que la topographie, ou la composition chimique à la surface du solide. Cette technique a été mise en œuvre sur des échantillons de zéolithe pure, et de composites zéolithe-MgSO₄ à 15% (ZM15) et 25% (ZM25) en masse. Afin d'observer le cœur de la porosité du matériau, les billes de matériau sont coupées (Figure 3.4).

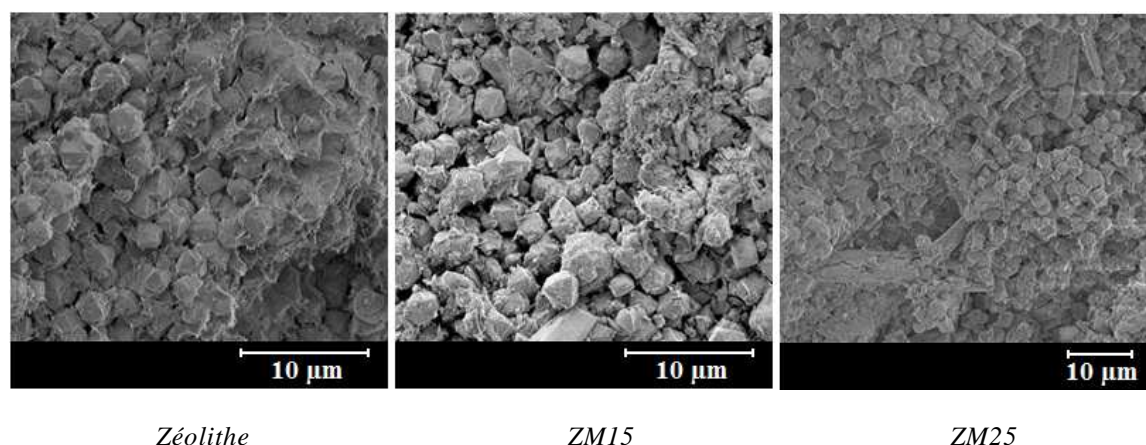


Figure 3.4 : Images MEB de la zéolithe et des composites ZM15 et ZM25

Sur chaque cliché, la structure mésoporeuse des billes de zéolithe, formées par l'agglomération de grains microporeux de taille régulière, est aisément reconnaissable. La comparaison des images à teneurs en MgSO₄ croissantes permet de constater le remplissage progressif des mésopores de la matrice zéolithe. Lors de l'imprégnation de sulfate de magnésium à 15% en masse, la structure poreuse du matériau est globalement préservée ; ainsi, la structure du matériau ZM15 s'apparente fort à celle de la zéolithe pure. A l'échelle de 10 µm, aucune modification radicale de la structure n'apparaît. En revanche, l'insertion de 25% en masse de MgSO₄, correspondant à la fraction maximale de MgSO₄ obtenue dans le composite par imprégnation, bouleverse la structure poreuse de la zéolithe : les cristaux de MgSO₄ y sont nettement remarquables. La saturation des pores de la zéolithe en sulfate de magnésium s'avère donc peu intéressante, puisque la porosité de la matrice zéolithe devient difficilement accessible pour la vapeur d'eau. Cette modification de la structure poreuse peut également nuire à la tenue au cyclage du matériau.

3.3.2. Analyses thermiques

3.3.2.1. Principe

Les analyses thermiques réunissent l'ensemble des techniques d'étude du comportement thermique d'un matériau en fonction du temps ou de la température. L'échantillon, soumis à un programme de température contrôlé, peut subir des modifications de composition et/ou de structure. Dans la présente étude, deux techniques d'analyse thermique ont été appliquées : l'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

a. Analyse Thermo Gravimétrique

L'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) consiste à suivre les variations de la masse de l'échantillon en fonction de la température. En l'occurrence, à partir d'un matériau initialement hydraté, l'augmentation de la température est liée à la perte d'une masse d'eau. Les essais ont été effectués sous azote, à l'aide d'une thermobalance NETZSCH TG 209 (Figure 3.5). Cet instrument est équipé d'une balance électronique, assemblée verticalement avec un chargement de l'échantillon par le haut. La température exacte de l'échantillon est détectée par un thermocouple en contact direct avec le creuset.

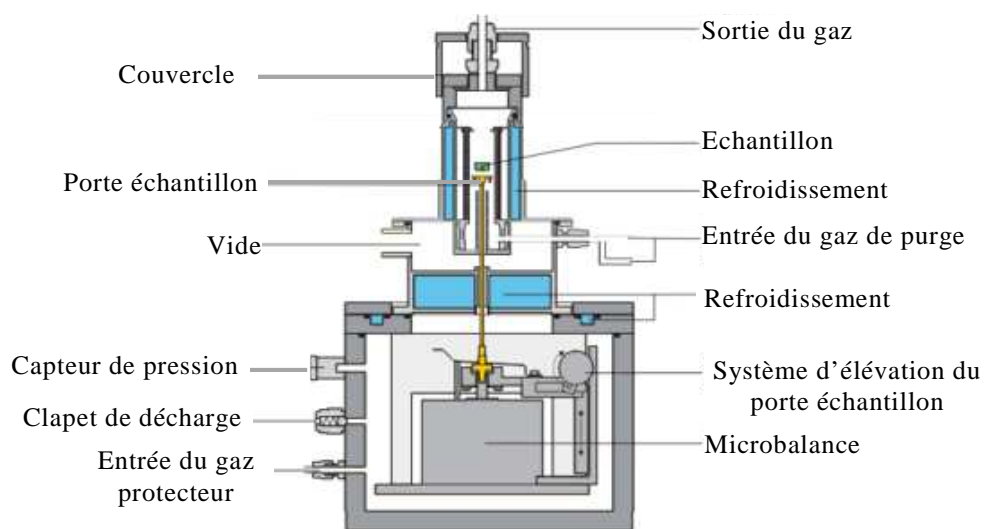


Figure 3.5 : Analyseur Thermogravimétrique de type TG 209 (Netzsch, 2010)

b. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), permet de mesurer le flux de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon à une vitesse donnée. Le principe de cette technique de caractérisation est illustré par la Figure 3.6. Lors d'un essai de DSC, l'échantillon et la référence sont soumis au même programme de température, contrôlé par un système de chauffage unique. La différence de capacité thermique entre l'échantillon et la référence est à l'origine une différence de température (ΔT). La différence entre

les flux thermiques fournis à chacun des matériaux, déduite de cette différence de température, est alors mesurée en fonction de la température de référence ($T_{réf}$) et/ou du temps.

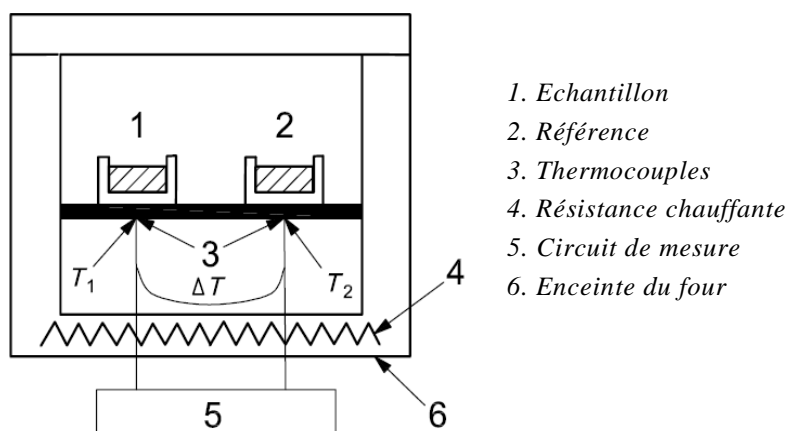


Figure 3.6 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage (ISO, 2009)

Les essais de calorimétrie ont été effectués sous azote, à l'aide d'un analyseur NETZSCH DSC 204 F1. Ce calorimètre à flux de chaleur se caractérise par un chauffage homogène et symétrique en trois dimensions.

3.3.2.2. Résultats expérimentaux d'ATG et DSC

a. Paramètres des essais

Des essais de thermogravimétrie ont été effectués sur des échantillons de sulfate de magnésium, de zéolithe 13X et de plusieurs composites zéolithe-MgSO₄, afin de suivre la désorption de la vapeur d'eau avec l'augmentation de la température. Pour ce faire, les échantillons ont été préalablement hydratés à température ambiante par de la vapeur d'eau pendant plusieurs heures, jusqu'à la saturation du matériau. Les paramètres des essais sont regroupés dans le Tableau 3.6.

| | |
|------------------------|--|
| Masse des échantillons | 10 mg |
| Référence | Creuset vide |
| Vitesse de balayage | 1 K.min ⁻¹ 5 K.min ⁻¹ 10 K.min ⁻¹ |
| Gamme de température | 20 – 400°C |
| Atmosphère | N ₂ sec |

Tableau 3.6 : Paramètres des essais d'ATG

b. Le sulfate de magnésium

En premier lieu, la déshydratation du sulfate de magnésium pur a été effectuée à faible vitesse de balayage (Figure 3.7). L'ATG du sulfate de magnésium à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ met en évidence trois étapes successives de déshydratation :

- la perte d'une molécule d'eau sur l'intervalle $20\text{-}40^\circ\text{C}$ (point d'inflexion à 22°C)
- la perte de 5.7 molécules d'eau sur l'intervalle $40\text{-}214^\circ\text{C}$ (point d'inflexion à 71°C)
- la perte de l'eau restante sur l'intervalle $214\text{-}360^\circ\text{C}$ (point d'inflexion à 261°C).

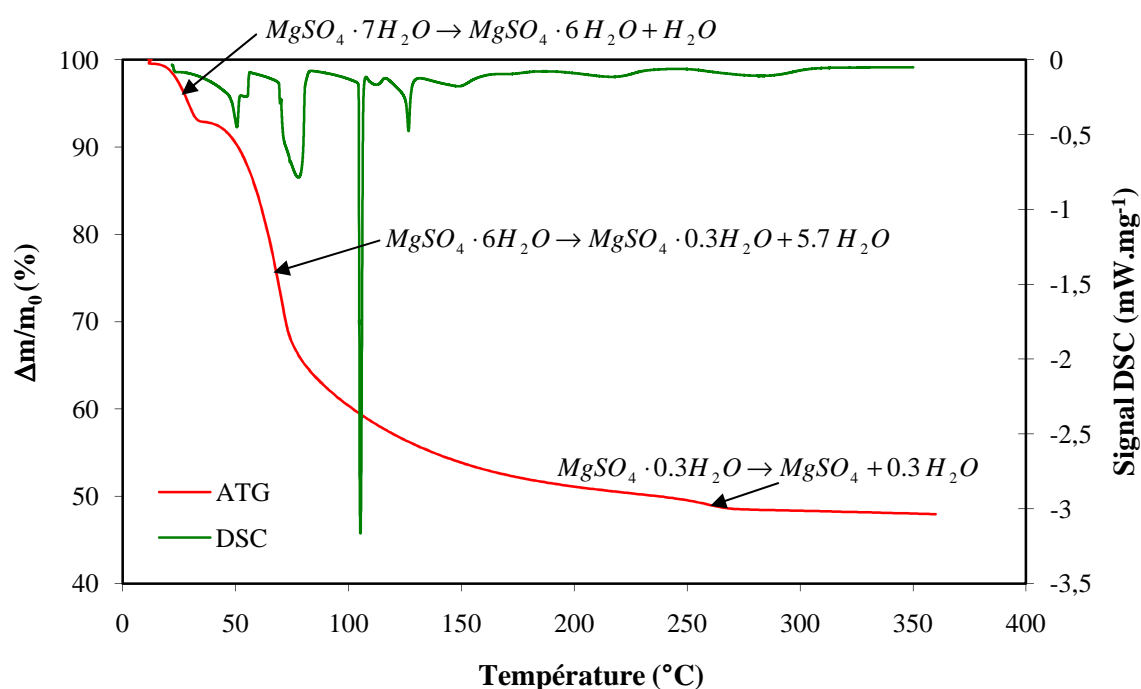


Figure 3.7 : ATG-DSC du sulfate de magnésium à $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

La superposition de l'essai de DSC à la courbe d'ATG permet de situer les pics calorimétriques associés à chacune de ces phases de déshydratation. On remarque que l'absorption d'énergie est différée par rapport à la perte de masse, ce qui traduit un transfert de matière plus rapide que le transfert de chaleur. La présence de signaux DSC négatifs témoigne de l'endothermicité du processus de déshydratation, ce qui confirme que la réaction peut être utilisée pour stocker de l'énergie. La deuxième étape de déshydratation, qui a lieu autour de 71°C , est la plus énergétique. L'artefact relevé aux environs de 100°C (pic fin à $-3.2 \text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}$) est sans doute associé à l'évaporation d'eau liquide simultanée à la perte des 5.7 molécules d' H_2O .

La première étape de déshydratation, intervenant à 22°C , est une réaction de stockage de chaleur au même titre que la seconde étape. Cependant, le fait que la transition de $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ débute à une température si basse signifie que le stockage du sulfate de magnésium sous sa forme heptahydratée à une température avoisinant les 22°C peut occasionner une certaine perte de densité d'énergie, du fait

de la lente conversion de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De ce fait, certaines précautions sont à prendre quant aux conditions de stockage du matériau entre la phase de charge et de décharge. Par ailleurs, la perte de la dernière molécule d'eau à haute température (261°C), rend l'énergie associée à cette transformation difficilement accessible. Tout bien considéré, il est probable que seule l'énergie liée à l'échange de 5 molécules d'eau soit exploitable dans la gamme $[25 ; 150^\circ\text{C}]$. Quoiqu'il en soit, les résultats de DSC montrent que la quantité de chaleur stockable au-delà de 200°C est très faible, ce qui est particulièrement avantageux pour l'application du stockage au bâtiment, impliquant un couplage à des capteurs solaires thermiques.

Cette étude d'ATG-DSC réalisée sur le sulfate de magnésium pur donne des résultats comparables aux travaux de l'institut néerlandais ECN, qui mettent également en évidence une déshydratation en 3 étapes (Van Essen et al., 2009). Si les deux premières étapes correspondent à des phénomènes endothermiques, la DSC met en exergue un phénomène exothermique à 275°C (Figure 3.8). Les données thermodynamiques de la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cf partie 3.2.1.1. *Le sel : le sulfate de magnésium*, Tableau 3.2) indiquent pourtant la présence d'un phénomène endothermique, avec une dernière étape de déshydratation associée à une enthalpie positive. La diffraction aux rayons X a permis d'éclaircir ce phénomène : cette transition exothermique est le résultat d'un phénomène de recristallisation d'un précurseur amorphe de MgSO_4 .

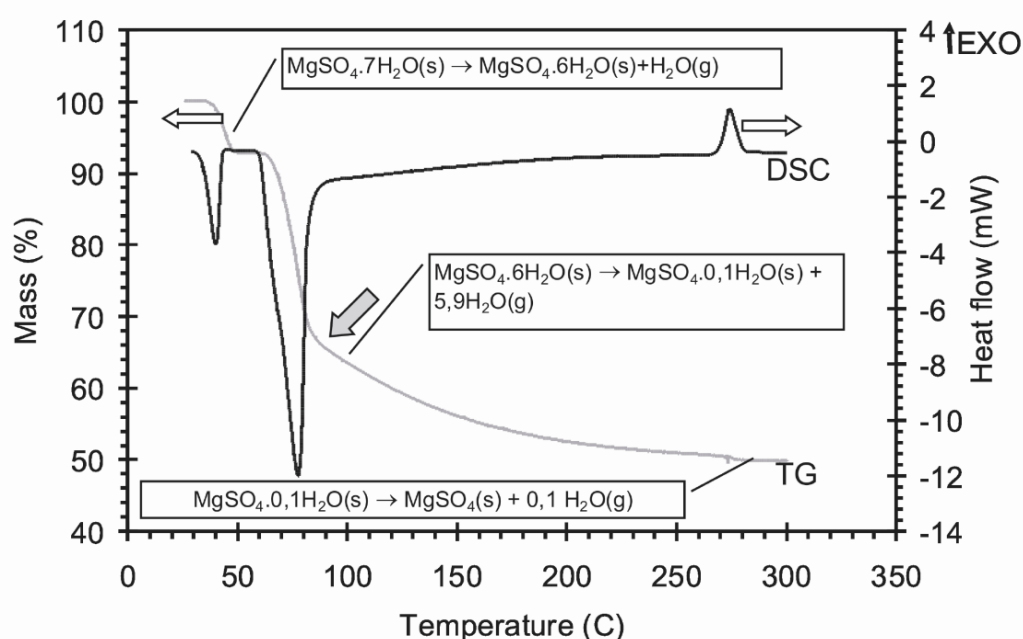


Figure 3.8 : Courbes d'ATG-DSC du sulfate de magnésium à $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ (Van Essen et al., 2009)

Par ailleurs, des essais de thermogravimétrie à différentes vitesses de balayages ont été réalisés en vue d'apprécier l'influence de la vitesse de chauffe sur la déshydratation du sulfate de magnésium. L'augmentation de la vitesse de chauffe

engendre une multiplication du nombre d'étapes de déshydratation. Ainsi, d'autres hydrates intermédiaires non stœchiométriques sont formés et l'on observe un déplacement de la courbe vers les températures plus élevées (Figure 3.9 (a) et (b)).

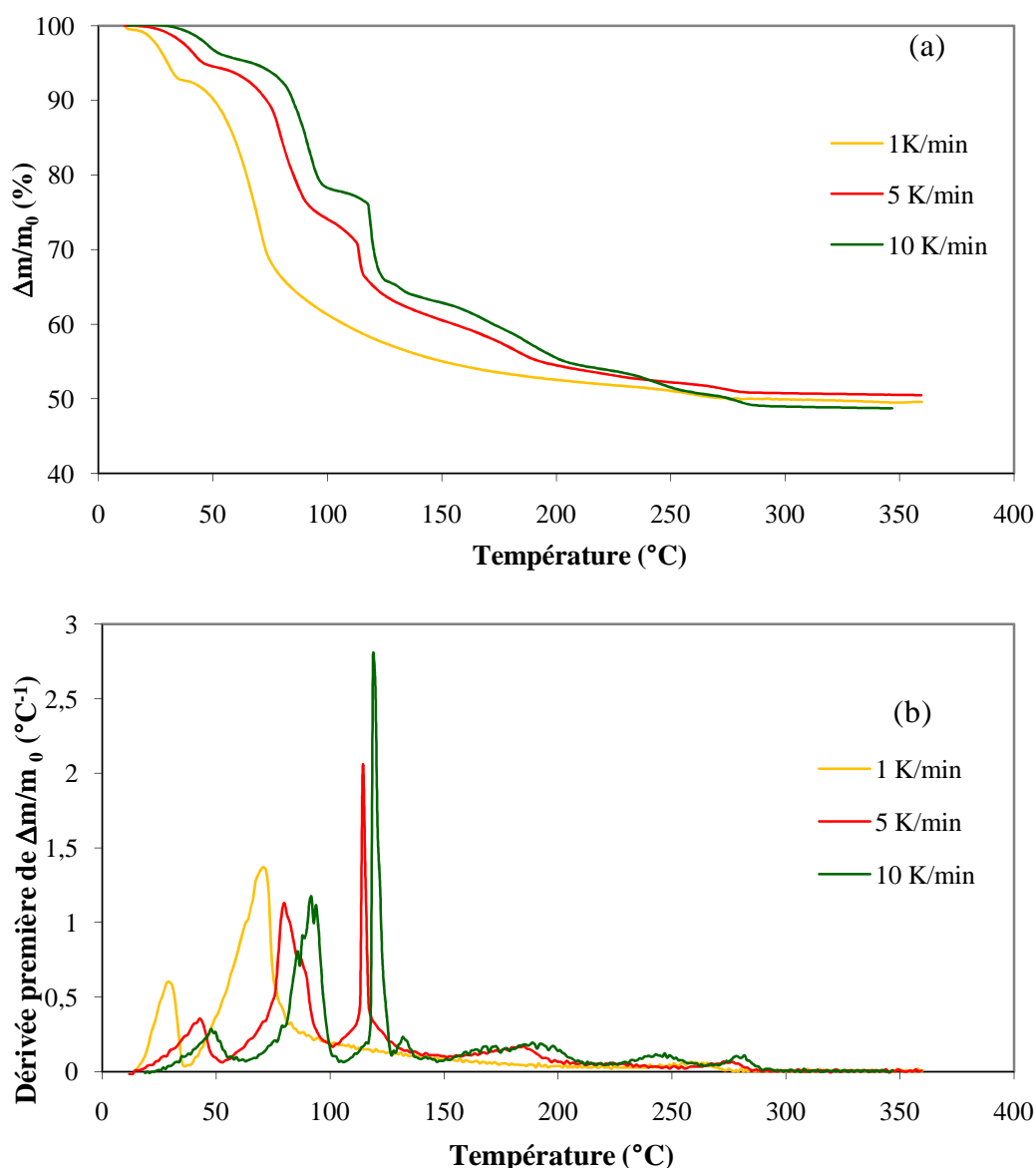


Figure 3.9 : Influence de la vitesse de balayage sur la déshydratation de MgSO₄ ; perte de masse au cours de l'ATG (a) et dérivée première (b)

c. La zéolithe et les composites zéolithe-MgSO₄

Si le sulfate de magnésium se déshydrate en plusieurs phases successives, le comportement de la zéolithe et des composites zéolithe-MgSO₄ à 10, 15 et 20% en masse de MgSO₄ est tout autre. Les profils de fraction d'eau désorbée de la zéolithe et des composites s'avèrent très proches. L'analyse thermogravimétrique de ces matériaux met en évidence une déshydratation selon un processus plus continu. Même à la vitesse de balayage très faible, aucune étape n'est aisément identifiable.

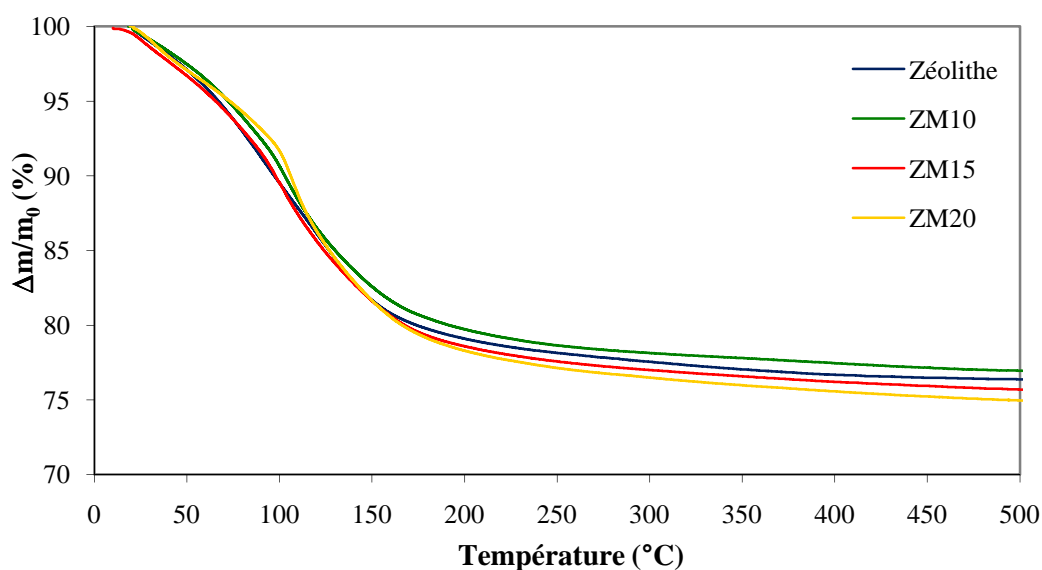


Figure 3.10 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe-MgSO₄ – ATG à 1K.min⁻¹

Afin de simuler la déshydratation en conditions statiques, les échantillons de zéolithe et de composites zéolithe-MgSO₄ ont été soumis à un palier isotherme à 150°C. Cette température a été choisie en accord avec l'application du stockage de chaleur : à l'échelle du système, l'air chaud provenant de capteurs solaires thermiques à tubes sous vide permettra de recharger le système. Les résultats d'ATG avec palier isotherme (Figure 3.11) montrent qu'une proportion de 80% de la teneur en eau initiale des composites zeolite-MgSO₄ hydraté est perdue à $T \leq 150^\circ\text{C}$, après 2 heures. Bien que la déshydratation totale de la zéolithe ait lieu à plus de 200°C, une grande partie de la densité énergétique du matériau ZM peut être exploitée à 150°C. Dès lors, une température de déshydratation de l'ordre de 150°C est envisageable pour la recharge du stockage thermique par l'énergie solaire, sans perte rédhibitoire en termes de densité de stockage.

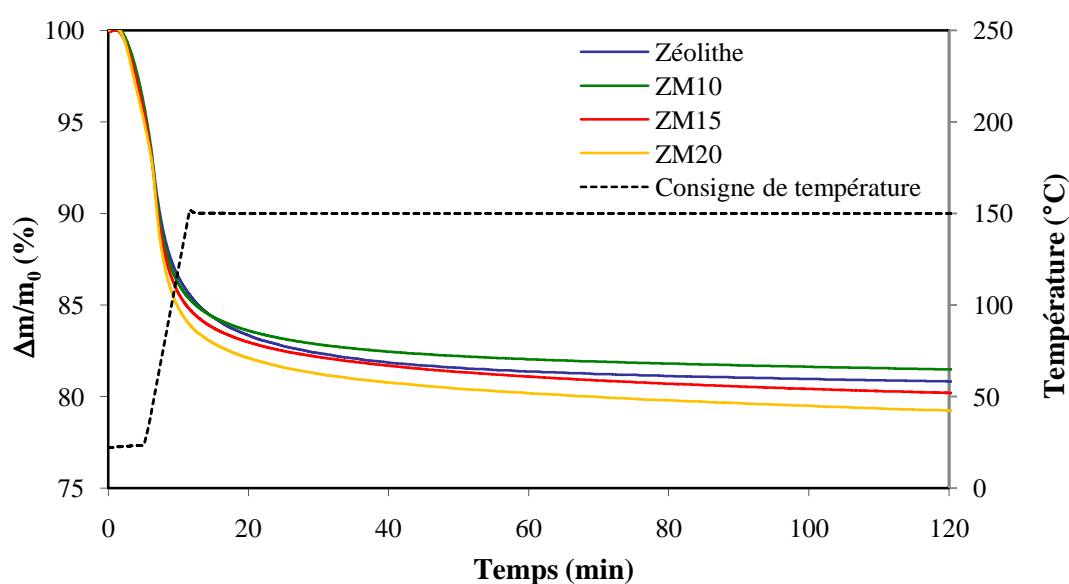


Figure 3.11 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe-MgSO₄ avec palier isotherme à 150°C : ATG

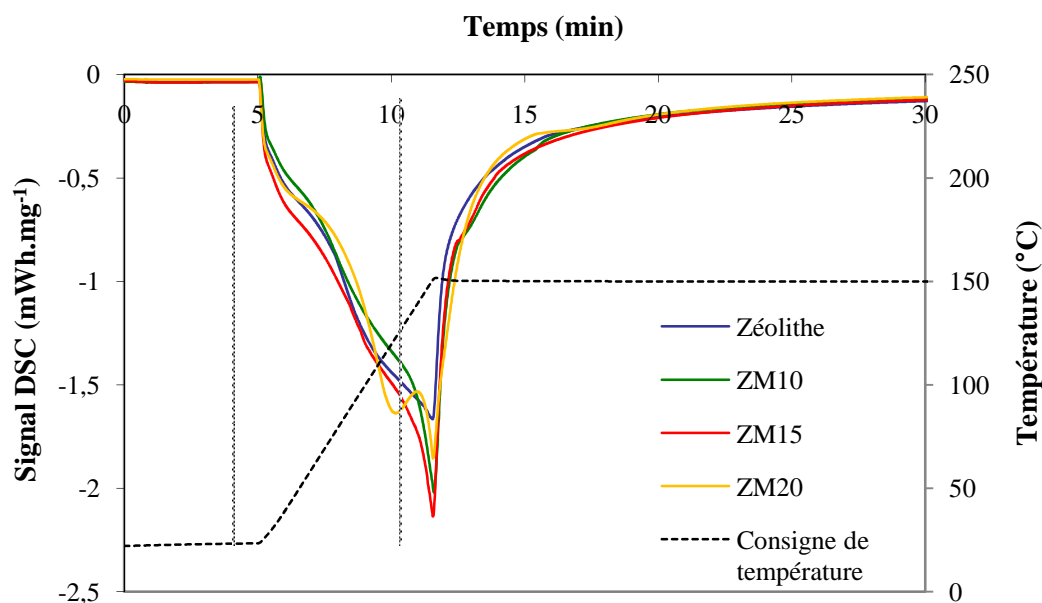


Figure 3.12 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe-MgSO₄ avec palier isotherme à 150°C : DSC

Grâce aux essais de DSC avec palier isotherme à 150°C, les énergies associées au processus de désorption des différents matériaux ont pu être comparées (Figure 3.12). Le pic calorimétrique le plus énergétique est associé au composite zéolithe-15% MgSO₄, ce qui permet de penser que la fraction de 15% en masse de sulfate de magnésium dans la zéolithe serait proche de la teneur optimale en sel dans une matrice de zéolithe 13X.

La mise en œuvre des techniques d'ATG et de DSC a permis dans un premier temps d'étudier qualitativement les propriétés des matériaux au cours de la déshydratation. Une gamme de température acceptable pour l'application du matériau au stockage thermique a été identifiée. La température de 150°C apparaît comme un niveau satisfaisant, permettant une déshydratation quasi-totale du composite, tout en étant compatible avec l'usage de capteurs solaires thermiques. Avec un étalonnage spécifique, l'analyse thermique permet également de déterminer des propriétés physiques de manière quantitative. La DSC est notamment une technique particulièrement fiable pour la mesure de la capacité thermique des solides.

3.3.2.3. Mesures de capacité thermique par DSC

a. Protocole expérimental

La chaleur spécifique, également appelée capacité thermique ou chaleur massique, correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'1g de matériau de 1°C. Cette propriété du matériau se révèle indispensable lors de l'établissement du bilan de chaleur sur le lit de sorbant, car la chaleur spécifique du matériau est directement liée à la quantité de chaleur sensible emmagasinée par le solide (cf. chapitre 6, partie 6.3.3. *Bilans d'énergie*).

Les capacités thermiques à pression constante de la zéolithe, du sulfate de magnésium et du composite ZM15 sont déterminées selon la procédure préconisée

par la norme ISO 11357-4 (ISO, 2005). Pour chaque matériau, trois essais DSC sont réalisés successivement :

- un essai à blanc, avec deux creusets vides, l'un placé du côté référence, l'autre du coté échantillon ; cet essai permet d'établir la ligne de base
- un essai de calibration, avec côté référence, un creuset vide, et côté échantillon, un creuset contenant un matériau de capacité thermique connue ; le matériau étalon utilisé ici est le quartz
- le test sur l'échantillon proprement dit (préalablement séché à 200°C) avec un creuset vide en guise de référence, et un creuset contenant la pastille de quartz.

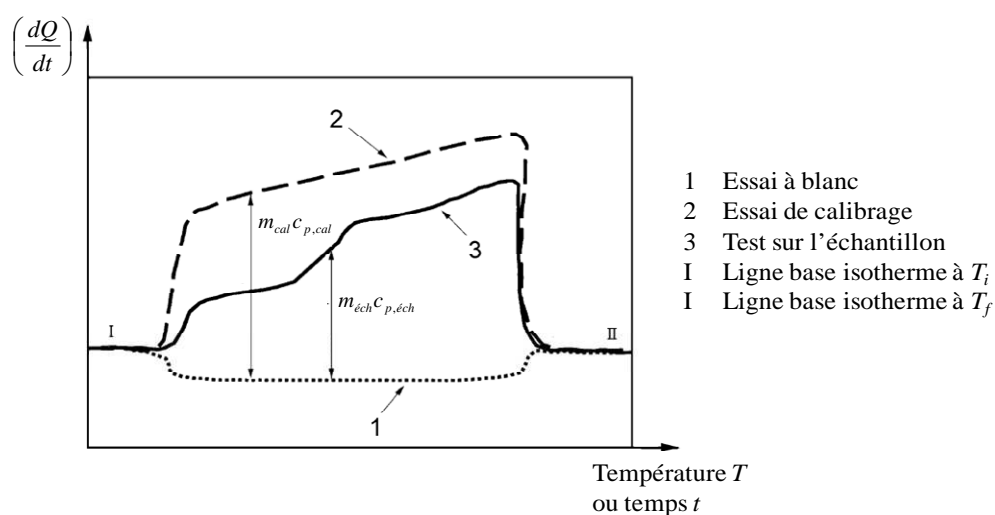


Figure 3.13 : Principe de mesure de capacité thermique par DSC (ISO, 2005)

Les trois ensembles [creuset+couvercle] utilisés doivent être strictement identiques : de même nature, de même forme, de même taille, et de masse égales à ± 0.1 mg près. La série de tests est effectuée sous un programme de température unique, présenté en Figure 3.14.

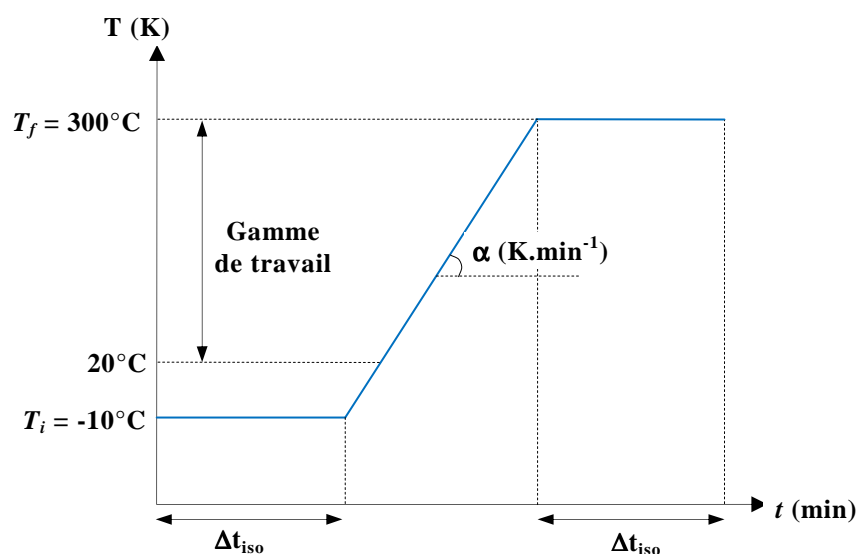


Figure 3.14 : Mesure de capacité thermique – Programme de température

Afin de garantir une bonne précision des mesures, les conditions opératoires sont choisies selon des critères précis :

- la température initiale T_i est inférieure d'au moins 30°C à la limite basse de la gamme de travail
- la vitesse de chauffe α est faible, inférieure à 10 K.min⁻¹
- la durée Δt_{iso} des segments isothermes à T_i et T_f est suffisamment longue pour obtenir une ligne de base stable ; celle-ci est fixée à 20 min.

La chaleur spécifique du matériau est calculée à partir des enregistrements des trois essais. La DSC repose sur une différence de chaleurs spécifiques. Dès lors, les relations suivantes peuvent s'établir :

$$m_{éch}c_{p,éch} \propto P_{éch} - P_{base} \quad (3.2)$$

$$m_{cal}c_{p,cal} \propto P_{cal} - P_{base} \quad (3.3)$$

où P est le flux thermique $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$, $P_{éch}$ et P_{cal} les signaux DSC relevés respectivement sur l'échantillon et le matériau étalon, P_{base} le signal de la ligne de base, $m_{éch}$ et m_{cal} les masses respectives de l'échantillon et de l'étalon, et $c_{p,éch}$ et $c_{p,cal}$ les capacités thermiques respectives de l'échantillon et de l'étalon.

On en déduit la chaleur spécifique de l'échantillon :

$$\frac{m_{éch}c_{p,éch}}{m_{cal}c_{p,cal}} = \frac{P_{éch} - P_{base}}{P_{cal} - P_{base}}$$

$$\boxed{c_{p,éch} = c_{p,cal} \frac{m_{cal}}{m_{éch}} \left(\frac{P_{éch} - P_{base}}{P_{cal} - P_{base}} \right)} \quad (3.4)$$

b. Résultats des mesures

Dans le cas particulier du composite zéolithe-MgSO₄, particulièrement sensible à l'humidité, le programme de température de la Figure 3.14 a été appliqué deux fois, pour ainsi effectuer deux cycles consécutifs. Cette précaution a été prise afin de s'assurer de l'état anhydre du matériau. Les chaleurs massiques de la zéolithe, du sulfate de magnésium et du composite ZM15 mesurées par DSC dans l'intervalle [20 ; 300°C], sont représentées en Figure 3.15. Les valeurs de capacité thermique mesurées pour la zéolithe, variant de 0.27 à 1.15 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ sont tout à fait conformes aux ordres de grandeurs fournis par le fabricant MERCK, qui indique une limite inférieure à 0.8 kJ.kg⁻¹.K⁻¹. La chaleur massique du sulfate de magnésium se situe quant à elle entre 0,43 et 1,12 kJ.kg⁻¹.K⁻¹.

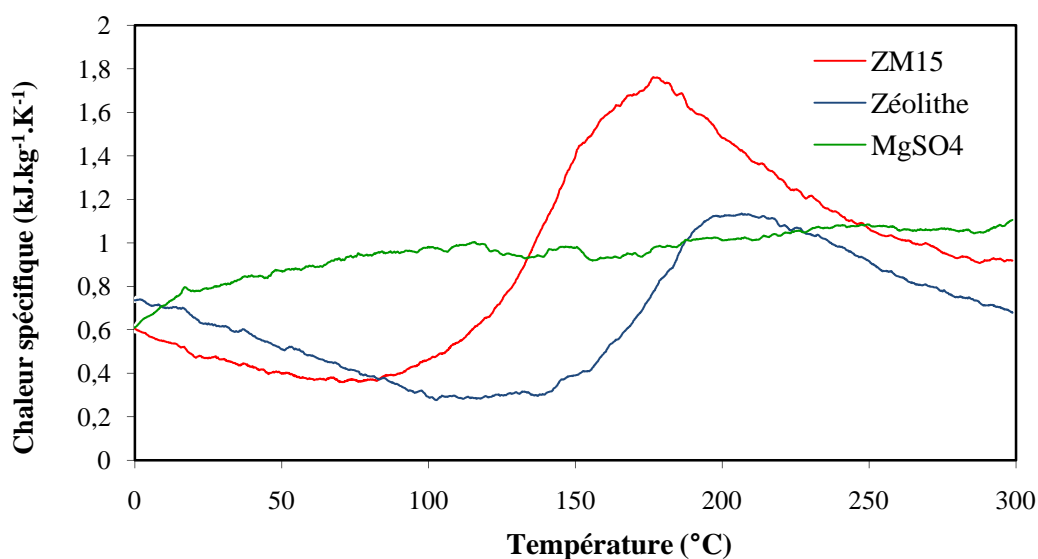


Figure 3.15 : Capacité thermique de la zéolithe, de ZM15 et de MgSO₄

En dépit du séchage préalable de la zéolithe et de ZM15, on observe une variation non négligeable de la capacité thermique pour ces deux matériaux, qui semble indiquer la présence d'une part d'eau résiduelle. Par la suite, la capacité thermique du composite permettra de déterminer la capacité thermique équivalente du milieu poreux dans le modèle du réacteur thermo-chimique (cf. chapitre 6, partie 6.2.2.2. *Capacité thermique équivalente*). Une valeur de $0,9 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a été choisie ; celle-ci correspond à un point où le composite est indubitablement dépourvu de toute trace d'eau.

3.3.3. Etude de l'équilibre de sorption isotherme

La matrice zéolithe constitue la grande majorité du composite zéolithe-MgSO₄. C'est pourquoi l'étude de l'équilibre de sorption entre la vapeur d'eau et ce matériau composite se basera sur la théorie de l'équilibre d'adsorption physique (ou physisorption). Les spécificités de la réaction chimique d'hydratation du sel seront recherchées a posteriori.

3.3.3.1. Notions de thermodynamique

a. Interactions à l'échelle moléculaire

L'adsorption physique est un phénomène spontané et exothermique, résultant des interactions entre les charges présentes à la surface d'un solide et les molécules adsorbables proche de l'interface. L'augmentation de la concentration en molécules dans cette région de l'espace conduit alors à la formation d'une phase bidimensionnelle, l'adsorbat. En phase adsorbée, les espèces chimiques gardent leurs caractéristiques propres, ce qui définit la physisorption. Ce type d'adsorption met en jeu des interactions dites *moléculaires*, par opposition aux interactions chimiques, qui donnent naissance à un nouveau composé chimique de surface. Deux

types d'interactions régissent le phénomène d'adsorption : les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques.

Les **forces de Van der Waals**, ou forces de *dispersion-répulsion*, interviennent quelque soit la nature des molécules d'adsorbant et d'adsorbat. Lorsque deux molécules A et B se trouvent à une distance r_{AB} relativement grande, elles sont soumises à un potentiel d'attraction de la forme (Ruthven, 1984) :

$$\phi_D = -\frac{A_1}{r_{AB}^6} - \frac{A_2}{r_{AB}^8} - \frac{A_3}{r_{AB}^{10}} \quad (3.5)$$

où A_1 , A_2 , et A_3 sont des constantes. Le premier terme de l'expression, qui est toujours le terme prépondérant, est dû aux interactions dipolaires induites et permanentes. Les deuxième et troisième termes représentent respectivement les interactions dipôle induit – quadripôle induit et les interactions quadripôle induit – quadripôle induit.

A courte distance, les nuages électroniques des deux molécules A et B interagissent. L'énergie de répulsion, résultant de la taille finie des molécules, s'exprime généralement de manière semi-empirique :

$$\phi_R = \frac{B}{r_{AB}^{12}} \quad (3.6)$$

En négligeant les contributions d'ordre les plus élevés du potentiel d'attraction, la somme des potentiels d'attraction et de répulsion conduit à la l'expression de Lennard-Jones :

$$\phi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.7)$$

Les constantes ε et σ décrivent respectivement la profondeur du puits d'énergie à son minimum (en eV), et la distance à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales. Le potentiel de Lennard Jones est représenté graphiquement sur la Figure 3.16.

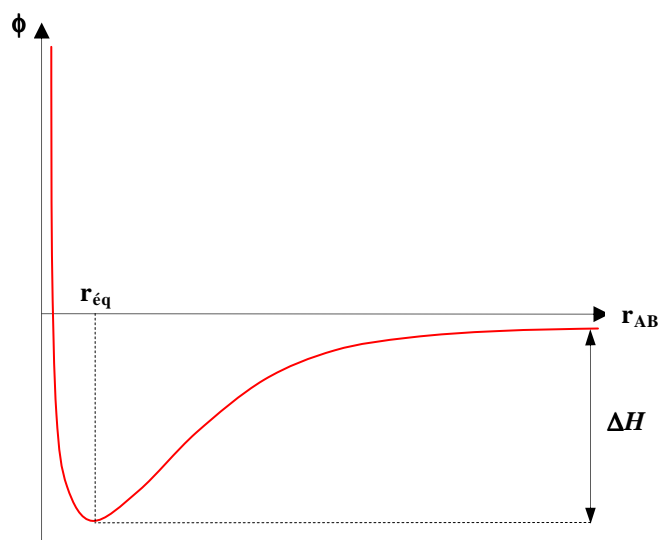


Figure 3.16 : Potentiel de Lennard-Jones

A courte distance, les forces de répulsion prédominent, d'où la décroissance du potentiel d'interaction. La distance d'équilibre entre les deux molécules r_{eq} correspond au minimum d'énergie. La région des potentiels négatifs correspond à des états liés. Lorsque la distance intermoléculaire augmente, le potentiel croît asymptotiquement vers zéro sous l'effet des forces attractives.

Si les forces de Van der Waals participent toujours au phénomène d'adsorption, la contribution des **forces électrostatiques** n'est significative que s'il existe un champ électrostatique fort à la surface de l'adsorbant. C'est le cas des adsorbants à structure ionique, notamment des zéolithes (Ruthven, 1984). Ainsi, des contributions énergétiques supplémentaires interviennent du fait de la polarisation ϕ_p , des interactions dipolaires ϕ_μ , et des interactions quadripolaires ϕ_Q :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_p = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \\ \phi_\mu = -\mu E \\ \phi_Q = \frac{1}{2}Q \frac{\partial E}{\partial r} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (3.8) \\ (3.9) \\ (3.10) \end{array}$$

où E est le champ électrique, α la polarisabilité, μ le moment dipolaire et Q le moment quadripolaire.

Au final, pour un adsorbant ionique, le potentiel est donné par la somme des termes de dispersion ϕ_D , de répulsion ϕ_R , de polarisation ϕ_p , d'interactions dipolaires ϕ_μ , et d'interactions quadripolaires ϕ_Q . S'ajoutent éventuellement à cette somme la contribution des interactions sorbat/sorbat ϕ_s . Lors de l'adsorption de petites molécules polaires telles que H_2O ou NH_3 sur des zéolithes, les forces électrostatiques peuvent être très intenses, ce qui engendre des chaleurs d'adsorption particulièrement élevées, de l'ordre de grandeur des chaleurs de chimisorption de ($100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

b. Variance de l'équilibre d'adsorption

Dans les zéolithes, les molécules s'adsorbent d'abord sur les parois des micropores, avant de s'accumuler dans le volume du cœur des cavités ou canaux (Thibault-Starzyk, 2004). Le terme de remplissage en volume est préférable à celui de recouvrement de surface. Cependant, de nombreuses études reposent sur la notion surfacique de l'adsorption. En dépit du caractère volumique de l'adsorption dans les zéolithes, une *surface spécifique équivalente* peut être définie, ce qui permet de transposer aisément les théories de l'adsorption surfacique.

D'un point de vue thermodynamique, la zéolithe est assimilée à une phase à deux constituants, d'une part le squelette zéolitique, d'autre part les molécules adsorbées. Ainsi, l'équilibre du système zéolithe / gaz se traduit par l'équation :



L'équilibre d'adsorption possède donc trois degrés de liberté, il est dit *divariant*. Puisque l'équilibre entre un constituant adsorbable et un matériau adsorbant est complètement déterminé par le triplet [pression, température, quantité adsorbée], l'équilibre d'adsorption peut être étudié de trois manières :

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

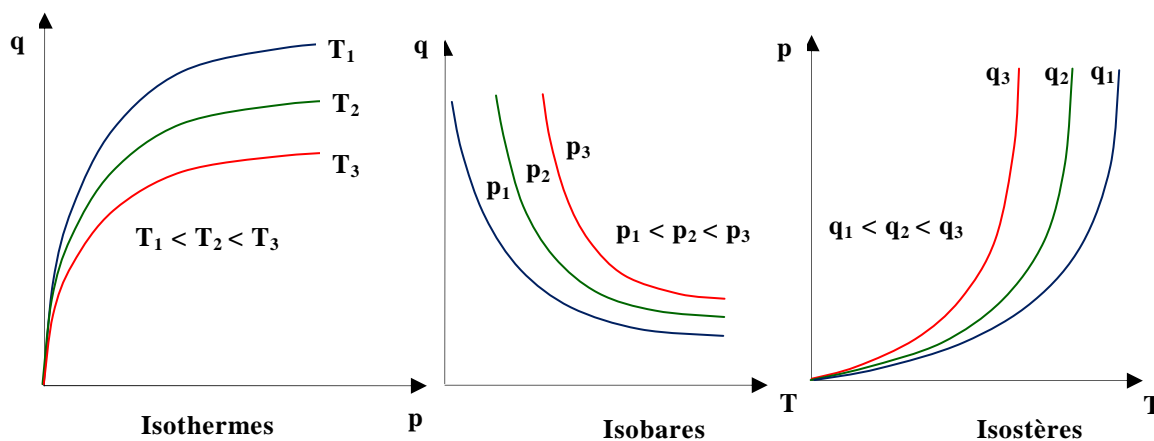


Figure 3.17 : Allure générale des isothermes, isobares et isostères d'adsorption

Les matériaux d'adsorption sont largement utilisés dans les procédés de séparation des gaz, impliquant des colonnes d'adsorption sous conditions isothermes. De ce fait, les travaux les plus répandus concernent ce type d'équilibres d'adsorption.

3.3.3.2. Classification des isothermes d'adsorption

a. Classification de Brunauer

L'isotherme d'adsorption correspond à la loi de variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la pression d'espèce adsorbable en phase fluide à température constante. En règle générale, trois domaines peuvent être distingués sur les isothermes (Figure 3.18).

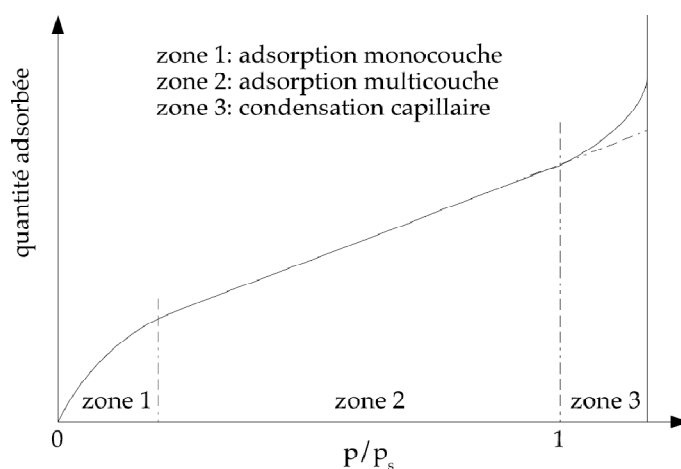
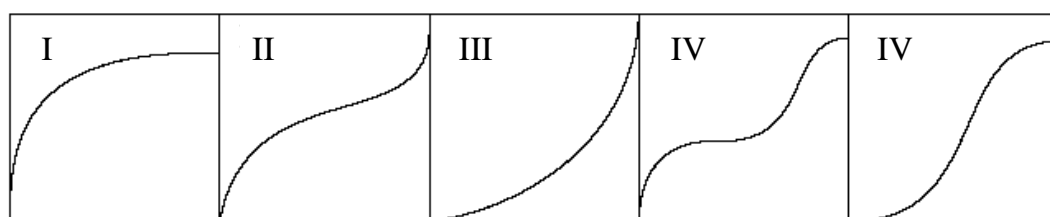


Figure 3.18 : Interprétation des différentes zones des isothermes d'adsorption

Chaque domaine est associé à un mode de fixation particulier de l'espèce adsorbée sur le matériau. Dans la région des faibles pressions (zone 1), les molécules s'adsorbent progressivement jusqu'à formation d'une monocouche recouvrant la totalité de la surface des pores de l'adsorbant. Lorsque cette monocouche est saturée, il y a transition vers la phase suivante (zone 2), où l'isotherme est linéaire : les molécules s'adsorbent sur la première couche d'adsorbat. Chez certains matériaux à pores de grande dimension, de diamètre bien supérieur à 2 nm, l'adsorption multicouche peut conduire jusqu'à la condensation capillaire (zone 3).

L'interprétation des isothermes d'adsorption a été formalisée grâce aux travaux de Brunauer, par le biais d'une classification (Brunauer et al., 1938, Brunauer et al., 1940), puis reprise de manière plus précise par l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1985). Les isothermes de sorption sont réparties en cinq grandes catégories, représentées en Figure 3.19 (Ruthven, 1984) :

- Les isothermes de type I caractérisent une adsorption mono-couche dans un adsorbant microporeux (pores de diamètre inférieur à 2 nm). La taille des pores est ainsi du même ordre de grandeur que la taille des molécules d'adsorbat. Une mono-couche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.
- Les isothermes de type II correspondent à une adsorption multicouche dans les adsorbants à large distribution de tailles de pores. Dans de tels systèmes, le remplissage des pores suit une progression continue, de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche, puis à la condensation capillaire.
- Les isothermes de type III correspondent également à une adsorption multicouche, mais les interactions entre adsorbats prédominent ; les interactions adsorbant / adsorbat sont moins fortes.
- Les isothermes de type IV décrivent les systèmes avec formation de deux couches d'adsorbats, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élevé par rapport au diamètre moléculaire.
- Les isothermes de type V représentent des systèmes analogues à ceux de type I, mais où les forces d'attraction entre adsorbats sont plus fortes.



p : pression partielle d'adsorbat en phase fluide, p_s : pression partielle d'adsorbat à saturation

Figure 3.19 : Classification de Brunauer des isothermes d'adsorption

La forme la plus triviale de l'isotherme de sorption est représentée par la loi de Henry, qui établit une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration (ou pression) en phase fluide dans une solution infiniment diluée. Toutes les isothermes d'adsorption satisfont à cette loi pour des pressions très faibles ; le début de l'isotherme peut être donc assimilé à une droite. Un grand nombre de modèles complexes ont été développés pour tenter de décrire les isothermes d'adsorption dans leur intégralité (Tableau 3.7).

| Auteur | Modèle (n° d'équation) | Paramètres | Domaine de validité |
|--------------------------------|---|--|--|
| Henry | $q = C p$ (3.12) | C : constante de Henry | Isotherme linéaire, uniquement valable à p très faible |
| Langmuir | $q = q_m \frac{C p}{1 + C p}$ (3.13) | q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C : constante de Langmuir | Adsorption monocouche Isotherme type I |
| Langmuir – Freundlich | $q = q_m \frac{C p^n}{1 + C p^n}$ (3.14) | q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C : constante de Langmuir n : constante caractéristique des interactions adsorbat/adsorbant | Adsorption monocouche Isotherme type I |
| Bruanuer Emmett Teller (BET) | $q = q_m C \left(\frac{p}{1-p} \right) \left(\frac{1-(n+1)p^n + n p^{n+1}}{1+(C-1)p - C p^{n+1}} \right)$ (3.15) | q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C : constante BET n : nombre de couches d'adsorbat | Adsorption multicouche Isotherme type II ou III |
| Guggenheim Anderson Boer (GAB) | $q = q_m \frac{CKp}{(1-Kp)(1+Kp(C-1))}$ (3.16) $C = C_0 \exp\left(\frac{H_l - H_m}{RT}\right)$ $K = K_0 \exp\left(\frac{H_l - H_q}{RT}\right)$ | q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C, K : constantes de GAB H_q : chaleur de condensation de l'espèce adsorbable H_m : chaleur de sorption de la première couche H_q : chaleur de sorption totale des multicouches | Adsorption multicouche Isotherme type II ou III |
| Dubinin – Astakhov | $q = q_m \exp\left(-C \left(\frac{\varepsilon_p}{\beta}\right)^m\right)$ (3.17) $\varepsilon_p = RT \ln p$ | q_m : quantité maximale adsorbable ε_p : potentiel de Polanyi C : constante de Dubinin-Astakhov β : paramètre de normalisation m : paramètre lié à la distribution de taille de pores | Adsorption monocouche Isotherme type I |

Tableau 3.7 : Quelques modèles d'isothermes d'adsorption (suite)

La loi de Langmuir est l'un des modèles les plus répandus. Ce modèle permet une bonne corrélation des isothermes de type I. L'adsorption s'effectue en monocouche, sans interactions entre les molécules d'adsorbat, sur des sites d'adsorption énergétiquement équivalents, accueillant chacun une seule molécule.

Le modèle de Langmuir est à l'origine d'un modèle plus approprié aux isothermes de type II ou III, le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). Les hypothèses adoptées sont semblables à celle de Langmuir, à ceci près que les molécules peuvent s'adsorber sur un site déjà occupé : la théorie BET est basée sur une adsorption en plusieurs couches, chacune des couches obéissant à la loi de Langmuir. Son domaine de validité a été étendu à toute la gamme de pressions par le modèle de Guggenheim, Anderson et Boer (GAB). Dans le modèle de GAB, un paramètre supplémentaire K est pris en considération : il traduit la différence entre l'état d'une molécule adsorbée appartenant à une couche supérieure à la première couche d'adsorbat, et l'état de cette molécule en phase fluide (Kamalyan, 2010).

Une autre approche consiste à considérer l'adsorption comme un phénomène de remplissage du volume des pores, plutôt qu'une superposition de couches d'adsorbats. Cette hypothèse est la base de la théorie de Polanyi, sur laquelle est fondée le modèle de Dubinin-Astakhov (Yang, 1997). Selon cette théorie, les interactions adsorbat / adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel $\varepsilon_p = RT \ln p$, ce qui rend les sites d'adsorption non équivalents au point de vue énergétique. Ainsi, le volume d'adsorbat V est défini par la relation :

$$V = V_0 \exp\left(-k \left(\frac{\varepsilon_p}{\beta}\right)^m\right) \quad (3.18)$$

où V_0 est le volume maximal adsorbable. Les fractions massiques adsorbées q sont alors calculées en utilisant la densité du liquide pour les molécules adsorbées.

Dans le cadre d'études expérimentales de l'équilibre de sorption, la complexité de la forme des isothermes conduit généralement à modéliser la courbe par parties. Par exemple, dans le cas d'une isotherme de type II, les modèles de Langmuir ou de Langmuir-Freundlich sont souvent adaptés à la description des isothermes dans la région des basses pressions. Un modèle de type BET peut ensuite être appliqué à plus haute pression, notamment dans la région de condensation capillaire. Ce type de modélisation par parties sera utilisé dans le chapitre 6, *Modélisation du réacteur de stockage thermochimique et validation expérimentale*.

b. Les isothermes d'adsorption des systèmes zéolithe/H₂O

L'allure de l'isotherme d'adsorption est étroitement liée à la porosité et à la nature des interactions adsorbat / adsorbant. De ce fait, le type des isothermes d'adsorption des systèmes zéolithes / vapeur d'eau varie naturellement selon la nature de l'adsorbat et le type de zéolithe. Par exemple, la courbe d'équilibre de l'adsorption d'un gaz rare sur une zéolithe Y présente généralement un point d'inflexion, caractéristique d'une de type V, tandis que les couples vapeur d'eau / zéolithes correspondent à des isothermes de type I, caractéristiques des phénomènes

d'adsorption monocouche, ou de type II, traduisant une adsorption multicouche. Pour illustration, les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 40 et 90°C sur différents matériaux, dont la zéolithe 13X, une zéolithe de type A (Na5A) et une zéolithe de type Y (UOP SC Y 1/16) sont représentés sur les graphiques suivants (Hadorn, 2005).

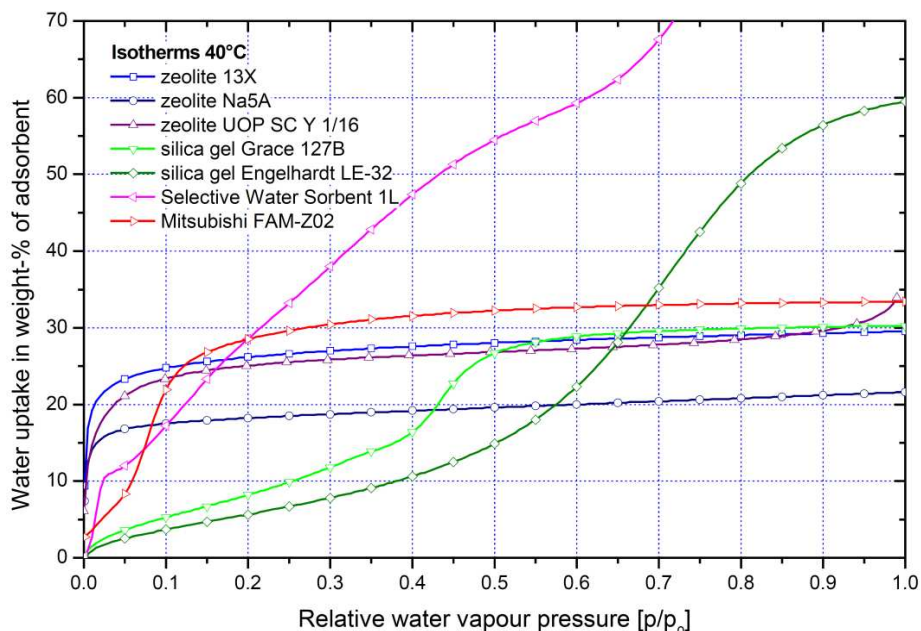


Figure 3.20 : Isothermes d'adsorption de H₂O à 40°C sur quelques matériaux

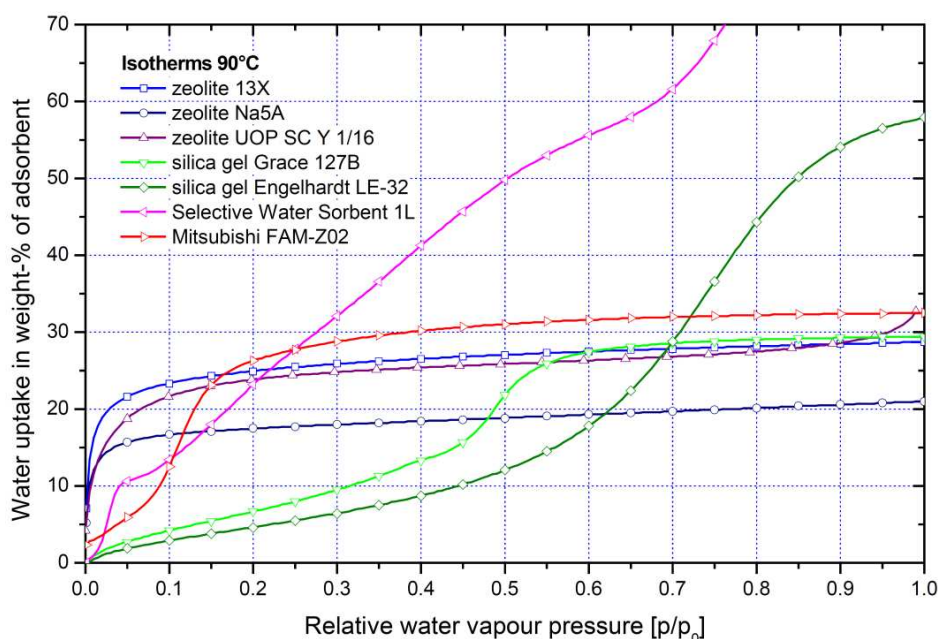


Figure 3.21 : Isothermes d'adsorption de H₂O à 90°C sur quelques matériaux

La comparaison des isothermes à 40 et 90°C révèlent des différences infimes, ce qui signifie que la température influe peu sur la fraction d'eau sorbée à l'équilibre par ce type de matériau. Chez la zéolithe de type Y, la large distribution de la taille des pores permet une adsorption multicouche avec un léger phénomène de condensation

capillaire aux pressions élevées. En revanche, la microporosité de la zéolithe 13X et de la zéolithe A, où les interactions adsorbat / adsorbant prédominent, ne permet qu'une adsorption monocouche des molécules d'eau.

3.3.3.3. Métrologie de l'isotherme de sorption

De nombreuses méthodes ont été mises en œuvre pour déterminer les isothermes de sorption des matériaux. Elles peuvent se répartir en deux grandes familles (IUPAC, 1985):

- les *méthodes gravimétriques*, qui consistent à suivre l'augmentation de la masse de l'échantillon au cours de la sorption
- les *méthodes volumétriques*, qui mesurent la quantité de gaz disparue de la phase gazeuse.

En pratique, ces deux types de mesure peuvent être appliqués en conditions statiques ou dynamiques. Technique la plus ancienne, la *méthode des sels* est une méthode gravimétrique statique, où l'échantillon est placé dans une enceinte isotherme et à humidité contrôlée, grâce à la présence d'une solution saline saturée. Ce procédé, particulièrement laborieux, requiert l'utilisation d'autant de sels différents (ou de concentrations différentes) que de points désirés. De plus, si cette méthode est adaptée aux mesures à température ambiante, sa réalisation est peu envisageable à basse ou haute température. Dans ces conditions, le contrôle et la mesure de la température du matériau est en effet très délicat.

Le développement récent des méthodes dynamiques a permis d'améliorer la précision et la rapidité des mesures d'isothermes de sorption. Ce type de méthode repose sur l'admission d'une l'espèce sorbable gazeuse soit de manière continue, à une vitesse très lente, grâce à un capillaire, soit de manière discontinue sous formes de doses successives, par l'intermédiaire d'une vanne. En l'occurrence, les isothermes de sorption de la zéolithe, du sulfate de magnésium et du composite ZM15 ont été déterminées par une méthode volumétrique discontinue.

3.3.3.4. Isothermes expérimentales de la zéolithe et du composite ZM15

Les séries de mesures ont été effectuées sur deux types d'appareillage : un analyseur de sorption volumétrique commercial, le BELSORP Aqua 3, et un analyseur de sorption mis au point par l'équipe de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON).

a. Analyseur de sorption Belsorp

Une première étude exploratoire a été réalisée sur la zéolithe et le matériau composite ZM15 à l'aide de l'analyseur de sorption volumétrique Belsorp. La forme du récipient de volume étant trop étroite pour accueillir les billes de zéolithe ou de ZM15, les matériaux ont préalablement broyés et réduits en poudre. Avant chaque essai de sorption, les échantillons testés, de 600 à 700 mg, ont subi un séchage sous vide durant deux heures, suivi d'un balayage sous gaz neutre (argon). Les essais de

sorption de vapeur d'eau sur les deux matériaux ont alors été effectués en conditions isothermes à 25°C, sous azote. Les courbes d'équilibres de la zéolithe et du composite ZM15 avec la vapeur d'eau s'apparentent à des isothermes de type II (Figure 3.22).

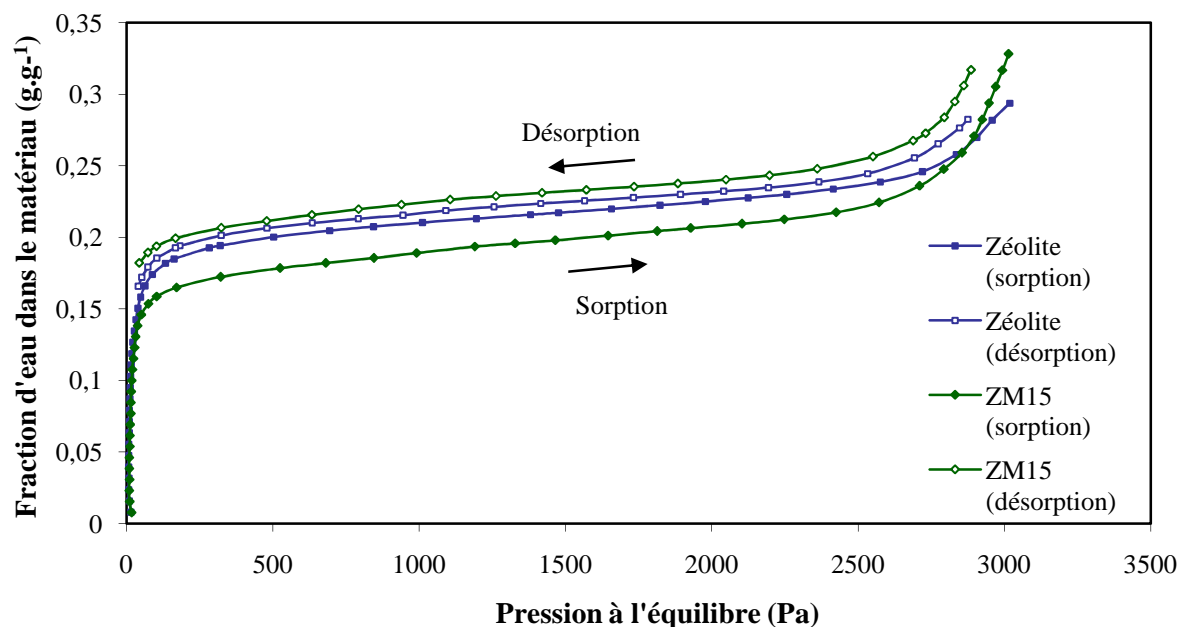


Figure 3.22 : Isothermes de sorption et de désorption à 25°C de la zéolithe et de ZM15 – Analyseur Belsorp

Le remplissage des pores s'effectue de manière continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche, jusqu'à la condensation capillaire, témoignant de la présence d'une large distribution de taille de pores. Le broyage des billes, en créant des grains de taille irrégulière, est sans doute à l'origine de ce phénomène. A saturation, la teneur en eau à l'équilibre est supérieure dans le composite zéolithe-15% MgSO_4 : elle s'élève à 0.35 g.g^{-1} de ZM15 et 0.29 g.g^{-1} de zéolithe. Quoique notable, cette différence dans le domaine de condensation capillaire n'exprime que la différence de porosité entre la zéolithe et ZM15. Dans cette zone de pression de vapeur, les molécules d'eau se fixent sur la première couche d'adsorbat.

Le cycle de sorption / désorption de vapeur d'eau sur le matériau ZM15 est associé à une hystérésis plus large que sur la zéolithe. Ainsi, l'imprégnation de la zéolithe par le sulfate de magnésium induit une légère part d'irréversibilité. Mais ce phénomène signifie également que les molécules d'eau plus fortement liées au matériau composite qu'à la zéolithe, d'où une sorption plus énergétique, et une densité de stockage accrue.

Cette première série d'isothermes mesurées à l'aide de l'analyseur Belsorp a permis d'étudier les cycles de sorption / désorption de la zéolithe et du composite ZM15. Aussi intéressants que soient les résultats, la principale lacune réside dans la forme des échantillons, qui diffère de celle de l'application finale du matériau au sein du système. Initialement constitués de billes de diamètres de 2mm, les échantillons ont dû être broyés. L'étude des isothermes de sorption a donc été complétée par d'autres essais sur un analyseur de sorption spécifique.

b. Analyseur de sorption couplé à un calorimètre

Le banc de mesure développé par l'IRCELYON, spécifiquement conçu pour l'analyse de matériaux de sorption, repose sur le couplage d'une rampe volumétrique à un microcalorimètre à flux de type Tian-Calvet (Thibault-Starzyk, 2004). Ce montage, représenté en Figure 3.23, permet la mesure simultanée de la fraction d'eau sorbée à l'équilibre et des chaleurs de sorption (cf. partie 3.3.4. *Mesure des chaleurs de sorption par microcalorimétrie*). Un volume infinitésimal de vapeur d'eau est injecté dans la cellule de mesure à température et pression fixées. L'état d'équilibre est atteint lorsque la pression dans l'enceinte ne varie plus ; elle est constante, égale à p_{eq} . L'équilibre est alors déplacé par injection d'un incrément supplémentaire de vapeur d'eau. L'évaluation des volumes de gaz sorbé est effectuée dans une enceinte de volume constant, reliée à un groupe de pompage permettant d'obtenir des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-4} Pa.

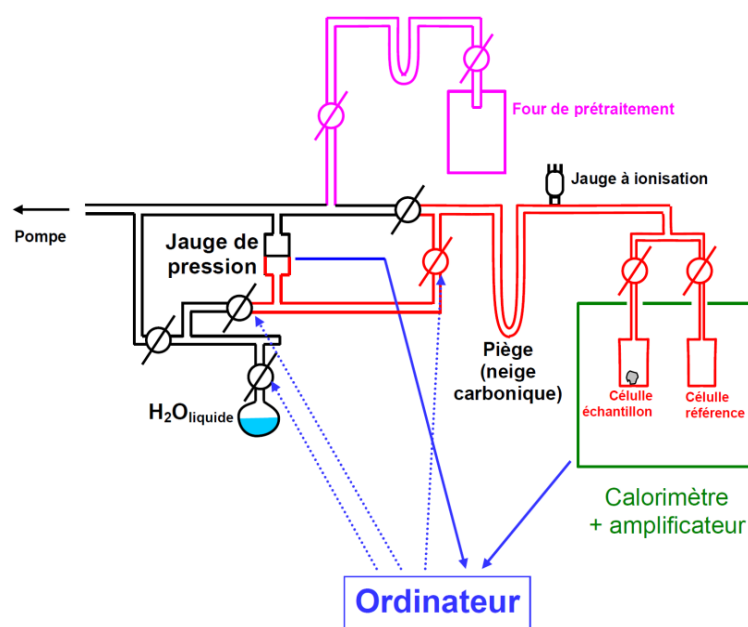


Figure 3.23 : Principe de l'analyseur de sorption volumétrique

La sorption de vapeur d'eau est réalisée à 30 et 60°C sur 100 mg de matériau ZM15 sous forme de billes. L'échantillon a subi au préalable le traitement suivant :

- trois cycles sorption / désorption sont réalisés dans un réacteur contenant 200 g de matériau (système décrit dans le chapitre 4, partie 4.2. *Expérimentation à petite échelle*) ; une étuve à 150°C a été utilisée pour la phase de désorption
- juste avant la mesure de l'isotherme, on procède à un dernier séchage sous vide à 150°C, sur une rampe volumétrique annexe.

L'allure de l'isotherme expérimentale à 30°C, avec un phénomène de condensation capillaire assez limité, est typique de l'adsorption sur un matériau microporeux, selon le type I dans la classification de Brunauer. La quantité d'eau sorbée à l'équilibre est représentée par une courbe concave, qui tend vers la valeur finie de 0.15 g.g⁻¹, lorsque la pression tend vers la pression de vapeur saturante (Figure 3.24). A l'inverse, au vu de la forme convexe de l'isotherme à 60°C dans le domaine

des fortes pressions partielles, le phénomène de condensation capillaire semble bien plus important à cette température.

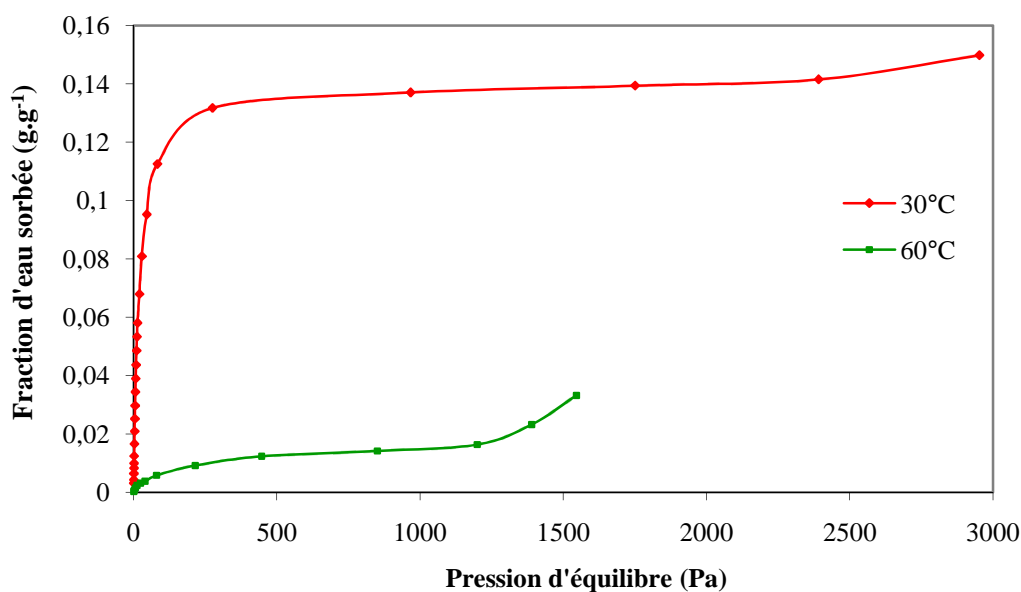


Figure 3.24 : Isotherme de sorption à 30°C de ZM15 – Analyseur de l'IRCELYON

Contrairement aux mesures effectuées sur les billes broyées, le phénomène de condensation capillaire au cours de la sorption à 30°C sur les billes de ZM15 est quasiment inexistant. L'allure de la courbe d'équilibre est comparable aux isothermes des systèmes zéolithe 13X / H₂O, de type I (cf. ce chapitre, partie *b. Les isothermes d'adsorption des systèmes zéolithe/H₂O*). A cette température, l'équilibre de sorption de la vapeur d'eau sur le composite zéolithe-MgSO₄ présente ainsi de grandes similitudes avec l'adsorption physique.

La capacité de sorption du composite à 60°C est manifestement très faible. Par conséquent, dans le système de stockage thermo-chimique, l'opérateur aura tout intérêt à limiter la hausse de température du matériau au cours de la décharge. Ce contrôle pourra notamment être réalisé en intégrant un échangeur thermique au sein du lit de sorbant, permettant la récupération de l'énergie au cours du processus de libération de chaleur (cf. chapitre 6, partie 6.5.4. *Perspective : le réacteur thermo-chimique amélioré*).

Les mesures à 30°C montrent que la fraction d'eau sorbée par ZM15 à saturation est inférieure aux valeurs relevées lors de la première série d'essais réalisée sur l'analyseur Belsorp, de l'ordre de 0,35 g.g⁻¹. L'interprétation de ce constat est quelque peu délicate : les deux études diffèrent non seulement par la forme du matériau, mais également par la nature des conditions expérimentales : les mesures effectuées sur le banc de l'IRCE sont réalisées sous vide à 25°C, alors que les essais réalisés dans l'analyseur Belsorp sont réalisés sous azote à 30°C. On peut toutefois penser que cette capacité de sorption réduite observée lors de la seconde série d'essais est due à la fraction d'eau irréversiblement fixée dans le matériau au cours des 3 cycles sorption/désorption précédents.

A l'issue de la sorption, le gaz présent dans la cellule est intégralement pompé. De ce fait, le type d'essai réalisé à l'IRCE ne permet pas de suivre l'équilibre de

désorption. La part d'eau fortement liée au matériau peut être cependant déterminée en effectuant un essai de ré-adsorption après le pompage. Pour le composite ZM15, cette part s'élève à 52.5% à 30°C, ce qui signifie que plus de la moitié de l'eau sorbée par le matériau composite ne peut être évacuée par un simple pompage. L'énergie requise pour la désorption complète doit être fournie sous forme de chaleur ; c'est le principe même du stockage de chaleur. Cette caractéristique confère au matériau une grande densité énergétique.

Outre la quantité sorbée à l'équilibre en condition isotherme, la microcalorimétrie permet la mesure simultanée de multiples grandeurs physiques. Dans le cas présent, cette technique a été appliquée à la détermination des chaleurs de sorption.

3.3.4. Mesure des chaleurs de sorption par microcalorimétrie

3.3.4.1. Appareillage

Afin de mesurer la chaleur de sorption avec précision, des doses de gaz très petites (inférieures à $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$) doivent être admises dans la cellule. La chaleur résultante est donc aussi très faible, d'où le recours à des calorimètres à haute sensibilité. Les appareils les plus utilisés en microcalorimétrie d'adsorption sont les calorimètres à flux de chaleur type *Tian-Calvet* (Thibault-Starzyk, 2004).

Ce type de calorimètre est composé de deux enceintes cylindriques imbriquées : une enceinte interne, siège de la sorption, située dans une seconde enceinte maintenue à température constante, le *bloc calorimétrique* (Figure 3.25). Ces deux enceintes sont reliées par un très grand nombre de thermocouples connectés en série, qui garantissent un bon contact thermique. Lorsque l'adsorption a lieu dans la cellule expérimentale, la chaleur dégagée est rapidement transmise au bloc calorimétrique via le réseau de thermocouples. Grâce à la grande taille et à la conductivité thermique élevée du bloc calorimétrique, la température de la cellule interne n'est pas affectée par ce transfert de chaleur. Dès lors, l'adsorption a lieu en conditions quasi-isothermes.

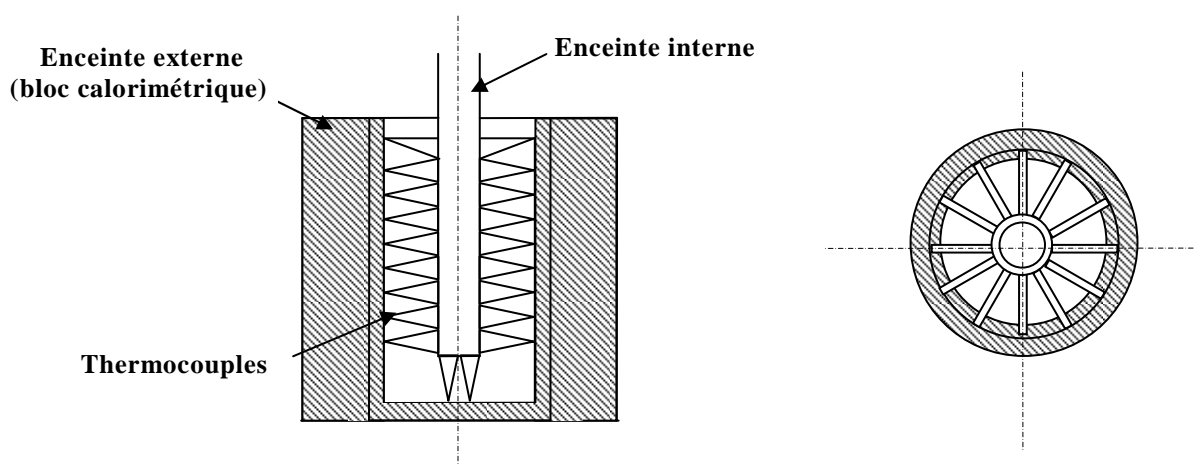


Figure 3.25 : La cellule calorimétrique Tian-Calvet (coupe et vue de dessus)

Outre la fraction d'eau sorbée à l'équilibre, le couplage d'un calorimètre Calvet à la rampe volumétrique décrite précédemment par la Figure 3.23 permet la mesure des chaleurs de sorption. Cette mesure d'énergie repose sur la différence de chaleur entre la cellule de mesure, contenant l'échantillon et celle de référence, qui est vide. Ainsi, plusieurs grandeurs sont déterminées simultanément, telles que la pression p_i , la quantité adsorbée $\Delta n_{a,i}$ et la chaleur intégrale d'adsorption $\Delta Q_{int,i}$, pour chaque dose i de vapeur adsorbée. De ces grandeurs sont déduites les données d'équilibre :

- la pression d'équilibre $p_{\acute{e}q}$
- la quantité sorbée jusqu'à la dose i $n_a = \sum_i \Delta n_{a,i}$
- la chaleur différentielle d'adsorption q_{diff} , définie par $q_{diff} = \frac{\Delta Q_{int,i}}{\Delta n_{a,i}}$
- la chaleur intégrale d'adsorption correspondante $Q_{int} = \sum_i \Delta Q_{int,i}$.

3.3.4.2. Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption

Au cours de l'adsorption de la vapeur d'eau sur des zéolithes cationiques, dont la zéolithe 13X fait partie, la chaleur différentielle d'adsorption évolue en fonction de la quantité adsorbée selon le graphique de la Figure 3.26.

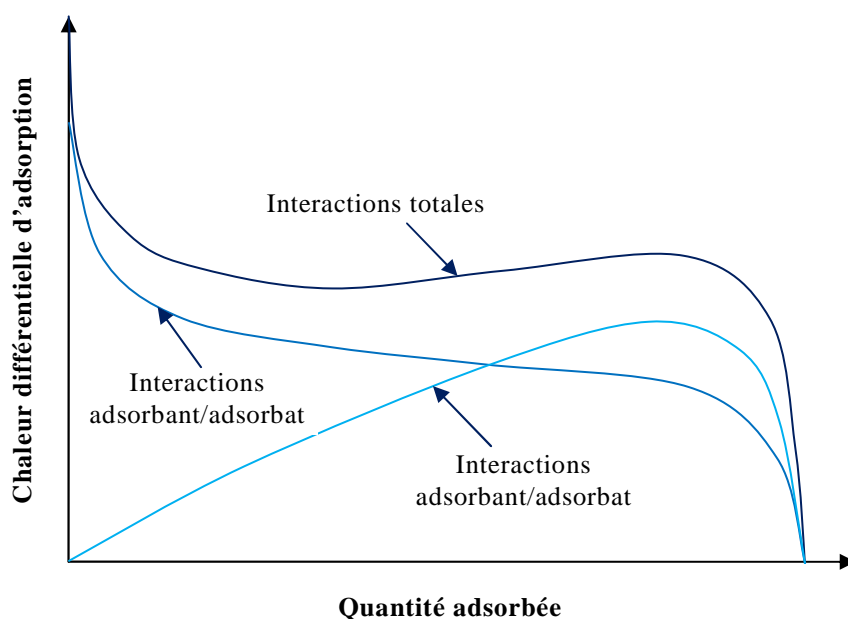


Figure 3.26 : Allure générale de l'évolution de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée sur une zéolithe cationique

Cette théorie générale de l'adsorption, appliquée au phénomène de sorption de la vapeur d'eau sur le composite zéolithe-MgSO₄, permet d'interpréter les courbes de chaleur différentielles mesurées par micro-calorimétrie à 30°C. La chaleur différentielle de sorption du système H₂O / ZM15 évolue de manière analogue à la

chaleur d'adsorption de H₂O sur une zéolithe cationique (Figure 3.27). L'allure de cette courbe traduit même la prédominance des interactions sorbant/sorbat.

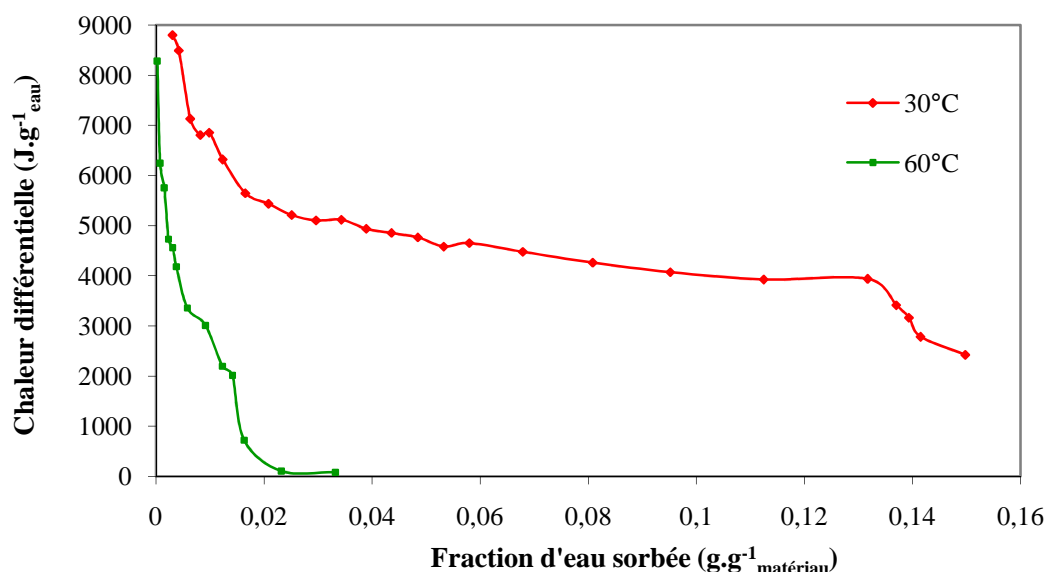


Figure 3.27 : Chaleur différentielle de sorption de la vapeur d'eau sur ZM15 à 30 et à 60°C

A 30 comme à 60°C, les valeurs de chaleur différentielle sont très élevées pour de faibles fractions d'eau sorbée. Cependant, les mesures à 60°C témoignent d'une capacité de sorption du composite très réduite, ce que laissait déjà présager l'analyse de l'isotherme de sorption à 60°C (cf. chapitre 3, partie b. *Analyseur de sorption couplé à un calorimètre*). A ce niveau de température, le domaine des fortes enthalpies de sorption est très restreint, et dès que la fraction d'eau sorbée atteint 2% de masse du matériau, le phénomène sorption ne libère plus aucune chaleur. Dès lors, une attention particulière doit être accordée au choix du point de fonctionnement du système de stockage lors de la décharge. L'utilisateur doit notamment veiller à modérer l'augmentation de la température, en vue de bénéficier au maximum des performances du système.

Afin de mettre en perspective ces résultats, des valeurs de chaleurs différentielles de sorption ont été recherchées dans la littérature, notamment des données relatives aux matériaux à adsorption "classiques", tels que la zéolithe ou le gel de silice, ainsi que des mesures relevées sur des sorbants composites matériaux à adsorption / sel hygroscopique. Les propriétés des matériaux de sorption choisis pour la comparaison ont été étudiées dans le cadre de la tâche 32 de l'IEA (Hadorn, 2005). Les matériaux suivants ont fait l'objet de mesures de chaleurs différentielles de sorption de vapeur d'eau à 40°C :

- la zéolithe de type 13X (Bayer)
- la zéolithe de type 5A (Bayer)
- le matériau FAM Z02, qui est un tamis moléculaire zéolitique (Mitsubishi Chemicals Corporation)
- le matériau sorbant composite SWS 1L, constitué d'un gel de silice imprégnée de chlorure de calcium, développé par l'Université de Novossibirsk (Russie)
- le gel de silice macroporeux LE-32 (Engelhardt).

Les mesures calorimétriques effectuées sur ZM15 à 30°C ont été confrontées à ces données. Le fait que ces travaux fournissent des données à 40°C ne constitue pas un obstacle majeur à la comparaison, car l'augmentation de la température de 30 à 40°C ne peut occasionner la chute brutale de la chaleur différentielle de sorption. En confrontant les chaleurs différentielles de sorption de la vapeur d'eau de différents matériaux de sorption, l'intérêt de l'imprégnation de la zéolithe par le sulfate de magnésium apparaît de manière flagrante (Figure 3.28). Si la quantité d'eau sorbée par le composite ZM15 s'avère faible, la chaleur différentielle de sorption à faible taux de remplissage est spectaculaire, ce qui témoigne de la présence de sites de sorption très énergétique sur ce type de matériau. La sorption d'une faible quantité d'eau suffit donc à libérer une grande quantité d'énergie.

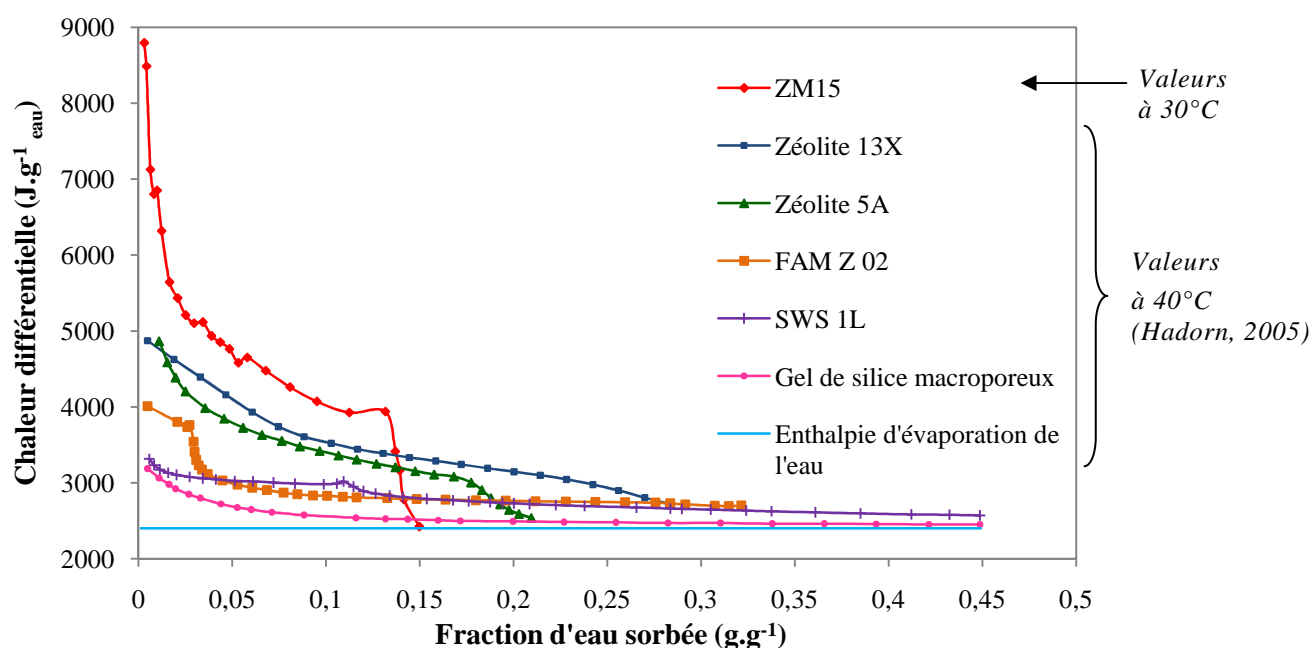


Figure 3.28 : Chaleur différentielle de sorption de la vapeur d'eau sur différents matériaux

La chaleur intégrale de sorption est déduite de l'intégration de la courbe de chaleur différentielle. Cette chaleur intégrale s'élève à 4532 J.g⁻¹ d'eau, soit une énergie deux fois plus importante que la chaleur latente de vaporisation de l'eau. La densité d'énergie résultante s'élève à 0.18 Wh.g⁻¹ de ZM15. Cette grandeur, mesurée sur un échantillon de 100 mg de ZM15 après 3 cycles charge/décharge, fera l'objet d'une comparaison avec l'énergie libérée lors des essais de décharge à une échelle supérieure, sur des échantillons de 200 g (cf. chapitre 4, partie 4.2. *Expérimentation à petite échelle*).

3.3.5. Porosimétrie

3.3.5.1. Principe de la mesure

La classification de l'IUPAC distingue trois types de pores, selon leur taille (IUPAC, 1972):

- les micropores, de diamètres inférieurs à 2 nm

- les mésopores, de diamètres compris entre 2 et 50 nm
- les macropores, de diamètres supérieurs à 50 nm.

L'étude quantitative de la distribution de la taille des pores ou PSD (*Pore Size Distribution*) est une information capitale dans la caractérisation d'un matériau poreux. A cet effet, de nombreuses méthodes de mesures sont employées. L'une des techniques les plus fiables repose sur l'utilisation d'isothermes de sorption mesurés à une température inférieure ou égale à la température critique du gaz adsorbé, typiquement l'azote à 77K, l'argon à 87K ou le CO₂ à la température ambiante de 293K (Yang, 2003). En supposant le remplissage des pores par ces molécules sondes, les données de l'isotherme permettent d'accéder au volume des pores du matériau. Dans cette étude, les mesures de porosité ont été déduites des isothermes d'adsorption de deux gaz :

- l'azote N₂ à 77K, afin de mesurer la porosité totale du matériau
- le dioxyde de carbone CO₂ à 293K, en vue de caractériser la microporosité de manière spécifique.

L'aire spécifique, le volume poreux et la distribution poreuse des échantillons sont déterminées à l'aide des modèles d'isothermes d'adsorption, précédemment présentés dans la partie 3.3.3.2. *Classification des isothermes d'adsorption*. Pour un matériau essentiellement microporeux, avec des pores de diamètre inférieur à 2 nm, l'estimation de ces caractéristiques à partir des isothermes de sorption de N₂ est toujours délicate car l'adsorption de N₂ dans les micropores correspond au remplissage d'un volume et non à une adsorption multicouche en surface. Des transformées mathématiques de la courbe d'adsorption ont été développées spécifiquement pour les matériaux microporeux ; parmi elles, le modèle de Langmuir permet d'obtenir l'aire spécifique totale de l'échantillon, tandis que le modèle de Dubinin-Astakhov rend compte du volume et de l'aire microporeuse.

Lorsque les échantillons étudiés sont principalement microporeux, il convient d'utiliser une sonde spécifique, en complément des analyses impliquant N₂. La physisorption de CO₂ à 293 K permet d'atteindre les micropores, et ce pour plusieurs raisons :

- la molécule de CO₂ possède une constante quadripolaire plus élevée que N₂, d'où une plus grande affinité pour les supports chargés tels que les zéolithes cationiques
- la mise en œuvre à plus haute température, de 293K au lieu de 77K, permet une diffusion plus rapide de la sonde dans la microporosité
- la pression de vapeur saturante très élevée de CO₂ à 293K, permet d'obtenir une excellente précision sur les quantités adsorbées à très faible pression relative
- la linéarité de la molécule de CO₂ lui confère un diamètre cinétique plus faible que celui de N₂, d'où une pénétration plus facile dans les micropores.

Les analyses porosimétriques ont porté sur la zéolithe pure et les zéolithes imprégnées à 15 et 25% de MgSO₄. Au regard de la structure du matériau zéolithe-25%MgSO₄ (cf. partie 3.3.1. *Microscopie électronique à balayage*), la saturation de la zéolithe par le sulfate de magnésium ne semble pas avantageuse. L'analyse porosimétrique comparative des composite à différents chargements en sulfate de magnésium a fourni des éléments de compréhension de ce phénomène.

3.3.5.2. Résultats expérimentaux

Avant l'analyse, tous les échantillons ont subi un traitement thermique de 13 heures à 200°C sous vide poussé. Dans un premier temps, une série de tests d'adsorption de N₂ et de CO₂ a été effectuée sur la zéolithe 13X pure (lot n°1) et le matériau ZM25, synthétisé à partir de cette même zéolithe. Le matériau ZM15, préparé à partir d'un autre lot de zéolithe 13X, a été étudié en second lieu ; seuls les tests d'adsorption de N₂ ont pu être réalisés. En tout état de cause, les résultats des isothermes de N₂ sont tout à fait satisfaisants en première approche.

La forme générale des isothermes de sorption de N₂ sur la zéolithe et les composites ZM15 et ZM25, présentées sur la Figure 3.29, témoignent de la nature microporeuse de ces matériaux (isothermes de type I). L'adsorption d'azote dans les micropores se fait essentiellement à très basse pression. L'augmentation du volume adsorbé, ainsi que la boucle d'hystérèse présentes lorsque la pression relative tend vers 1 sont associés à l'adsorption dans la porosité inter-particulaire, rappelant que les billes de zéolithe sont des agglomérats de cristaux microporeux.

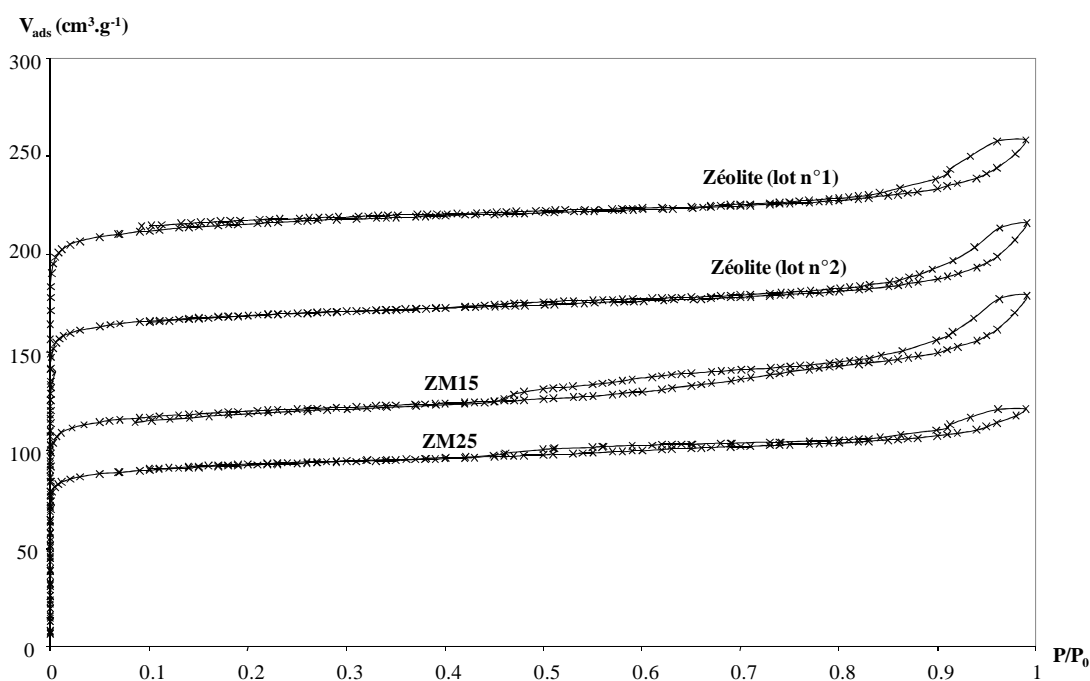


Figure 3.29 : Isothermes de sorption de N₂ sur la zéolithe 13X et les composites ZM15 et ZM25 à 77K

Les isothermes mettent également en évidence la grande disparité de qualité chez les zéolithes d'un même type, qui peut varier de manière significative en fonction du lot et du fabricant considéré. Bien que le composite ZM25 ait été préparé à partir d'un lot de zéolithe 13X de meilleure qualité, le composite à 15% de MgSO₄ démontre une capacité de sorption supérieure.

Les isothermes de sorption de CO₂ appartiennent également au type I (Figure 3.30).

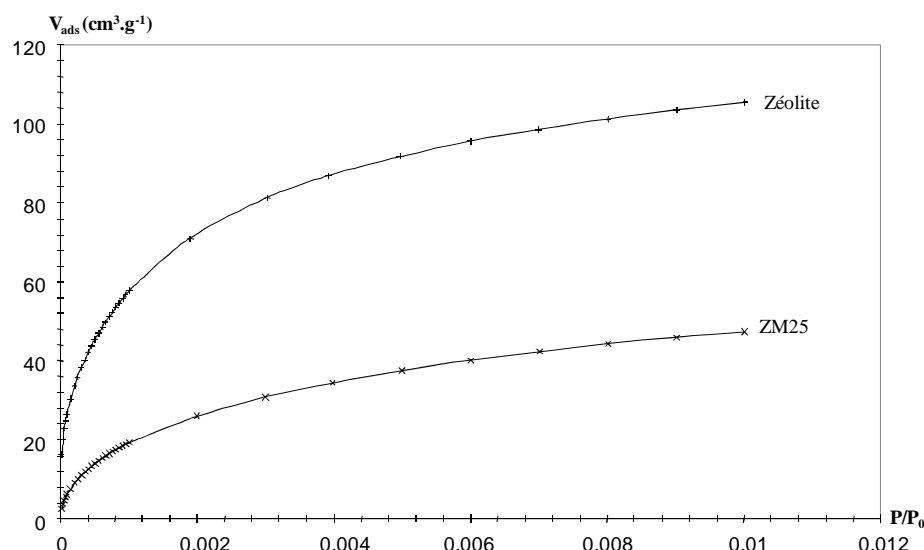


Figure 3.30 : Isotherme de sorption de CO₂ sur la zéolithe et ZM25 à 293K

La surface spécifique totale S_t et le volume poreux total V_t des échantillons, déterminés par la méthode de Langmuir, ainsi que la surface spécifique microporeuse S_μ et le volume poreux microporeux V_μ évalués par la méthode de Dubinin-Astakhov, sont rassemblés dans le Tableau 3.8. Par souci de rigueur, la comparaison des mesures de porosité de la zéolithe et des composites zéolithe-MgSO₄ font référence à la même masse de matériau hôte, la zéolithe.

| Type d'isotherme | N ₂ à 77K | | | | CO ₂ à 293K | |
|--|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| | Langmuir | | Dubinin-Astakhov | | Dubinin-Astakhov | |
| | S _t (m ² /g) | V _t (cm ³ /g)* | S _μ (m ² /g) | V _μ (cm ³ /g)* | S _μ (m ² /g) | V _μ (cm ³ /g)* |
| Zéolithe 13X, lot n°1 (référence: masse de l'échantillon) | 957 | 0.389 | 921 | 0.374 | 934 | 0.374 |
| ZM25 (référence: masse de l'échantillon) | 413 | 0.182 | 400 | 0.142 | 546 | 0.219 |
| ZM25 (référence: masse de zéolithe) | 516 | 0.228 | 500 | 0.178 | 683 | 0.274 |
| Zéolithe 13X, lot n°2 (référence: masse de l'échantillon) | 784 | 0.321 | 741 | 0.264 | - | - |
| ZM15 (référence: masse de l'échantillon) | 544 | 0.263 | 522 | 0.186 | - | - |
| ZM15 (référence: masse de zéolithe) | 626 | 0.302 | 600 | 0.214 | - | - |

* à $P/P_0=0.98$

Tableau 3.8 : Mesures de porosité de la zéolithe, de ZM15 et de ZM25

L'analyse des isothermes de N_2 basée sur la méthode de Langmuir montre que tous les échantillons sont essentiellement microporeux. Quelque soit l'échantillon, l'aire des micropores représente environ 95% de la surface totale de l'échantillon, et le volume microporeux représente environ 80% du volume poreux total de l'échantillon. Ce constat permet de penser que $MgSO_4$ est principalement localisé au niveau de la microporosité du matériau hôte, c'est-à-dire à l'intérieur des supercages de la zéolithe 13X.

L'imprégnation de la zéolithe à hauteur de 25% en masse par le sulfate de magnésium est responsable d'une chute de 41% du volume poreux total. Cette forte diminution peut être attribuée soit à la présence de pores partiellement bloqués par la pénétration de $MgSO_4$, ce qui limite l'intrusion des molécules de N_2 , soit à l'élargissement voire la destruction d'une partie de la porosité liée à l'insertion de $MgSO_4$. Ce dernier phénomène pourrait expliquer l'apparition d'une porosité plus large dans les deux échantillons traités au $MgSO_4$, constatée ultérieurement dans la PSD. Avec une perte de volume poreux limitée à 5% par rapport au support nu, le composite ZM15 apparaît comme le matériau de stockage le plus intéressant. Dans ce matériau, l'insertion du sel hygroscopique s'est effectuée sans obstruction des pores, ce qui laisse une porosité accessible aux éventuelles molécules de vapeur d'eau qui atteindraient le matériau au cours de la sorption.

Dans le cas de ZM25, les valeurs de S_μ et de V_μ issues de l'analyse des isothermes de CO_2 sont supérieures aux grandeurs totales (S_t et V_t) déduites des isothermes de N_2 . De toute évidence, la sonde CO_2 permet une plus grande accessibilité à la microporosité, en particulier lorsque cette dernière est moins homogène. La comparaison des mesures de porosité à méthode d'évaluation constante reste néanmoins pertinente. Comme observé précédemment avec N_2 , l'adsorption de CO_2 montre une nette diminution de l'aire spécifique et du volume poreux, qui affecte principalement la microporosité (environ 33%). Etant donné qu'une partie de N_2 ne peut accéder à la microporosité du composite, il est préférable ici de se référer aux mesures de porosité associées à l'adsorption de CO_2 .

La distribution de la taille des pores (PSD), déterminée à l'aide de la méthode DFT (*Density Functional Theory*), confirme que les échantillons sont principalement microporeux, avec des pores de diamètre d'ouverture 0.8 à 1 nm (Figure 3.31). Ici encore, pour plus de précision, les résultats sont rapportés à la masse de zéolithe. L'insertion de $MgSO_4$ dans les pores de la zeolite donne naissance à une légère mésoporosité à large distribution, dans la gamme de 4 à 40 nm. Ce phénomène demeure toutefois anecdotique face à la prédominance de la microporosité.

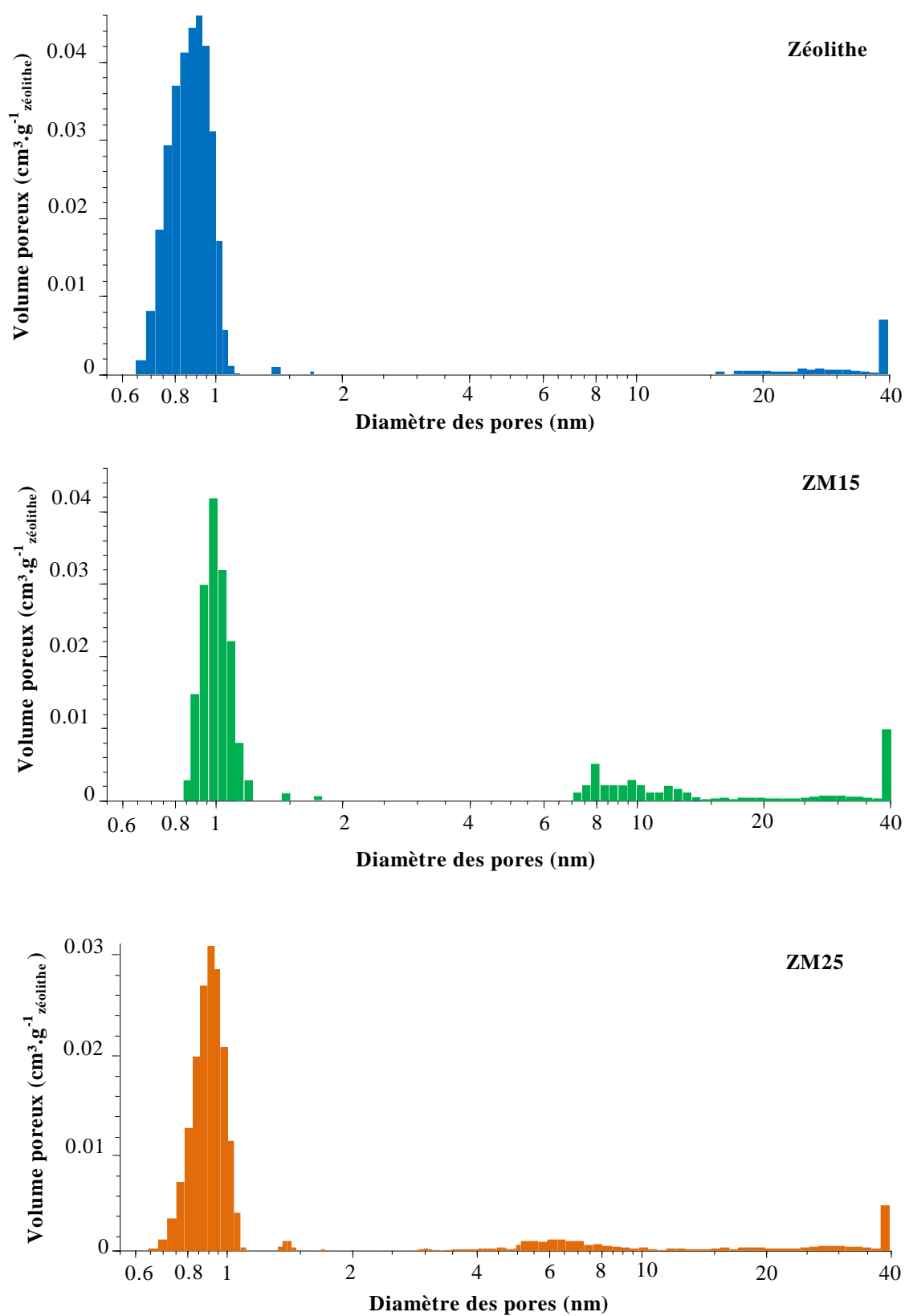


Figure 3.31 : Distribution de la taille des pores de la zéolithe, de ZM15 et de ZM25

En définitive, si la distribution de la taille des pores n'est que très légèrement modifiée, cette étude porosimétrique montre que l'imprégnation de la zéolithe par le sulfate de magnésium cause une chute drastique du volume poreux dans le matériau. Par conséquent, la saturation des pores de la zéolithe nuit à la capacité de sorption et aux performances thermiques du matériau, l'accès aux pores et aux sites de sorption étant restreint. La principale innovation consistant à tirer profit de la synergie entre la réaction chimique d'hydratation et l'adsorption physique, il s'agit de veiller à conserver une part de porosité accessible à la vapeur d'eau, sans endommager la structure de la matrice.

3.4. Conclusion de l'étude à l'échelle microscopique

Les travaux de recherche sur le stockage de chaleur ont occasionné la mise au point d'un matériau innovant spécifiquement développé pour cette application. Diverses techniques ont été mises en œuvre afin de caractériser ce matériau, né de la combinaison inédite de la zéolithe et du sulfate de magnésium.

Les analyses porosimétriques ont mis exergue l'efficacité de la méthode de préparation du composite par imprégnation, qui permet une insertion du sulfate de magnésium au niveau des micropores de la zéolithe, tout en conservant une surface spécifique et un volume poreux satisfaisants. L'étude des isothermes de sorption, a quant à elle montré la nécessité de modérer la température au sein du système de stockage thermochimique lors de la décharge, la capacité de sorption du composite chutant dramatiquement entre 30 et 60°C. Aussi, le réacteur thermochimique devra être conçu dans l'optique de récupérer la chaleur au cours même du processus de sorption, par exemple grâce à échangeur thermique intégré (cf. chapitre 6, partie 6.5.4. *Perspective : le réacteur thermochimique amélioré*).

Le composite zéolithe-15%MgSO₄ développé lors de cette thèse se révèle un matériau très prometteur pour le stockage de chaleur. Les mesures de micro-calorimétrie indiquent des valeurs de chaleurs de sorption bien supérieures à la plupart des matériaux de stockage d'énergie. En dépit d'une faible quantité d'eau sorbée, qui n'excède pas 15% de la masse du matériau, les performances thermiques sont remarquables, avec une densité d'énergie de 0.18 Wh.g⁻¹.

De par ses traits caractéristiques de l'adsorption physique, tels que la structure observée au MEB ou la forme des isothermes de sorption de N₂, ce matériau semble se comporter comme une zéolithe quelque peu modifiée. Pourtant, l'amélioration des performances thermiques par rapport à une zéolithe pure, ou le changement de comportement radical entre les équilibres de sorption de vapeur d'eau à 30 et à 60°C, laissent présager d'une interaction possible entre le sel hygroscopique et sa matrice. C'est là toute la complexité de la caractérisation de ce composite, qui semble être bien plus qu'un mélange de deux phases distinctes indépendantes. Plusieurs hypothèses sont envisageables, l'occupation d'une partie des sites hydrophiles de la zéolithe par MgSO₄, tout comme un échange entre les ions compensateurs du squelette zéolitique et les ions Mg²⁺ du sel hygroscopique. Une étude approfondie, basée sur des techniques de caractérisation pointues, telle que la diffraction aux rayons X, pourrait permettre d'affiner la connaissance de la structure de ce nouveau matériau.

A l'issue de cette étude à l'échelle microscopique, la caractérisation du matériau de stockage a été poursuivie à l'échelle macroscopique. En ce sens, des séries d'expériences d'hydratation ont été menées en régime dynamique, afin d'évaluer la puissance et l'énergie délivrée par le composite zéolithe-MgSO₄. Ces travaux sont présentés dans le chapitre 4.

4 Caractérisation du matériau de stockage à l'échelle macroscopique

4.1. Objectif de l'étude

4.2. Expérimentation à petite échelle

4.2.1. Le montage expérimental

4.2.2. Paramètres des essais

4.2.3. Résultats des expériences de décharge

4.3. Expérimentation à grande échelle

4.3.1. Le montage du banc de test

4.3.2. Schémas de principe du dispositif

4.3.3. Paramètres des essais

4.3.4. Résultats des expériences de charge et de décharge

4.4. Conclusion de l'étude à l'échelle macroscopique

4.1. Objectif de l'étude

Le matériau spécifiquement développé pour le stockage thermo-chimique, le composite zéolithe-MgSO₄, a précédemment été analysé à l'aide de diverses techniques de caractérisation à l'échelle microscopique. Cette première étape s'est révélée indispensable pour définir les propriétés physico-chimiques de ce nouveau matériau, approfondir la connaissance de sa structure, et apprécier l'influence du traitement chimique subi par la matrice zéolithe.

L'objet de ce chapitre est de poursuivre les travaux de caractérisation du matériau de stockage de chaleur, mais cette fois à l'échelle macroscopique. Il s'agit ici de caractériser des échantillons de taille bien supérieure au gramme, afin d'étudier le comportement du matériau dans des conditions plus proches de l'application au bâtiment, c'est-à-dire en régime dynamique, sous un débit d'air humide. Pour ce faire, deux bancs expérimentaux ont été montés.

Une première expérimentation à petite échelle, portant sur des échantillons de 200 g de matériau, a permis d'étudier la réaction de décharge de chaleur, correspondant à la sorption de vapeur d'eau sur le composite. Une seconde série d'essais, réalisée à grande échelle, a permis de caractériser un système de taille plus significative (5 kg de matériau). La conception de cette installation autorisant le suivi de la décharge et de la charge de chaleur, ces travaux ont en outre fourni de précieuses informations tant sur la phase de sorption que de désorption de vapeur d'eau. Les résultats de ces deux séries d'essais ont conduit à la détermination de grandeurs essentielles, que sont la puissance appelée/délivrée et l'énergie stockée/déstockée par le système.

4.2. Expérimentation à petite échelle

4.2.1. Le montage expérimental

L'expérimentation vise à caractériser la réaction de décharge de chaleur. Un banc de mesure, a donc été monté en vue d'étudier la cinétique d'hydratation du composite zéolithe-15% $MgSO_4$ (ZM15). Le dispositif, entièrement monté par nos soins, est conçu pour alimenter en air humide le réacteur contenant le matériau de stockage. La Figure 4.1 représente le système réel, installé à EDF R&D aux Renardières. Une vision schématique de ce montage est représentée en Figure 4.2.

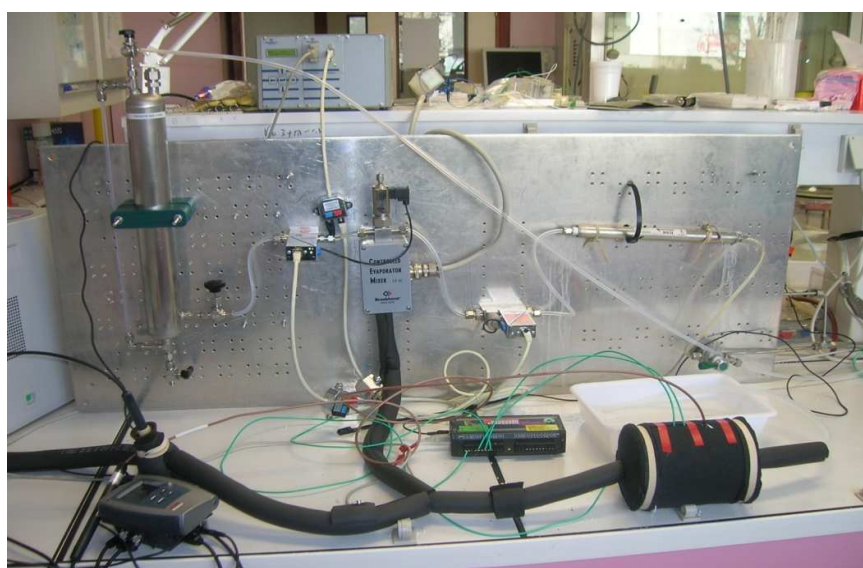


Figure 4.1 : Banc de test d'hydratation dans son laboratoire

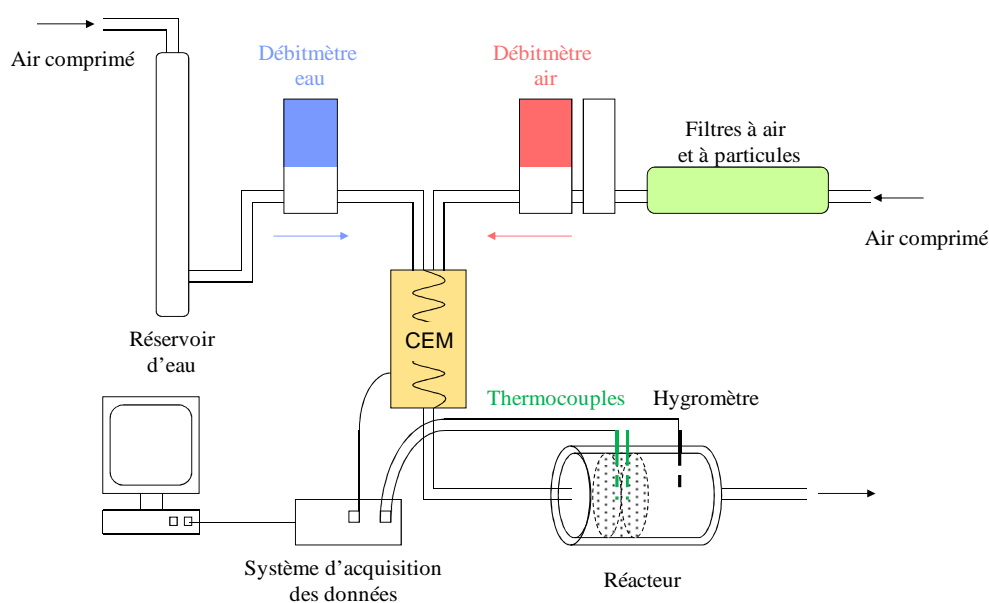


Figure 4.2 : Banc de test d'hydratation – Schéma de principe

Le contrôle de la température et de l'humidité de l'air en entrée est effectué grâce à un système d'évaporation de liquide contrôlé, le CEM (*Controlled Evaporator Mixer*) de Bronkhorst. Ce système se compose de deux régulateurs de débit, l'un pour le liquide, l'autre pour le gaz vecteur, et d'une chambre de mélange/évaporation régulée en température. Un réservoir d'eau maintenu sous pression, connecté au régulateur de débit liquide, assure l'alimentation en eau. Le débitmètre volumique à gaz est quant à lui raccordé à l'alimentation en air comprimé du bâtiment. Cet air peut véhiculer des poussières et des particules de graisse. De plus, la présence d'humidité dans l'air peut endommager le régulateur de débit de gaz du CEM. Afin de purifier l'air, une cartouche de zéolithes, destinée à adsorber la vapeur d'eau résiduelle, puis un filtre de ouate de cellulose, destiné à filtrer les impuretés, sont placés en amont du débitmètre. La cartouche de zéolithe est intégralement déshydratée à 200°C entre chaque essai.

Les incertitudes sur les différents appareils de mesures inclus dans le banc de test sont rassemblées dans le Tableau 4.1.

| Appareil | Gamme de mesure | Incertitude |
|---|-------------------------------|--|
| Régulateur de débit liquide (Bronkhorst) | 2 – 100 g.h ⁻¹ | ± 1% pleine échelle, soit ± 0.98 g.h ⁻¹ |
| Régulateur de débit gazeux (Bronkhorst) | 0.2 – 100 L.min ⁻¹ | ± (0.1% pleine échelle + 0.5% mesure), soit ± (0.1 L.min ⁻¹ + 0.5% mesure) |
| Hygromètre (Rotronic, HygroClip-SC05) | -40 – 100°C | ± 0.3°C |
| | 0 – 100% HR | ± 1.5% HR |
| Thermocouple de type K (RS Components) | 0 – 100°C | ± 1°C |

Tableau 4.1 : Incertitudes sur les appareils de mesures

Au cours de l'exécution des essais, un point s'est avéré particulièrement délicat : l'étanchéité du dispositif. Cette difficulté, inhérente à tout système impliquant une circulation d'air, a été résolue par l'emploi de tuyaux flexibles en silicone, et par le recours à des joints en téflon au niveau de chaque raccord entre les différents éléments constitutifs du montage. De plus, la présence éventuelle de fuites a été contrôlée entre chaque essai d'hydratation.

Siège du phénomène exothermique de sorption, le réacteur est divisé en deux zones : la première est destinée à accueillir l'échantillon de matériau (200g de zéolithe-MgSO₄), tandis que la seconde est dédiée aux mesures d'humidité (Figure 4.3). Le système est constitué d'un cylindre en PVC de 12cm de diamètre et 15cm de longueur. L'isolation est assurée par une couche de caoutchouc cellulaire et par un moule de polyuréthane expansé. Les billes de matériau sont maintenues par deux grilles métalliques, de sorte que la zone "échantillon" mesure 3cm de longueur. La température est relevée à plusieurs niveaux : à l'entrée du réacteur, dans la zone "échantillon" et dans la zone "hygrométrie". L'hygrométrie de l'air est également mesurée en sortie du réacteur.

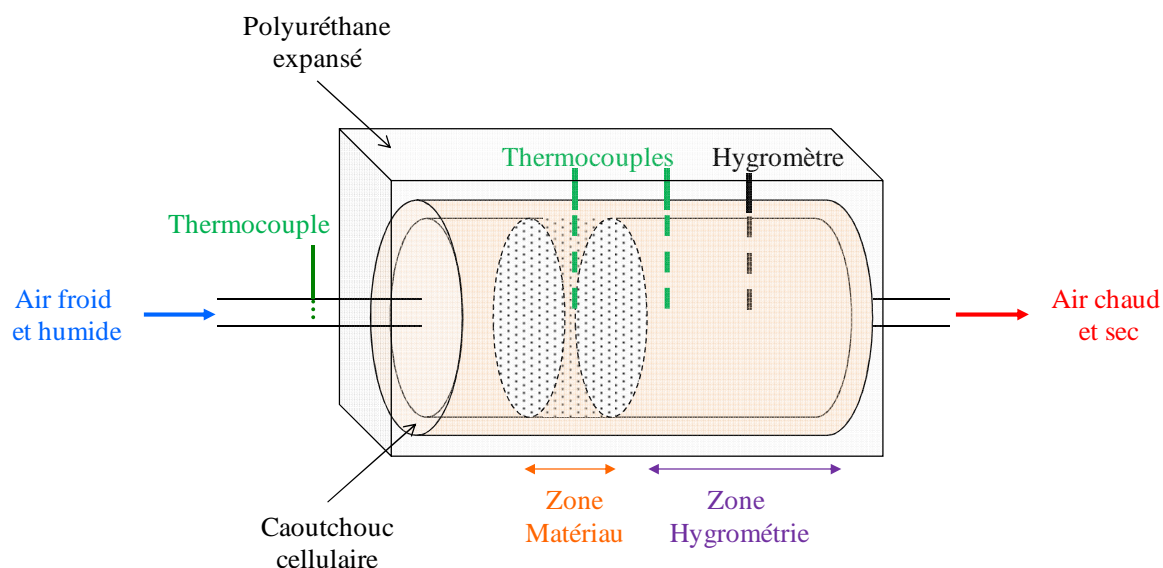


Figure 4.3 : Réacteur d'hydratation

Avant toute entreprise expérimentale, les déperditions thermiques au niveau du réacteur ont été évaluées. Un fil de cuivre parcouru par un courant a été utilisé pour l'étalonnage. L'échauffement du fil provoque une élévation de température ; une fois le régime permanent atteint, la puissance reçue est égale à la puissance cédée au milieu extérieur. Le calcul donne un coefficient de déperdition de $0,11 \pm 0,01 \text{ W.K}^{-1}$ pour la surface totale du réacteur.

4.2.2. Paramètres des essais

La cinétique de sorption de la vapeur d'eau par le composite est contrôlée par une multiplicité de paramètres de l'air entrant dans le système, tels que la température, l'humidité et le débit. Dans le cadre de cette thèse, l'influence de deux paramètres a été étudiée : le débit d'air et l'humidité relative de l'air en entrée, à une température fixée à 25°C. L'étude a exclusivement porté sur les performances du matériau zéolithe-15% MgSO_4 (ZM15). Les conditions opératoires de ces essais d'hydratation sont rassemblées dans le Tableau 4.2.

| Série d'essais | Propriétés de l'air à l'entrée du réacteur | | |
|------------------------------------|--|----------|-----------------------|
| | Température | Humidité | Débit |
| Série 1 Influence du débit | 25°C | 50% | 4 L.min ⁻¹ |
| | | | 6 L.min ⁻¹ |
| | | | 8 L.min ⁻¹ |
| Série 2 Influence de l'humidité | 25°C | 20% | 8 L.min ⁻¹ |
| | | 50% | |
| | | 80% | |

Tableau 4.2 : Conditions opératoires des essais d'hydratation

Au cours des essais d'hydratation, deux grandeurs sont enregistrées en entrée et en sortie du système : la température et l'humidité de l'air. A partir de ces mesures, trois caractéristiques essentielles sont déterminées :

- la fraction massique d'eau sorbée
- l'élévation de température, correspondant à $T_{sortie} - T_{entrée}$
- la puissance thermique dégagée.

Après chaque essai de sorption, les échantillons sont séchés dans une étuve maintenue à 150°C. Ce niveau de température, choisi pour sa compatibilité avec l'utilisation de capteurs solaires thermiques, correspond à un taux de déshydratation du composite de l'ordre de 80% (cf. chapitre 3, partie 3.3.2.2. *Résultats expérimentaux d'ATG et DSC*). Le séchage est poursuivi jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon. Cette déshydratation, effectuée "en aveugle", ne permet pas le suivi continu de la masse ou de la température au sein du lit de matériau. Pour cette étude expérimentale réalisée à petite échelle, l'analyse a donc été réduite à la phase de décharge de chaleur.

4.2.3. Résultats des expériences de décharge

4.2.3.1. Influence du débit d'air

Dans cette première série d'essais, le réacteur est alimenté en air à température et humidité relative constantes ; seul le débit d'air varie. L'allure générale des courbes ne présente aucun point d'inflexion, ce qui traduit l'absence de la formation d'hydrates intermédiaires. Sans surprise, l'évolution de la masse d'eau sorbée par l'échantillon de ZM15 à différents débits montre que la cinétique est d'autant plus rapide que le débit d'air est élevé (Figure 4.4). A plus faible débit (4 L.min⁻¹), la quantité d'eau sorbée est toutefois légèrement plus importante, avec une fraction d'eau sorbée tendant vers 0.18 g.g⁻¹ à saturation.

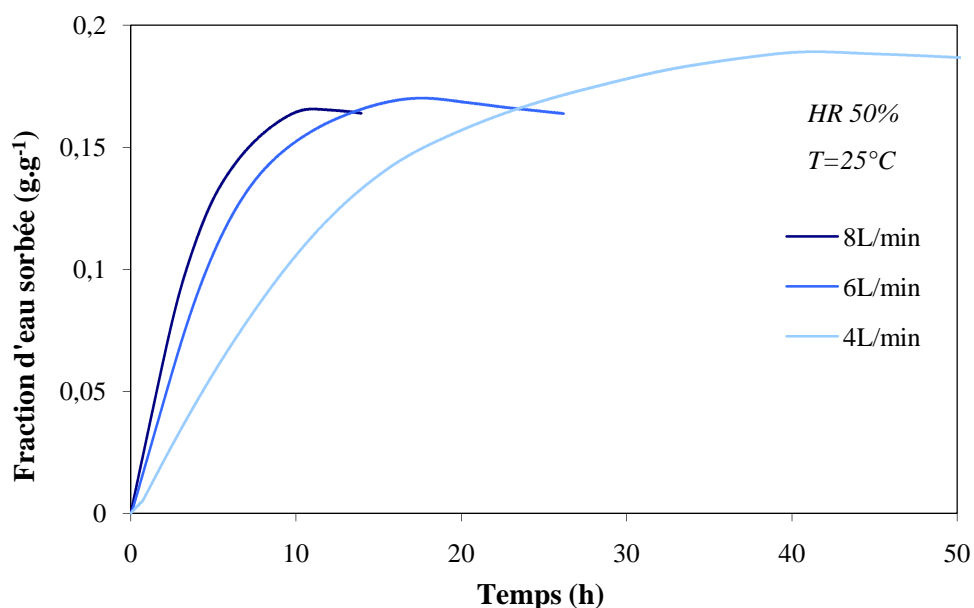


Figure 4.4 : Effet du débit sur la fraction d'eau sorbée au cours de l'hydratation de ZM15

Une élévation de température $\Delta T = (T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}})$, enregistrée entre la sortie et l'entrée du système, est engendrée par le phénomène de sorption. Cette grandeur est représentée en Figure 4.5.

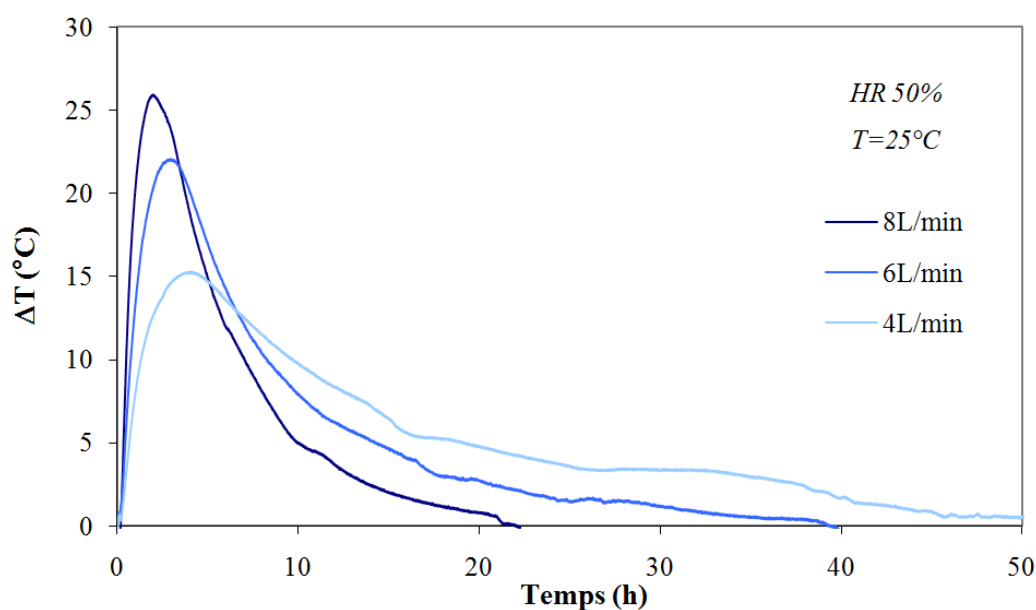


Figure 4.5 : Effet du débit d'air sur l'élévation de température au cours de l'hydratation de ZM15

Compte tenu de l'isolation thermique du système, l'élévation de température maximale est de l'ordre de 26°C. Ce maximum, atteint pour le flux d'air le plus élevé (8L.min⁻¹), correspond à une puissance de 4.5 W. Dans la gamme de débit considérée, la cinétique d'hydratation du composite n'apparaît pas comme un facteur limitant. La régulation du débit apparaît comme un moyen d'ajuster la puissance au niveau désiré. L'étude a été poursuivie avec débit le plus élevé, afin d'étudier l'influence de l'humidité de l'air en entrée du réacteur.

4.2.3.2. Influence de l'humidité de l'air

Les tests suivants ont été réalisés avec pour seule variable l'humidité relative de l'air. Le réacteur est alimenté par un flux d'air à 25°C, à un débit constant de 8L.min⁻¹. L'évolution de la masse d'eau sorbée en fonction du temps montre que la vitesse de sorption augmente avec l'humidité de l'air en entrée, sans formation de composé intermédiaire (Figure 4.6). La sensibilité de l'humidité de l'air en entrée est également nettement remarquable sur les profils de température enregistrés au cours des essais (Figure 4.7).

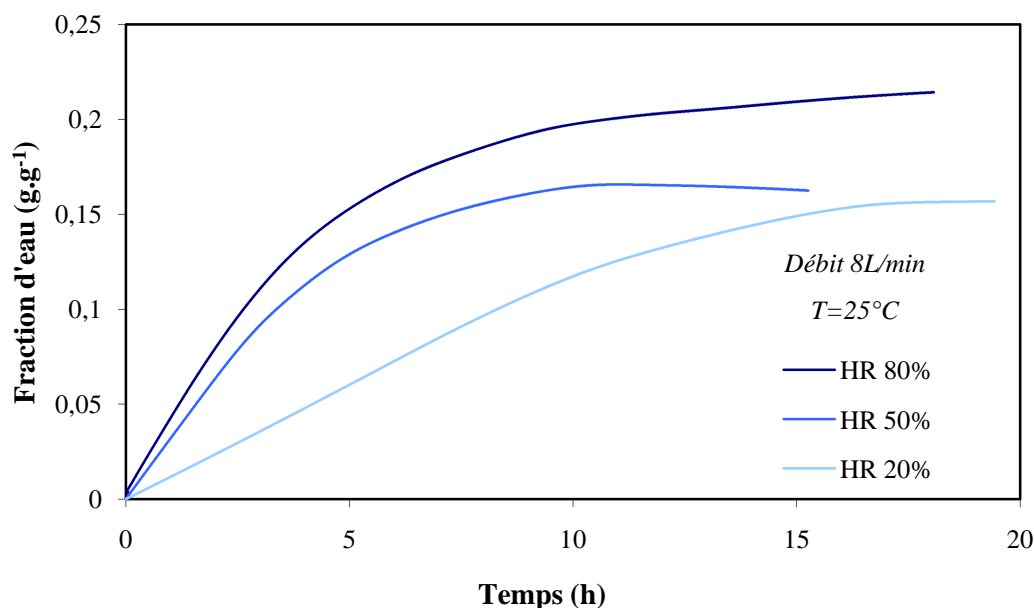


Figure 4.6 : Effet de l'humidité sur la fraction d'eau sorbée par ZM15

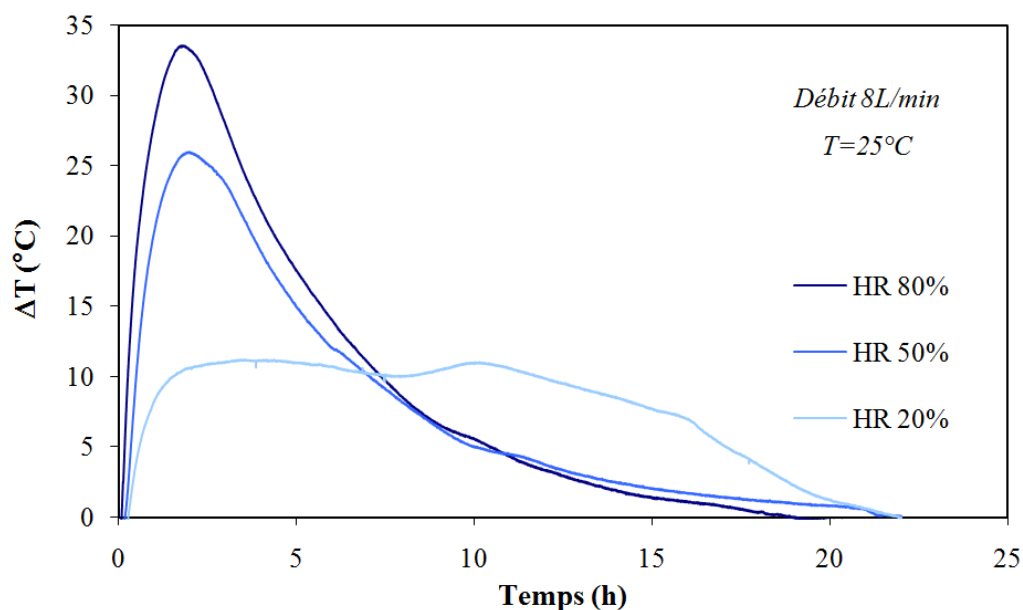


Figure 4.7 : Effet de l'humidité de l'air sur l'élévation de température au cours de l'hydratation de ZM15

Les résultats montrent qu'un minimum d'humidité de 50% est requis pour atteindre une élévation de température ΔT satisfaisante, d'au moins 15°C. En deçà de ce seuil, on estime l'énergie difficilement exploitable dans un système de chauffage. Plus l'air en entrée est humide, plus la chaleur est produite à des niveaux de température et de puissance élevés. L'élévation de température maximale ainsi relevée à près de 33°C, lors de l'essai réalisé sous une alimentation d'air à 80% d'humidité relative. Cette élévation de température correspond une puissance dégagée de 6W.

4.2.3.3. Bilan

L'étude expérimentale de l'hydratation du composite a permis de mettre en évidence l'importance des paramètres d'entrée que sont l'humidité et le débit d'air. Dans les gammes de température et d'humidité considérées, un débit d'air de $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une humidité relative de 80% correspondent aux conditions favorisant la libération de la plus grande quantité d'énergie. Ce maximum correspond à une densité d'énergie de $0.18 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui est tout à fait conforme aux mesures calorimétriques effectuées sur des échantillons ayant subi 3 cycles sorption/désorption (cf. chapitre 3, partie 3.3.4.2. *Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption*). Ce résultat fournit des premiers éléments quant à la cyclabilité du matériau de stockage. A ce stade, la cohérence de ces résultats permet d'affirmer que le matériau composite ZM15 est capable de conserver une forte densité d'énergie pendant au moins trois cycles charge / décharge.

Lors de la conception d'un système de stockage thermique, la densité d'énergie volumique est une caractéristique fondamentale. Celle-ci est généralement préférée aux grandeurs massiques, car elle donne une idée de la compacité du système. La densité d'énergie du composite ZM15 a été calculée à $166 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui correspond à une augmentation de 27% par rapport à la densité d'énergie théorique de la zéolithe 13X pure utilisée comme matrice, de $131 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$.

L'évaluation des performances du matériau de stockage a été poursuivie par la mise en place d'un second montage expérimental, permettant la réalisation d'essais à une échelle plus conséquente. Les principaux atouts de ce banc de test résident dans l'automatisation des essais, ainsi que la possibilité de suivre la charge et la décharge du système dans une même enceinte.

4.3. Expérimentation à grande échelle

4.3.1. Le montage du banc de test

Un banc de test, installé au Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), a été mis en place en vue de caractériser la sorption et la désorption de vapeur d'eau sur un système de taille significative. Conçu pour une expérimentation en environnement contrôlé, le dispositif comprend deux compartiments (Figure 4.12) :

- la partie supérieure, constituée d'un caisson isotherme de 1 m³, est destinée à accueillir le module de matériau de stockage
- la partie inférieure, qui abrite la centrale de traitement d'air, est dédiée au conditionnement de l'air avant son entrée dans le réacteur.

Après établissement d'un cahier des charges, la construction de la centrale de traitement d'air a été sous-traitée à Lyon Frigo (LYFRIG). La partie supérieure du banc, abritant le module de matériau de stockage a été construite et instrumentée par nos soins. Une vue d'ensemble de l'installation est disponible en Figure 4.10.



Figure 4.8 : Banc de test pour réacteur thermochimique

Après préparation du matériau composite, on procède au remplissage du module en aluminium. Des grilles métalliques, délimitant la zone "matériau", sont positionnées à l'intérieur du module afin de maintenir les billes en place. Au sein du dispositif, le module est ajusté sur des manchons d'entrée et de sortie d'air (Figure 4.9). En amont de la zone "matériau", une zone de laminarisation est aménagée en vue de paralléliser au maximum les lignes de flux de l'écoulement d'air.

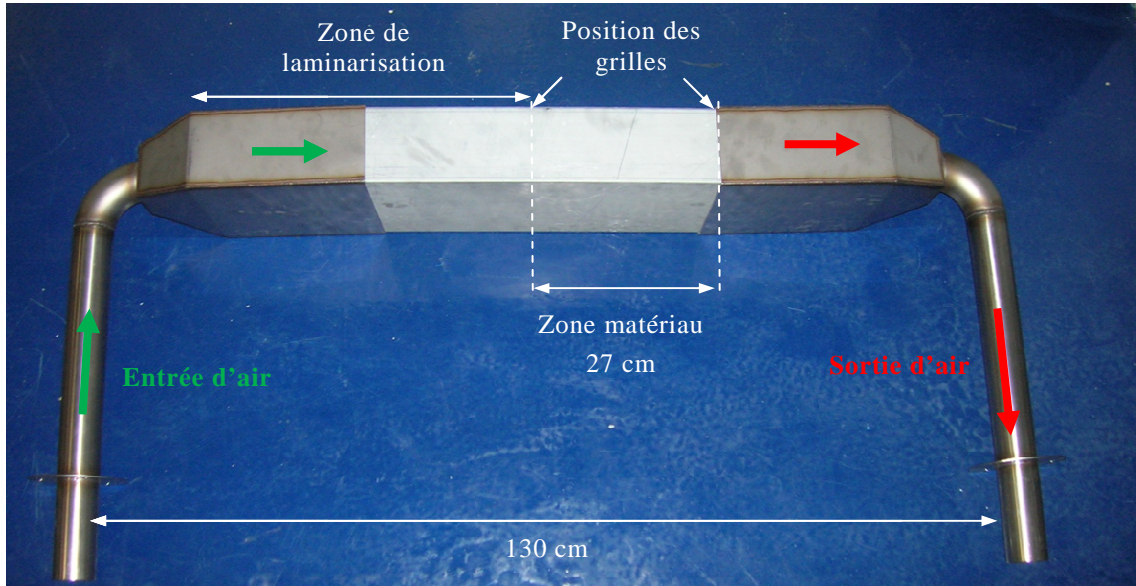


Figure 4.9 : Module de matériau muni des manchons d'entrée et de sortie d'air

Les parois du module et des manchons d'entrée et de sortie d'air sont ensuite isolées par une gaine de laine de verre de 10 cm d'épaisseur (Figure 4.10). Le module est muni de 6 thermocouples de type K destinés à la mesure de la température à l'entrée, à la sortie et à l'intérieur de la zone "matériau". Deux presse-étoupes sont prévus pour accueillir les capteurs d'humidité en entrée et en sortie de cette zone. L'ensemble est alors inséré dans la partie supérieure du banc de test, dans le caisson isotherme (Figure 4.11).

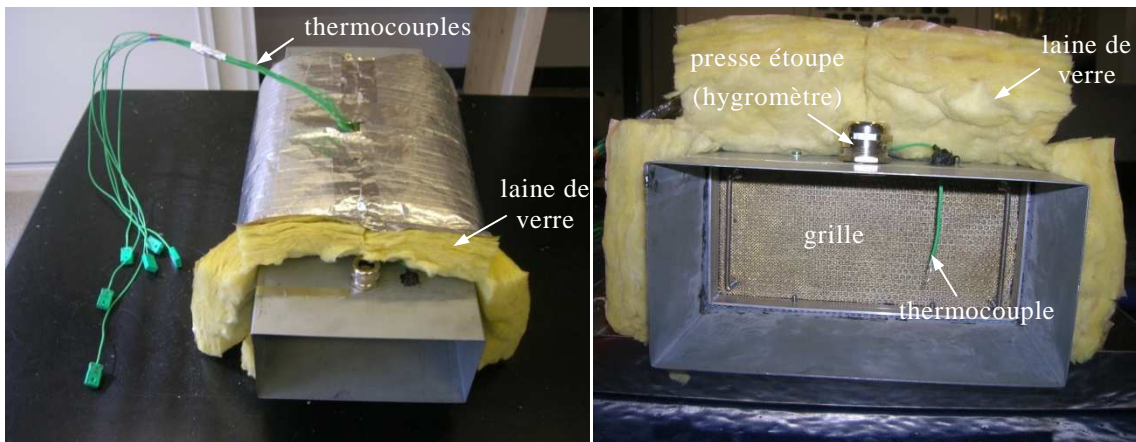


Figure 4.10 : Module de matériau muni de thermocouples et de sa gaine isolante

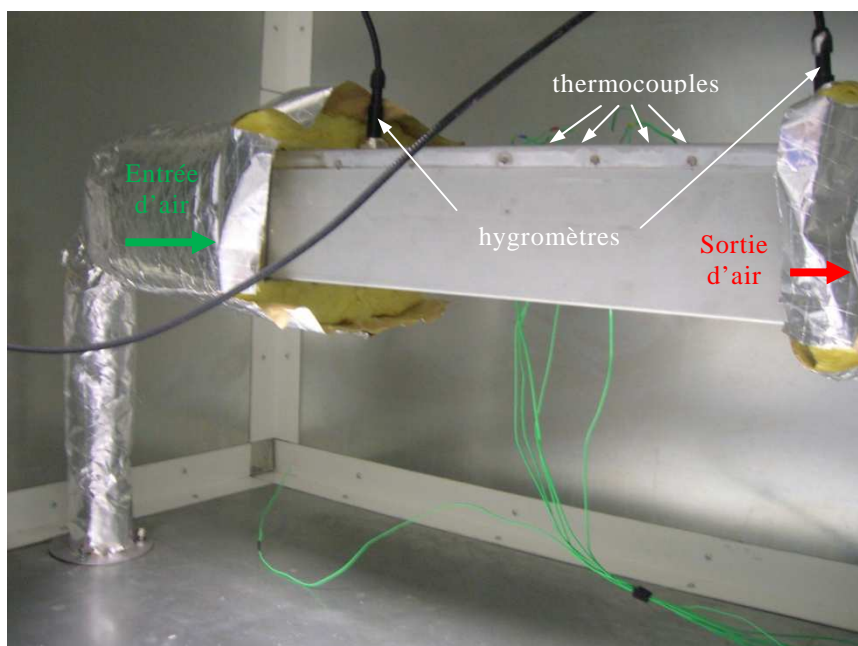


Figure 4.11 : Module matériel au sein du banc de test

4.3.2. Schémas de principe du dispositif

La Figure 4.12 représente le schéma hydraulique du dispositif.

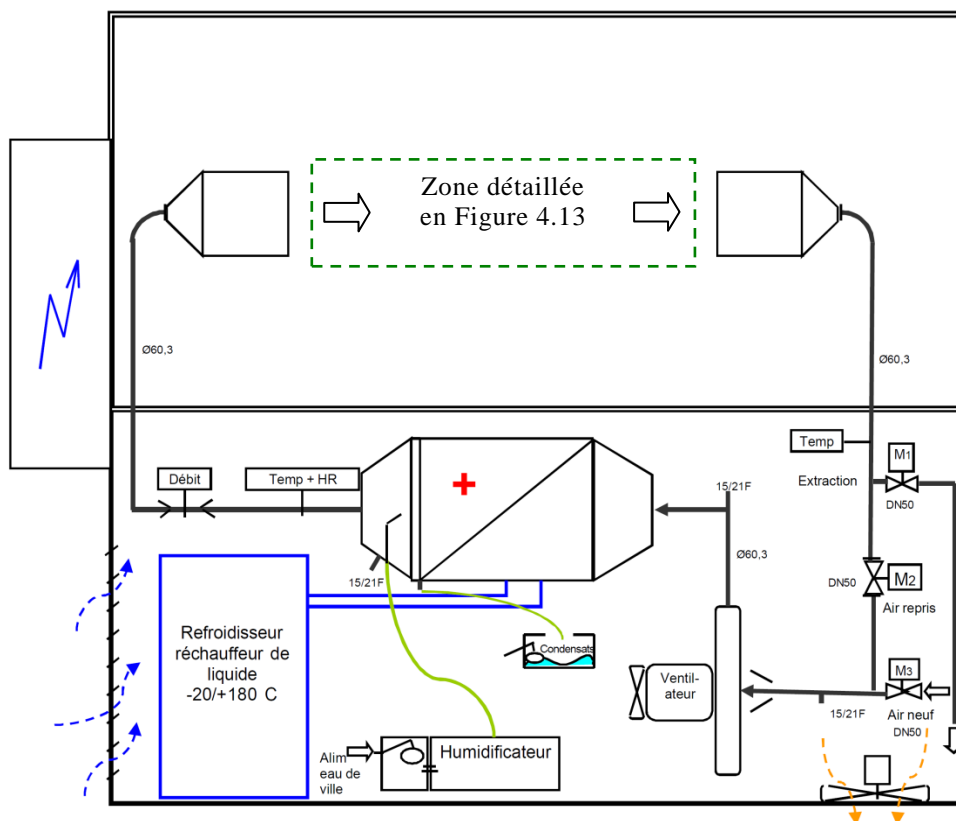


Figure 4.12 : Schéma hydraulique du banc de test

Située en partie inférieure du dispositif expérimental, la centrale de traitement inclut l'ensemble des appareils visant à préparer l'air aux conditions spécifiés par l'utilisateur. Le contrôle des propriétés de l'air est effectué grâce un régulateur JUMO IMAGO 500. Dans le cadre de notre étude, les trois canaux utilisés sont configurés pour réguler :

- le débit d'air, dans la gamme $2\text{-}20\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
- la température, dans l'intervalle $0\text{-}150^\circ\text{C}$
- l'hygrométrie de l'air, dans la plage d'humidité relative $10\text{-}90\%$; ce contrôle de l'hygrométrie n'est réalisable que pour les températures comprises entre 10 et 90°C .

La circulation de l'air est assurée par un ventilateur. L'air traverse alors l'échangeur de chaleur ; celui-ci est connecté à un bain thermostaté d'huile minérale maintenu à la température de consigne (*refroidisseur/ réchauffeur liquide*). En mode de sorption (décharge de chaleur), l'humidification de l'air est réalisée au sein même de l'échangeur par injection de vapeur d'eau. En phase de désorption (stockage de chaleur), le condensat est récupéré à ce stade dans un réservoir dédié. L'hygrométrie et la température sont contrôlées en aval de l'échangeur grâce à une sonde hygrométrique de type capacitif et un débitmètre à hélice.

La pression disponible s'élève à 2000Pa . L'appareillage prévoit un fonctionnement en mode *air recyclé* (M2 ouvert) ou *air neuf* (M1 et M3 ouvert). Lors de la phase de chauffage jusqu'à 150°C , le recyclage de l'air permet notamment au système une montée en température plus rapide.

Les dimensions du module, de forme parallélépipédique, répondent à deux exigences : la taille du système est suffisamment grande pour être représentative des mécanismes de transferts de matière et de chaleur mis en jeu, et suffisamment réduite pour être compatible avec une construction et une mise en œuvre rapide. De plus, le rapport de forme est choisi pour favoriser les échanges solide/gaz, avec une section du module ($L\times d$) réduite par rapport à la longueur L (Tableau 4.3).

| | |
|------------------------------|---------|
| Longueur, L | 27 cm |
| Largeur, l | 23 cm |
| Hauteur, d | 11.5 cm |
| Volume du module | 7.1 L |
| Masse de matériau par module | 4.8 kg |

Tableau 4.3 : Caractéristiques du module de matériau

Les parois métalliques du module sont isolées à l'aide d'une gaine de 10 cm de laine de verre, ce qui porte le coefficient de perte de chaleur U à $0.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Cette valeur correspond à un système particulièrement bien calorifugé, où les pertes de chaleur sont assez faibles. Les mesures de température et d'humidité sont assurées respectivement à l'aide de thermocouples de type K et de sondes hygrométriques de type capacitif. Les capteurs sont disposés de la manière suivante (Figure 4.13) :

- un hygromètre et un thermocouple sont placés à l'entrée
- un hygromètre et un thermocouple sont placés à la sortie
- quatre thermocouples sont répartis dans le matériau.

Sont également contrôlées la température de l'environnement du module, dans le caisson isotherme, et la température du laboratoire.

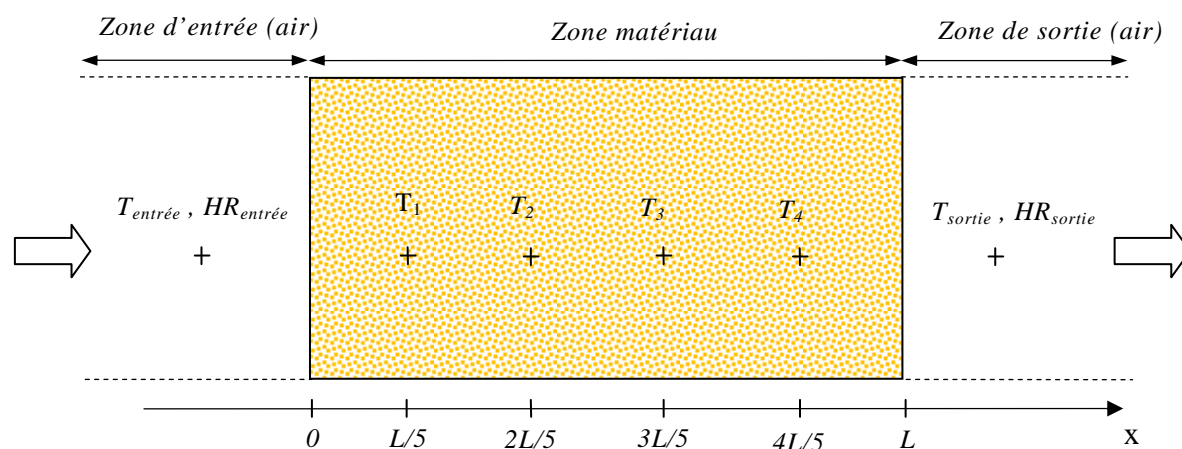


Figure 4.13 : Disposition des sondes d'humidité et de température sur le module

Les incertitudes sur les différents appareils de mesures inclus dans le banc de test sont réunies dans le Tableau 4.4. La mesure du débit est assurée par un anémomètre à hélice et la mesure d'humidité par des sondes hygrométriques industrielles. Les contraintes expérimentales, impliquant un cyclage en température de forte amplitude (de 20°C en phase de décharge à 140°C pour la phase de charge), imposent le choix d'instruments de mesures à larges plages d'utilisation. En particulier, l'anémomètre permet de travailler de -20 à 140°C.

| Appareil | Gamme de mesure | Incertitude |
|---|--------------------------|---|
| Sondes hygrométriques (Rotronic, HygroClip type HC2xx) | -100 – 200°C | ± 0.1°C |
| | 0 – 100% HR | ± 0.8% HR |
| Thermocouple de type K (RS Components) | 0 – 100°C | ± 0.5°C |
| Anémomètre à hélice | 0 – 40 m.s ⁻¹ | ± (0.5% pleine échelle ±1.5% mesure), soit (±0.2 m.s ⁻¹ et ±1.5 % mesure) |

Tableau 4.4 : Incertitudes sur les appareils de mesures

4.3.3. Paramètres des essais

Afin d'éliminer toute trace d'eau dans le matériau, chaque cycle débute par une étape de désorption. Les consignes appliquées lors d'un essai (cycle charge/décharge) sont réunies dans le Tableau 4.5.

Les consignes d'humidité relative et de température appliquées à l'air en entrée lors d'un essai type sont superposées aux grandeurs effectivement mesurées (Figure 4.14a et b).

| | Phase de charge | Phase de décharge |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Débit d'air en entrée | 20 m ³ .h ⁻¹ | 20 m ³ .h ⁻¹ |
| Température de l'air en entrée | 140°C | 20°C |
| Humidité de l'air en entrée | 0% | 50% |

Tableau 4.5 : Consignes d'un cycle charge/décharge

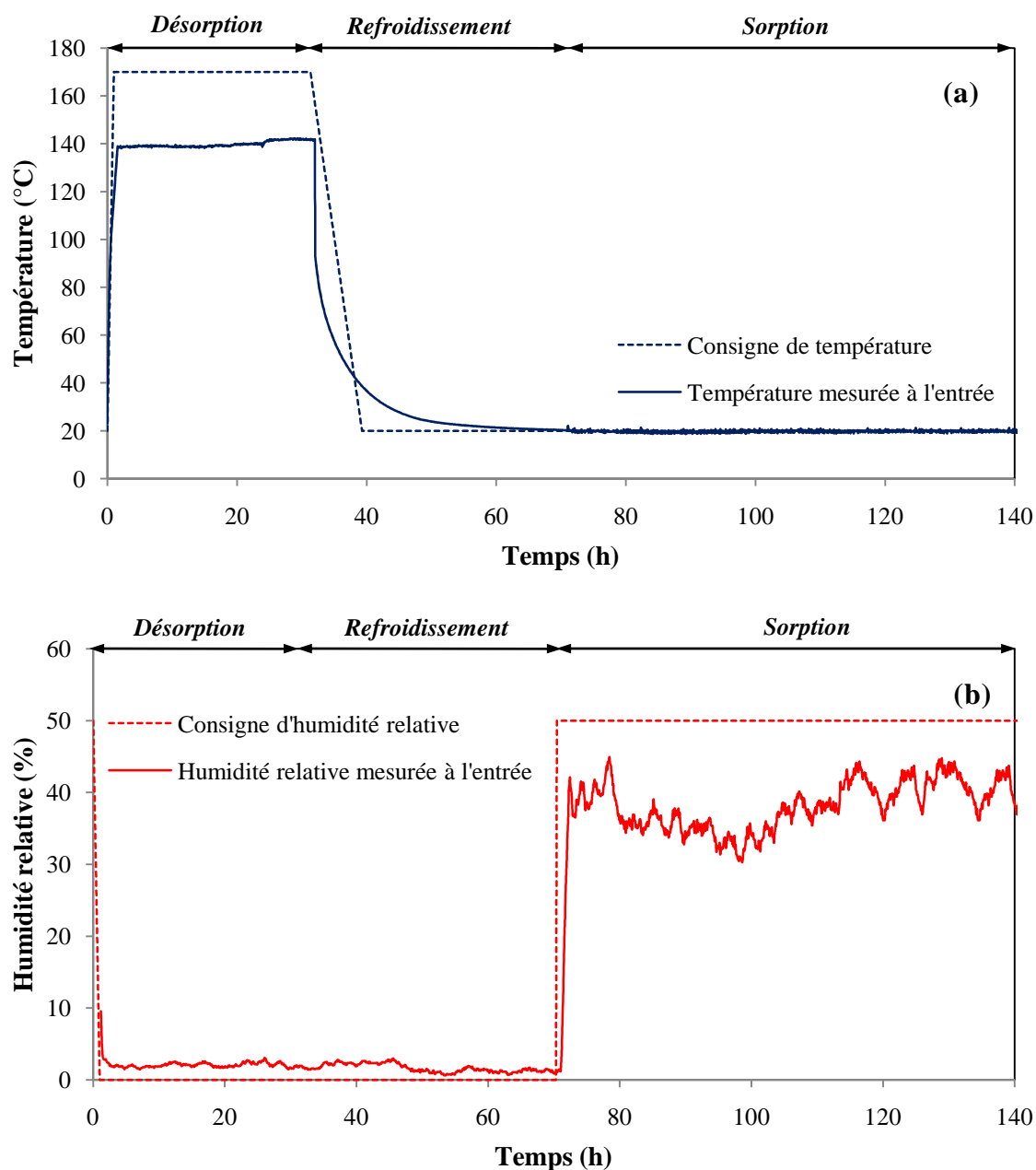


Figure 4.14 : Consignes de température (a) et d'humidité relative (b) de l'air à l'entrée du module

La réalisation d'un cycle complet, comprenant une phase de désorption de 30h, une phase de refroidissement de 40h et une phase de sorption pouvant atteindre 90h, peut s'étendre sur 6 à 7 jours. Au cours de la phase de désorption, l'air est chauffé à haute température, à consigne d'humidité nulle, sous un débit de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le niveau de température souhaité s'élève à 150°C . Si une attention toute particulière a été accordée à l'isolation du module de stockage, les pertes de chaleur en amont de celui-ci, c'est-à-dire dans la partie inférieure du banc de test, ne sont pas suffisamment maîtrisées. Pour compenser ces pertes substantielles, la consigne de température de l'air en entrée du réacteur a été relevée à 170°C . Malgré toutes les précautions prises, le niveau de température désiré de 150°C n'a jamais été atteint.

Après une trentaine d'heures, le débit d'air est interrompu et le système se refroidit librement jusqu'à la température ambiante. Aucune consigne particulière de température ou d'humidité n'est appliquée. Au terme de la phase de refroidissement, un incrément d'humidité relative de 0 à 50% marque le début de la phase de décharge. La température en entrée est maintenue à 20°C , l'hygrométrie à 50% et le débit d'air à $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu'à l'achèvement de la réaction d'hydratation.

Les fluctuations des valeurs d'humidité relative mesurées, notamment remarquables sur le graphique (b) de la Figure 4.14, témoignent des difficultés rencontrées quant au contrôle de l'hygrométrie. Celles-ci peuvent être liées à un défaut au niveau de la centrale d'humidité, ou d'un problème de paramétrage du régulateur. En réalité, une grande partie des mesures d'hygrométrie, desquelles sont notamment déduits les profils de fraction d'eau sorbée, s'est finalement avérée inexploitable. A l'avenir, l'utilisation d'hygromètres moins intrusifs peut également être envisagée. Dans la configuration actuelle, les sondes, de 15 mm de diamètres, doivent être placées assez loin des bords de la "zone matériau" du module, afin de limiter les perturbations induites dans l'écoulement fluide.

Face à ces aléas, l'analyse des résultats s'est recentrée sur l'étude des profils de température. Ce choix ne paraît pas complètement illégitime en considérant l'application du stockage thermo-chimique au chauffage du bâtiment, l'élévation de température et la puissance disponible représentant les deux grandeurs critiques pour le dimensionnement.

La série de tests à grande échelle a permis la caractérisation de la charge et de la décharge du système de stockage thermo-chimique sur une quantité significative de matériau. L'étude suivante porte sur les résultats d'un essai de charge, pendant lequel le système stocke de l'énergie, puis d'un essai de décharge, au cours duquel le système libère de la chaleur. En raison de sérieuses perturbations principalement imputables au contrôle déficient de l'hygrométrie et des conditions à haute température, et à la fragilité du débitmètre, l'expérimentation a été avortée avant d'obtenir des données de cyclage.

4.3.4. Résultats des expériences de charge et de décharge

4.3.4.1. Charge du système

L'évolution de la température en différents points du lit situés sur l'axe x , exprimée en terme de différence $\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}$ est représentée sur la Figure 4.15. Après une phase initiale d'augmentation rapide, qui peut s'étendre jusqu'à une heure, la température croît jusqu'à atteindre la valeur de la consigne à l'entrée du module (140°C).

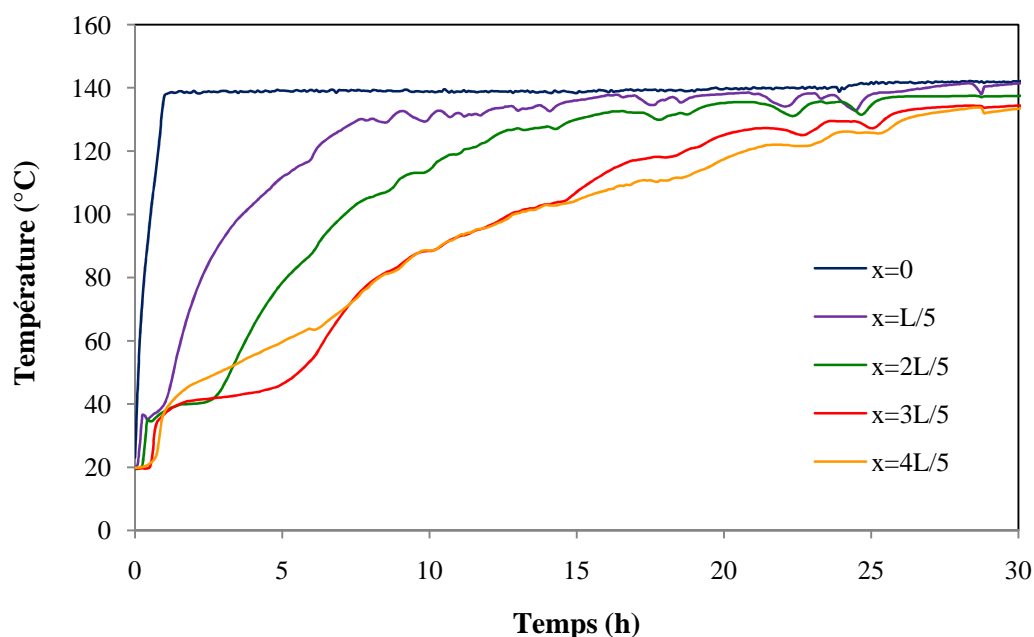


Figure 4.15 : Evolution de la température dans le lit au cours de la charge

La propagation du front de température dans le lit a lieu dans le sens des x croissants : la température augmente d'abord aux abscisses les plus faibles, puis aux abscisses les plus élevées. Cet ordre est relativement bien respecté, si l'on omet les mesures prises aux deux dernières positions du lit. Les thermocouples étant constitués de fil flexible, la position des capteurs a pu être quelque peu déviée, ce qui peut expliquer les profils de température si proches.

La puissance crête demandée par le système pour la désorption, ainsi que l'énergie consommée tout au long du processus, représentent des caractéristiques indispensables au dimensionnement des capteurs solaires thermiques, tant sur le plan du choix de la technologie qu'au niveau de surface nécessaire. La puissance stockée par le système est calculée à partir des profils de température à l'entrée et à la sortie du module. Le système appelle une puissance maximale de 227 W et la quantité d'énergie totale stockée au cours de cet essai s'élève à 1865 Wh , soit 373 Wh.kg^{-1} de matériau ZM15. L'analyse d'une phase de sorption complète montera par la suite que la puissance dégagée ainsi que la quantité d'énergie effectivement récupérable au cours de la décharge peuvent être bien inférieures.

4.3.4.2. Décharge du système

La différence de température en différents points du lit situés sur l'axe x , $\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}$, est représentée graphiquement sur la Figure 4.16. Les profils de température relevés à différentes positions sur l'axe x mettent en évidence la propagation du front de température dans le lit vers les abscisses croissantes. De plus, la valeur maximale atteinte, située entre 24.8 et 25.5°C, suit une tendance relativement stable, voire légèrement ascendante, à mesure que l'air circule dans le lit. Dans l'optique d'une application au chauffage d'un bâtiment, cet aspect est particulièrement positif, car il garantit un niveau de température de $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ sur une longue durée.

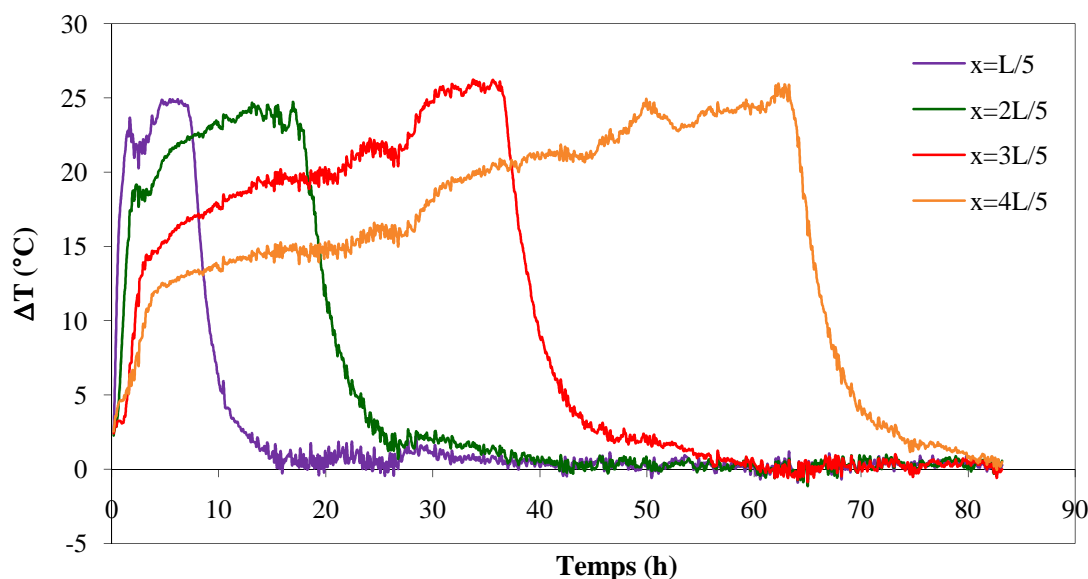


Figure 4.16 : Evolution de la température dans le lit en phase de décharge

Pour une position donnée, l'allure d'une courbe de température se caractérise par une montée initiale rapide de quelques heures, qui précède l'apparition d'un second régime, au rythme plus lent. Cette rupture peut être la manifestation de la transition de l'adsorption physique, liée à la matrice zéolithe du matériau composite, vers la réaction chimique d'hydratation, liée à la fraction de sulfate de magnésium. A cette croissance progressive de la température succède une chute brutale jusqu'à $\Delta T = 0^\circ\text{C}$.

La puissance maximale générée par la sorption, correspondant à la différence de débit enthalpique entre l'entrée et la sortie du module, s'élève 64 W. La quantité d'énergie totale délivrée par le système est de 636 Wh, 132 Wh.kg^{-1} . Ces résultats traduisent une libération d'énergie très lente. On note clairement que la durée nécessaire à la décharge complète du module est beaucoup plus longue (de l'ordre de 80 h) que celle requise pour la charge (de l'ordre de 30h).

Ces deux grandeurs représentent des données essentielles au dimensionnement du système de stockage. Le choix du module expérimental de 7 L comme unité de base de construction du réacteur de stockage/déstockage de chaleur, permet l'évaluation de la taille du réacteur thermochimique adapté aux besoins énergétiques du bâtiment. Ce travail fera l'objet de la fin du chapitre 5, partie 5.4. *Dimensionnement du système de stockage.*

4.3.4.3. Bilan

Le Tableau 4.6 réunit l'ensemble des résultats de l'expérimentation à grande échelle.

| Phase | Caractéristique | Valeur |
|----------|----------------------------|--|
| Charge | Puissance crête appelée | 227 W |
| | Energie stockée | 1865 Wh, soit 373 Wh.kg ⁻¹ ou 263 kWh.m ⁻³ |
| Décharge | Puissance maximale libérée | 64 W |
| | Energie libérée | 636 Wh, soit 133 Wh.kg ⁻¹ ou 90 kWh.m ⁻³ |

Tableau 4.6 : Performances du module de 7L de ZM15 en charge et en décharge

Les résultats montrent que l'énergie effectivement récupérée lors de la décharge, de 133 Wh.kg⁻¹ de ZM15, représente 36% de la quantité d'énergie fournie pour la charge du système (373 Wh.kg⁻¹). Ce rendement est lié à deux phénomènes. En premier lieu, toute l'énergie fournie au système en phase de charge n'est pas exclusivement dédiée à déshydratation du matériau : une partie de cette énergie au correspond à la chaleur sensible nécessaire pour porter les 5 kg de matériau de la température ambiante à 140°C ; cette énergie est perdue pendant la phase de refroidissement de 40h qui suit la charge et précède la décharge. En second lieu, des pertes inhérentes à la forme et à la conception du module interviennent au cours de la décharge. Si l'on considère les mesures micro-calorimétriques de chaleur de sorption effectuées précédemment (cf. chapitre 3, 3.3.4.2. *Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption*), la quantité d'énergie récupérée lors de la décharge s'avère remarquable. Les 133 Wh.kg⁻¹ délivrés par le module représentent en effet 74% de la valeur mesurée à l'échelle d'échantillons de 100 mg (180 Wh.kg⁻¹).

Au premier abord, la puissance dégagée au cours de la décharge (63W) peut paraître assez faible. Cette valeur, étroitement liée aux propriétés de l'air en entrée, peut toutefois être augmentée en élevant le débit et/ou l'humidité de l'air d'alimentation. Les résultats des expériences à l'échelle de 200 g de matériau ont d'ailleurs mis en évidence cette corrélation entre le niveau de puissance, le débit et l'humidité de l'air (cf. ce chapitre, partie 4.2.3. *Résultats des expériences de décharge*). A ce stade des travaux, l'étude du module de 5 kg n'a pu être étendue à d'autres débits ni à d'autres humidités.

De plus, ce faible niveau de puissance en décharge révèle l'importance du design du réacteur. Le rapport de forme du système, ainsi que la géométrie et la configuration de l'échangeur de chaleur associé seront des paramètres clés à optimiser en vue de favoriser la libération d'une puissance élevée. Le dispositif expérimental actuel, orienté pour faciliter la prise de mesures et le suivi des grandeurs au cours de l'essai, n'est sans doute pas le plus adapté pour fournir des niveaux de puissances satisfaisants. A ce sujet, un concept original de réacteur thermochimique a été imaginé. Ce système, intégrant un échangeur thermique est présenté ultérieurement (cf. fin du chapitre 6, partie 6.5.4. *Perspective : le réacteur thermochimique amélioré*).

4.4. Conclusion de l'étude à l'échelle macroscopique

Dans le cadre de cette thèse, les travaux de caractérisation du matériau de stockage se sont attachés à la définition de ses propriétés aussi bien à l'échelle micro qu'à l'échelle macroscopique. Ce chapitre relate les travaux entrepris à l'échelle macroscopique, pour l'évaluation expérimentale des performances du composite zéolithe-15% MgSO_4 .

Une première série d'essais, portant sur des échantillons de 200 g de matériau, a permis d'étudier le comportement du composite en phase de décharge. L'influence de deux paramètres, le débit et l'humidité relative de l'air en entrée, a ainsi été appréciée. Dans les gammes étudiées, les valeurs maximales de débit et d'humidité relative, respectivement de $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et de 80% à 25°C , ont occasionné la libération de la plus grande quantité d'énergie. Cette grandeur, mesurée à $0.18 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$, est en parfaite cohérence avec les mesures micro-calorimétriques effectuées après 3 cycles sorption/désorption (cf. chapitre 3, partie 3.3.4.2. *Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption*). Ce résultat fournit des premiers éléments encourageants quant à la cyclabilité du matériau de stockage. La densité volumique correspondante, de $166 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, traduit une augmentation de 27% par rapport à la densité d'énergie théorique de la zéolithe 13X pure utilisée comme matrice.

La seconde série d'essais, réalisée sur un module de 5 kg (7 L) de ZM15, a permis de caractériser à la fois la charge et la décharge du système en environnement contrôlé. Les caractéristiques utiles au dimensionnement du système, à savoir la quantité totale d'énergie à fournir en charge et la chaleur effectivement récupérée en décharge, ont été évaluées. Ces deux grandeurs s'élèvent respectivement à $373 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($263 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) et à $133 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($90 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) de ZM15, d'où un rendement du système de 35%. L'énergie récupérée en décharge représente alors 74% de la densité énergétique précédemment mesurée par micro-calorimétrie ($166 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Les résultats issus de cette caractérisation à grande échelle sont à la base du dimensionnement du stockage de chaleur réalisé dans le chapitre 5.

5 Dimensionnement du stockage thermochimique pour le Bâtiment Basse Consommation

5.1. Préambule

5.1.1. Concept général

5.1.2. Cadre de l'étude

5.2. Présentation du système

5.2.1. L'environnement de simulation

5.2.2. Le bâtiment : la maison INCAS

5.2.3. Besoins en chaleur pour le chauffage

5.3. Gestion du stockage thermique au cours de la décharge

5.3.1. Les périodes de pointes

5.3.2. Scénarios de décharge retenus

5.3.3. Demande en chaleur en période de pointe

5.4. Dimensionnement du système de stockage

5.4.1. Estimation de la quantité d'eau disponible

5.4.2. Dimensionnement du réacteur de stockage

5.5. Conclusion

5.1. Préambule

5.1.1. Concept général

Le principe du stockage thermique développé au cours de cette thèse repose sur un système ouvert couplé au système de ventilation mécanique du bâtiment. En hiver, période de déstockage de chaleur, l'air extrait est utilisé comme source d'humidité pour alimenter le phénomène exothermique de sorption dans le réacteur. L'énergie thermique générée par la réaction est ensuite utilisée pour chauffer l'air neuf entrant via un échangeur de chaleur, permettant ainsi de chauffer l'habitat. La Figure 5.1 (a) fournit une vision schématisée du processus de décharge.

En période estivale, le stockage de la chaleur dans le matériau composite requiert un débit d'air chaud à une température de l'ordre de 80°C à 150°C (Figure 5.1 (b)). Cet air chaud est fourni par des capteurs solaires thermiques. La quantité d'énergie emmagasinée est d'autant plus importante que la température est élevée, d'où le recours à des capteurs solaires thermiques à air performants (tubes sous vide).

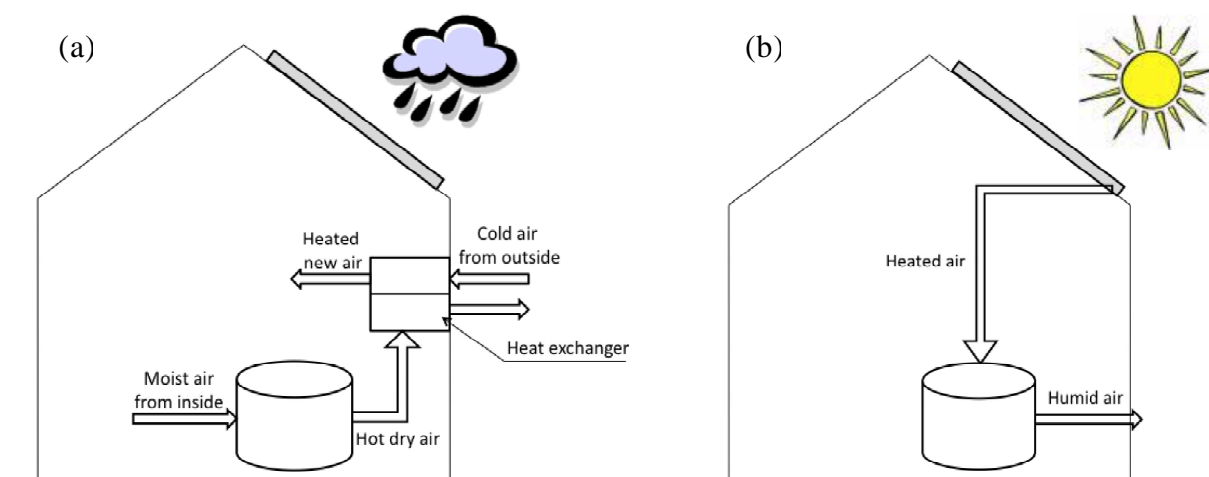


Figure 5.1 : Présentation du concept : (a) stockage de chaleur l'été, (b) décharge de chaleur l'hiver (Hongois et al., 2011)

Outre le caractère novateur du matériau de stockage, la particularité majeure du système réside dans la méthode d'intégration au bâtiment, fondée sur un couplage du stockage thermique couplé au système de ventilation mécanique et l'utilisation du vecteur air pour le chauffage du bâtiment et la régénération du stockage.

5.1.2. Cadre de l'étude

L'intégration du stockage thermochimique au bâtiment a été étudiée dans le cadre d'une maison individuelle. L'objectif est de dimensionner le système en fonction des besoins en chauffage d'une Bâtiment Basse Consommation. A cet effet, des simulations annuelles ont été réalisées sous TRNSYS. Après la présentation de

l'environnement de simulation, les caractéristiques du bâtiment et les hypothèses de simulation seront décrites. La stratégie adoptée pour la décharge du système sera ensuite exposée. Si dans sa globalité, le principe demeure inter-saisonnier, avec une unique phase de charge effectuée en période estivale, divers modes de décharges ont été envisagés en vue d'optimiser la gestion du système. On découvrira alors le rôle déterminant du stockage de chaleur en période de pointes hivernales.

La conception modulaire du réacteur de stockage suppose un dimensionnement à partir des performances d'une quantité unitaire de matériau. Lors d'études précédentes, un module de 5 kg (7 L) de composite ZM15 a été caractérisé en charge et en décharge (cf. chapitre 4, partie 4.3. *Expérimentation à grande échelle*). La dernière phase de l'étude consistera ainsi à évaluer la taille du système en confrontant les besoins en chaleur du bâtiment à ces données expérimentales.

5.2. Présentation du système

5.2.1. L'environnement de simulation

5.2.1.1. Présentation de TRNSYS

Outil de référence au niveau mondial dans le domaine de la simulation dynamique des bâtiments et des systèmes énergétiques, TRNSYS (*TRaNsient SYstem Simulation program*) est le fruit d'une collaboration internationale entre divers organismes :

- le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), basé à Sophia-Antipolis (France)
- le *Solar Energy Laboratory* (SEL) dépendant de l'Université du Wisconsin-Madison (Etats-Unis)
- le Transsolar Energietechnik GmbH de Stuttgart (Allemagne)
- l'institut *Thermal Energy Systems Specialists* (TESS) de Madison (Etats-Unis).

TRNSYS est un logiciel particulièrement adapté à la simulation en régime dynamique du comportement thermique des bâtiments multi-zone et des systèmes associés. De par sa structure modulaire, il permet de décrire des systèmes complexes, à l'aide des nombreux composants (les *types*) inclus dans sa bibliothèque. L'environnement TRNSYS comprend deux sous-programmes :

- l'atelier *TRNSYS Simulation Studio*, structure d'accueil permettant à la fois le développement de nouveaux modèles numériques et l'exécution de simulations dynamiques
- l'interface *TRNBUILD*, qui permet de définir de la structure de l'enveloppe du bâtiment.

5.2.1.2. Architecture du système sous TRNSYS

Les simulations sous TRNSYS sont effectuées sur une année complète avec un pas de temps horaire. Le système modélisé comprend les principaux éléments suivants (Figure 5.2) :

- le bâtiment multi-zone (type 56)
- les données météorologiques (type 109)
- un lecteur de données (type 9a), lié aux plannings d'occupation, de ventilation et de commande de la consigne de chauffage
- un régulateur de gestion de l'éclairage du bâtiment (type 2)
- divers modules de calcul et d'intégration, destinés à l'évaluation de grandeurs utiles à l'analyse, telles que la température moyenne extérieure ou les besoins mensuels en chaleur pour le chauffage.

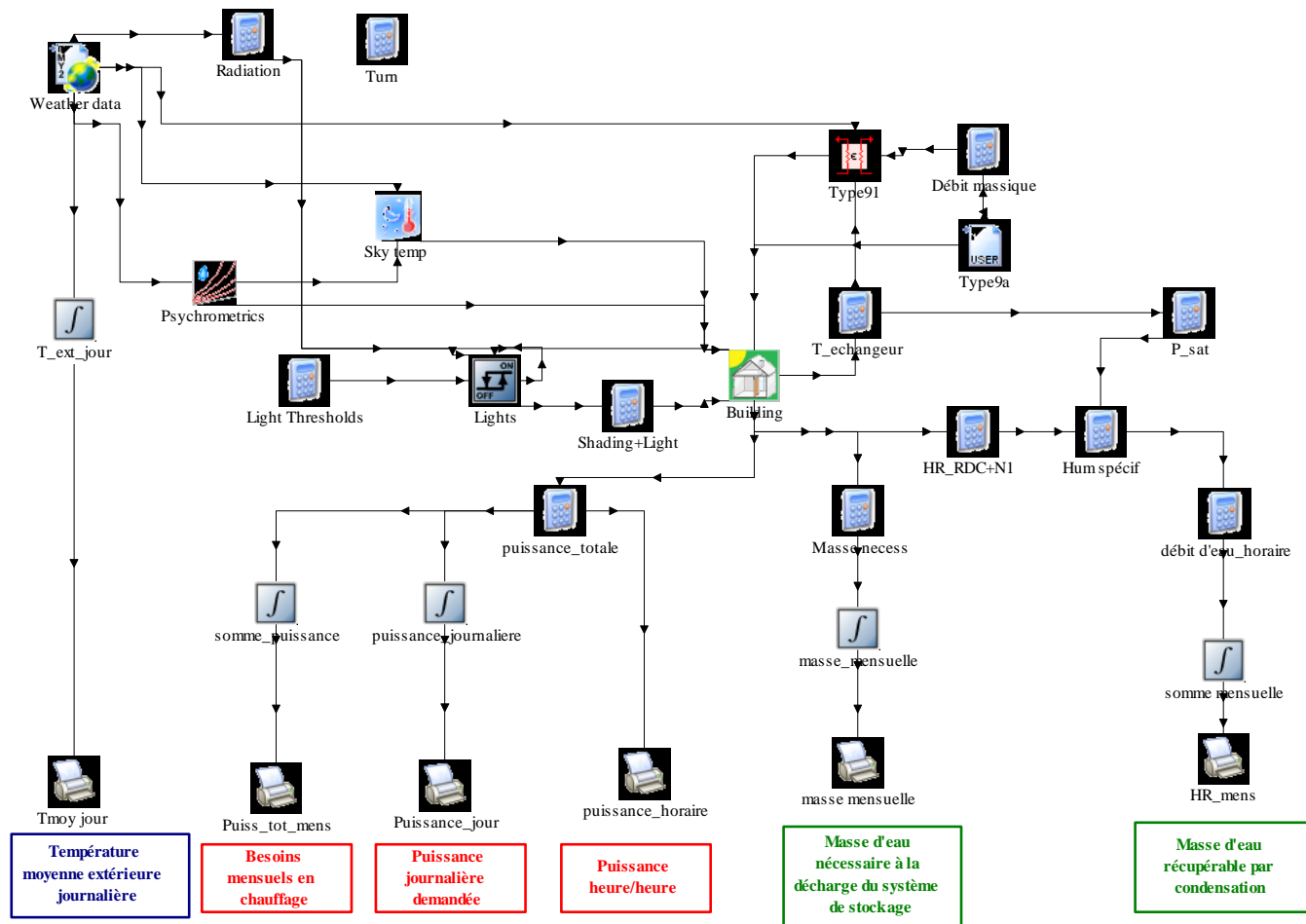


Figure 5.2 : Le système dans l'environnement TRNSYS

Le type 56 est le composant le plus complexe du modèle, puisqu'il rassemble à lui seul toutes les caractéristiques du bâtiment : architecture, composition et orientation des parois, intensité des infiltrations, etc. Sa description sera détaillée dans la partie suivante.

5.2.2. Le bâtiment : la maison INCAS

5.2.2.1. Présentation générale

Créée par l'Institut National de l'Energie Solaire (INES), la plate-forme de test INCAS est dédiée au développement d'habitations à énergie positive et basse consommation. Cet outil expérimental vise à caractériser à l'échelle 1 de nouvelles technologies solaires en environnement réel. A cette fin, la construction de quatre maisons expérimentales est prévue à Chambéry, en faisant appel à différents modes de construction et d'isolation (murs en parpaing ou en béton, isolation par l'intérieur ou l'extérieur, ossature bois...). Au sein de cette étude, une large part est accordée à la modélisation de la maison individuelle témoin (Brun et al., 2009).

La maison INCAS comprend 98 m² habitables répartis sur deux niveaux (Figure 5.5.3). Avec 34% de la surface vitrée orientée sud, l'exposition du bâtiment est étudiée dans le but de profiter au maximum des apports solaires gratuits.



Figure 5.5.3 : La maison INCAS – Aperçu (Brun et al., 2009)

D'un point de vue aérodynamique, le modèle est constitué de deux zones indépendantes, l'une correspondant au rez-de-chaussée, l'autre correspondant à l'étage (Figure 5.4).

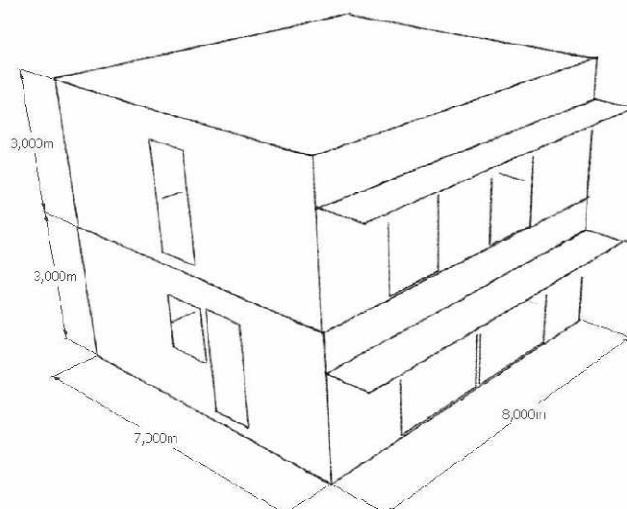


Figure 5.4 : La maison INCAS – Géométrie

L'investissement dans une technologie aussi sophistiquée qu'un stockage thermique de longue durée paraît difficilement concevable sans consentir au préalable des efforts au niveau de l'isolation thermique du bâtiment, afin de réduire sa consommation énergétique. En partant de ce constat, l'étude s'est naturellement dirigée vers un bâtiment économe en énergie de type Bâtiment à Basse Consommation (BBC).

Mis en avant par le Grenelle de l'Environnement comme objectif d'ici 2012 pour les bâtiments neufs, le label BBC correspond à un ensemble d'exigences réglementaires définies par l'arrêté ministériel du 8 mai 2007. Conformément à la Réglementation Thermique 2005 (RT 2005), ce label est définie par une consommation conventionnelle d'énergie primaire du bâtiment inférieure ou égale à $50(a+b)\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$. Cette consommation, comprenant le chauffage, le refroidissement, la ventilation, la production d'Eau Chaude Sanitaire (ECS) et

l'éclairage des locaux, est pondérée selon les régions, à l'aide du coefficient de rigueur climatique a et d'un coefficient b , traduisant l'influence de l'altitude.

5.2.2.2. Composition des parois

La composition des murs, des planchers et des plafonds du bâtiment est détaillée dans le Tableau 5.1. Les émissivités des parois sont fixées à 0.30 et les coefficients d'absorption (intérieurs et extérieurs) à 0.60. Un accent fort est mis sur l'isolation, avec une couche d'isolant de 20 cm d'épaisseur sur les murs extérieurs, 25 cm sur le plancher du rez-de-chaussée et 40 cm au niveau du plafond des combles.

| Type de paroi | Nature du matériau | Épaisseur (cm) | Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | Masse volumique ($kg.m^{-3}$) | Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) |
|---|----------------------------|----------------|--|---------------------------------|---|
| Mur extérieur (épaisseur : 50cm) | Blocs béton | 15 | 0.74 | 800 | 648 |
| | Laine de verre semi-rigide | 20 | 0.035 | 12 | 840 |
| | Blocs béton | 15 | 0.74 | 800 | 648 |
| Plancher bas (épaisseur : 45 cm) | Polystyrène extrudé | 25 | 0.029 | 15 | 880 |
| | Hourdis | 16 | 1.23 | 1300 | 648 |
| | Béton lourd | 4 | 1.75 | 2400 | 880 |
| Combles (épaisseur : 41.3 cm) | Laine de verre semi-rigide | 40 | 0.035 | 12 | 840 |
| | Plaque de plâtre | 1.3 | 0.32 | 850 | 799 |
| Plancher intermédiaire (épaisseur : 22 cm) | Béton plein | 22 | 1.75 | 2400 | 880 |

Tableau 5.1 : Compositions des parois

Les coefficients d'échange convectifs au niveau de chaque parois sont considérés comme constants (Tableau 5.2).

| Plancher bas | Plancher haut | Parois verticales | Parois verticales vitrées | Plancher intermédiaire |
|------------------|------------------|-------------------|---------------------------|------------------------|
| $h_{int} = 1.78$ | $h_{int} = 4.59$ | $h_{int} = 3.29$ | $h_{int} = 3.29$ | $h_{plafond} = 4.59$ |
| $h_{ext} = 3.33$ | $h_{ext} = 18.9$ | $h_{ext} = 14.9$ | $h_{ext} = 14.9$ | $h_{plancher} = 1.78$ |

Tableau 5.2 : Coefficients d'échange convectif des parois

La maison est munie de double vitrage argon peu émissif, qui compte parmi les technologies les plus performantes du marché. Les caractéristiques des menuiseries sont recensées dans le Tableau 5.3.

| | | |
|-------------------|--|---|
| Vitrage extérieur | Epaisseur | 6 mm |
| | Emissivité extérieure | 0.837 |
| | Emissivité intérieure | 0.837 |
| | Transmission solaire | 0.784 |
| | Réflectance extérieure | 0.071 |
| | Réflectance intérieure | 0.071 |
| | Conductivité thermique | $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| Argon | Epaisseur | 16 mm |
| | Conductivité thermique | $0.0163 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| | Chaleur spécifique | $521.9 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| | Masse volumique | 1.78 kg.m^{-3} |
| Vitrage intérieur | Epaisseur | 6 mm |
| | Emissivité extérieure | 0.103 |
| | Emissivité intérieure | 0.837 |
| | Transmission solaire | 0.571 |
| | Réflectance extérieure | 0.229 |
| | Réflectance intérieure | 0.156 |
| | Conductivité thermique | $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |
| Cadre | Coefficient de déperdition thermique U | $1.3 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ |
| | Fraction de cadre | 15% |
| | Absorptivité | 90% |

Tableau 5.3 : Caractéristiques détaillées des menuiseries

Les plans détaillés des façades de la maison, illustrant notamment la disposition et les dimensions des ouvertures, sont disponibles en annexe A.

5.2.2.3. Apports internes

Les apports thermiques internes, liées à la présence humaine dans le bâtiment et à l'utilisation d'appareils électriques, ont une influence non négligeable sur la consommation énergétique du bâtiment. La présence humaine est modélisée via un scénario d'occupation. Ce dernier correspond à une famille de 4 personnes, ayant une activité extérieure chaque jour de la semaine :

- 2 personnes sont présentes de 17 heures à 18 heures
- 4 personnes sont présentes de 18 heures à 8 heures.

En considérant un dégagement de chaleur sensible de 80W par personne, les gains thermiques annuels liés aux occupants s'élèvent à 1690 kWh. Le modèle adopté suppose que cette puissance est uniquement d'origine convective.

La maison est équipée d'appareils d'électroménager, d'audiovisuel, d'informatique et d'éclairage très performants (classe A, ampoules à basse consommation...). Sous cette hypothèse, un planning de puissance dissipée est établi (Figure 5.5). Ce

scénario aboutit à des apports annuels de 1600 kWh. Ici encore, la puissance est uniquement d'origine convective. Par ailleurs, la puissance totale associée aux gains thermiques internes est équitablement partagée entre le rez-de-chaussée et l'étage.

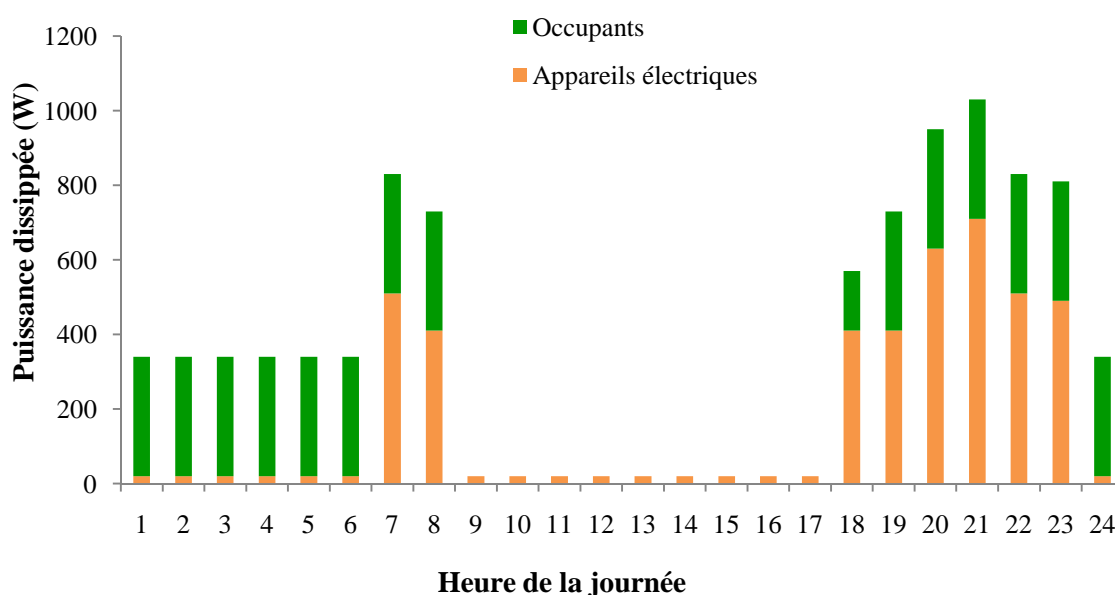


Figure 5.5 : Apports internes liés aux occupants et à l'utilisation d'appareils électriques

5.2.2.4. Ventilation

La ventilation est un paramètre crucial dans l'analyse du comportement thermique global du bâtiment. Son influence est d'autant plus forte que le bâtiment est très isolé. Dans notre cas, la ventilation mécanique est assurée par un système à double flux, avec un débit de 0.5 vol.h^{-1} et un rendement de 0.75. Un débit supplémentaire, dû aux infiltrations d'air, est pris en compte ; il est supposé constant et égal à 0.042 vol.h^{-1} .

En période estivale (mois de juin, juillet et août), le système de ventilation double flux est désactivé. En lieu et place, une surventilation nocturne de 4 vol.h^{-1} est appliquée de 22h à 7h ; le reste de la journée, le débit est fixé à une valeur de 0.542 vol.h^{-1} .

5.2.2.5. Sources d'humidité

Les sources de production de vapeur d'eau dans une maison sont nombreuses. L'humidité provient essentiellement des occupants, via la respiration et la transpiration, et de leurs activités (douche, bains, cuisine...). Quelques taux moyen de production de vapeur d'eau en kg.h^{-1} sont répertoriés dans le Tableau 5.4.

| Sources d'humidité | | Production de vapeur d'eau horaire (kg.h ⁻¹) | Production de vapeur d'eau journalière (kg.jour ⁻¹) |
|--------------------|------------------------------|--|---|
| Occupants | Respiration et transpiration | 0.05 | 2.90 |
| Activités humaines | Douche | 2.6 | 1.47 |
| | Cuisine | 0.48 | 0.48 |

Tableau 5.4 : Sources d'humidité et taux moyen de production de vapeur d'eau, d'après (TenWolde and Pilon, 2007)

Le mode de stockage de chaleur mis au point au cours de cette thèse, reposant sur un phénomène de sorption/désorption de vapeur d'eau, prévoit l'utilisation de la vapeur d'eau issue de l'habitat pour alimenter le réacteur thermo-chimique durant la saison de chauffage. Par conséquent, l'identification des sources d'humidité et l'évaluation de la quantité d'eau disponible au sein du bâtiment sont des paramètres clés dans le dimensionnement du système. Les taux moyens de production liés aux activités humaines, telles que la douche ou la cuisine, sont donnés à titre indicatifs. En réalité, bien d'autres facteurs pourraient augmenter le bilan ; par exemple, la présence de plantes ou le séchage du linge sont également génératrices d'humidité. A ce stade des travaux, les simulations prennent en uniquement considération la part de vapeur d'eau issue de la respiration et de la transpiration des occupants. Les quantités d'eau évaluées constituent donc un minimum.

Dans le cadre de cette étude, une réflexion approfondie a été menée au sujet de la quantité de matériau de stockage nécessaire à la couverture des besoins en chaleur hivernaux pour le chauffage, au détriment de la modélisation fine du comportement thermo-hygrique du bâtiment. La représentation rigoureuse des transferts couplés thermo-hygro-aérauliques mis en jeu dans le bâtiment nécessiterait une véritable étude de fond mettant en œuvre, par exemple, un modèle de type tampon hygroscopique. Ici, l'étude se limitera à l'introduction des taux de production d'humidité dans TRNSYS, en vue d'estimer la quantité d'eau globale disponible dans l'air extrait de l'habitat.

5.2.2.6. Données météorologiques

La Règlementation Thermique 2005 (RT 2005) répartit la France en 8 zones climatiques, regroupées en trois zones *hiver* (H1, H2 et H3) et quatre zones *été* (a, b, c et d). L'objectif étant de dimensionner un système de chauffage, une attention particulière a été portée sur les zones *hiver*. Les zones H1, H2 et H3 sont définies en fonction des consommations maximales en énergie primaire Cep_{max} , incluant le chauffage, le refroidissement, la ventilation, la production d'ECS et l'éclairage (Tableau 5.5).

| Zone climatique | Chauffage à combustible fossiles (kWh _{ep} .m ⁻² .an ⁻¹) | Chauffage électrique, pompes à chaleur comprises (kWh _{ep} .m ⁻² .an ⁻¹) |
|-----------------|---|---|
| H1 | 130 | 250 |
| H2 | 110 | 190 |
| H3 | 80 | 130 |

Tableau 5.5 : Définition des zones climatiques selon la RT2005 – Consommation maximale en énergie primaire $C_{ep,max}$ (www.effinergie.org)

En vue d'adapter la taille du système de stockage thermique à la région d'implantation, trois sites géographiques sont sélectionnés (Figure 5.6) :

- un site en plaine, Trappes (zone H1)
- un site en montagne, Chambéry (zone H1)
- un site méditerranéen, Marseille (zone H3).

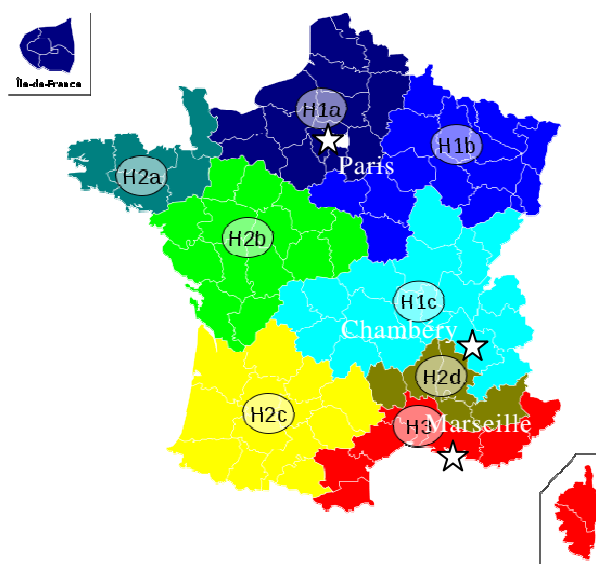


Figure 5.6 : Carte des zones climatiques en France selon la RT 2005 (www.effinergie.org)

Les données climatiques de ces trois sites sont représentées dans l'environnement TRNSYS par le type 109. Ce composant permet de lire les fichiers météorologiques, contenant des données telles que la température ambiante, la vitesse du vent, ou la radiation solaire incidente.

5.2.3. Besoins en chaleur pour le chauffage

Le système de chauffage du bâtiment est supposé idéal et sa puissance infinie. Celle-ci est dissipée exclusivement sous forme convective. La température de consigne est fixée à 19°C. Aucun système de rafraîchissement n'étant installé, l'évolution de la température est libre au-delà de cette température.

L'analyse des besoins en chaleur en fonction des régions peut se baser sur plusieurs indices de comparaison annuels, notamment :

- la demande annuelle de chauffage [kWh]
- la demande annuelle rapportée à la surface du bâtiment [kWh.m⁻²]
- la puissance maximale de chauffage [kW].

Ces grandeurs sont réunies dans le Tableau 5.6, en fonction de l'implantation géographique.

| | Trappes | Chambéry | Marseille |
|--|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Besoins annuels | 2 872 kWh | 2 728 kWh | 332 kWh |
| Besoins annuels rapportés à la surface | 29.5 kWh.m ⁻² | 28.0 kWh.m ⁻² | 3.4 kWh.m ⁻² |
| Puissance maximale de chauffage | 5.5 kW | 5.6 kW | 1.5 kW |

Tableau 5.6 : Indices de comparaison annuels des besoins de chauffage

Au regard des exigences de la RT 2005, les besoins annuels en chauffage sont certes faibles, mais pas utopiques. Le choix du bâtiment est capital pour évaluer l'intérêt du stockage thermique. Si l'installation d'un système énergétique performant dans une maison mal isolée a peu sens, l'intérêt est tout aussi limité dans le cas d'un bâtiment aux besoins en chauffage quasi-inexistants, ce qui semble être le cas de la maison INCAS installée à Marseille.

Compte tenu du champ d'application du système développé au cours de cette thèse, les travaux se sont concentrés sur les besoins en chaleur pour le chauffage, à l'exclusion de tout autre poste de consommation, tout en gardant en ligne de mire le marché de la maison individuelle à basse consommation. Pour satisfaire le critère du label BBC, la consommation en énergie primaire ne doit pas excéder 65 kWh.m⁻².an⁻¹ à Trappes et à Chambéry (pour une altitude comprise entre 400 et 800m) et 40 kWh.m⁻².an⁻¹ à Marseille. A première vue, les besoins annuels en chaleur pour le chauffage de la maison INCAS semblent assez cohérents avec cette limite maximale.

5.3. Gestion du stockage thermique au cours de la décharge

Au vu du potentiel solaire en France, sur une grande partie du territoire, la recharge du système de stockage hors période estivale paraît peu envisageable. Si une maison individuelle est munie de capteurs solaires thermiques à air, l'utilisation directe de l'air chaud pour le chauffage en complément d'un système de chauffage existant se révèle plus avantageuse. Pour cette raison, le caractère inter-saisonnier du stockage de chaleur a été conservé, avec une unique phase de charge continue effectuée durant l'été.

Concernant la décharge du système, diverses stratégies sont pertinentes selon le but visé. Deux types de gestion de la décharge du stockage ont ainsi été considérés : un mode de *stockage inter-saisonnier strict*, mettant en jeu une décharge unique et continue sur toute la saison de chauffage, et un mode de *stockage saisonnier à décharges multiples*, impliquant plusieurs décharges de chaleur en période de pointe, correspondant aux pics de consommation d'électricité. Ce second mode de gestion présente de surcroît de sérieux atouts, tant pour l'utilisateur que pour le gestionnaire de réseau.

5.3.1. Les périodes de pointe

5.3.1.1. Les enjeux

L'impact du secteur du bâtiment, responsable d'environ 43% de la consommation de chaleur en France, est décisif dans la gestion des pics de consommation à l'échelle du réseau. Dans le contexte français de chauffage à forte proportion électrique, le déstockage de chaleur en période de pointe présente un intérêt certain pour le gestionnaire de réseau, car il contribue au lissage des courbes de charge. De plus, par l'utilisation du stockage en période de pointe, le recours à certaines centrales à démarrage rapide, plus précisément les centrales à combustibles fossiles, peut être évité. En participant ainsi à la diminution des émissions de gaz à effet de serre, les décharges de chaleur concentrées sur les périodes de pointe susciteraient un véritable bénéfice sur le plan environnemental.

Restreindre l'utilisation du stockage thermique aux périodes de pointe suppose l'existence préalable d'un système de chauffage, ce qui rend le système particulièrement adapté au marché de la rénovation. En particulier, l'installation d'un système de stockage thermochimique utilisant l'air comme fluide caloporteur en synergie avec une pompe à chaleur air/air apparaît judicieux. Les pompes à chaleur présentent en effet un inconvénient majeur : leurs performances dépendent fortement de la température de la source. En période de grand froid, leur rendement chute et leur consommation d'électricité peut s'en ressentir. L'utilisation d'un stockage thermique en complément d'une pompe à chaleur à air permettrait de réduire la demande d'électricité et de la différer aux heures creuses. Les avantages sont alors partagés : pour l'usager, la facture d'électricité réduite ; pour EDF, le

stockage permet de diminuer voire d'effacer les pics de demande d'électricité, notamment associés aux pics de froid.

Dans la consommation énergétique des maisons individuelles, deux périodes de pics de consommation sont aisément identifiables : l'hyper-pointe correspondant à la fin de la journée, entre 18h et 20h (Figure 5.7), et les jours les plus froids de l'année (Figure 5.8).

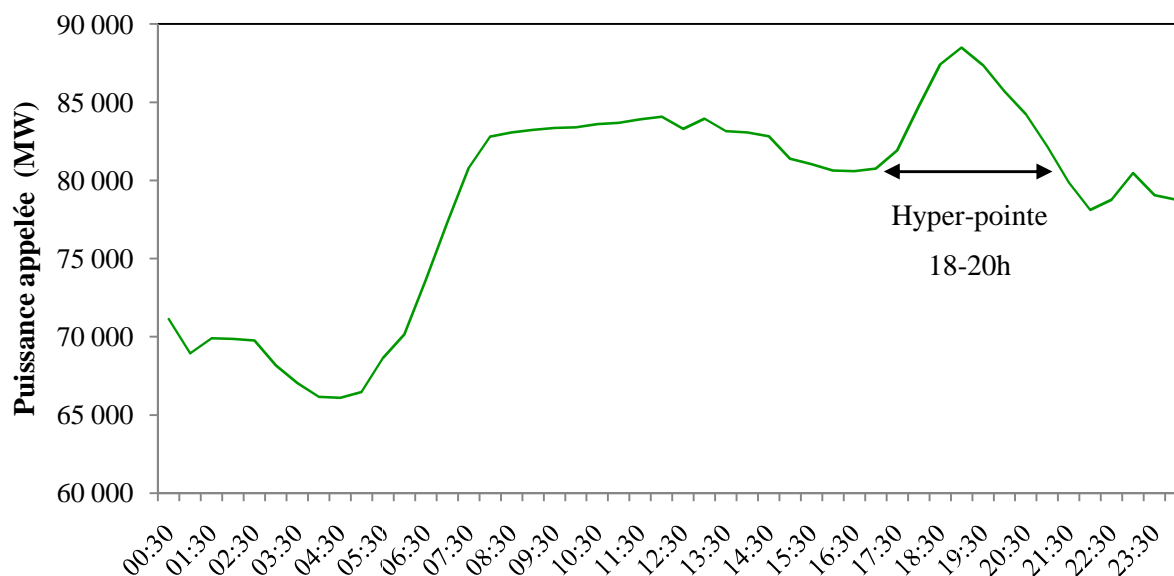


Figure 5.7 : Consommation d'électricité en France – Journée du 20 janvier 2010 (RTE, 2010)

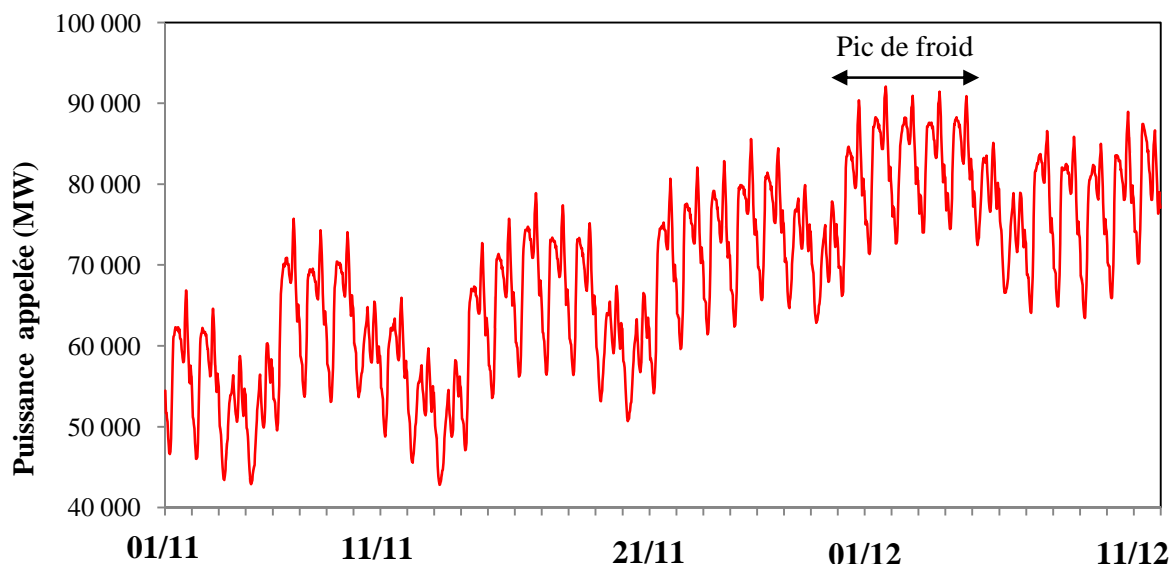


Figure 5.8 : Consommation d'électricité en France – Période du 1^{er} novembre au 11 décembre 2010 (RTE, 2010)

Etant donnée la constante de temps du système de stockage thermochimique, de l'ordre de plusieurs heures, les hyper-pointes de 18-20h paraissent difficilement

accessibles. C'est pourquoi l'étude s'est focalisée sur le déstockage de chaleur en période de pic de froid.

5.3.1.2. Les jours EJP

La tarification EJP, pour Effacement des Jours de Pointe, vise à décourager la consommation d'électricité les jours où le réseau est le plus sollicité, notamment en période de grand froid. Il permet de bénéficier pendant 343 jours par an d'un tarif proche de celui des Heures Creuses du tarif Heures Pleines / Heures Creuses (Tableau 5.7). En contrepartie, le prix du kWh est plus élevé pendant 22 jours par an, répartis entre le 1er novembre et le 31 mars. La durée d'effacement est de 18 heures, de 7h à 1h du matin (EDF, 2010).

| Tarif | Prix HT (€/kWh ¹) | Prix TTC (€/kWh ¹) |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|
| Normal | 0.0641 | 0.0894 |
| EJP | 0.4107 | 0.5437 |

Tableau 5.7 : Tarif EJP au 15 août 2010

Les jours EJP sont gérés par EDF à partir des prévisions de consommation du parc électrique, dans le but d'optimiser au mieux l'équilibre production/ consommation. Le plus souvent, ils correspondent aux jours de forte demande, comme lors d'une vague de froid sur le territoire, mais ils peuvent également être placés en cas d'indisponibilité de centrales de production ou de lignes de transport d'électricité à haute tension. Depuis le 1^{er} décembre 2006 la France est divisée en 4 zones EJP : OUEST, PACA, France NORD et France SUD. Chaque zone est susceptible de placer un jour EJP indépendamment du calendrier des autres zones. Le placement d'un jour EJP dépendra de la situation particulière de l'équilibre production/consommation à l'intérieur de chaque zone.

Bien que la tarification EJP ne soit plus disponible à la souscription depuis fin 1998, ces 22 jours EJP sont un bon indicatif des périodes critiques de l'hiver, où une très forte demande d'électricité pourra générer des tensions sur le réseau.

5.3.1.3. Repérage des périodes de pointe dans l'année

L'identification des 22 jours EJP a été effectuée en suivant les températures journalières moyennes à Trappes, Chambéry et Marseille. Pour ce faire, les fichiers de données climatiques du logiciel TRNSYS ont été analysés et les 22 jours EJP ont été désignés comme étant les 22 jours les plus froids de l'année. La seconde période étudiée correspond aux 40 jours les plus froids de l'année.

Afin de réellement repérer les 40 jours les plus froids de l'année, la saison de chauffage a été élargie du 1^{er} octobre au 30 avril. Ceci se justifie particulièrement dans le cas de la zone H1, où les mi-saisons peuvent s'avérer assez fraîches. Le recensement exact des 22 et des 40 jours les plus froids est détaillé en annexe B. A titre d'exemple, la Figure 5.9 illustre le pointage des jours les plus froids du mois de janvier.

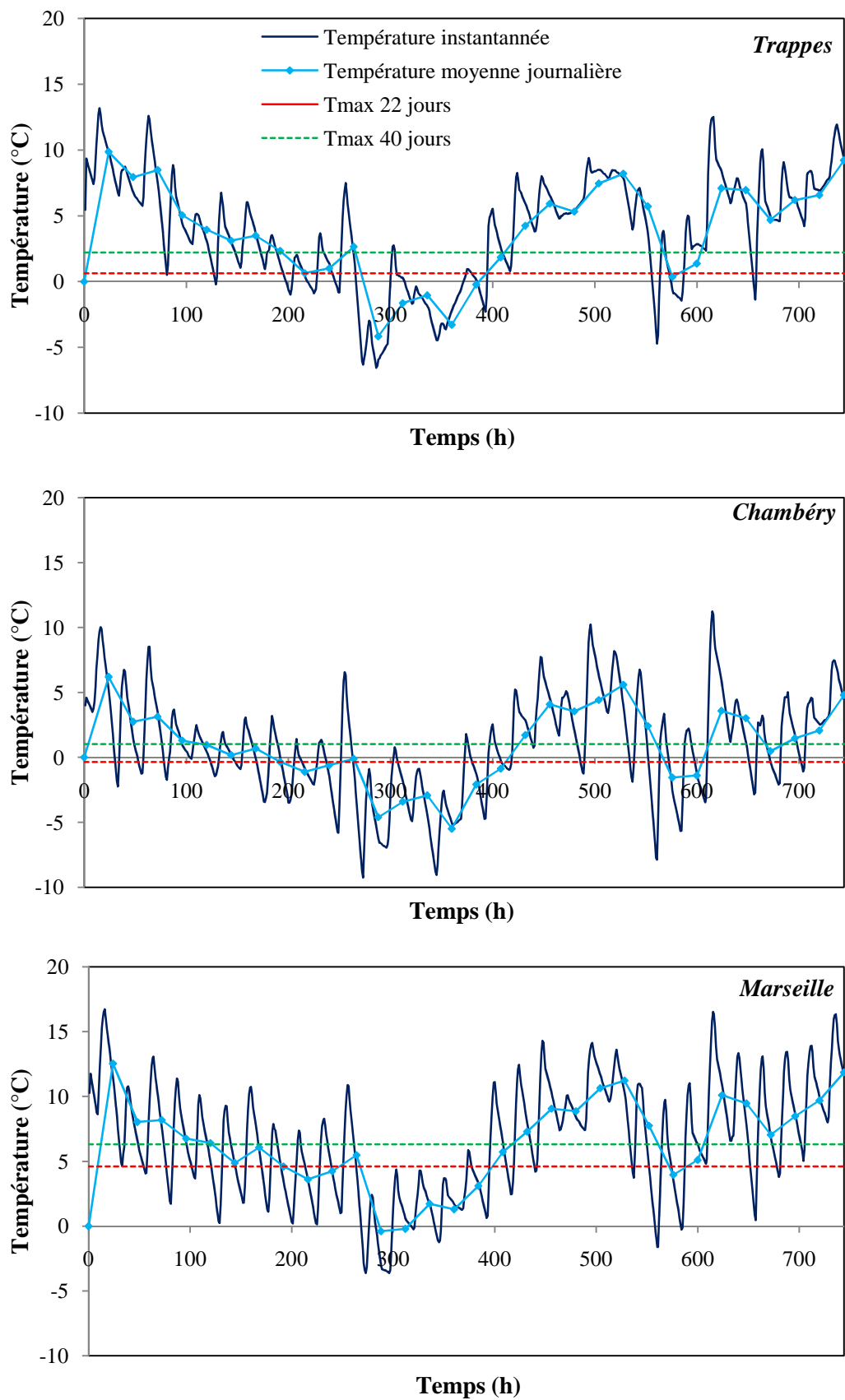


Figure 5.9 : Repérage des jours EJP – Exemple du mois de janvier à Trappes, Chambéry et Marseille

Les limites maximales de la température moyenne journalière correspondant à ces deux périodes sont rassemblées dans le Tableau 5.8. En deçà de ces seuils, les jours sont donc classés dans les 22 ou 40 jours les plus froids.

| | Trappes | Chambéry | Marseille |
|--|---------|----------|-----------|
| Seuil de température moyenne journalière 22 jours EJP | 0.64°C | -0.35°C | 4.60°C |
| Seuil de température moyenne journalière 40 jours les plus froids | 2.21°C | 1.02°C | 6.32°C |

Tableau 5.8 : Températures limites correspondant aux 22 jours EJP et aux 40 jours les plus froids

5.3.2. Scénarios de décharge retenus

5.3.2.1. Stockage inter-saisonnier strict

Ce premier mode de décharge de chaleur, que l'on qualifiera d'*inter-saisonnier strict*, repose sur une stratégie à l'échelle annuelle (Figure 5.10). La période estivale est entièrement dédiée à la recharge du système. La phase de décharge est effectuée en une fois, en continu, sur toute la saison de chauffage. Le stockage de chaleur est alors dimensionné pour couvrir la totalité de la demande en chaleur pour le chauffage du bâtiment (cf. Tableau 5.6). Ce type de gestion vise une fraction solaire de 100%.

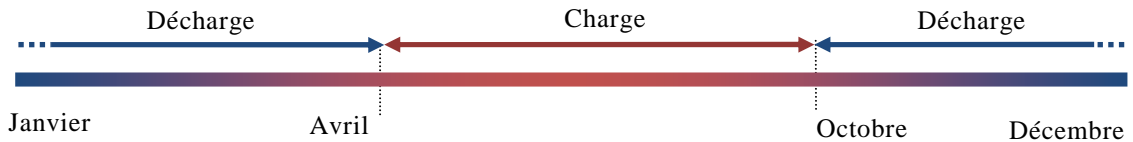


Figure 5.10 : Vision schématique du mode de stockage inter-saisonnier strict

5.3.2.2. Stockage inter-saisonnier avec décharges en période de pointe

En adoptant cette stratégie, le stockage inter-saisonnier est conçu pour l'effacement de pointes. Le stockage thermochimique est toujours régénéré durant l'été, mais il est déchargé uniquement en période de pic de demande en électricité (Figure 5.11). Ces périodes coïncident généralement avec les vagues de froid. Ce mode de fonctionnement sera désigné sous l'appellation *mode de stockage à décharges multiples*.

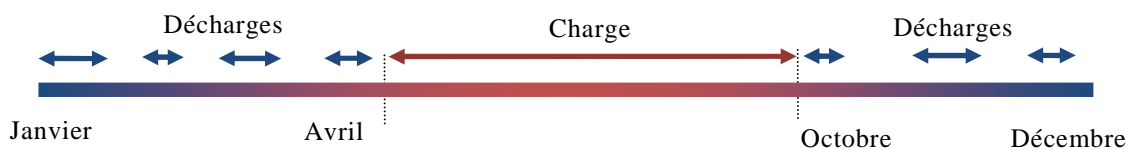


Figure 5.11 : Vision schématique du mode de stockage à décharges multiples

Le recours à de multiples décharges dans l'année en période de pointe présente plusieurs atouts de taille. Outre la diminution de la facture énergétique pour l'utilisateur, il permet la réduction des volumes de stockage par rapport au cas d'une décharge continue durant tout l'hiver. Dans le cadre de notre étude, le stockage sera dimensionné pour les 22 et les 40 jours les plus froids.

5.3.3. Demande en chaleur en période de pointe

En comparant les besoins annuels en chaleur associés aux 22 et aux 40 jours les plus froids à la demande énergétique du reste de l'année, l'enjeu de la couverture de ces périodes est clairement mis en évidence (Figure 5.12).

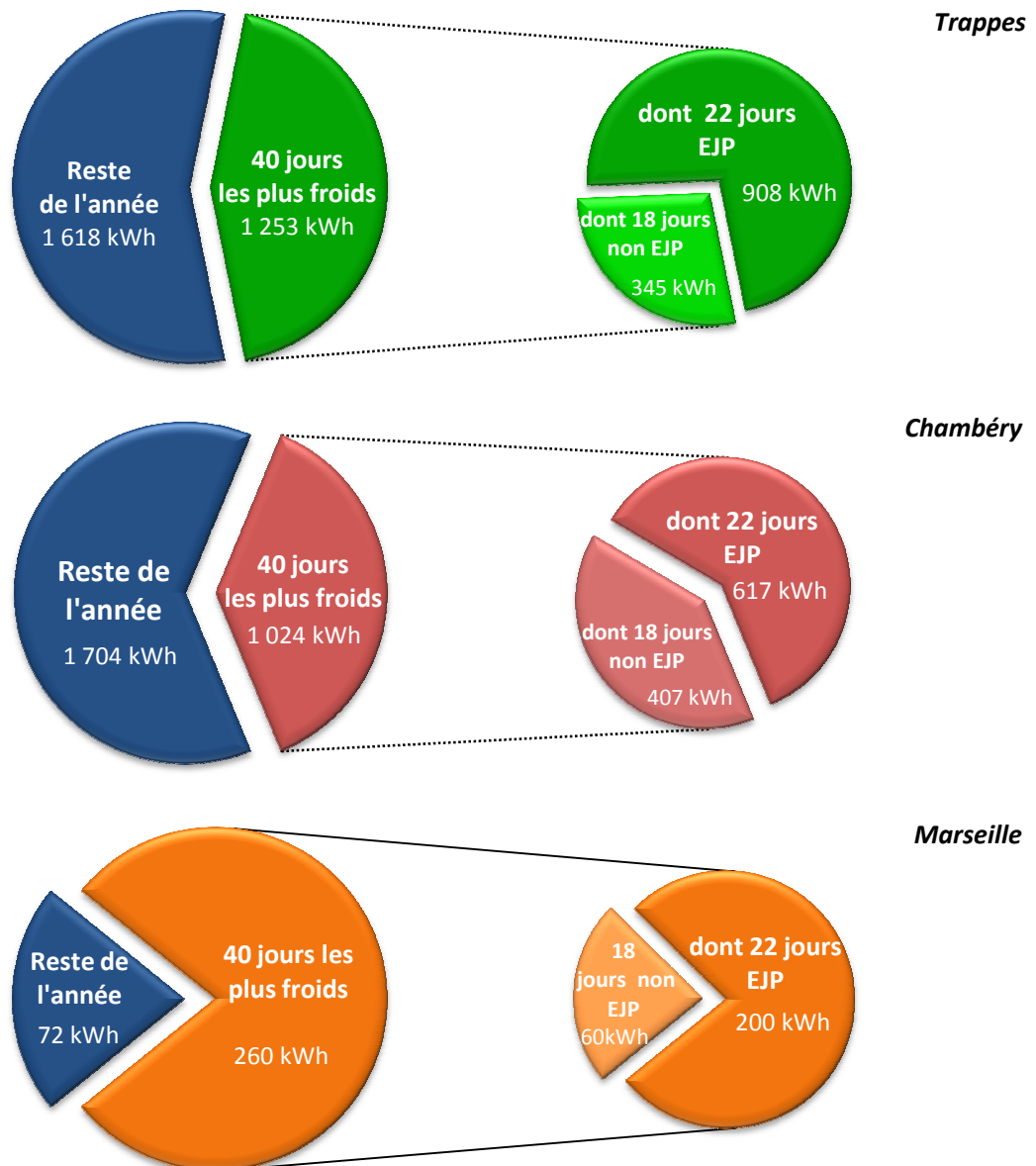


Figure 5.12 : Part de la demande des 20 et 40 jours les plus froids dans la demande annuelle en chaleur

Dans le cas particulier des régions méditerranéennes, où les besoins en chaleur de la maison INCAS sont assez limités, la saison de chauffage est relativement courte, c'est pourquoi les 40 jours les plus froids de l'année comptent pour la quasi-totalité des besoins annuels, en l'occurrence 78%. Dans des régions où la saison de chauffage est longue, ce qui est le cas en zone H1, les 40 jours les plus froids de l'année représentent tout de même une part substantielle de la demande annuelle en chaleur : cette fraction s'élève à 44% des besoins annuels à Trappes et 38% des besoins annuels à Chambéry.

5.4. Dimensionnement du système de stockage

5.4.1. Estimation de la quantité d'eau disponible

5.4.1.1. Hypothèses de calcul

L'évaluation de la quantité d'eau disponible est une question fondamentale, car la vapeur d'eau est un réactif pour le phénomène de sorption sur le composite zéolithe-MgSO₄. Le système envisagé repose sur l'utilisation de l'humidité de l'air issu de l'habitat pour alimenter le phénomène de sorption. Afin d'étudier la faisabilité d'un tel système, deux grandeurs sont à considérer : d'une part, la masse d'eau nécessaire à l'accomplissement de la réaction, d'autre part la masse d'eau récupérable par condensation.

Sur une période donnée, la masse d'eau nécessaire est déterminée à partir de la demande en chaleur du bâtiment, exprimée en kJ, et de la chaleur de sorption ($\Delta H = 4532 \text{ kJ.kg}^{-1}$ d'eau sorbée) :

$$m_{\text{eau nécessaire}} = \frac{E_{\text{demande chauffage}}}{\Delta H} \quad (5.1)$$

La masse d'eau récupérable par condensation est déduite des données d'humidité spécifique ω de l'air régnant dans chaque zone du bâtiment et du volume horaire d'air échangé V_h ; pour la maison INCAS, cette grandeur s'élève à $146.25 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. En première approximation, le calcul suppose le cas idéal où l'intégralité de l'eau contenue dans l'air est récupérable.

$$m_{\text{eau récupérable}} = \omega \rho_{\text{air sec}} V_h \quad (5.2)$$

5.4.1.2. Estimation des quantités d'eau nécessaire et récupérable

Pour le mode de stockage inter-saisonnier strict, une approche globale a été adoptée en raisonnant sur toute la saison de chauffage, qui s'étend du 1^{er} octobre au 30 avril en zone H1 (Trappes et Chambéry), et du 1^{er} novembre au 31 mars en zone H3 (Marseille). Le même raisonnement a été suivi pour estimer les quantités d'eau nécessaire et récupérable au cours des périodes de pointes des 40 et 22 jours les plus froids de l'année. Au regard des besoins en eau pour alimenter le réacteur en phase de décharge, la quantité d'eau récupérable dans l'habitat paraît tout à fait satisfaisante (Tableau 5.9).

| Mode de stockage | Période de décharge | Quantité d'eau | Trappes | Chambéry | Marseille |
|---|------------------------------|-------------------------|----------|----------|-----------|
| Stockage inter-saisonnier strict | Toute la saison de chauffage | Masse d'eau nécessaire | 1 645 kg | 1 818 kg | 261 kg |
| | | Masse d'eau récupérable | 9 725 kg | 9 788 kg | 6 833 kg |
| Stockage saisonnier à décharges multiples | 40 jours les plus froids | Masse d'eau nécessaire | 753 kg | 813 kg | 206 kg |
| | | Masse d'eau récupérable | 1 737 kg | 1 679 kg | 1 562 kg |
| | 22 jours EJP | Masse d'eau nécessaire | 460 kg | 490 kg | 158 kg |
| | | Masse d'eau récupérable | 921 kg | 907 kg | 890 kg |

Tableau 5.9 : Quantités d'eau nécessaire et récupérable

Toutefois, ces travaux préliminaires de dimensionnement à l'échelle annuelle ne peuvent traduire le comportement dynamique du stockage. La puissance libérée au cours de la décharge est étroitement liée au niveau d'humidité de l'air d'alimentation du système. Le niveau d'humidité dans l'air est lui-même très dépendant du climat, mais également des activités des occupants et de la nature de l'enveloppe du bâtiment. A ce stade, seule la modélisation rigoureuse du comportement thermo-hygro-aéroulque du bâtiment et/ou le retour d'expériences sur le terrain peuvent fournir des informations sur l'évolution instantanée des quantités d'eau disponible dans l'air extrait de l'habitat. La question des interactions entre les occupants et l'enveloppe est complexe. Cet aspect, non traité dans cette thèse, révélera sans doute la nécessité d'un appoint ponctuel d'eau si le système requiert plus de puissance.

5.4.2. Dimensionnement du réacteur de stockage

5.4.2.1. Conception modulaire du réacteur

Elément central du système de stockage thermique, le réacteur thermochimique est le siège des réactions de charge (désorption de vapeur d'eau) et de décharge (sorption de vapeur d'eau) de chaleur. Sa géométrie et sa configuration sont des éléments décisifs, car ils conditionnent les performances du système global. La nature des échanges, impliquant un gaz et un solide en milieu poreux, rend la conception du réacteur particulièrement complexe : il s'agit de privilégier les transferts de matière, tout en maximisant la récupération de chaleur par l'air.

Afin d'optimiser son utilisation tout au long de la période hivernale, la conception du réacteur est modulaire (Figure 5.13).

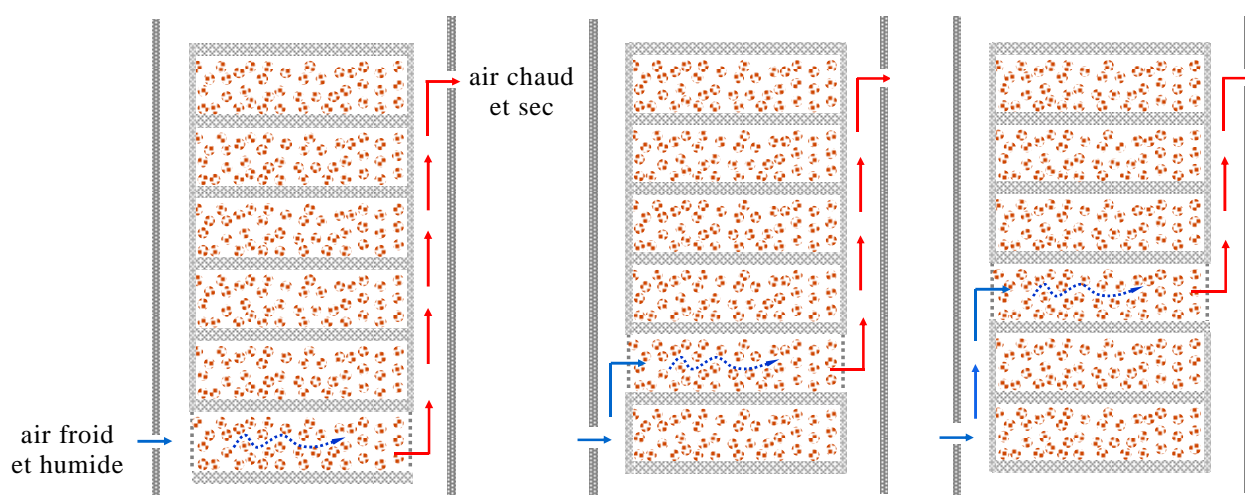


Figure 5.13 : Principe du réacteur de stockage modulaire – Phase de décharge

Dans le mode de fonctionnement le plus simple, les modules sont déchargés un à un. Le matériau de stockage est alimenté en air humide via une entrée latérale située au fond du réservoir. La fraction de vapeur d'eau contenue dans l'air humide diminue à mesure que l'air traverse le réacteur. Fluide support du réactif, l'air humide est également le fluide caloporteur : en captant la chaleur dégagée par le phénomène de sorption ayant lieu sur le composite, l'air initialement frais et humide sort du système plus chaud et plus sec.

Une isolation thermique est mise en place entre chaque module. En cas de pic de consommation, la décharge de plusieurs modules en parallèle peut être envisagée afin d'obtenir plus de puissance ; ce mode de décharge pourra être commandé par une régulation adéquate. Chaque unité est dimensionnée pour couvrir les besoins en chaleur d'une période déterminée, pouvant s'étendre sur plusieurs jours voire plusieurs semaines.

5.4.2.2. Eléments de dimensionnement

Il s'agit ici d'estimer le volume du réservoir/réacteur thermochimique de stockage de chaleur. Les grandeurs issues des simulations TRNSYS à l'échelle du bâtiment, en particulier les besoins en chaleur et la puissance maximale demandée, sont ainsi confrontées aux performances expérimentales d'un module élémentaire de matériau composite zéolithe – sulfate de magnésium. Cette unité, représentant l'élément de base de construction du réacteur, a été caractérisée en termes d'énergie et de puissance libérées au cours d'essais de sorption (cf. chapitre 4, partie 4.3. *Expérimentation à grande échelle*). Les principaux résultats de l'expérimentation en phase de décharge de chaleur sont rappelés dans le Tableau 5.10. A partir de ces éléments, le dimensionnement du stockage est réalisé en déterminant le nombre de modules requis pour la couverture des besoins correspondant à la saison complète, aux 22 jours EJP et aux 40 jours les plus froids de l'année.

| | | |
|--------------------------|---------------------------------|---|
| Dimensions du module | Volume du module | 7.1 L |
| | Masse de matériau | 4.8 kg |
| Performances en décharge | Puissance maximale disponible * | 63 W |
| | Energie totale récupérée * | 636 Wh soit 133 Wh.kg ⁻¹ ou 90 kWh.m ⁻³ |

* Résultats obtenus sous alimentation en air humide à 20°C, 50% d'humidité relative et un débit de 20 m³.h⁻¹.

Tableau 5.10 : Rappel des caractéristiques expérimentale du module de ZM15 (résultats du chapitre 4)

5.4.2.3. Dimensionnement du réacteur modulaire

Le stockage de chaleur est dimensionné pour couvrir l'ensemble des besoins énergétiques relatifs au mode de gestion envisagé : l'intégralité de la saison de chauffage pour le mode stockage inter-saisonnier strict, ou les périodes de pointes hivernales pour le mode de stockage saisonnier à décharges multiples. De cette demande en chaleur est déduit le nombre de modules de matériau ZM15 nécessaire, et par conséquent, le volume de stockage (Tableau 5.11).

| | Trappes | Chambéry | Marseille |
|------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Toute la saison de chauffage | 31.6 m ³ | 30.0 m ³ | 3.7 m ³ |
| 40 jours les plus froids | 13.8 m ³ | 11.3 m ³ | 2.9 m ³ |
| 22 jours EJP | 10.0 m ³ | 6.8 m ³ | 2.2 m ³ |

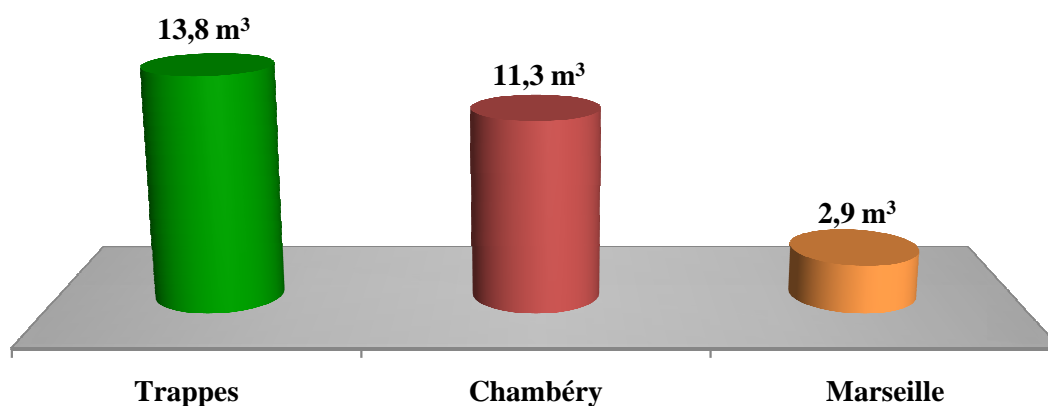
Dimensionnement réalisé à partir des performances expérimentales d'un module de 5 kg (7 L) de ZM15.

Tableau 5.11 : Volumes de stockage évalués sur la base des données expérimentales

Pour un stockage strictement inter-saisonnier, les volumes de stockage estimés en zone H1, de l'ordre de 30 m³, paraissent absolument réhibitifs. A titre de comparaison, le volume d'une cuve de fioul est de l'ordre de 1 à 3 m³. En revanche, la mise en place de ce mode de stockage est tout à fait envisageable en zone H3, car le stockage est assez compact pour rendre le système attractif.

Selon la région considérée, la limitation de la couverture des besoins aux périodes de pointes hivernales s'avère plus ou moins avantageuse. A Marseille, où les 40 jours les plus froids représentent la quasi-totalité de la saison de chauffage, la diminution du volume de stockage associée n'est que de 22%. Par conséquent, si l'investissement dans un tel système énergétique est envisagé, le choix d'un stockage capable de couvrir toute la période hivernale est entièrement justifié. A l'inverse, le gain de place est substantiel en zone H1 : la couverture des 40 jours les plus froids de l'année au lieu de la saison complète occasionne une diminution du volume de stockage de l'ordre de 60% à Trappes et à Chambéry, d'où des volumes

de stockage plus raisonnables (Figure 5.14). Devant l'enjeu que représentent les pics de froids, il paraît judicieux dans ces régions de concentrer l'effort sur ces 40 jours les plus froids.



Sous l'hypothèse d'un système à 7 modules de 7 L disposés en parallèle, alimenté par un débit d'air global de $140 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à 25°C , 50% d'humidité relative

Figure 5.14 : Volumes de stockage correspondants aux 40 jours les plus froids

En considérant le composite ZM15 comme un mélange de deux phases sans interactions, l'énergie théoriquement libérée par la sorption et réaction chimique peut atteindre $344 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ (cf. chapitre 3, *Tableau 3.5 : Densités énergétiques théoriques des matériaux bruts et du composite ZM15*). La confrontation des volumes de stockage idéaux déterminés à partir de cette limite théorique (Tableau 5.12) aux résultats du dimensionnement basés sur les données expérimentales montre qu'une infime partie du potentiel de ZM15 est exploitée. L'expérimentation avait en effet révélé la difficulté de récupérer lors de la décharge l'intégralité de l'énergie stockée en charge. A l'avenir, l'optimisation du design du réacteur permettra d'affiner le dimensionnement et d'augmenter la compacité du système.

| | Trappes | Chambéry | Marseille |
|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Toute la saison de chauffage | 8.3 m^3 | 7.9 m^3 | 1.0 m^3 |
| 40 jours les plus froids | 3.6 m^3 | 3.0 m^3 | 0.8 m^3 |
| 22 jours EJP | 2.6 m^3 | 1.8 m^3 | 0.6 m^3 |

Tableau 5.12 : Volumes de stockage théoriques

Pour satisfaire les besoins en chaleur, les modules constituant le réacteur doivent être agencés en série, du point de vue de l'écoulement d'air humide. Pour répondre à la demande en puissance, l'assemblage de plusieurs modules en parallèle peut être envisagé. D'après l'expérimentation réalisée à $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, la puissance délivrée par le module unitaire de 7 L de ZM15 s'élève à 63 W. Le choix d'un débit global

d'alimentation en air de l'ordre de grandeur du volume horaire échangé de la maison INCAS ($146.25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) impose un nombre de 7 modules en parallèle. Sous l'hypothèse d'un débit de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ par module, le réacteur reçoit donc $140 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et la puissance libérée peut atteindre un maximum de 441 W. Devant les 5.5, 5.6 et 1.5 kW demandés respectivement à Trappes, Chambéry et Marseille, le niveau de puissance fourni en décharge par un système à 7 modules en parallèle est clairement insuffisant. En l'état actuel des connaissances, des incertitudes persistent quant aux capacités du système en fonction des paramètres d'entrée, notamment le débit, la température et l'hygrométrie de l'air en entrée. En considérant ces mesures, il faudrait donc assembler près de 90 modules en parallèle pour obtenir la puissance requise en zone H1, ce qui est difficilement concevable. En outre, le système de stockage serait considérablement surdimensionné, vis-à-vis des besoins en énergie du bâtiment.

Afin de relever le niveau de puissance, plusieurs voies d'amélioration sont à explorer. D'un point de vue expérimental, une valeur optimale du débit, correspondant à la puissance maximale disponible par module, et au-delà de laquelle aucun bénéfice en puissance n'advient, devra être déterminée. L'identification de cette valeur limite conduira à un redimensionnement du système, avec un nouveau nombre de modules à disposer en parallèle. Si le niveau de puissance reste insuffisant, il conviendra d'agir sur le second principal levier de la puissance dégagée par la sorption : l'hygrométrie de l'air en entrée. La mise en place d'une source d'eau d'appoint, déclenchée uniquement en cas de fort appel de puissance, pourra être envisagée. Ainsi, les volumes de stockages attendus sont grandement inférieurs aux valeurs issues de ce pré-dimensionnement, et l'affinement des conclusions passera nécessairement par la réalisation de séries de tests à différents débits et différentes hygrométries, mais surtout par la validation d'un modèle en conséquence. Ce modèle permettra de prévoir la puissance et l'énergie dégagées en fonction de tous les paramètres impactant sur la puissance.

5.5. Conclusion

L'objet de ce chapitre est de dimensionner un système de stockage thermo-chimique à base de ZM15, adapté aux besoins énergétiques d'un Bâtiment Basse Consommation. Ce travail a été réalisé à l'aide de simulations annuelles effectuées sous TRNSYS.

Dans le concept développé au cours de cette thèse, le stockage thermique est couplé au bâtiment via le système de ventilation. Celui-ci assure donc l'alimentation en air humide durant la phase de décharge de chaleur et l'habitat devient source d'humidité. Une approche globale a été adoptée pour l'estimation de la quantité d'eau disponible dans l'air extrait du bâtiment. Ces travaux préliminaires, basés sur les seules données TRNSYS d'humidité du bâtiment, montrent que l'ajout d'un système d'appoint d'eau est a priori inutile. Une analyse plus précise de la quantité d'eau instantanée disponible en période de déstockage nécessiterait une modélisation rigoureuse du comportement thermo-hygro-aéroulque du bâtiment.

La gestion du système en décharge a été abordée selon deux stratégies, tout en conservant le caractère inter-saisonnier du stockage, avec unique phase de charge estivale. Le *stockage inter-saisonnier strict*, impliquant une phase continue de décharge sur toute la saison de chauffage, s'inclut dans la conception d'un système de chauffage 100% solaire, tandis que le *stockage saisonnier à décharges multiples*, mettant en jeu plusieurs décharges en période de pointes hivernales, exploite le stockage comme auxiliaire d'un système existant et permet de réduire la facture énergétique de l'utilisateur. Dans ce second mode, le stockage joue un rôle clé dans la gestion des pics de consommation d'électricité à l'échelle du réseau.

Après évaluation des besoins énergétiques pour le chauffage du bâtiment, la taille du stockage est estimée à partir des performances expérimentales d'un module unitaire de 7L de matériau ZM15. Les résultats du dimensionnement montrent que le stockage strictement inter-saisonnier est difficilement réalisable en dehors de la zone H3. Si à Marseille le volume de stockage estimé est acceptable (3.7 m^3), à Trappes comme à Chambéry, la taille du stockage, de l'ordre de 30 m^3 , est totalement rédhibitoire. Dans ces régions, la pertinence du stockage se situe principalement au niveau des 40 jours les plus froids, avec des volumes de 11 à 14 m^3 en zone H1. La marge de progression concernant la compacité du système est encore considérable, dans la mesure où les conditions expérimentales à la base du dimensionnement ne sont pas optimales. En effet, la densité de stockage théorique du composite ZM15 prévoit des volumes de stockage de l'ordre de 8 m^3 en zone H1 pour la totalité de la saison de chauffage.

A l'issue de ces travaux, des incertitudes demeurent quant au niveau de puissance atteint par le système au cours de la décharge. A ce sujet, le design du réacteur joue un rôle prépondérant. L'approfondissement de l'étude passera notamment par une expérimentation plus aboutie et surtout l'optimisation du design du réacteur. A cette fin, la modélisation des transferts de chaleur et de matière mis en jeu dans un lit de matériau ZM15 a été entreprise dans le chapitre suivant.

6 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-MgSO₄, 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.

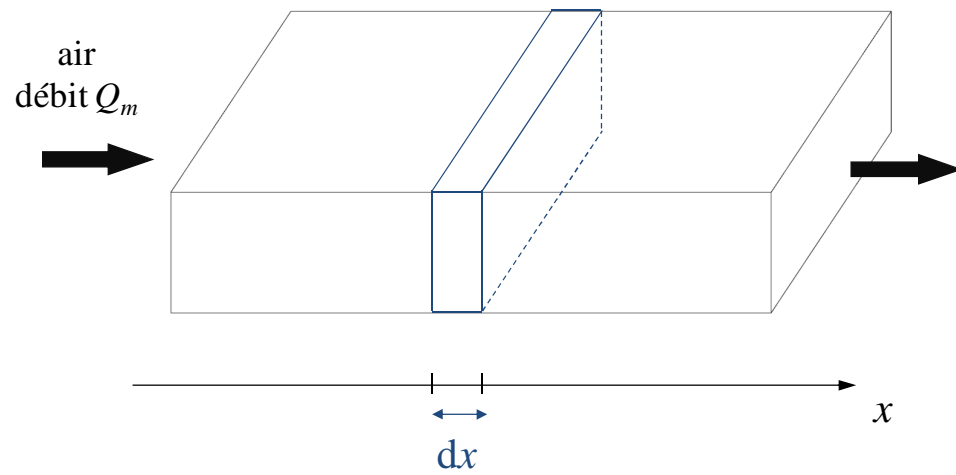


Figure 6.1 : Module élémentaire du réacteur thermochimique

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 :

$$p_v V = n_v R T \quad (6.1)$$

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⁻¹, $C_4 = 4.176 \cdot 10^{-5}$ K⁻², $C_5 = -1.445 \cdot 10^{-8}$ K⁻³ 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.

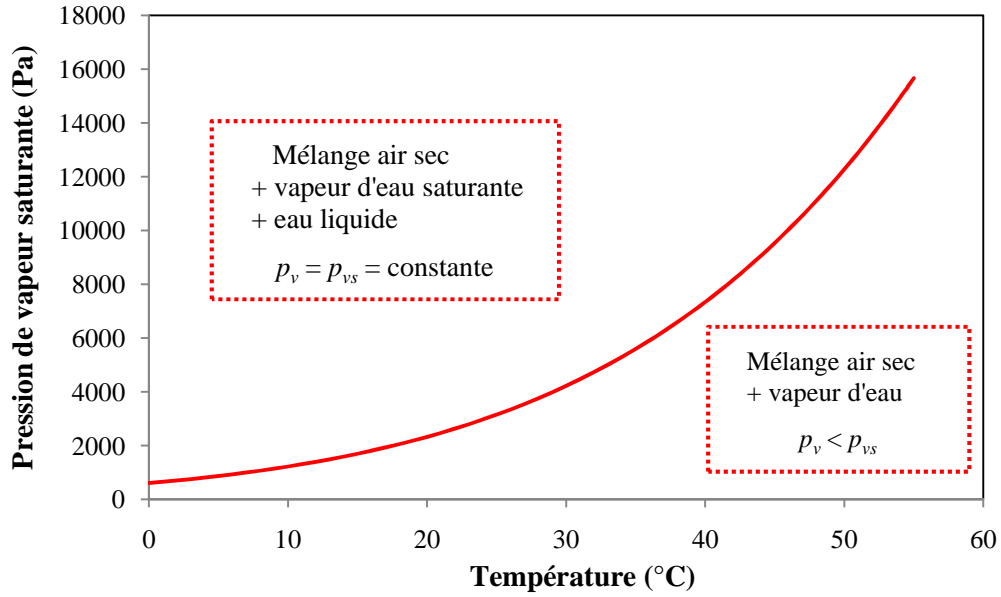


Figure 6.2 : Courbe de saturation de la vapeur d'eau

6.2.1.2. Humidité relative et humidité spécifique

L'*humidité spécifique* ω , 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 φ , 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.

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

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 ρ_{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 ω 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 λ^* , 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 λ^* 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 λ^* , à valeurs de λ_s et λ_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 λ_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.

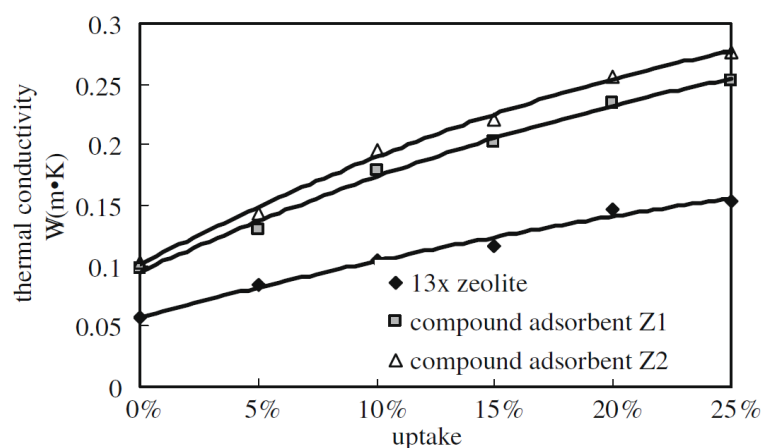


Figure 6.3 : Conductivité thermique de la zéolithe avec la fraction d'eau adsorbée (Zhao et al., 2009)

c. Détermination de la conductivité thermique équivalente du milieu poreux

La conductivité thermique effective du milieu poreux, constitué de matériau zéolithe-15% 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).

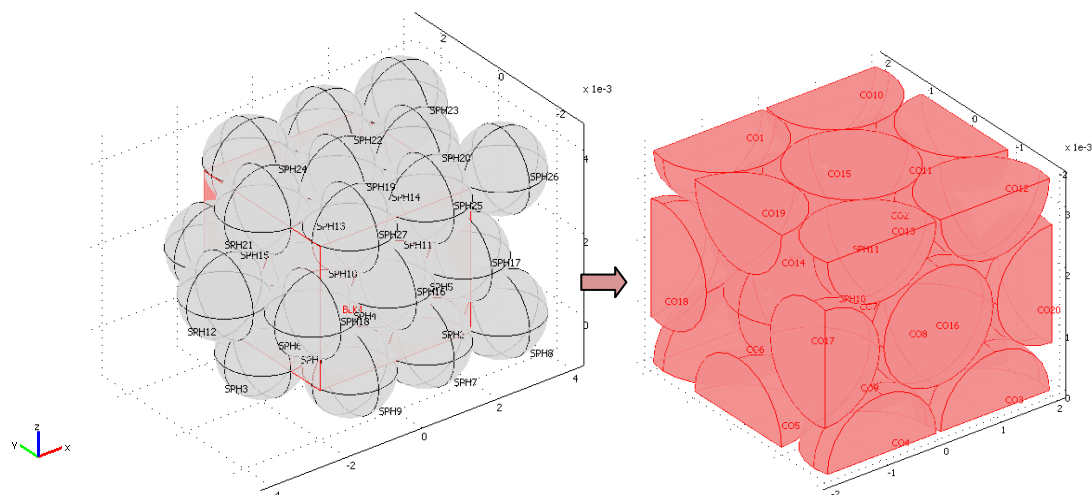


Figure 6.4 : Isolement du motif élémentaire représentatif du milieu poreux

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

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

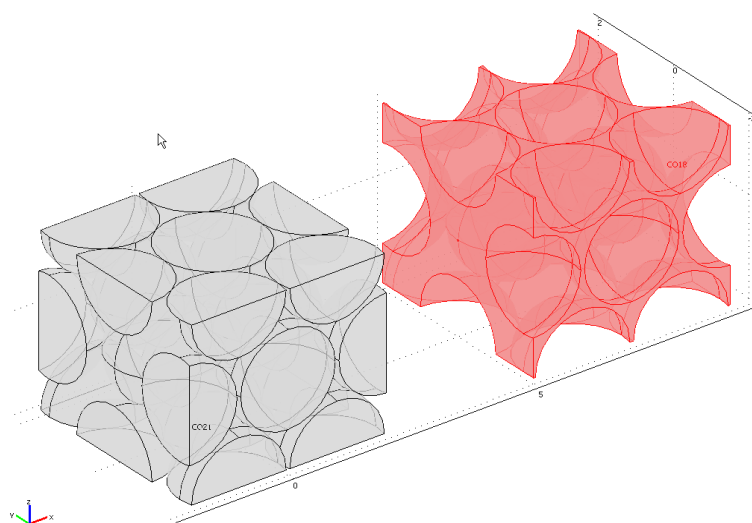


Figure 6.5 : Sous-domaine solide et sous-domaine fluide

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

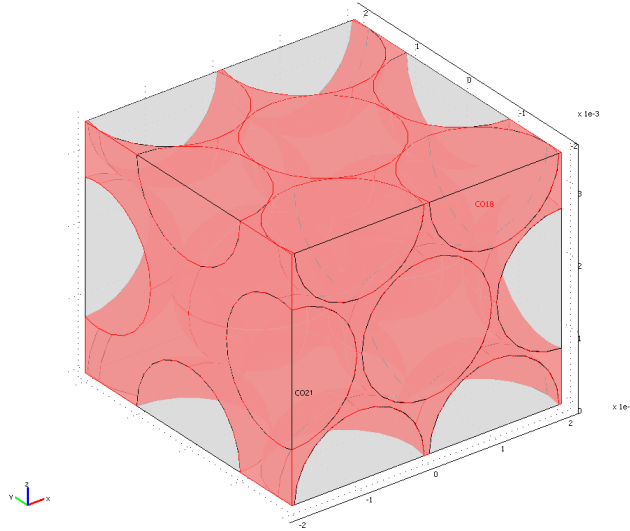


Figure 6.6 : Motif élémentaire

Dans le modèle macroscopique du stockage thermique, le milieu poreux est représenté par un milieu homogène équivalent de conductivité thermique effective λ^* . 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 λ^* 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% 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-MgSO₄. 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.

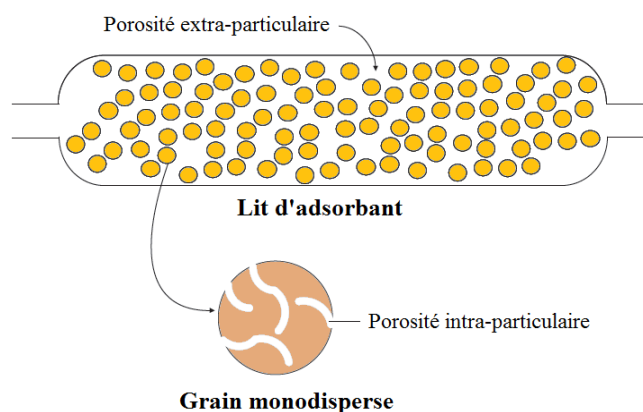


Figure 6.7 : Lit d'adsorbant constitué de particules monodisperses

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*).

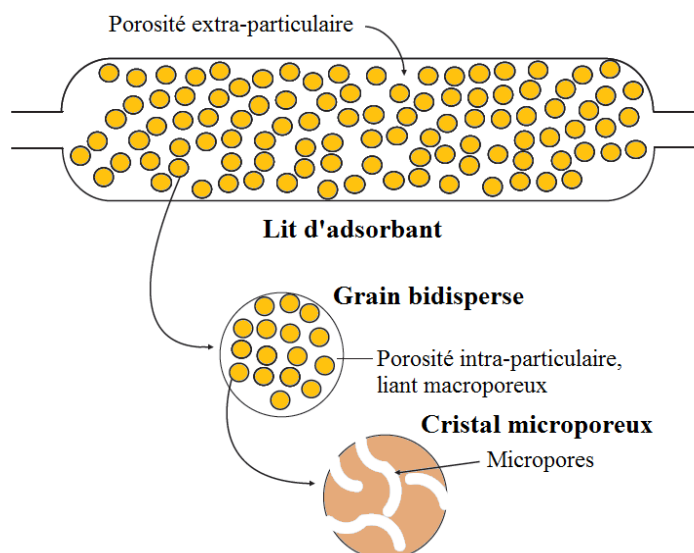


Figure 6.8 : Lit d'adsorbant constitué de particules bidisperses

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 $3 < Re^{0.6} < 10^4$, 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).

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

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

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).

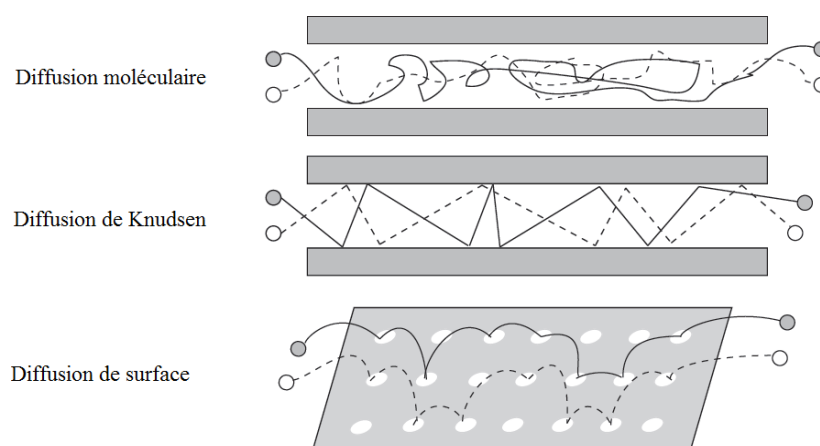


Figure 6.9 : Modes de transferts de matière macroporeux (Krishna, 1993)

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 σ_{12} et la constante de force ε_{LJ} . Ω est un fonction de σ_{12} et de ε_{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 τ_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 τ_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.

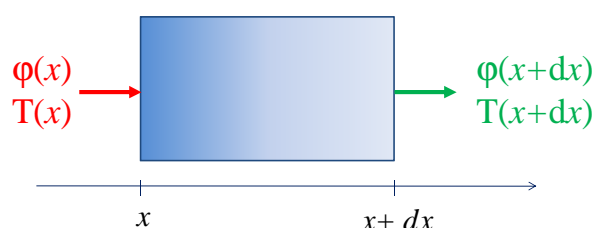


Figure 6.10 : Volume élémentaire du lit

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 ω , 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°C (Figure 6.11).

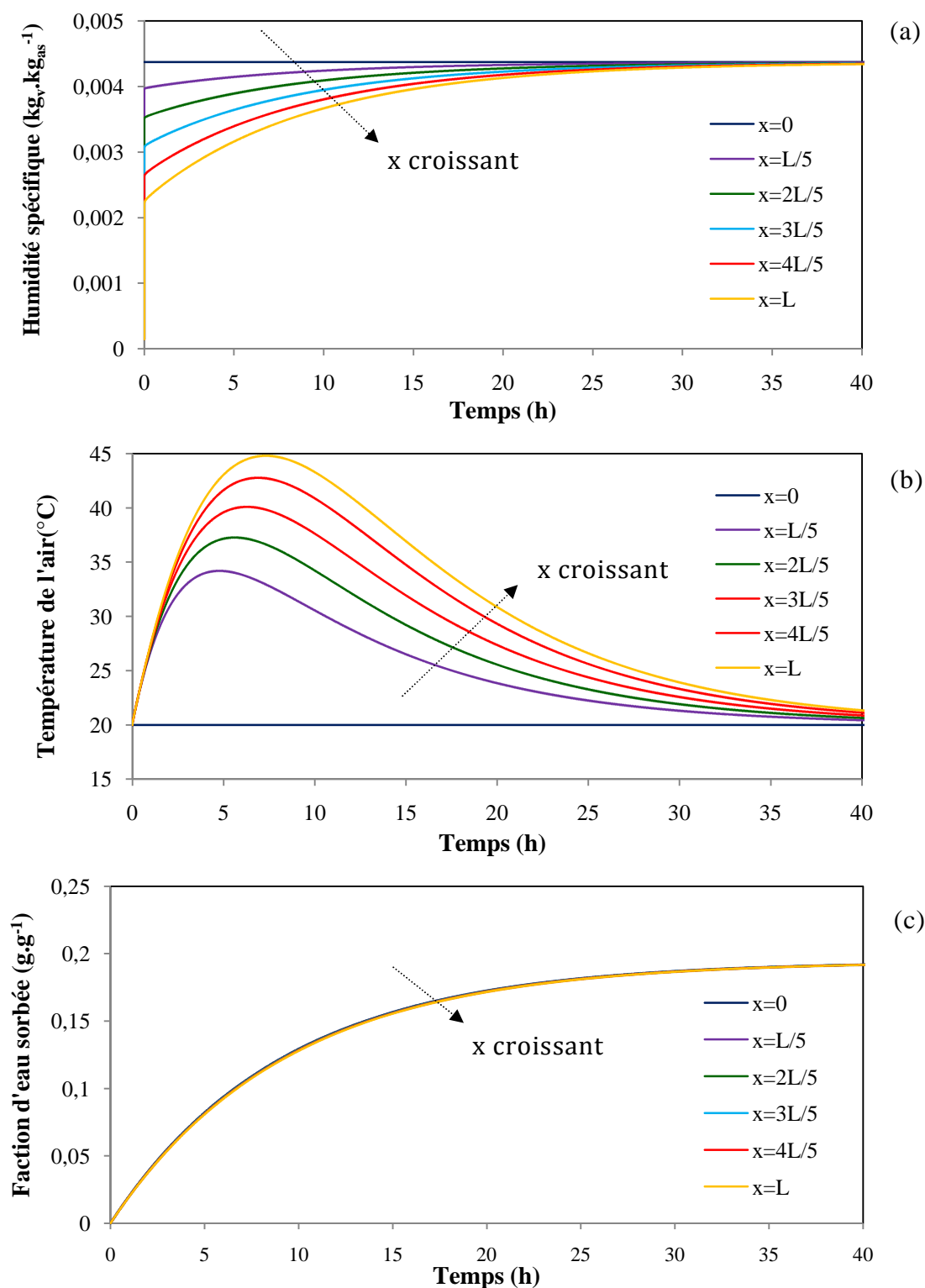


Figure 6.11 : Humidité spécifique (a), température (b) et fraction d'eau sorbée (c) au cours de la décharge

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°C . Les profils simulés sont rassemblés dans la Figure 6.12.

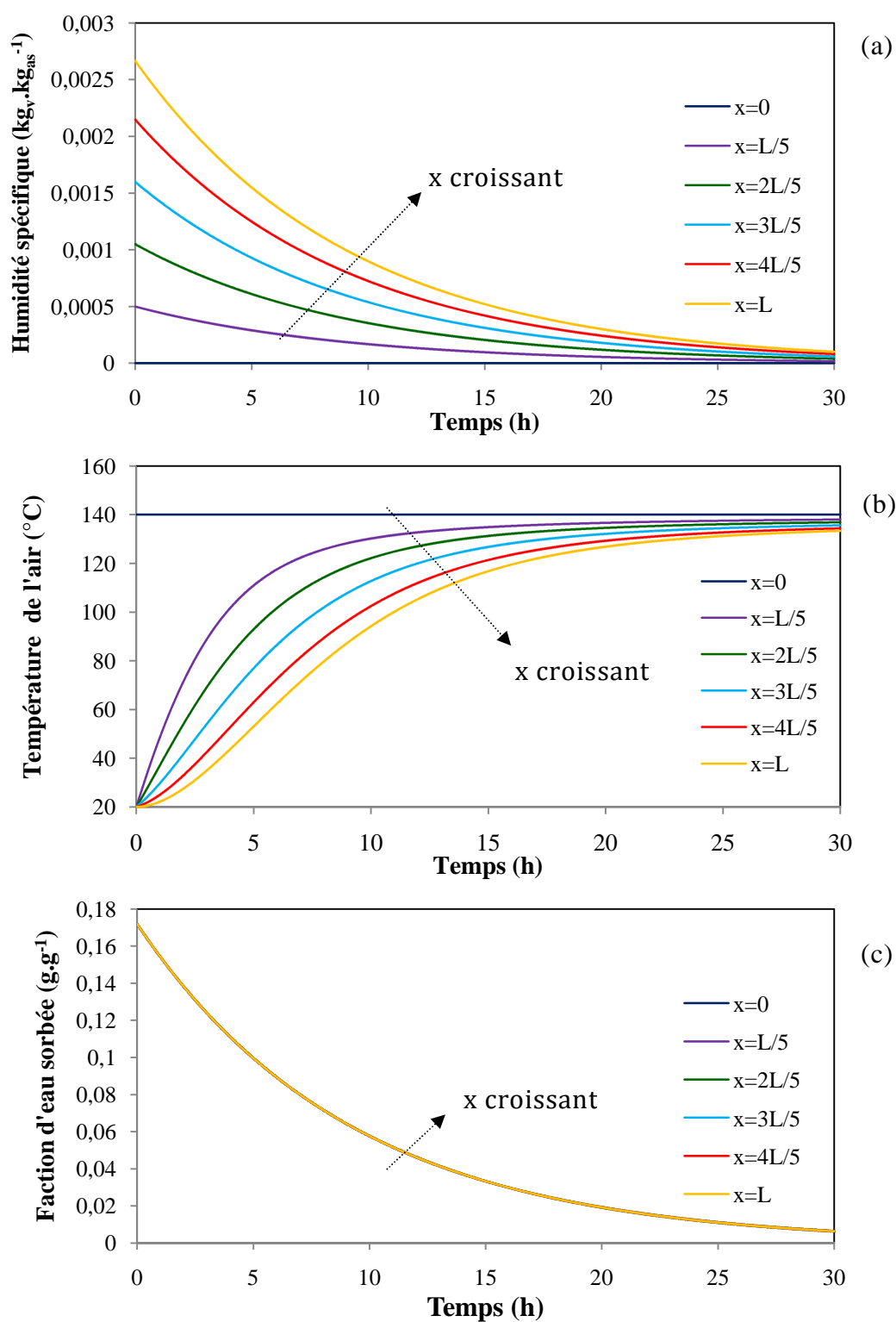


Figure 6.12 : Humidité spécifique (a), température (b) et fraction d'eau dans le matériau (c) au cours de la charge

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°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% MgSO₄, 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 ΔT , 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⁻³), 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⁻¹. Le réacteur est alimenté par de l'air humide à 25°C et à 50% d'humidité relative.

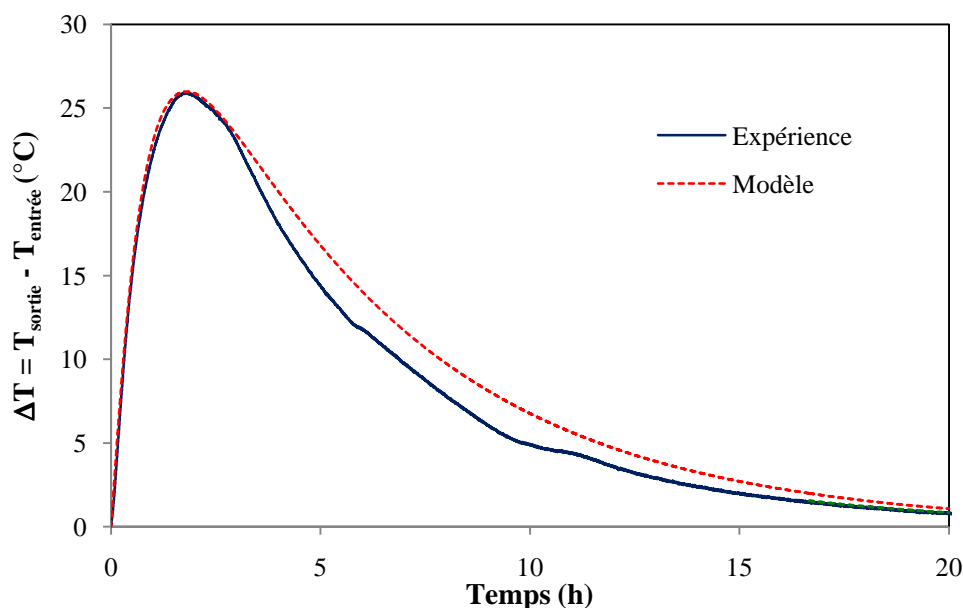


Figure 6.13 : Confrontation expérience/modèle – Elévation de température au cours de la décharge – 200g de ZM15

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

| | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Débit d'air en entrée | 8 L.min ⁻¹ |
| Température de l'air entrée | 25°C |
| Humidité de l'air en entrée | 50% |
| Constante cinétique LDF | 6·10 ⁻⁵ s ⁻¹ |
| 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 ΔT 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).

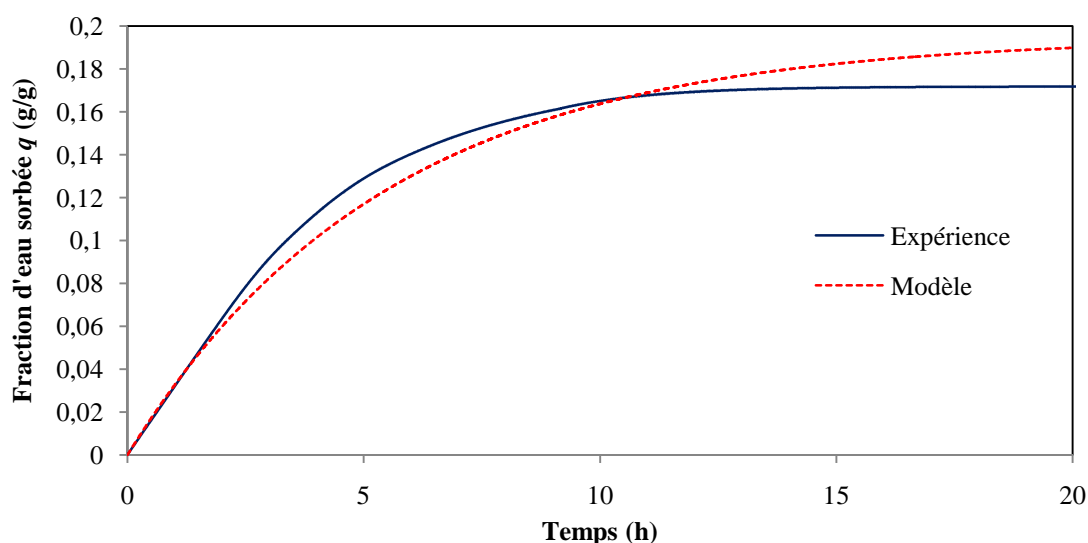


Figure 6.14 : Confrontation expérience/modèle – Fraction d'eau sorbée

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 de 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).

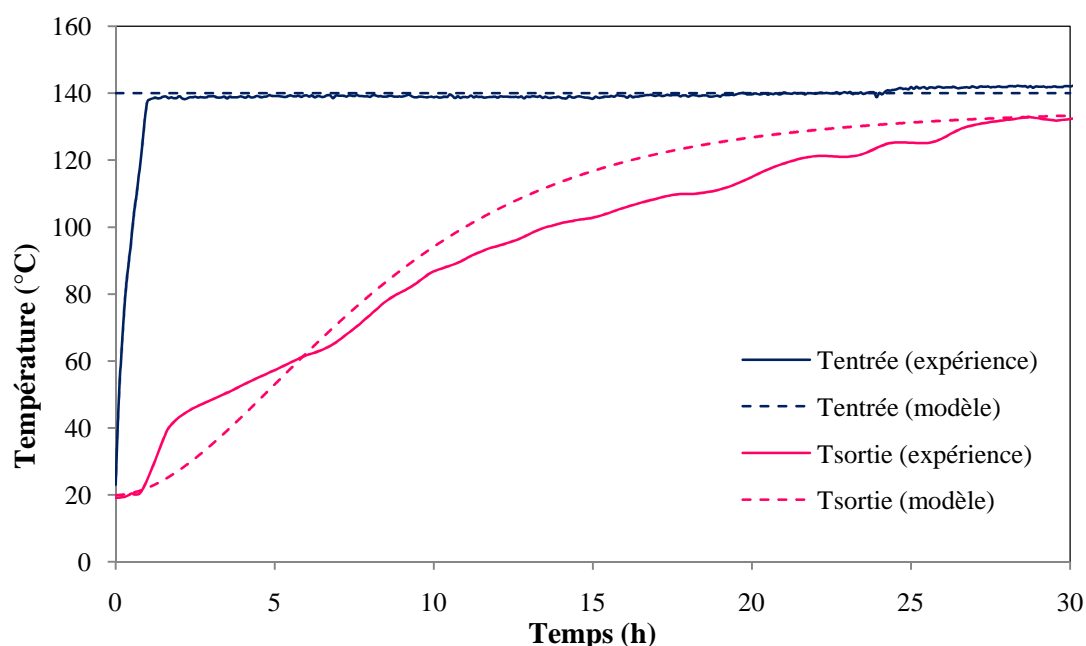


Figure 6.15 : Evolution de la température pendant la charge : confrontation modèle/expérience

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

| | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| Débit d'air en entrée | 20 m ³ .h ⁻¹ |
| Température de l'air entrée | 140°C |
| Humidité de l'air en entrée | 0% |
| Constante cinétique LDF | 5·10 ⁻⁵ s ⁻¹ |
| 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).

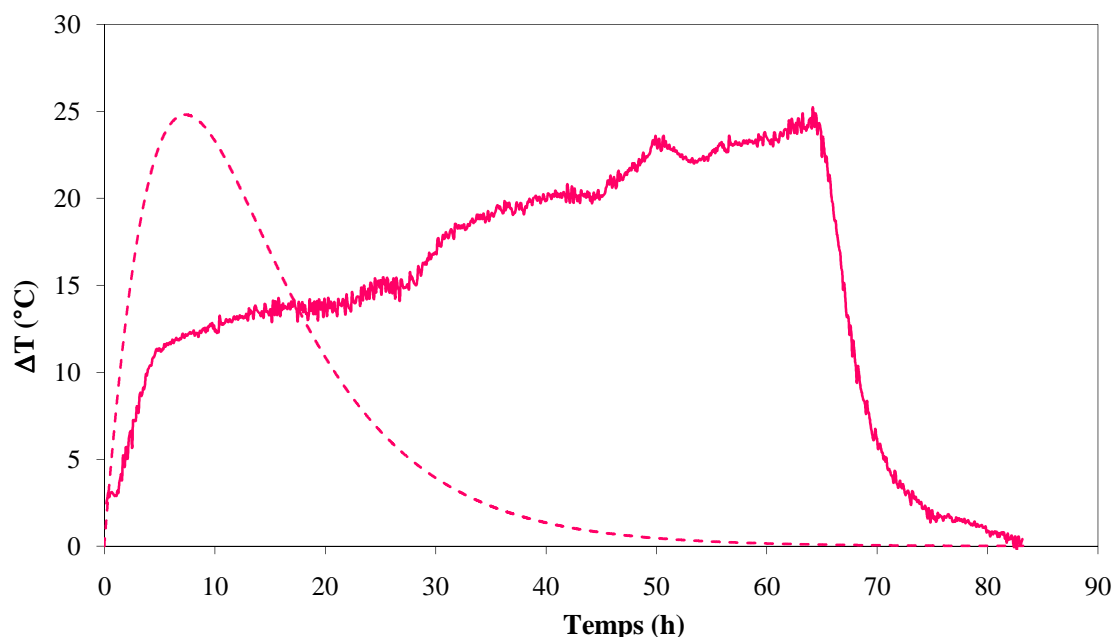


Figure 6.16 : Confrontation modèle/expérience – Evolution de la température au cours de la décharge

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°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 répartie dans une cassette parallélépipède d'épaisseur réduite par rapport à ces autres dimensions (Figure 6.17).

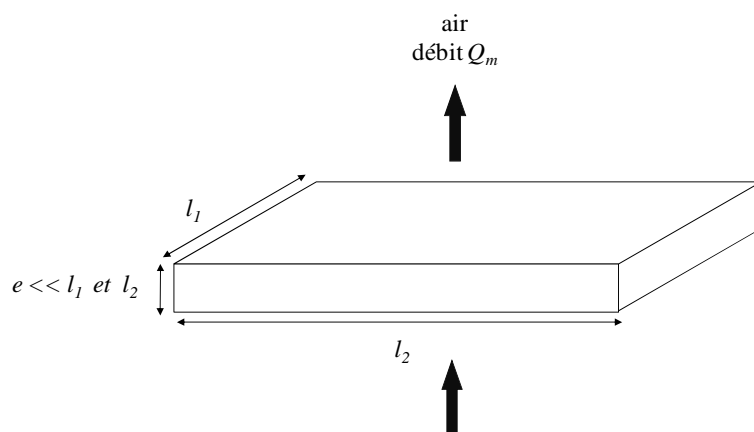


Figure 6.17 : Module parallélépipédique de faible épaisseur

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.

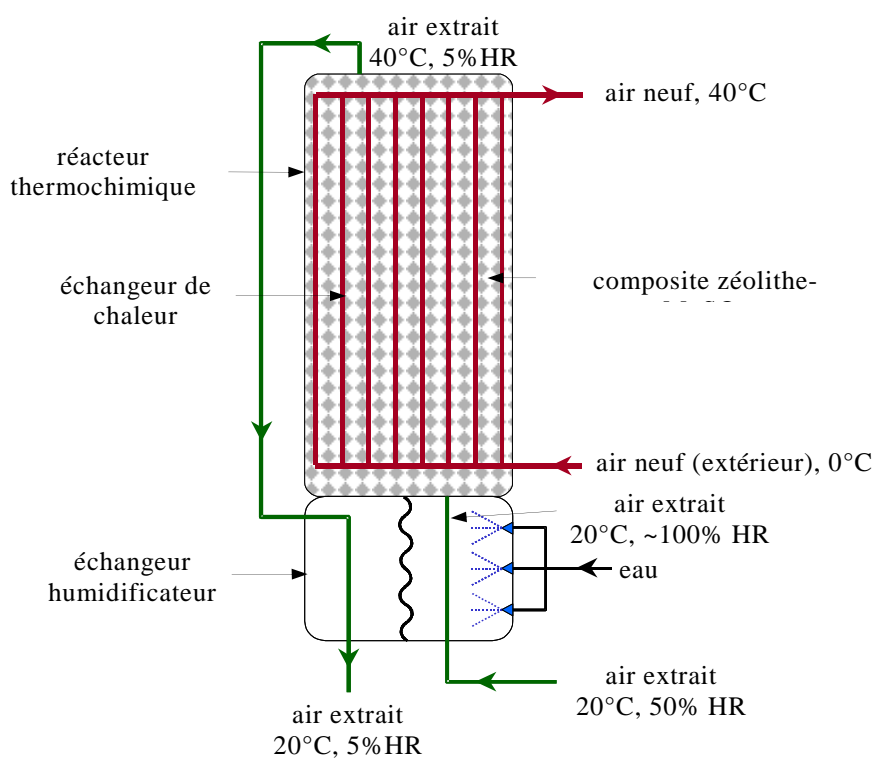


Figure 6.18 : Réacteur thermochimique doté d'un échangeur et d'un humidificateur

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%MgSO₄, 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.

7 Conclusions et perspectives

7.1. Conclusions

7.2. Perspectives

7.1. Conclusions

Le stockage de chaleur dans le bâtiment est porteur d'enjeux considérables dans la politique de réduction des gaz à effet de serre et de maîtrise de la demande énergétique. Le travail accompli au cours de cette thèse est consacré à la mise au point d'un système de stockage thermique saisonnier destiné au chauffage solaire d'une maison individuelle. Le problème a été appréhendé dans sa globalité, de la caractérisation du matériau de stockage à l'intégration du système au bâtiment, en passant par la modélisation des phénomènes physico-chimiques impliqués dans le réacteur.

A l'issue de l'état de l'art des différents modes de stockage, le stockage thermo-chimique est apparu comme la technologie la plus adaptée à l'application de stockage longue durée dans le bâtiment. Les travaux ont conduit au développement d'un matériau de stockage innovant, qu'il s'est agi de caractériser, dans un premier à l'échelle microscopique. Le composite ZM15 ainsi créé, constitué de zéolithe 13X et de 15% en masse de sulfate de magnésium, permet de bénéficier d'une libération de chaleur par adsorption physique sur la matrice zéolithe et par réaction chimique d'hydratation du sel hygroscopique, tout en se régénérant à une température compatible avec l'utilisation de l'énergie solaire. L'étude de la porosité du matériau, composé de billes à structure bidisperse, a révélé l'efficacité de la méthode de préparation du composite par imprégnation. Malgré une faible quantité d'eau sorbée, qui n'excède pas 15% de la masse du matériau, les mesures calorimétriques traduisent un gain remarquable en termes de densité de stockage d'énergie. Cette grandeur, évaluée à 166 kWh.m^{-3} , correspond à une augmentation de près de 30% par rapport à une zéolithe 13X pure. Les analyses ont également mis en évidence toute la complexité de la caractérisation de ce composite, dont les propriétés témoignent de possibles interactions entre le sel et la matrice.

La caractérisation du matériau de stockage a été poursuivie à l'échelle macroscopique, afin d'évaluer les performances du système en phase de charge et de phase de décharge de chaleur. Une première série de tests d'hydratation, portant sur des échantillons de 200 g de ZM15, a permis de caractériser le système décharge. Le débit et l'humidité de l'air en entrée, sont apparus comme des paramètres décisifs pour le niveau de température et de puissance atteints. La densité d'énergie maximale, mesurée à 0.18 Wh.g^{-1} , soit 166 Wh.m^{-3} , est en parfaite concordance avec les mesures micro-calorimétriques.

Une seconde expérimentation a été menée sur un banc de test spécifiquement conçu pour la charge et la décharge d'un module de près de 5 kg (7 L) de ZM15. L'apport énergétique total requis pour la charge du système, incluant la part de chaleur sensible absorbée pour porter la température du lit à 140°C , s'élève à 373 Wh.kg^{-1} , soit 263 kWh.m^{-3} de ZM15. Une quantité de chaleur de 133 Wh.kg^{-1} , soit 90 kWh.m^{-3} , est effectivement récupérée au cours de la décharge. Cette valeur s'avère particulièrement remarquable, puisqu'elle représente 74% de la densité énergétique mesurée par micro-calorimétrie à l'échelle d'échantillons de 100 mg (180 Wh.kg^{-1}).

En définissant ce module de 7L comme unité de construction du réacteur de stockage, le dimensionnement du système a été réalisé à partir de ces données expérimentales.

Pour déterminer la taille du stockage, les besoins en chaleur d'une maison individuelle de type BBC durant la saison de chauffage ont été évalués à l'aide de simulations sous TRNSYS. Le schéma d'intégration du stockage thermochimique au bâtiment repose sur le couplage au système de ventilation, ce qui confère à l'habitat le rôle de source d'humidité et de destination finale de la chaleur durant l'hiver. D'après nos premières estimations, la quantité d'eau disponible dans l'air extrait du bâtiment est suffisante pour alimenter la réaction de sorption au cours de la décharge de chaleur.

Le caractère inter-saisonnier du stockage, avec une unique phase de décharge continue au cours de l'été, est à la base du concept. Concernant la gestion de la décharge, deux stratégies ont été considérées : un *mode inter-saisonnier strict*, impliquant une décharge continue sur toute la saison de chauffage, pour atteindre une fraction solaire de 100%, et un *mode à décharges multiples* en période de pointes hivernales, pour contribuer au lissage de la courbe de charge à l'échelle du réseau. Les résultats montrent que le stockage strictement inter-saisonnier est difficilement envisageable en dehors de la zone H3. Si à Marseille le volume de stockage estimé est acceptable (3.7 m^3), à Trappes comme à Chambéry, la taille du stockage, de l'ordre de 30 m^3 , est totalement rédhitoire. Dans ces régions, la pertinence du stockage se situe principalement au niveau des 40 jours les plus froids, avec des volumes de 11 à 14 m^3 en zone H1. Etant données les conditions expérimentales à la base du dimensionnement, loin d'un point de fonctionnement optimal, la compacité du système peut être grandement augmentée. La capacité théorique de stockage de ZM15 permettrait en effet de couvrir l'intégralité de la saison de chauffage en zone H1 avec un système de 8 m^3 .

A ce jour, des incertitudes demeurent quant au niveau de puissance atteint par le système au cours de la décharge. Le fort potentiel de ce composite est indéniable ; sa mise en œuvre dans un système de chauffage nécessite la conception d'un réacteur optimisé, c'est pourquoi un modèle du réacteur thermochimique a été développé sous Matlab. L'étude vise à représenter les transferts couplés de masse et de chaleur mis en jeu dans le lit de matériau de stockage. La validation expérimentale du modèle a été entreprise, à l'aide de séries de tests menées à deux échelles. Si la cohérence expérience/modèle s'avère plutôt satisfaisante à l'échelle de 200 g de ZM15, la modélisation d'un système de taille plus conséquente (5 kg de ZM15) montre des résultats plus contrastés. En phase de charge, les prédictions du modèle sont en bonne adéquation avec les mesures expérimentales. A l'inverse, les profils de température simulés et mesurés au cours de la décharge révèlent des évolutions totalement discordantes. Le modèle est notamment impuissant à retranscrire la succession de deux cinétiques observées expérimentalement : une première phase, rapide, pouvant être associée à l'adsorption physique, une seconde phase, plus lente, semblant traduire la réaction chimique d'hydratation. De toute évidence, la représentation mathématique du phénomène sorption de vapeur d'eau par le matériau composite dépasse la simple physisorption.

7.2. Perspectives

Le composite zéolithe-15%MgSO₄ développé au cours de cette thèse s'avère très prometteur pour le stockage de chaleur. Toutefois, quelques questions restent en suspens concernant la structure de ce matériau, notamment au sujet du mode d'insertion du sulfate de magnésium dans la zéolithe au cours de l'imprégnation et de la possible interaction entre le sel hygroscopique et la matrice zéolithe. La mise en œuvre de techniques spécifiques, telles que la diffraction aux rayons X, permettra d'affiner la connaissance de la structure de ce nouveau matériau.

Par ailleurs, l'analyse des isothermes de sorption, permettant d'étudier l'équilibre vapeur d'eau / ZM15, a montré un changement de comportement notable selon la température. Des mesures complémentaires à différentes températures s'avèrent indispensables pour la modélisation du système global. Au-delà de l'équilibre, les prochains travaux devront s'attacher à l'étude de la cinétique propre d'hydratation du sulfate de magnésium, qui semble jouer un rôle non négligeable dans les transferts de chaleur et de matière à l'échelle macroscopique. Le choix de la loi de force motrice linéaire dans la représentation de la cinétique globale du phénomène mixte de physisorption/hydratation du composite devra certainement être reconsidéré.

Avec un rapport surface/volume médiocre, la configuration en particules sphériques n'est pas idéale en termes d'échanges thermiques. Il serait donc préférable d'opter pour une forme de matériau qui maximise le rapport de la surface sur le volume, afin de bénéficier d'une plus grande surface de contact. Le choix d'une autre géométrie, par exemple cylindrique, paraît judicieux en vue d'optimiser les performances du matériau.

Une voie alternative consisterait en la recherche d'autres types de matrice permettant de disperser une plus grande proportion de MgSO₄, tout en bénéficiant de performances accrues. Dans la zéolithe, la teneur en sel est actuellement limitée à 15% en masse de MgSO₄; la saturation, intervenant à 25% en masse, n'est pas souhaitable, car elle n'engendre aucune amélioration des qualités du matériau.

Le niveau de puissance atteint par le système est intimement lié au design du réacteur. En ce sens, un réacteur thermochimique amélioré a été mis au point au cours de cette thèse. Le dispositif inclut un échangeur/humidificateur, destiné à enrichir l'air extrait en vapeur d'eau ainsi qu'un échangeur interne assurant le refroidissement du matériau au cours de la décharge. L'impact de ces perfectionnements sur les gains en puissance sont appelés à être approfondis, notamment par l'établissement d'un modèle approprié et par la mise en place d'une étude expérimentale paramétrique réalisée à une échelle significative, afin de mesurer le poids de tous les facteurs impliqués.

A l'avenir, l'élaboration d'un composant TRNSYS (*type*) du stockage thermochimique à partir du modèle MATLAB du réacteur conduira à la réalisation de véritables simulations dynamiques annuelles. Dès lors, l'étude en décharge du couplage entre le stockage et le système de ventilation du bâtiment permettra de

préciser les conclusions, notamment en termes de quantité d'eau disponible dans l'habitat. L'estimation actuelle de repose sur les seules données d'humidité TRNSYS. Cette approche mériterait d'être complétée par une modélisation rigoureuse du comportement thermo-hygro-aéraulique du bâtiment. Le cas échéant, le recours à un appoint ponctuel d'eau pourra être envisagé pour répondre à un fort appel de puissance.

En outre, le *type* TRNSYS du stockage thermochimique permettra d'étudier les interactions en phase de charge entre le stockage et les capteurs solaires. A ce stade, le dimensionnement préliminaire du système, centré sur les besoins énergétiques hivernaux, ne prend pas en considération le potentiel solaire en été, associé à l'ensoleillement. Cette analyse conduira à ajuster les capacités de stockage selon la région d'implantation du système. La prochaine étape consistera à dimensionner le système du point de vue de la charge, en évaluant la surface de capteurs solaires nécessaire. La taille du stockage correspondra donc à un compromis entre le potentiel de stockage de la région et les besoins hivernaux.

Ainsi, le développement d'un système de stockage thermochimique performant adapté au bâtiment demande une totale complémentarité entre les travaux expérimentaux et numériques. Ce sujet, à forte dimension interdisciplinaire, fera l'objet de recherches approfondies dans le cadre du projet ANR STOCK-E STAID 2010-2013, *Stockage Inter Saisonnier de l'Énergie Thermique dans les Bâtiments*.

8 Références bibliographiques

- ADEME (2008) L'efficacité énergétique dans l'Union européenne : panorama des politiques et des bonnes pratiques.
- ADEME (2009) Marchés, emplois et enjeu énergétique des activités liées aux énergies renouvelables et à l'efficacité énergétique - Situation 2007-2008 et perspectives 2009.
- AHN, H. & LEE, C.-H. (2004) Effects of capillary condensation on adsorption and thermal desorption dynamics of water in zeolite 13X and layered beds. *Chemical Engineering Science*, 59, 2727-2743.
- ARISTOV, Y., RESTUCCIA, G., CACCIOLA, G. & TOKAREV, M. (1998) Selective water sorbents for multiple applications, 7. Heat conductivity of CaCl₂-SiO₂ composites. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 65, 277-284.
- ARISTOV, Y. I., RESTUCCIA, G., CACCIOLA, G. & PARMON, V. N. (2002) A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems. *Applied Thermal Engineering*, 22, 191-204.
- ARISTOV, Y. I., RESTUCCIA, G., TOKAREV, M. M., BUERGER, H. D. & FRENI, A. (2000a) Selective Water Sorbents for Multiple Applications. 11. CaCl₂ Confined to Expanded Vermiculite. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 71, 377-384.
- ARISTOV, Y. I., RESTUCCIA, G., TOKAREV, M. M. & CACCIOLA, G. (2000b) Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 10. Energy Storage Ability. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 69, 345-353.
- ARISTOV, Y. I., TOKAREV, M. M., RESTUCCIA, G. & CACCIOLA, G. (1996) Selective water sorbents for multiple applications, 2. CaCl₂ confined in micropores of silica gel: Sorption properties. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 59, 335-342.
- ASHRAE (2001) *ASHRAE Handbook : Fundamentals*, American Society of Heating, Refrigeration, and Air-conditioning Engineers.
- BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T. W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., MCGULLEN, S. B., HIGGINS, J. B. & SCHLENKER, J. L. (1992) A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834-10843.
- BRUN, A., SPITZ, C., WURTZ, E. & MORA, L. (2009) Behavioural comparison of some predictive tools used in a low energy building. *Eleventh International IBPSA Conference*. Glasgow, Scotland.
- BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E. & TELLER, E. (1940) On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- CABEZA, L. F., IBÁÑEZ, M., SOLÉ, C., ROCA, J. & NOGUÉS, M. (2006) Experimentation with a water tank including a PCM module. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 1273-1282.
- CABEZA, L. F., SVENSSON, G., HIEBLER, S. & MEHLING, H. (2003) Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials

- as phase change energy storage material. *Applied Thermal Engineering*, 23, 1697-1704.
- CLIMATEWELL (2006) ClimateWell 10 - Product Description, <http://www.climatewell.com/index.html>, accès en juin 2010.
- DAWOUD, B. & ARISTOV, Y. (2003) 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. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, 273-281.
- EDF (2010) <http://bleuciel.edf.com>.
- EMONS, H. H., ZIEGENBALG, G., NAUMANN, R. & PAULIK, F. (1990) Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 36, 1265-1279.
- FRENI, A., RUSSO, F., VASTA, S., TOKAREV, M., ARISTOV, Y. I. & RESTUCCIA, G. (2007) An advanced solid sorption chiller using SWS-1L. *Applied Thermal Engineering*, 27, 2200-2204.
- FRIDRIKSSON, T., CAREY, J. W., BISH, D. L., NEUHOFF, P. S. & BIRD, D. K. (2003) Hydrogen-bonded water in laumontite II : Experimental determination of site-specific thermodynamic properties of hydration of the W1 and W5 sites *American Mineralogist*, 88, 1060-1072.
- FUKAI, J., HAMADA, Y., MOROZUMI, Y. & MIYATAKE, O. (2002) Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45, 4781-4792.
- FUKAI, J., KANOU, M., KODAMA, Y. & MIYATAKE, O. (2000) Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers. *Energy Conversion and Management*, 41, 1543-1556.
- GIEC (2001) Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Evolution du Climat, Changements climatiques 2001, Rapport de synthèse.
- GORDEEVA, L., MROWIEC-BIALON, J., JARZEBSKI, A., LACHOWSKI, A., MALINOWSKI, J. & ARISTOV, Y. (1999) Selective water sorbents for multiple applications, 8. Sorption properties of CaCl₂-SiO₂ sol-gel composites. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 66, 113-120.
- GORDEEVA, L. G., RESTUCCIA, G., FRENI, A. & ARISTOV, Y. I. (2002) Water sorption on composites "LiBr in a porous carbon". *Fuel Processing Technology*, 79, 225-231.
- HADORN, J.-C. (2005) *Thermal energy storage for solar and low energy buildings, state of art by the IEA Solar Heating and Cooling Programme Task 32*.
- HAMAD, S. E. D. (1975) An experimental study of the salt hydrate MgSO₄·7H₂O. *Thermochimica Acta*, 13, 409-418.
- HAUER, A., MEHLING, H., SCHOSSIG, P., YAMAHA, M., CABEZA, L., MARTIN, V. & SETTERWALL, F. (2001) Implementing Agreement on Energy Conservation through Energy Storage, IEA Annex 17 Final Report.
- HONGOIS, S., KUZNIK, F., STEVENS, P. & ROUX, J.-J. (2011) Development and characterization of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, in press, accepted manuscript , available online March 2011
- HONGOIS, S. & STEVENS, P. (2008) Matériau et procédé de stockage d'énergie thermique. *brevet publié sous le n° 2 935 696 (demande n° 08 56068)*. France.
- HSU, C. T., CHENG, P. & WONG, K. W. (1995) A lumped-parameter model for stagnant thermal conductivity of spatially periodic porous media. *Journal of heat transfer*, 117, 264-269.

- IBÁÑEZ, M., CABEZA, L. F., SOLÉ, C., ROCA, J. & NOGUÉS, M. (2006) Modelization of a water tank including a PCM module. *Applied Thermal Engineering*, 26, 1328-1333.
- IEA (2007) - International Energy Agency, site internet de la Task 32, <http://www.iea-shc.org/task32/publications/index.html>, accès en juin 2010.
- ISO (2005) Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC). *Part 4 : Determination of specific heat capacity, norm 11357-4*. International Organisation for Standardization.
- ISO (2009) Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC). *Part 1: General principles, norm ISO 11357-1*. International Organisation for Standardization.
- IUPAC (1972) IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1. *Pure and Applied Chemistry*, 31, 578.
- IUPAC (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- JÄNCHEN, J., ACKERMANN, D., WEILER, E., STACH, H. & BRÖSICKE, W. (2002) Microporous aluminophosphates - Materials for thermochemical storage between zeolites and silica gel. *3rd Workshop of IEA / ECES, annex 17*.
- JÄNCHEN, J., ACKERMANN, D., WEILER, E., STACH, H. & BRÖSICKE, W. (2004) Thermochemical storage of low temperature heat by zeolites ; SAPO's and impregnated active carbon. *7th Workshop of IEA / ECES, annex 17*.
- JÄNCHEN, J., ACKERMANN, D., WEILER, E., STACH, H. & BRÖSICKE, W. (2005) Calorimetric investigation on zeolites, AIPO4's and CaCl₂ impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat. *Thermochimica Acta*, 434, 37-41.
- KAERGER, J. & RUTHVEN, D. M. (1992) *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, New York, Wiley.
- KAMALYAN, O. (2010) Guggenheim-Anderson-de Boer isotherm equation as applied to determining texture parameters of sorbents with compounds grafted to their surfaces. *Colloid Journal*, 72, 286-288.
- KATO, Y., HARADA, N. & YOSHIZAWA, Y. (1999) Kinetic feasibility of a chemical heat pump for heat utilization of high-temperature processes. *Applied Thermal Engineering*, 19, 239-254.
- KATO, Y., KOBAYASHI, K. & YOSHIZAWA, Y. (1998) Durability to repetitive reaction of magnesium oxide/water reaction system for a heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 18, 85-92.
- KATO, Y., SASAKI, Y. & YOSHIZAWA, Y. (2005) Magnesium oxide/water chemical heat pump to enhance energy utilization of a cogeneration system. *Energy*, 30, 2144-2155.
- KATO, Y., YAMASHITA, N., KOBAYASHI, K. & YOSHIZAWA, Y. (1996) Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 16, 853-862.
- KAVIANY, M. (1995) *Principles of heat transfer in porous media*, Springer Verlag.
- KERSKES, H., SOMMER, K. & MÜLLER-STEINHAGEN, H. (2006) Monosorp - Ein integrales Konzept zur solarthermischen Gebäudeheizung mit Sorptionwärmespeicher, rapport du programme BWPLUS (*Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung*).
- KRISHNA, R. (1993) A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. *Gas Separation & Purification*, 7, 91-104.

- KUZNIK, F., DAVID, D., JOHANNES, K. & ROUX, J.-J. A review on phase change materials integrated in building walls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 379-391.
- LE PIERRÈS, N., LIU, H. & LUO, L. (2008) Solar thermal energy storage for house heating through LiBr/H₂O absorption process: preliminary energy evaluation. *Proceedings of the Global Conference on Global Warming (GCGW-08)*. Istanbul, Turkey.
- LEONG, K. C. & LIU, Y. (2004) Numerical modeling of combined heat and mass transfer in the adsorbent bed of a zeolite/water cooling system. *Applied Thermal Engineering*, 24, 2359-2374.
- LEVITSKIJ, E. A., ARISTOV, Y. I., TOKAREV, M. M. & PARMON, V. N. (1996) "Chemical Heat Accumulators": A new approach to accumulating low potential heat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44, 219-235.
- LOTTNER, V., SCHULZ, M. E. & HAHNE, E. (2000) Solar-Assisted District Heating Plants: Status of the German Programme Solarthermie-2000. *Solar Energy*, 69, 449-459.
- MEHLING, H., CABEZA, L. F., HIPPELI, S. & HIEBLER, S. (2003) PCM-module to improve hot water heat stores with stratification. *Renewable Energy*, 28, 699-711.
- MEHLING, H., HIEBLER, S. & ZEGLERF. (2000) Latent Heat storage using a PCM-graphite composite material. *Proceedings of the 8th International Conference on Thermal Energy Storage (TERRASTOCK)*. Stuttgart, Germany.
- MHIMID, A. (1998) Theoretical study of heat and mass transfer in a zeolite bed during water desorption: validity of local thermal equilibrium assumption. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41, 2967-2977.
- NETZSCH (2010) Site internet de Netzsch, <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>, accès en août 2010.
- OKUNEV, B. N., GROMOV, A. P., HEIFETS, L. I. & ARISTOV, Y. I. (2008) A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Modelling of coupled heat and mass transfer in a single adsorbent grain. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, 246-252.
- ÖZTÜRK, H. H. (2005) Experimental evaluation of energy and exergy efficiency of a seasonal latent heat storage system for greenhouse heating. *Energy Conversion and Management*, 46, 1523-1542.
- PAULIK, J., PAULIK, F. & ARNOLD, M. (1981) Dehydration of magnesium sulphate heptahydrate investigated by quasi isothermal--quasi isobaric TG. *Thermochimica Acta*, 50, 105-110.
- PY, X., OLIVES, R. & MAURAN, S. (2001) Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 2727-2737.
- RADULESCU, M., HONGOIS, S. & STEVENS, P. (2010) Réacteur thermochimique amélioré. brevet déposé sous le n°245 409 (demande n° 10 56727). France.
- RTE (2010) www.rte-france.com.
- RUTHVEN, D. M. (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York, Wiley Interscience.
- SCHMIDT, T., MANGOLD, D. & MÜLLER-STEINHAGEN, H. (2004) Central solar heating plants with seasonal storage in Germany. *Solar Energy*, 76, 165-174.

- SRIVASTAVA, N. C. & EAMES, I. W. (1998) A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems. *Applied Thermal Engineering*, 18, 707-714.
- TENWOLDE, A. & PILON, C. L. (2007) The effect of indoor humidity on water vapor release in homes. *30 Years of Research Proceedings - Thermal Performance of the Exterior Envelopes of Whole Buildings X*. Atlanta.
- THIBAUT-STARZYK, F. (2004) *Les matériaux micro et mésoporeux - Caractérisation* EDP Sciences.
- VAN ESSEN, V. M., ZONDAG, H. A., COT GORES, J., BLEIJENDAAL, L. P. J., BAKKER, M., SCHUITEMA, R., VAN HELDEN, W. G. J., HE, Z. & RINDT, C. C. M. (2009) Characterization of MgSO₄ Hydrate for Thermochemical Seasonal Heat Storage. *Journal of Solar Energy Engineering*, 131, 041014.
- VISSCHER, K. & VELDHUIS, J. B. J. (2005) Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building and renewable energy system. *Proceedings of the 9th International Building Performance Simulation Association*. Montréal, Canada.
- WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., PARKER, V. B., SCHUMM, R. H. & HALOW, I. (1982) The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties : Selected Values of Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11, 1-400.
- WAGNER, W., JÄNHIG, D., ISAKSSON, C. & HAUSNER, R. (2006) Modularer Energiespeicher nach dem Sorptionprinzip mit höher Energiedichte - MODESTORE, rapport AEE - Institut für Nachhaltige Technologien.
- WEBER, R. & DORER, V. (2008) Long-term heat storage with NaOH. *Vacuum*, 82, 708-716.
- WU, H., WANG, S. & ZHU, D. (2007) Effects of impregnating variables on dynamic sorption characteristics and storage properties of composite sorbent for solar heat storage. *Solar Energy*, 81, 864-871.
- YANG, R. T. (1997) *Gas separation by adsorption processes*, Singapore; River Edge, N.J., World Scientific.
- YANG, R. T. (2003) *Adsorbents : Fundamentals and Applications*, New York, Wiley-Interscience.
- ZALBA, B., MARÍN, J. M., CABEZA, L. F. & MEHLING, H. (2003) Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-283.
- ZHAO, H., ZHANG, M., LV, J., YU, G. & ZOU, Z. (2009) Thermal conductivities study of new types of compound adsorbents used in solar adsorption refrigeration. *Energy Conversion and Management*, 50, 1244-1248.
- ZHU, D., WU, H. & WANG, S. (2006) Experimental study on composite silica gel supported CaCl₂ sorbent for low grade heat storage. *International Journal of Thermal Sciences*, 45, 804-813.
- ZONDAG, H. A., VAN HELDEN, W. G. J., SCHUITEMA, R. & BAKKER, M. (2006) First systems studies and characterisation studies of MgSO₄ as a TCM for compact thermal storage, ECN report.

Annexes

Annexe A : Plans détaillés des façades de la maison INCAS

Annexe B : Recensement des 22 jours EJP et des 40 jours les plus froids de l'année

Annexe A : Plans détaillés des façades de la maison INCAS

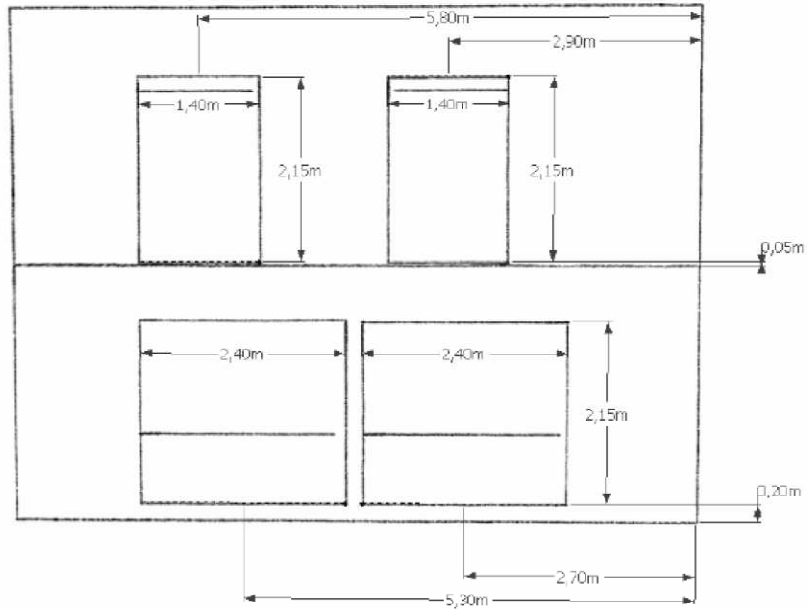


Figure A.1 : Façade SUD

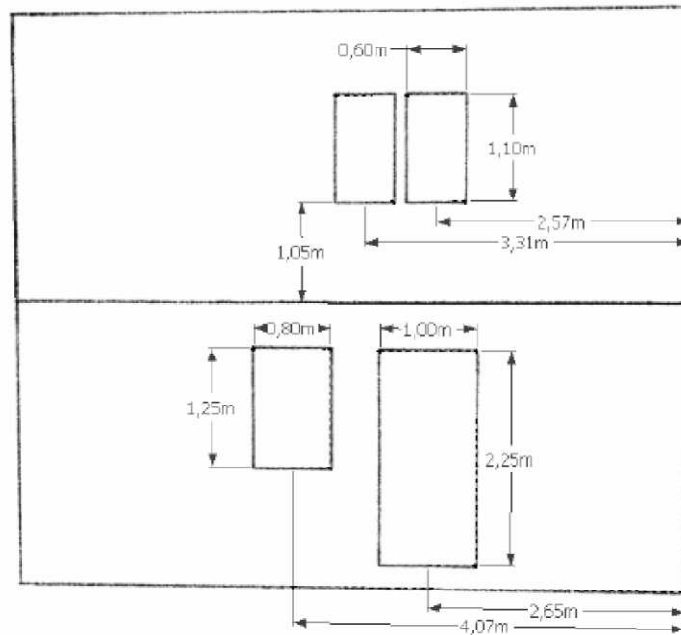


Figure A.2 : Façade EST

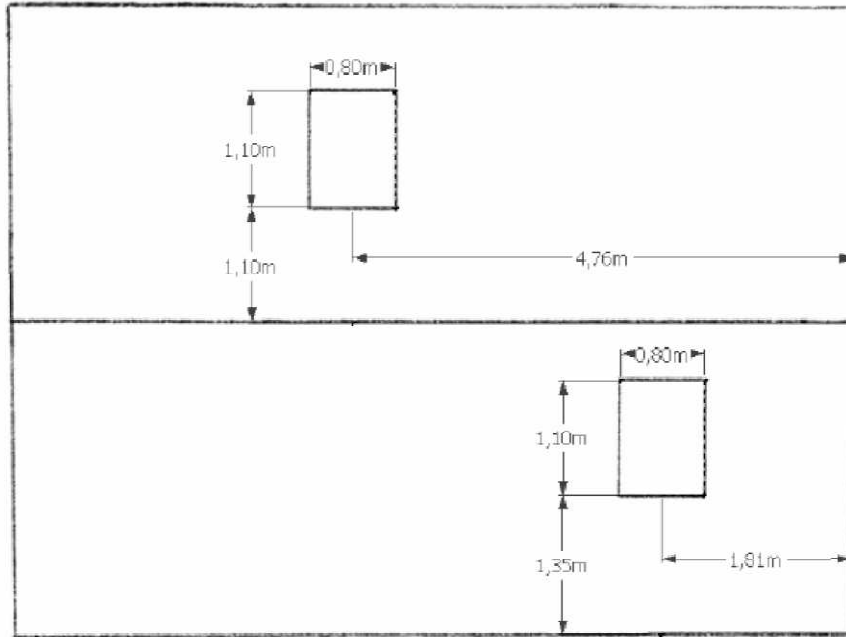


Figure A.3 : Façade NORD

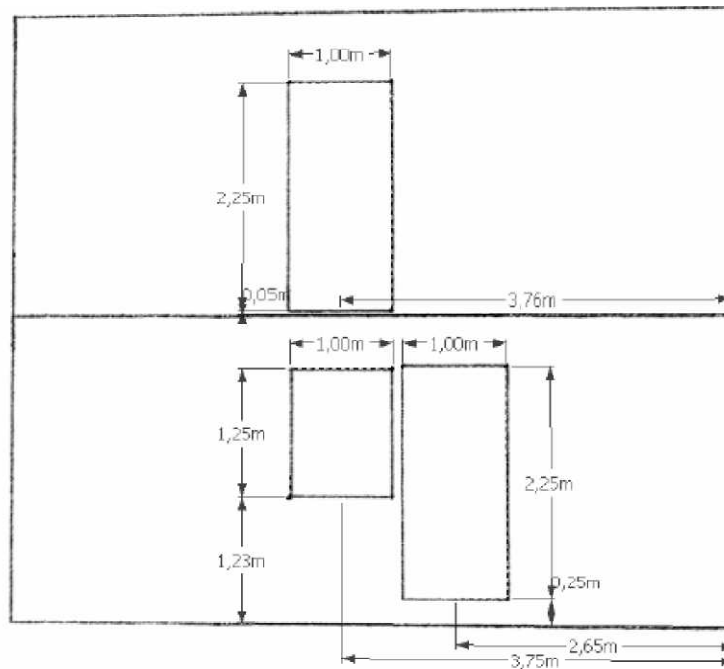


Figure A.4 : Façade OUEST

Annexe B : Recensement des 22 jours EJP et des 40 jours les plus froids de l'année

Trappes

| 22 jours EJP | | |
|--------------|----------------------|----------------------------|
| Jour | Heure de l'année (h) | T_{moy} journalière (°C) |
| Jour 1 | 288 | -4,15216147 |
| Jour 2 | 8616 | -3,88177094 |
| Jour 3 | 1080 | -3,40494802 |
| Jour 4 | 360 | -3,2723959 |
| Jour 5 | 8592 | -2,82777785 |
| Jour 6 | 1104 | -2,67942714 |
| Jour 7 | 8640 | -1,86302086 |
| Jour 8 | 312 | -1,6297396 |
| Jour 9 | 960 | -1,54713544 |
| Jour 10 | 8664 | -1,38437503 |
| Jour 11 | 336 | -1,04010419 |
| Jour 12 | 8688 | -0,96354168 |
| Jour 13 | 7992 | -0,95026042 |
| Jour 14 | 936 | -0,56137612 |
| Jour 15 | 8520 | -0,27343749 |
| Jour 16 | 384 | -0,21666667 |
| Jour 17 | 8280 | -0,03802084 |
| Jour 18 | 8016 | 0,07083335 |
| Jour 19 | 840 | 0,29635416 |
| Jour 20 | 576 | 0,35781251 |
| Jour 21 | 8064 | 0,38333334 |
| Jour 22 | 1608 | 0,64322918 |

| 40 jours les plus froids | | |
|--------------------------|----------------------|----------------------------|
| Jour | Heure de l'année (h) | T_{moy} journalière (°C) |
| Jour 23 | 216 | 0,64765627 |
| Jour 24 | 8568 | 0,89913195 |
| Jour 25 | 984 | 0,98385419 |
| Jour 26 | 240 | 1,00885418 |
| Jour 27 | 1632 | 1,09739583 |
| Jour 28 | 8760 | 1,20156252 |
| Jour 29 | 600 | 1,37083335 |
| Jour 30 | 1032 | 1,42994793 |
| Jour 31 | 7320 | 1,48619792 |
| Jour 32 | 8328 | 1,59427086 |
| Jour 33 | 1656 | 1,69218753 |
| Jour 34 | 408 | 1,84192716 |
| Jour 35 | 888 | 1,87708339 |
| Jour 36 | 8232 | 1,95729172 |
| Jour 37 | 7968 | 2,03723964 |
| Jour 38 | 1512 | 2,18046875 |
| Jour 39 | 1008 | 2,19921879 |
| Jour 40 | 8712 | 2,21093756 |

Chambéry

| 22 jours EJP | | |
|--------------|----------------------|-----------------------------------|
| Jour | Heure de l'année (h) | T_{moy} journalière (°C) |
| Jour 1 | 360 | -5,49557307 |
| Jour 2 | 8616 | -4,88315981 |
| Jour 3 | 288 | -4,60703135 |
| Jour 4 | 8640 | -3,79496537 |
| Jour 5 | 312 | -3,41024311 |
| Jour 6 | 1080 | -3,00468758 |
| Jour 7 | 336 | -2,92621532 |
| Jour 8 | 8592 | -2,63038197 |
| Jour 9 | 1104 | -2,17369798 |
| Jour 10 | 384 | -2,08619793 |
| Jour 11 | 8664 | -2,05763896 |
| Jour 12 | 576 | -1,55680875 |
| Jour 13 | 600 | -1,39817709 |
| Jour 14 | 8688 | -1,33854168 |
| Jour 15 | 7992 | -1,22916671 |
| Jour 16 | 216 | -1,11171877 |
| Jour 17 | 408 | -0,86822916 |
| Jour 18 | 840 | -0,80130211 |
| Jour 19 | 240 | -0,60703127 |
| Jour 20 | 8280 | -0,5652778 |
| Jour 21 | 960 | -0,49375001 |
| Jour 22 | 192 | -0,35372023 |

| 40 jours les plus froids | | |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Jour | Heure de l'année (h) | T_{moy} journalière (°C) |
| Jour 23 | 8016 | -0,19479167 |
| Jour 24 | 8520 | -0,15000001 |
| Jour 25 | 264 | -0,11015619 |
| Jour 26 | 8064 | -0,02421876 |
| Jour 27 | 936 | 0,00260417 |
| Jour 28 | 144 | 0,17265625 |
| Jour 29 | 1608 | 0,2403646 |
| Jour 30 | 8232 | 0,26215278 |
| Jour 31 | 1032 | 0,32812501 |
| Jour 32 | 672 | 0,47135419 |
| Jour 33 | 8184 | 0,49010417 |
| Jour 34 | 984 | 0,64375001 |
| Jour 35 | 168 | 0,6778646 |
| Jour 36 | 8568 | 0,81458333 |
| Jour 37 | 7968 | 0,92604168 |
| Jour 38 | 120 | 0,95651044 |
| Jour 39 | 888 | 1,02265629 |
| Jour 40 | 8160 | 1,02291669 |

Marseille

| 22 jours EJP | | |
|--------------|----------------------|-----------------------------------|
| Jour | Heure de l'année (h) | T_{moy} journalière (°C) |
| Jour 1 | 288 | -0,39444444 |
| Jour 2 | 8616 | -0,22187499 |
| Jour 3 | 312 | -0,20104167 |
| Jour 4 | 8592 | 1,26927088 |
| Jour 5 | 360 | 1,29947918 |
| Jour 6 | 336 | 1,73177087 |
| Jour 7 | 1080 | 1,79887158 |
| Jour 8 | 8640 | 2,41510423 |
| Jour 9 | 1104 | 2,52708343 |
| Jour 10 | 8016 | 2,74088552 |
| Jour 11 | 8064 | 2,9729167 |
| Jour 12 | 384 | 3,10885422 |
| Jour 13 | 8664 | 3,3351563 |
| Jour 14 | 216 | 3,60807298 |
| Jour 15 | 960 | 3,76901049 |
| Jour 16 | 8280 | 3,86614584 |
| Jour 17 | 576 | 3,96536462 |
| Jour 18 | 7992 | 4,09166673 |
| Jour 19 | 8040 | 4,21614594 |
| Jour 20 | 240 | 4,24427091 |
| Jour 21 | 840 | 4,37092021 |
| Jour 22 | 192 | 4,6054688 |

| 40 jours les plus froids | | |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Jour | Heure de l'année (h) | T_{moy} journalière (°C) |
| Jour 23 | 984 | 4,73385423 |
| Jour 24 | 8232 | 4,7786459 |
| Jour 25 | 144 | 4,87994803 |
| Jour 26 | 600 | 5,10486113 |
| Jour 27 | 8160 | 5,11536466 |
| Jour 28 | 1032 | 5,27343759 |
| Jour 29 | 264 | 5,47673627 |
| Jour 30 | 7968 | 5,47760418 |
| Jour 31 | 1608 | 5,48333337 |
| Jour 32 | 1008 | 5,59635432 |
| Jour 33 | 8136 | 5,66354177 |
| Jour 34 | 408 | 5,7223959 |
| Jour 35 | 936 | 6,02005214 |
| Jour 36 | 168 | 6,07630223 |
| Jour 37 | 1632 | 6,09375018 |
| Jour 38 | 8520 | 6,16197918 |
| Jour 39 | 7320 | 6,18020838 |
| Jour 40 | 888 | 6,32864598 |

