

Étude du fonctionnement d'un réacteur de zéolithe pour le stockage thermo-chimique de chaleur

Parfait TATSIDJOUNG^a, Nolwenn LE PIERRÈS^{a*}, Lingai LUO^b, Julien HEINTZ^c, Davy LAGRE^c

^a LOCIE, CNRS UMR 5271-Université de Savoie, Polytech Annecy-Chambéry, Campus Scientifique, Savoie Technolac, 73376 Le Bourget-Du-Lac Cedex, France.

^b Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN-CNRS UMR 6607) La Chantrerie, Rue Christian PAUC BP 50609 44306 NANTES Cedex 03, France.

^c Centre Technique des Industries Aérouniques et Thermiques, Direction Scientifique, Domaine scientifique de La Doua, 25 Avenue des Arts, BP 52042, 69603 Villeurbanne Cedex - France.

* (auteur correspondant : nolwenn.le-pierres@univ-savoie.fr)

Résumé - Ce travail présente l'étude du fonctionnement d'un réacteur thermo-chimique de stockage de chaleur avec le couple zéolithe 13X/H₂O. L'étude porte sur le développement d'un modèle numérique 1D et d'un prototype expérimental dont les résultats des tests ont servi à la validation du modèle. La particularité de la démarche adoptée réside dans l'usage de corrélations empiriques sur l'équilibre de sorption et l'enthalpie de sorption du couple choisi au sein du modèle numérique développé.

Nomenclature

a_v	surface de contact solide – gazeux, m^2/m^3	T	température, K
C_p	chaleur spécifique à pression constante, $J/(kg.K)$	u	vitesse d'écoulement, m/s
C_v	chaleur spécifique à volume constant, $J/(kg.K)$	S	surface d'échange thermique, m^2
D_e	diffusivité intraparticulaire équivalente, m^2/s	X	fraction massique d'eau, kg <i>d'eau/kg de composé</i>
D_0	diffusivité intraparticulaire de référence, m^2/s		
d_p	diamètre des billes de zéolithe, m		<i>Symboles grecs</i>
\overline{d}_{pb}	diamètre moyen des pores du lit, m	ξ	porosité
ΔH_R	enthalpie de sorption massique, J/g d'eau	ρ	masse volumique, (kg/m^3)
E_a	énergie d'activation de diffusion surfacique, J/mol	μ	viscosité dynamique $(Pa.s)$
h_{conv}	coefficient d'échange convectif, $W/(m^2.K)$		<i>Indices et exposants</i>
k	perméabilité, m^2	ah	air humide
K_{ck}	constante de Carman-Kozeny	as	air sec
k_m	coefficient de transfert massique, $1/s$	eq	équilibre
L	longueur, m	p	paroi
λ	conductivité thermique, $W/(m.K)$	sat	saturation
m	masse, kg	t	total
P	pression, Pa	v	vapeur d'eau
Pr	nombre de Prandtl	w	eau liquide
Re	nombre de Reynolds	z	zéolithe

1. Introduction

Les systèmes thermochimiques à sorption solide/gaz constituent potentiellement de bons candidats pour le stockage de chaleur. Ils permettent en effet d'obtenir des densités énergétiques intéressantes (entre 100 et 250 kWh/kg d'adsorbant [1, 2]) et de s'affranchir des pertes thermiques au cours du temps (stockage sous forme de potentiel chimique).

Ce travail présente l'étude du fonctionnement d'un réacteur de zéolithe à partir d'un modèle numérique dynamique 1D. L'une des avancées du modèle présenté est l'utilisation de corrélations empiriques issues de la littérature pour le calcul de la chaleur de sorption générée par le processus thermochimique. En effet dans la majorité des travaux rencontrés dans la littérature [3-5], la chaleur différentielle de sorption des couples adsorbants/adsorbats est considérée comme constante durant les processus de sorption : des études montrent cependant que celle-ci varie avec l'avancement du processus de sorption [1]. L'étude a également donné lieu au développement d'un prototype expérimental ayant été testé pour à la validation du modèle théorique développé.

2. Formulation mathématique du modèle

Le lit de sorption est un module cylindrique rempli de billes de zéolithe 13X. L'air qui circule dans le lit provoque l'hydratation ou la déshydratation de la zéolithe.

2.1. Hypothèses

La formulation mathématique du modèle proposé repose sur les hypothèses suivantes :

- L'eau adsorbée par la zéolithe est supposée en état liquide au sein du matériau et en équilibre thermique et chimique avec ce dernier ;
- La taille des billes de zéolithe ainsi que la porosité du lit sont supposées uniformes ;
- L'air humide en écoulement dans le lit est assimilé à un mélange de gaz parfaits (air sec + vapeur d'eau) ;
- Les transferts thermiques radiatifs entre phases solide et gazeuse sont négligés ;
- L'écoulement du fluide est supposé unidirectionnel suivant l'axe parallèle à la vitesse de l'écoulement ;
- La diffusion massique dans une direction autre que celle de l'écoulement sera négligée devant le transport convectif ;

2.2. Modèle de lit poreux de sorption

Les équations mathématiques traduisant les bilans massiques et thermiques sont établies à partir des lois de la mécanique des écoulements en milieu poreux.

2.2.1. Equation de conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse sur l'air humide est la suivante :

$$\frac{\partial(\xi_l \rho_{ah})}{\partial t} + \nabla[\rho_{ah} \cdot u] + (1 - \xi_t) \rho_z \frac{\partial X_z}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

où $\xi_l \rho_{ah}$ représente la masse volumique apparente de l'air humide dans l'élément de volume considéré, $\nabla[\rho_{ah} \cdot u]$ le bilan de transport massique aux bornes du domaine considéré

et $(1 - \xi_t)\rho_z \frac{\partial X_z}{\partial t}$ le terme de sorption de vapeur d'eau (positif ou négatif suivant qu'on soit en phase de désorption ou d'adsorption).

L'équation (1) réécrite sur la vapeur d'eau conduit à la relation suivante :

$$\xi_l \rho_{ah} \frac{\partial(X_{ah})}{\partial t} + (\rho_{ah} u) \nabla[X_{ah}] + (1 - X_{ah})(1 - \xi_t)\rho_z \frac{\partial X_z}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

où $\xi_l \rho_{ah} X_{ah}$ représente la masse volumique apparente de vapeur d'eau dans l'élément de volume considéré et $(\rho_{ah} u) \nabla[X_{ah}]$ le bilan de transport massique de vapeur d'eau aux bornes du domaine considéré.

2.2.2. Equation de conservation de la quantité de mouvement

En négligeant l'effet de la pesanteur et en remplaçant la perméabilité par son expression dans l'équation de Darcy [6], on obtient l'équation du mouvement sur le lit :

$$u = - \frac{\xi_l^3 \cdot d_p^2}{36 \cdot K_{ck} \cdot (1 - \xi_l)^2 \cdot \mu_{ah}} \nabla P \quad (3)$$

où ξ_l est la porosité du lit, d_p le diamètre des particules du lit, et K_{ck} (≈ 3.5) la constante de Carman-Kozeny [7].

2.2.3. Equation de conservation de l'énergie

Les équations de conservation de l'énergie pour l'air humide et la zéolithe dans le réacteur sont les suivantes :

⊗ pour l'air humide :

$$\begin{aligned} \xi_l \frac{\partial(\rho_{ah} C_{v,ah} T_{ah})}{\partial t} \\ = a_v h_{conv,ah,z} (T_z - T_{ah}) + u \cdot \nabla[\rho_{ah} C_{p,ah} T_{ah}] \\ + S_{ah,p} h_{conv,ah,p} (T_{ah} - T_p) \end{aligned} \quad (4)$$

où $(\rho_{ah} C_{v,ah} T_{ah})$ est l'énergie interne volumique de l'air humide, $a_v h_{conv,ah,z} (T_z - T_{ah})$ le transfert thermique convectif avec la zéolithe, $u \cdot \nabla[\rho_{ah} C_{p,ah} T_{ah}]$ le terme de transport d'enthalpie dû à la circulation de l'air et $S_{ah,p} h_{conv,ah,p} (T_{ah} - T_p)$ l'échange thermique par convection avec les parois du réacteur.

⊗ pour la zéolithe :

$$\begin{aligned} \rho_z (1 - \xi_t) (C_{p,z} + X_z C_{pw}) \frac{\partial(T_z)}{\partial t} \\ = \nabla \cdot [\lambda_z \nabla T_z] - a_v h_{conv,ah,z} (T_z - T_{ah}) + (1 - \xi_t) \rho_z \frac{dX_z}{dt} \Delta H_R \end{aligned} \quad (5)$$

où $\nabla \cdot [\lambda_z \nabla T_z]$ représente le terme de conduction thermique entre les billes de zéolithe, $a_v h_{conv,ah,z} (T_z - T_{ah})$ le transfert thermique convectif avec l'air humide et $(1 - \xi_t) \rho_z \frac{dX_z}{dt} \Delta H_R$ le terme source de chaleur de sorption. L'échange thermique par conduction

entre les billes de zéolithe et les parois du réacteur est considéré comme négligeable devant les autres transferts, étant donnée la faible valeur de la surface de contact ($S_{z,p}$) entre celles-ci et la surface plane des parois.

Le coefficient de transfert convectif ($h_{conv,ah,z}$) s'obtient à partir de la corrélation de Dittus et Boelter [4] :

$$h_{conv,ah,z} = \frac{\lambda_{ah}}{d_{pb}} (2 + 1.8 * Pr^{0.33} * Re^{0.5}) \quad (6)$$

$$\text{avec} \quad Pr = \mu_{ah} \cdot C_{p,ah} / \lambda_{ah} \quad Re = \frac{\rho u d_p}{6(1 - \xi_t)\mu} \quad \overline{d_{pb}} = \frac{\xi_t}{(1 - \xi_t)} * \frac{d_p}{6}$$

2.2.4. La cinétique de sorption

La cinétique de sorption est celle du modèle de la « force motrice linéaire » (LDF). Ce modèle de cinétique qui est une simplification du modèle de diffusion [4], a été développé par Sakoda et al.[8]. Le modèle LDF permet de gagner en simplicité par rapport au modèle de diffusion, tout en conservant une précision acceptable [4, 9, 10] :

$$\frac{\partial(X_z)}{\partial t} = k_m \cdot (X_{eq} - X_z) \quad (7)$$

$$\text{avec} \quad k_m = 60 \frac{D_e}{d_p^2} \quad D_e = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_z}\right) \quad (8)$$

Chahbani et al.[11] ont montré que le modèle LDF sous-estime les quantités de matière sorbée pour des systèmes avec des temps caractéristiques courts ($\frac{D_e}{d_p^2} > 10^{-3}$), mais semble par contre adapté aux systèmes avec des temps caractéristiques suffisamment longs (ce qui est le cas pour notre système : $\frac{D_e}{d_p^2} = 10^{-4}$).

2.2.5. Equilibre et enthalpie de sorption

Dans la littérature, différentes corrélations dédiées à l'estimation de X_{eq} , suivant le type de zéolithe (sodalite, faujasite-X, faujasite-Y), ont été établies au cours de ces dernières années [12, 13]. La corrélation utilisée dans le cadre de cette étude est inspirée des travaux de Chris et al.[1] sur l'étude expérimentale des propriétés de différents couples adsorbant/eau dédiés au stockage thermochimique de chaleur, et correspond à une approximation mathématique de la courbe expérimentale obtenue pour le cas du couple zéolithe 13X/H₂O :

$$X_{eq} = (a_2 \cdot T_z^2 + a_1 \cdot T_z + a_0) + 0.0228 * \ln \left[\frac{P_v}{P_{sat}} \right] \quad (9)$$

avec $a_2=3E-06 \text{ K}^{-2}$, $a_1=-0.0017 \text{ K}^{-1}$, et $a_0=0.3206$. En assimilant l'air humide à un mélange de gaz parfait et en y appliquant la loi de Dalton, P_v est calculée au moyen de la corrélation suivante [14]:

$$P_v = \left(\frac{14 \cdot X_{ah}}{9 + 5 \cdot X_{ah}} \right) \cdot P_{ah} \quad (10)$$

P_{sat} est calculée au moyen de la formule de Dupré suivante (valable entre -50°C et $+200^{\circ}\text{C}$) [15]:

$$P_{sat} = 133.322 * \exp \left[46.784 - \frac{a_4}{T_z} - 3.868 \ln(T_z) \right] \text{ (Pa)} \quad (11)$$

où $a_4=6435 \text{ K}$.

De manière similaire à l'équilibre de sorption, l'enthalpie de sorption est tirée des travaux de Chris et al.[1] sur les chaleurs différentielles de sorption de quelques couples adsorbant/eau. L'approximation polynomiale de la courbe expérimentale obtenue pour le couple zéolithe 13X/eau conduit à un polynôme de degré 5 dont l'expression est la suivante :

$$\Delta H_R = b_5 \cdot X_z^5 + b_4 \cdot X_z^4 + b_3 \cdot X_z^3 + b_2 \cdot X_z^2 + b_1 \cdot X_z + b_0 \quad (12)$$

avec $b_5 = 8.4\text{E}+06 \text{ J/g d'eau sorbée}$, $b_4 = -6.1\text{E}+06 \text{ J/g d'eau sorbée}$, $b_3 = 1.41\text{E}+06 \text{ J/g d'eau sorbée}$, $b_2=-7.3\text{E}+04 \text{ J/g d'eau sorbée}$, $b_1=-1.5\text{E}+04 \text{ J/g d'eau sorbée}$ et $b_0=4124 \text{ J/g d'eau sorbée}$. Les résultats des travaux de Chris et al.[1] montrent que cette chaleur différentielle de sorption décroît avec l'avancement du processus (augmentation de X_z).

3. Résultats et discussion

3.1. Description du banc expérimental

Le réacteur thermochimique est un module cylindrique de 140 litres, rempli de billes de zéolithe de 2 mm de diamètre. Les billes sont disposées sur toute la section du lit (0.78 m^2) et sur une hauteur réglable comprise entre 10 et 20 cm afin de pouvoir faire varier la capacité de stockage du lit (Cf. Figure 1).

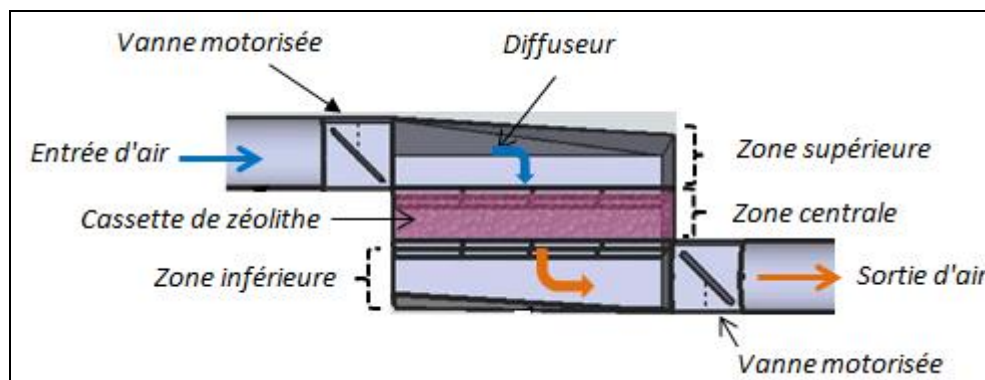


Figure 1 : Représentation du réacteur thermochimique [16]

L'isolation est assurée par 5 cm de laine de verre (de conductivité thermique égale à 0.08 W/(m.K)). Le Tableau 1 présente les principaux paramètres du lit ainsi que quelques-uns de ses composants. L'expérimentation vise à caractériser le fonctionnement en désorption et en adsorption du lit. Pour ce faire, le principe de déroulement des tests est le suivant :

- Pendant la phase de désorption, on applique un flux d'air chaud (120°C à 180°C , humidité ambiante, 90 à $180 \text{ m}^3/\text{h}$) à travers le réacteur afin de permettre à la zéolithe de se décharger de l'eau qu'elle contient. Le choix de températures élevées se justifie par le besoin d'obtenir une désorption suffisante de la zéolithe ($X_z < 10 \text{ g d'eau/kg de zéolithe}$) [3]. D'autre part, ces niveaux de température peuvent être atteints en milieu résidentiel par l'usage de capteurs solaires thermiques à tubes sous-vide [17]. Cependant pour les

besoins de l'expérimentation, le flux d'air chaud est fourni par un générateur d'air chaud prévu à cet effet ;

- Pendant la phase d'adsorption : un flux d'air froid et humide (20°C, HR=50 à 70%, 90 à 180 m³/h) parcourt le réacteur et charge la zéolithe en eau. La finalité du système en étude ici étant comme source de chaleur au sein d'une habitation individuelle, le choix des niveaux de température et d'humidité est fait en référence aux conditions hygrothermiques de cette dernière.

Les conditions expérimentales des 2 tests exploités dans la suite pour illustrer la validité du modèle sont présentées Tableau 2.

Désignation	Paramètres	Unité	Valeur
	diamètre moyen des billes	mm	2
Adsorbant : Zéolithe 13X	masse volumique (billes, 25°C)	kg/m ³	690 [18]
	conductivité thermique	W/(m.K)	0.198 [5]
	Coefficient de diffusion	m ² /s	2E-06 [19]
	Energie d'activation	J/mol	2.95E+04 [19]
Réacteur	porosité du lit		0.39
	porosité totale		0.63
	diamètre du lit	mm	780
	épaisseur de la couche de zéolithe	mm	200
	masse de zéolithe	kg	40

Tableau 1 : Paramètres du lit ainsi que de ses principaux composants

Mode	Désignation	Paramètres	Unité	Valeur
Désorption	lit de sorption	fraction massique d'eau (Xz)	-	0.24
		Température initiale	°C	20
	air humide	débit	m ³ /h	180
		Température d'entrée	°C	120
		Humidité absolue moyenne à l'entrée	g/kg d'air sec	3.5
Adsorption	lit de sorption	fraction massique d'eau	-	0.06
		Température initiale	°C	25
	air humide	débit	m ³ /h	180
		Température d'entrée	°C	20
		Humidité absolue moyenne à l'entrée	g/kg d'air sec	10

Tableau 2 : Conditions expérimentales du système lors des tests utilisés ci-après

3.2. Validation du modèle

La résolution numérique des équations du modèle mathématique est réalisée à l'aide du solveur Dassl du logiciel de simulation Dymola [20].

Les Figures 2, 3, 4, et 5 montrent respectivement les résultats des tests de désorption et d'adsorption qui ont été menés sur le réacteur thermochimique. Ceux-ci montrent que

globalement les résultats du modèle sur la température de sortie de l'air sont en bon accord avec les relevés expérimentaux.

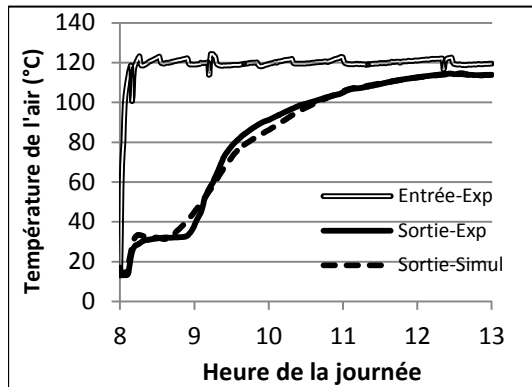


Figure 2 : Courbes de température de l'air à l'entrée et à la sortie du réacteur thermo-chimique (désorption)

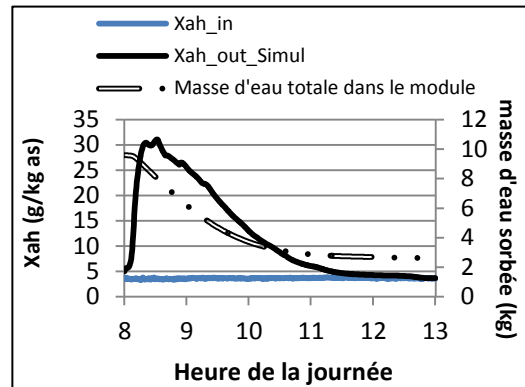


Figure 3 : Humidité absolue de l'air à l'entrée et à la sortie du réacteur thermo-chimique et masse d'eau

Les tests menés en désorption (Figures 2 et 3) permettent de constater que sous les conditions précédemment définies (120 °C, 3.5 g/kg as et 180 m³/h, Cf. Tableau 2), la masse d'eau désorbée du réacteur est de 7 kg sur une durée de 5 h.

Les résultats des tests d'adsorption (Figures 4 et 5) montrent un gain maximal de température de l'air entre l'entrée et la sortie de 35°C en moyenne, une durée d'adsorption égale à celle de désorption et un gain en masse d'eau dans le réacteur est de 7.3 kg environ.

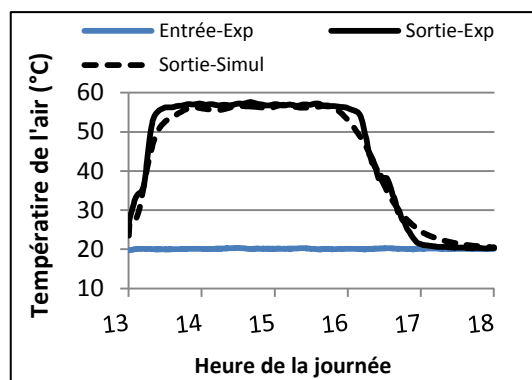


Figure 4 : Courbes de température de l'air à l'entrée et à la sortie du réacteur thermo-chimique (adsorption)

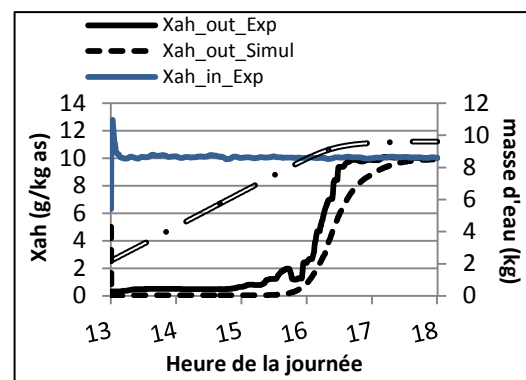


Figure 5 : Humidité absolue de l'air à l'entrée et à la sortie du réacteur thermo-chimique et masse d'eau adsorbée

Les résultats des tests d'adsorption (Figures 4 et 5) montrent un gain maximal de température de l'air entre l'entrée et la sortie de 35°C en moyenne, une durée d'adsorption égale à celle de désorption et un gain en masse d'eau dans le réacteur est de 7.3 kg environ.

4. Conclusion

L'étude du fonctionnement d'un réacteur de zéolithe pour un stockage thermo-chimique de chaleur a été présentée. L'étude a donné lieu au développement d'un modèle numérique simplifié dont la validation à partir de mesures expérimentales a pu être menée. Les résultats obtenus permettront une exploitation du modèle numérique validé dans le cadre de l'analyse des performances thermiques ou de sensibilité paramétrique du système

sur certains de ses paramètres significatifs (température et humidité de l'air, débit de circulation, masse de zéolithe, porosité du lit, etc..).

Références

- [1] C. Bales, P. Gantenbein, A. Hauer, H.-M. Henning, D. Jaenig, H. Kerskes. Thermal properties of materials for thermo-chemical storage of solar heat. 2005. 20 p. Report no.B2-Task 32. available at: http://www.iea-shc.org/publications/downloads/task32-Thermal_Properties_of_Materials.pdf.
- [2] H. Kerskes, B. Mette, S. Asenbeck, H. Drück, H. Müller-Steinhagen. Experimental and numerical investigations on thermo chemical heat storage. In:Proceedings of the EUROSUN - 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings. 2010
- [3] F. B. Cortés, F. Chejne, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, A. F. Pérez-Cadenas. Water adsorption on zeolite 13X: comparison of the two methods based on mass spectrometry and thermogravimetry. Adsorption 2010;16:141-146.
- [4] A. Mhimid. 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 1998;41:2967-2977.
- [5] L. Z. Zhang. A three-dimensional non-equilibrium model for an intermittent adsorption cooling system. Solar Energy 2000;69:27-35.
- [6] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit. Hydrodynamique physique. Paris.E. Sciences. 2001.
- [7] J. Bear. Dynamics of fluid in porous media. New York. University of Toronto;1972.
- [8] A. Sakoda, M. Suzuki. Fundamental-study on solar powered adsorption cooling system. Journal of Chemical Engineering of Japan 1984;17:52-57.
- [9] N. Ben Amar, L. M. Sun, F. Meunier. Numerical analysis of adsorptive temperature wave regenerative heat pump. Applied Thermal Engineering 1996;16:405-418.
- [10] L. Z. Zhang, L. Wang. Effects of coupled heat and mass transfers in adsorbent on the performance of a waste heat adsorption cooling unit. Applied Thermal Engineering 1999;19:195-215.
- [11] M. H. Chahbani, J. Labidi, J. Paris. Effect of mass transfer kinetics on the performance of adsorptive heat pump systems. Applied Thermal Engineering 2002;22:23-40.
- [12] M. M. Dubinin, V. A. Astakhov. Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure. Advances in Chemistry Series 1971 69-&.
- [13] A. Gorbach, M. Stegmaier, G. Eigenberger. Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A-equilibria and kinetics. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society 2004;10:29-46.
- [14] R. Ravi. The Gibbs-Duhem Equation, the Ideal Gas Mixture, and a Generalized Interpretation of Dalton's Law. Industrial & Engineering Chemistry Research 2011;50:13076-13082.
- [15] Y. Jannot. L'air humide. 2005.
- [16] A. Hauer. Adsorption systems for TES-Design and demonstration projects. In:Proceedings of the Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption Conference. 2007
- [17] P. Tatsidjoudoug, N. Le Pierres, L. Luo, P. Stevens. Modelling of a Coaxial Vacuum Solar Tube Collector. In:Proceedings of the 11th REHVA World Congress & 8th International Conference on IAQVEC. June 16-19, 2013
- [18] Ceca Arkema Group.Siliporite Molecular Sieves : G5 beads 1.6-2.5 mm. <http://www.cecachemicals.com/en/expertise/molecular-sieves/natural-gas/index.html>.
- [19] D. Schuring. Diffusion in Zeolites: Towards a Microscopic Understanding. Library Technische Universiteit Eindhoven,. 2002.
- [20] Dassault Systèmes AB. User Manual. Dymola (Dynamic Modeling Laboratory). November 2011. p. 558 pages.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre du projet STAID (Seasonal Thermochemical heAt storage In builDings) ANR no. ANR-2010-STKE-009.