



HAL
open science

REACTEUR THERMOCHIMIQUE POUR STOCKAGE THERMIQUE : ANALYSE DU FONCTIONNEMENT LOCAL

Nathalie Mazet, Benoit Michel, Pierre Neveu, Gabriel Boulnois, Driss Stitou,
Sylvain Mauran

► To cite this version:

Nathalie Mazet, Benoit Michel, Pierre Neveu, Gabriel Boulnois, Driss Stitou, et al.. REACTEUR THERMOCHIMIQUE POUR STOCKAGE THERMIQUE : ANALYSE DU FONCTIONNEMENT LOCAL. Journées Nationales de l'Energie Solaire, Jul 2014, Perpignan, France. <hal-02190769>

HAL Id: hal-02190769

<https://hal.science/hal-02190769v1>

Submitted on 22 Jul 2019

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.



HAL Authorization



REACTEUR THERMOCHEMIQUE POUR STOCKAGE THERMIQUE :

ANALYSE DU FONCTIONNEMENT LOCAL

Nathalie MAZET ^a, Benoit MICHEL ^a, Pierre NEVEU ^{a,b},

Gabriel BOULNOIS ^a, Driss STITOU ^a, Sylvain MAURAN ^{a,b}

^a CNRS PROMES, UPR 8521, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud – F- 66100 Perpignan

^b UPVD, Université de Perpignan Via Domitia, 52 Av. Paul Alduy, 66860 Perpignan

Contact e-mail : nathalie.mazet@promes.cnrs.fr

RÉSUMÉ

Les procédés thermochimiques impliquant des réactions renversables solide/gaz permettent de réaliser des systèmes intéressants de stockage thermique, de densités énergétiques élevées (100-600 kWh/m³ de matériau réactif). Des applications sont envisagées depuis le stockage intersaisonnier pour le chauffage de l'habitat jusqu'aux centrales solaires à concentration, et étudiées à PROMES. Au-delà des prototypes de démonstration, cette communication est focalisée sur l'analyse du fonctionnement local de tels réacteurs thermochimiques. Elle est basée sur le suivi des variables d'états (avancement global, température et pression locales) dans les lits réactionnels mis en œuvre dans deux systèmes, expérimentés sous différentes contraintes opératoires thermodynamiques. L'analyse porte sur la stabilité des réactions au cours des cycles successifs à partir des avancements globaux de réactions, sur les profils de température et les déplacements des fronts réactionnels, les pressions aux bornes des lits réactifs, les perméabilités et leurs fortes variations. Ces conclusions sont importantes pour l'analyse des limitations principales à la transformation de tels lits réactifs, en particulier dans l'objectif de maximiser la densité énergétique des procédés de stockage thermique les mettant en œuvre.

Mots Clés : *procédé thermochimique, lit fixe réactif, stockage thermique,*

I - INTRODUCTION

Le secteur résidentiel-tertiaire est un des plus consommateur d'énergie (42% de la consommation nationale) et notamment pour le chauffage de l'habitat. L'énergie solaire est une solution adaptée à cette application mais la couverture des besoins est limitée par le déphasage entre la disponibilité de la ressource et la demande de l'utilisateur. Le stockage intersaisonnier est une alternative qui pourrait permettre d'augmenter significativement la fraction solaire dans le bouquet énergétique de l'habitat.

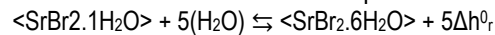
Parmi les systèmes de stockage envisageables, les procédés basés sur des phénomènes de sorption ou de réaction chimique sont potentiellement de bons candidats. Ces procédés thermochimiques de stockage de chaleur mettent en jeu des réactions renversables alternativement endothermiques puis exothermiques entre un solide poreux et un gaz. Ces systèmes sont ainsi basés sur le stockage de potentiel chimique; ils présentent donc de faibles pertes thermiques entre phases de stockage et restitution, des densités énergétiques élevées (100-600 kWh/m³ de matériau poreux réactif) et notablement supérieures aux systèmes concurrents (environ 90 kWh.m⁻³ de matériau à changement de phase pour un stockage basé sur la chaleur latente, à 50 kWh.m⁻³ d'eau pour un stockage de chaleur sensible) [Hadorn 2008], et une large gamme de températures opératoires selon le couple réactif (50-1000°C).

L'intérêt pour ces systèmes est actuellement en forte expansion, des applications sont envisagées depuis le stockage intersaisonnier pour le chauffage de l'habitat (50°C) jusqu'aux centrales solaires à concentration (500°C). Ces deux applications extrêmes sont étudiées à PROMES [MICHEL, 2012,2014].

Le point clé d'un tel procédé thermochimique est la conception du lit réactif poreux et du réacteur. Il s'agit de maximiser la densité énergétique du système, tout en délivrant une puissance minimale fixée par l'utilisateur. Cette démarche doit donc prendre en compte deux aspects qui évoluent de manière antagoniste: les transferts de masse et de chaleur au sein du solide poreux réactif, et la densité énergétique. En effet, maximiser cette densité conduit à minimiser les volumes dédiés aux diffuseurs de chaleur et de masse. La conception du lit nécessite donc une bonne connaissance et une analyse de la transformation d'un tel lit réactionnel au niveau local.

Cette communication est focalisée sur cette analyse du fonctionnement local de tels réacteurs thermochimiques. Elle est basée sur le suivi des variables d'états (avancement global, température et pression locales) dans les lits réactionnels mis en œuvre dans deux expérimentations développées à PROMES :

- un banc de caractérisation des lits réactionnels, impliquant deux types de réactifs : $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, dans une large gamme de densité (exprimée en densité énergétique, de 300 à 600 kWh/m³ de lit)
- un prototype de réacteur thermochimique de stockage intersaisonnier, expérimenté sous différentes contraintes opératoires thermodynamiques. Ce prototype thermochimique de stockage de chaleur est basé sur la réaction renversible suivante entre un solide poreux et un gaz :



Ces deux expérimentations fonctionnent en système ouvert, sous flux d'air humide.

II - DESCRIPTION DES BANCS EXPERIMENTAUX

• Banc de caractérisation des lits réactionnels

Ce banc a été conçu pour permettre l'étude de la réaction et des transferts au sein de lit réactif solide/gaz, mis en œuvre dans une large gamme de densité. Le lit réactif est confiné entre deux supports perforés afin de fixer sa densité à une valeur ciblée. Ces échantillons sont soumis à un débit d'air humide de température et humidité contrôlées. Les températures et pressions différentielles sont mesurées, ainsi que l'avancement de la réaction (par pesées périodiques de l'échantillon dans son porte-échantillon).

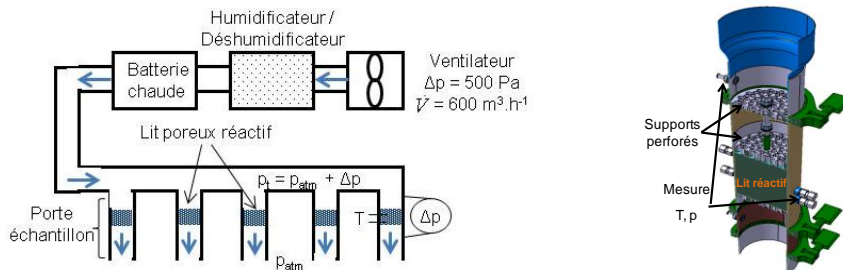


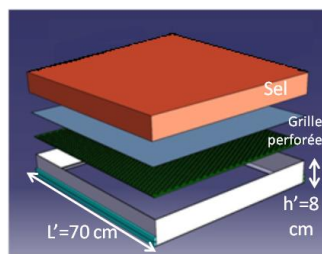
Figure 2 : Banc de caractérisation des transferts de masse selon la mise en œuvre du lit réactif (densité) et l'avancement de la réaction.

• Prototype de réacteur thermochimique de stockage intersaisonnier

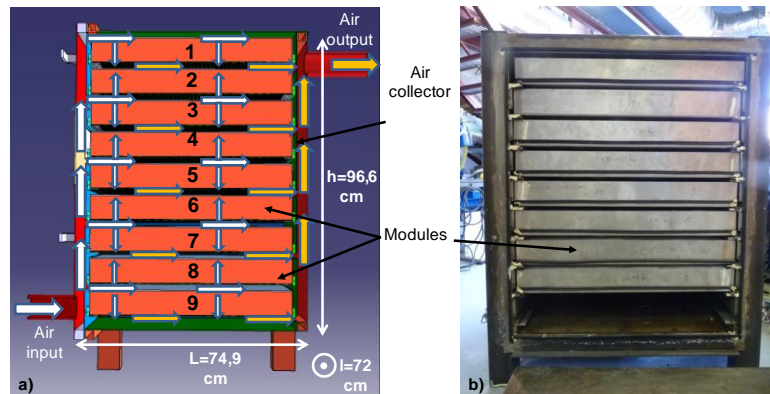
Le prototype a été conçu et dimensionné en regard des deux critères importants pour un stockage intersaisonnier : une forte densité énergétique sous une contrainte de puissance qui doit être compatible avec la demande de l'habitat. Ce prototype a une conception modulaire décrite dans la figure suivante. Il est formé de huit tiroirs contenant le réactif solide en lit fixe. Les deux faces de ce lit fixe sont en contact avec le flux d'air humide par des diffuseurs (une face en admission, une en drainage). Ce réseau de diffuseur est assemblé via un collecteur en entrée et en sortie du réacteur. Noter la taille significative de ce réacteur : il contient 400 kg de réactif.

Figure 3: Prototype de réacteur de stockage thermochimique intersaisonnier

- a) Module : masse : 50 kg sel
- épaisseur lit de sel $Z_s = 7,5$ cm
 - densité lit de sel $D_{ec \text{ réactif}} = 390$ kWh/m³
 - perméabilité : $k_0 = 570 \cdot 10^{-12}$ to $k_1 = 59 \cdot 10^{-12}$ m²



- b) Schéma du prototype et photo
- Réacteur:
- 8 tiroirs
 - 400 kg de sel hydraté
 - 550 l
 - 1/10 taille réelle



III - ANALYSE DU FONCTIONNEMENT

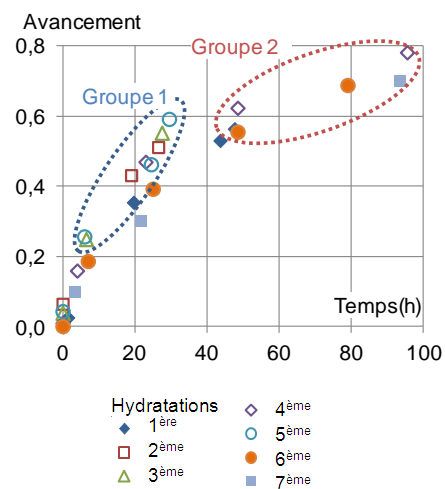
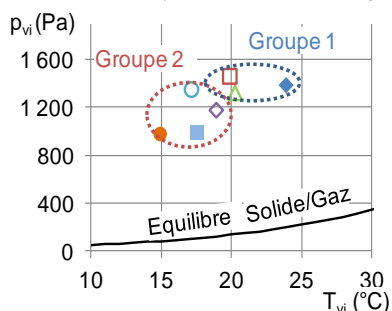
1) Avancement de la réaction

La stabilité des réactions au cours des cycles successifs est une question récurrente lorsqu'on envisage un système solide/gaz. Le laboratoire PROMES a une longue expérience de procédés thermochimiques dédiés à diverses applications et en particulier fonctionnant avec des ammoniacates. Ces questions de réversibilité et de cyclage ont été vérifiées de façon satisfaisante à plusieurs reprises. Pour les hydrates envisagés pour le stockage intersaisonnier, ces questions ont été à nouveau abordées. Les figures suivantes présentent les courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps au cours de sept cycles, pour les deux bancs expérimentaux.

Ces résultats présentent une dispersion liée à la difficulté d'appliquer des conditions opératoires strictement identiques d'un cycle à l'autre. Ainsi, sur le banc de caractérisation (figure 4), le groupe 2 présente des conditions opératoires légèrement plus proches des conditions d'équilibre (présentées dans le diagramme de Clapeyron $P=f(T)$). Les vitesses de réaction sont similaires au sein de chaque groupe, mais légèrement plus faibles pour le second groupe, à plus faible écart à l'équilibre.

Figure 4 :
 Avancement de réaction en fonction du temps
 pour 7 hydratations successives
 Banc de caractérisation - Dec=433 kWh/m³

Conditions opératoires des 7 hydratations dans un diagramme $P=f(T)$:



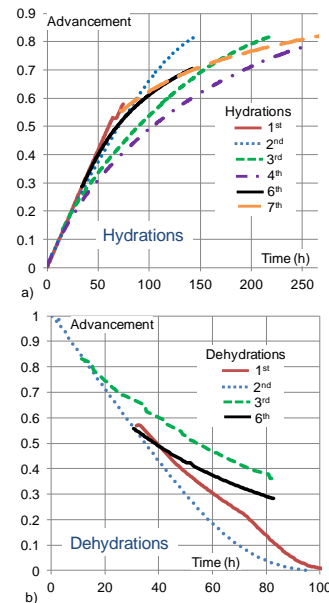
Quant au prototype (figure 5), on remarque au cours des 3 premiers cycles, une diminution des vitesses de réaction, résultant à mi-réaction ($X=0.5$) en une variation d'un facteur 1,7 en hydratation et 1,6 en déshydratation par rapport au premier cycle. Cette dégradation de la cinétique est constatée pour les 3 premiers cycles mais se stabilise dans les cycles suivants.

Figure 5 :

Avancement en fonction du temps pour 6 cycles successifs
Prototypé - Dec = 388 kWh/m³

Conditions opératoires des 6 cycles :

hydratation	T _i (°C)	p _{vi} (Pa)	Débit (m ³ /h)	X initial/ X final
1	25	997,5	289,6	0 / 0,55
2	25	981	290	0,05 / 0,82
3	25	944,7	290	0,15 / 0,82
4	24,9	982,2	290	0 / 0,8
6	24,9	980,4	284,4	0,3 / 0,7
7	24,8	968,2	271,8	0,55 / 0,89
Déshydratation	T _i (°C)	p _{vi} (Pa)	Débit (m ³ /h)	X initial/ X final
1	80	2557	312,6	1 / 0
2	77,9	2570	311,2	0,55 / 0,2
3	79,8	2459	313	0,82 / 0,15
6	79,8	2468,7	312,9	0,55 / 0,28



Ce comportement semble classique pour ces réactions solide/gaz à solide consommable, et avait été observé de façon similaire pour les ammoniacates. Une étude de cyclage à plus long terme est actuellement en cours sur le prototype.

2) Comportement local : profils de température

Les profils locaux de température sont discutés pour le tiroir 5 du prototype, largement instrumenté, et au cours du premier cycle déshydratation / hydratation. La Figure 6b présente l'évolution, au cours de la première déshydratation, des températures réparties axialement et de la température d'air humide en sortie de réacteur. On observe que, dès l'injection du flux d'air humide, les températures du sel T12 à T15 augmentent puis se stabilisent toutes sur un palier, autour de 61 °C, avant d'augmenter à nouveau, les unes après les autres, jusqu'à tendre vers la température d'entrée de l'air humide dans le réacteur (environ 80°C). Cette évolution indique la présence d'un front de réaction, qui se déplace du haut (T15) vers le bas du lit de sel (T14), donc pour ce tiroir de l'entrée d'air humide dans la couche réactive, vers sa sortie. En aval du front de réaction, le flux d'air humide, circulant jusqu'à la sortie du réacteur, impose aussi une température proche de celle du palier à la couche de sel qui n'a pas encore réagi. En amont du front de réaction, la réaction endothermique étant terminée, le sel est donc amené progressivement à l'équilibre thermique avec l'air humide entrant, d'où l'augmentation des températures du sel.

Il faut noter que, en raison de ce flux d'air humide traversant l'ensemble de la couche de sel et contrôlant donc sa température aussi en aval du front, il n'est pas possible de déterminer le début de la réaction en un point spécifique du lit. Il est seulement possible de constater que la réaction est quasi terminée en un point donné lorsque sa température tend vers celle de l'air humide entrant.

La Figure 6b (droite) présente les résultats similaires au cours de la première hydratation. Cette réaction d'hydratation n'étant pas complète (X_{final}=0,55), seules T15 et T12 ont évolué de la valeur du palier à celle de l'air humide. La réaction est donc terminée dans cette couche de sel, mais ne l'est pas au niveau de T13 et T14.

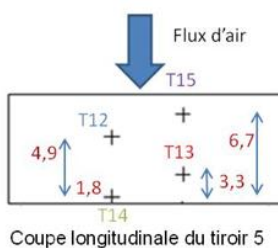


Figure 6 a : Emplacement des thermocouples dans le tiroir 5. Position en cm à partir du bas de la couche de sel.

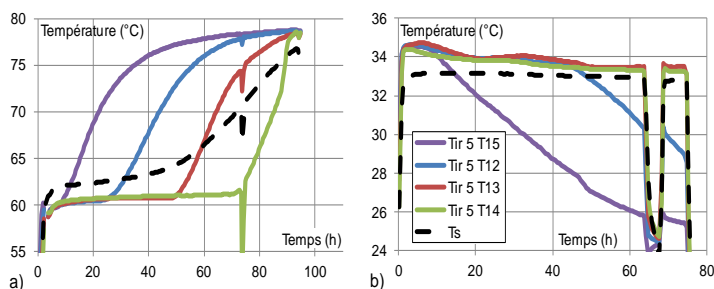
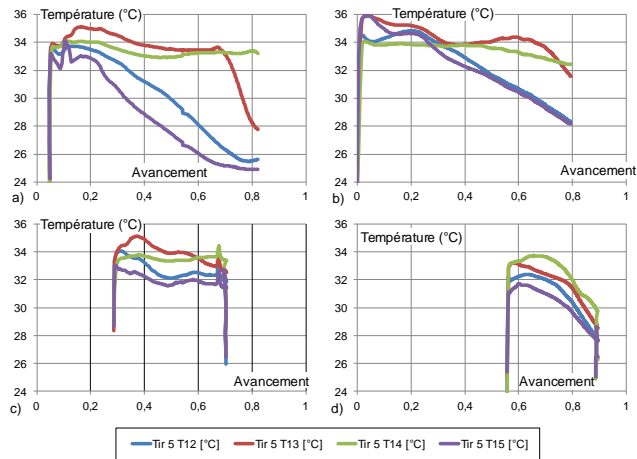


Figure 6b : Températures du sel réactif, à différentes hauteurs du lit réactionnel (dans l'ordre du haut vers le bas de la couche de sel: T15, T12, T13 et T14) et température de l'air humide en sortie du réacteur Ts, au cours du temps, pour la 1ère déshydratation (gauche) et la 1ère hydratation (droite).
(Saut de température à t=66-68h dû à une panne du générateur de vapeur)

Ces profils de températures ont été analysés au cours des cycles suivants et sont représentés figure 7 pour les hydratations 2, 4, 6, 7, en fonction de l'avancement global de la réaction. Pour des raisons techniques, ces réactions sont partielles. Les évolutions au cours de la réaction sont moins régulières qu'à la figure 6 pour la première hydratation. Par exemple, au cours de la 6^{ème} hydratation, l'ensemble des températures restent constantes jusqu'à un avancement de 0,7 et aucun front de réaction se déplaçant dans le sel n'est observé.

Figure 7 : Évolutions des températures à différentes hauteurs de la couche de sel en fonction de l'avancement global. Pour les hydratations a) 2, b) 4, c) 6 et d) 7. (tiroir 5)



Cependant, cette évolution des profils et des fronts n'est pas représentative d'une perturbation ou d'une dégradation de la réaction. Elle peut s'expliquer par une hétérogénéité du milieu en raison des réactions incomplètes au cours des cycles successifs. En effet, si on représente l'historique de la transformation de la couche de réactif au cours des cycles successifs, tenant compte des avancements globaux atteints (réactions incomplètes), et en supposant que l'hydratation se fasse au niveau d'un front raide de réaction qui se déplace dans la direction du flux d'air humide, on obtient une répartition des zones à avancement $X=0$ et $X=1$ tels que représentés figure 8 pour les cycles 4 à 6. Les réponses des thermocouples répartis entre ces couches ne sont donc plus représentatives de l'avancement de la réaction et de la localisation du front.

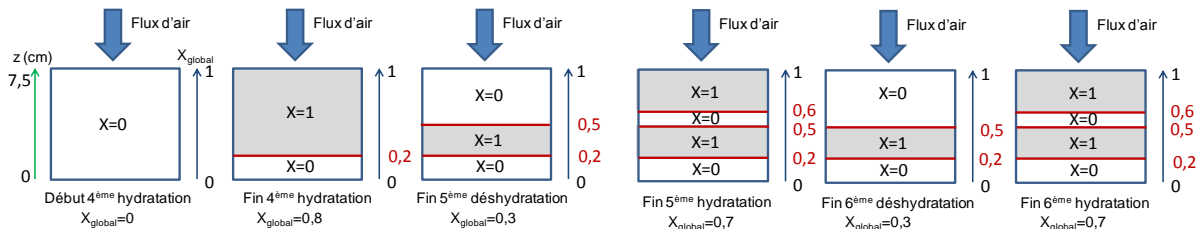


Figure 8 : Schématisation de l'évolution du lit réactionnel de sel au cours des cycles 4 à 6, tenant compte des avancements globaux parcourus au cours de chaque réaction précédente.

Il est donc clair que les profils de températures et leurs évolutions ne sont donc pas directement liés et ne peuvent suffire à l'interprétation d'une évolution de la cinétique ou des transferts au sein du lit réactif au cours de cycles successifs.

3) Pression, perte de charge et perméabilité

Les mesures du débit et de la pression différentielle aux bornes du lit permettent de déduire la perméabilité k du milieu poreux, approximée dans ce cas ($\Delta p \ll \rho$) par la loi de Darcy pour un fluide incompressible: $k = (\mu \cdot Z_{lit} \cdot V') / (\Delta p \cdot \Omega)$, avec V' , débit volumique d'air humide, Ω , surface d'entrée et Z_{lit} , épaisseur du lit de sel, et k , perméabilité (m^2).

La figure 9 met en évidence la très forte décroissance de la perméabilité lorsque la densité du milieu réactionnel augmente. Ainsi, cette perméabilité décroît d'environ d'un facteur 10^3 dans la gamme de densité énergétique envisagée pour le couple $SrBr_2 \cdot 1-6H_2O$.

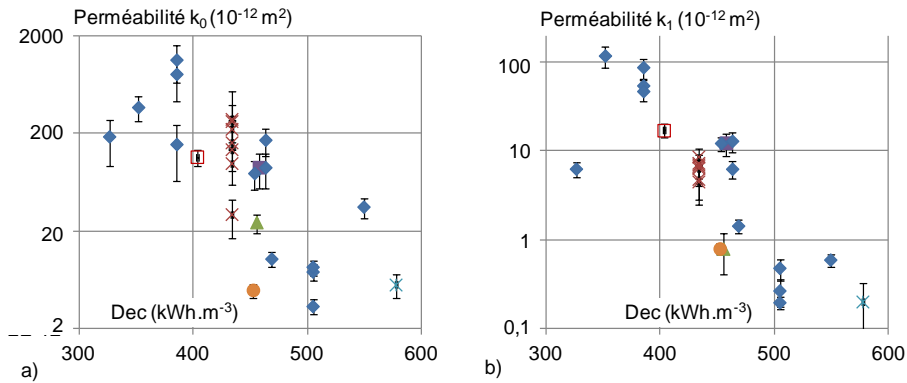
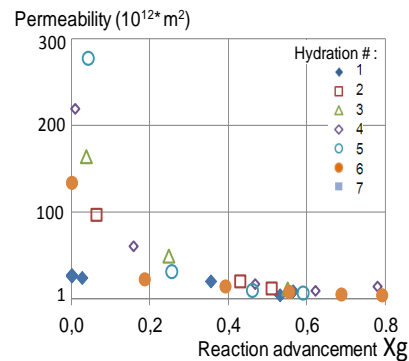


Figure 9 : Perméabilités mesurées de lits de sel en fonction de la densité énergétique du lit Dec.
 a) k_0 , lit déshydraté et b) k_1 , lit hydraté, Couple réactif : $SrBr_2 \cdot 1-6H_2O$.

Ces perméabilités ont été mesurées à différents avancements de la réaction et les figures 9 a et b mettent en évidence un facteur environ 20 entre les valeurs de k aux bornes de la réaction. La caractérisation de ces perméabilités sera un point clé pour le dimensionnement d'un tel procédé, afin de maîtriser les limitations massiques.

D'autre part, l'évolution de perméabilité au cours de la réaction d'hydratation a été étudiée de façon détaillée pour un échantillon sur le banc de caractérisation. La figure 10 montre que la perméabilité chute fortement en début d'hydratation, et que cette évolution n'est pas linéaire mais plutôt en $1/X$. Cette tendance est confirmée au cours de plusieurs hydratations.

Figure 10 : Évolution de la perméabilité en cours de réaction mesurée au banc de caractérisation
 Couple réactif : $SrBr_2 / 1-6H_2O$
 Dec=433 kWh.m-3



L'instrumentation du prototype a permis d'enregistrer la pression différentielle Δp aux bornes du lit au cours des deux réactions. Rappelons que pour cette expérimentation à débit fixé, la perméabilité et la pression différentielle sont directement liées : $k \sim 1/\Delta P$, selon la loi de Darcy décrite plus haut.

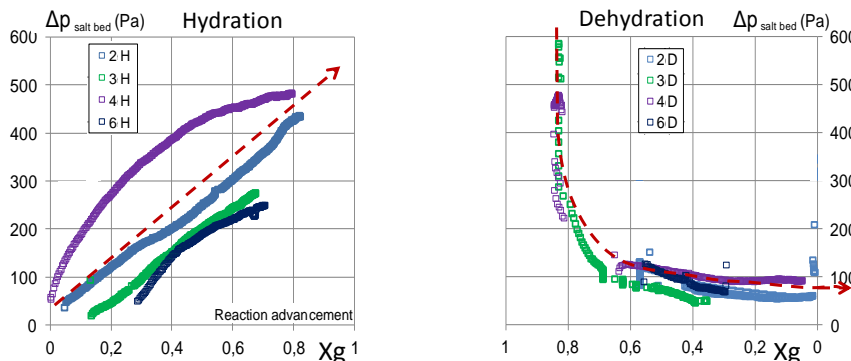


Figure 11 : Évolution de la perte de charge d'un lit réactif du prototype, au cours de la réaction, pour plusieurs cycles successifs d'hydratation et de déshydratation. Dec = 390 kWh.m-3 ($Xg=0$ pour le sel déshydraté $SrBr_2 \cdot 1H_2O$, $Xg=1$ pour le sel hydraté, $SrBr_2 \cdot 6H_2O$). La flèche pointillée rouge représente l'évolution typique de la perte de charge.

Ces mesures ont confirmé l'évolution précédente en hydratation et mis en évidence une évolution différente en déshydratation. Ainsi, les figures 11 montrent que la perte de charge évolue approximativement linéairement en X en hydratation et en $1/X$ en déshydratation. Par conséquent, la perméabilité du lit évolue en cours d'hydratation selon $k \sim 1/X$ et en cours de déshydratation selon $k \sim X$.

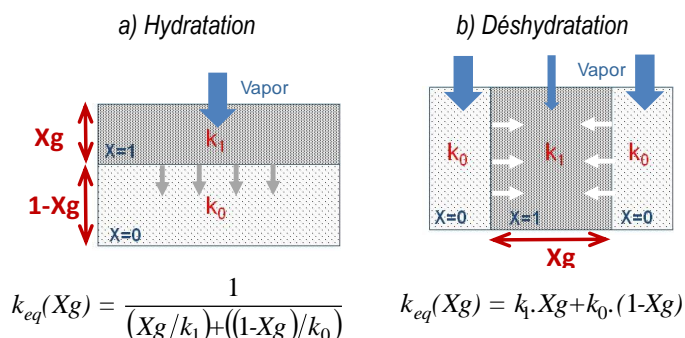
Une explication possible de ces évolutions s'explique en supposant un front de réaction dans le lit réactif, qui se déplace dans la même direction que le flux d'air humide (figure 12). Ce front sépare une couche ayant complètement réagi ($X = 1$) et une couche n'ayant pas encore réagi ($X = 0$) (figure 12a). La perméabilité apparente du lit, à l'avancement global X , est une combinaison des perméabilités des deux couches en série, l'une à k_1 et l'autre à k_0 ; l'épaisseur de chaque couche est respectivement X et $(1-X)$. Ainsi, la perméabilité équivalente du lit serait une combinaison en série, et donc en $k \sim 1/X$ en hydratation (figure 12a). Inversement, au cours de l'étape de déshydratation, l'évolution linéaire de k peut être envisagée si le lit réactif est constitué de zones entièrement hydratées et déshydratées parcourues en parallèle par le flux d'air humide. La figure 12b présente schématiquement ce cas. L'épaisseur totale des zones déshydratées est $(1-Xg)$. Dans ce cas, la perméabilité équivalente du lit est une fonction linéaire de X .

Figure 12: Explications schématiques des évolutions de perméabilité cours de la réaction.

a) combinaison en série de couches ayant entièrement réagi et n'ayant pas réagi (hypothèse pour l'hydratation).

b) combinaison en parallèle de deux zones ayant complètement réagi et une zone qui n'a pas réagi (hypothèse pour déshydratation).

Les flèches blanches ou grises représentent le déplacement du front réactif.



CONCLUSIONS

Ces conclusions sont importantes pour l'analyse des limitations principales à la transformation de tels lits réactifs, dans l'objectif de maximiser la densité énergétique des procédés de stockage thermique les mettant en œuvre. En particulier, la perméabilité et ses fortes évolutions avec la mise en œuvre du milieu réactionnel sont à caractériser précisément. Ces expérimentations ont de plus été le support à la validation d'un modèle 2D couplant transferts de chaleur et de masse, permettant l'analyse des limitations au sein du réacteur, de leurs évolutions, et la simulation des performances du stockage sous conditions opératoires variables. Cette démarche se poursuit pour le stockage à haute température (500°C) basé sur le couple réactif $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés grâce au soutien de l'ANR : projet ESSI 'Evaluation comparée de Systèmes de Stockage Intersaisonnier' (ANR-08-STOCK-E-04) et projet In-STORES 'Intégration d'un procédé de Stockage Thermo-chimique à un cycle de Rankine, sous Énergie Solaire Concentrée' (ANR-12-SEED-0008-01).

REFERENCES

- Hadorn, J.-C. , Advanced storage concepts for active solar energy—IEA SHC Task 32 2003-2007. Eurosun, 1st international conference on solar heating, cooling and buildings, Lisbon, 2008.
- Michel B., Mazet N., Neveu P. Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy: Global performance. Applied Energy, Volume 129, 15 September 2014, pp 177-186
- Michel B., Neveu P., Mazet N., Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. Energy, In Press, June 2014
- Michel B., Mazet N., Mauran S., Stitou D., Xu J. Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: Characterization and modeling of a high density reactive bed. Energy, Volume 47, Issue 1, 2012, pp553-563