

PII: S0017-9310(97)00230-5

Etude des transferts couples de chaleur et de masse dans un lit fixe de réactif solide non isotherme et non isobare

R. MIR, A. BENDOUCHE and Z. ZRIKEM

Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Energétique, Faculté des Sciences, Semailia, Marrakech, Maroc

et

A. GONZALEZ

Laboratoire d'automatique IMP-CNRS, Université de Perpignan, France

(Reçu 22 janvier 1996 et sous forme finale 30 juin 1997)

Abstract—Ce travail concerne la modélisation des transferts couplés de chaleur et de matière au sein d'un milieu poreux réactif utilisé dans un réacteur solide/gaz à lit fixe. Ce modèle tient compte des résistances à la diffusion de matière par l'intermédiaire de la perméabilité effective du lit réactif et celles à la diffusion de chaleur à travers deux paramètres: la conductivité thermique effective du mélange réactionnel et le coefficient d'échange thermique entre le solide et le gaz. Les équations du modèle sont résolues par la méthode des éléments finis. L'influence du coefficient d'échange thermique entre le solide et le gaz sur les résultats de simulation a été étudiée. Des mesures expérimentales ont été utilisées pour valider notre modèle. Le modèle proposé dans cette étude permet d'avoir exactement le débit du gaz quittant le réacteur et décrit correctement le fonctionnement des réacteurs solide/gaz utilisés dans le domaine des pompes à chaleur chimiques. © 1998 Published by Elsevier Science Ltd.

1. INTRODUCTION

L'utilisation des procédés de pompes à chaleur à sorption dans le domaine de la climatisation et de réfrigération permet une meilleure gestion et une maîtrise de l'énergie dans une large gamme de température et de pression. Ces systèmes utilisent la différence d'affinité de deux corps sous différentes conditions de pression, de température et de concentration. Le mécanisme mis en jeu peut être :

- l'absorption (affinité physique ou chimique entre un gaz et un liquide) ;
- l'adsorption (affinité physique entre un gaz et un solide) ;
- la réaction chimique (affinité chimique entre un gaz et un solide).

Les machines utilisant le dernier mécanisme sont appelées pompes à chaleur chimiques (P.A.C.C.). Dans la mesure où les réactions mises en jeu sont choisies de manière judicieuse, ces machines présentent plusieurs avantages par rapport aux machines à absorption ou à adsorption :

- une monovariance du système, ce qui en facilite le contrôle: la représentation dans le diagramme de Clapeyron des conditions à l'équilibre de la

réaction est une courbe unique, une droite dans le domaine $\text{Log } P = f(T^{-1})$ si l'enthalpie de la réaction est constante, alors que les conditions d'équilibre des systèmes divariants (absorption et adsorption) sont représentées par des réseaux d'isostères correspondant aux variables température, pression et concentration ;

- une densité énergétique importante, ce qui conduit à un encombrement plus faible pour une puissance donnée.

1.1. Principe du fonctionnement

Le procédé de base des P.A.C.C. est constitué d'un réacteur solide/gaz, couplé avec un évaporateur et un condenseur (Fig. 1a). Les équilibres mis en jeu dans un tel système sont :

$$\langle S, nG \rangle_S + \Delta H_1 \frac{1}{2} \langle S, (n-m)G \rangle_S + (mG)_G,$$

$$(mG)_G \frac{1}{2} [mG]_L + \Delta H_2.$$

Ces équilibres sont représentés par deux droites dans le diagramme de Clapeyron (Fig. 1b). Le cycle idéal de fonctionnement de la pompe à chaleur se déroule en deux phases distinctes :

- phase de désorption-condensation (réacteur cou-

NOMENCLATURE

A_i, B_z, C_λ	paramètres de la conductivité [W m ⁻¹ K ⁻¹]	Symboles grecs	
B	perméabilité [m ²]	ΔH	variation d'enthalpie [J mol ⁻¹]
C, D, m, n	paramètres de la cinétique	ΔS	variation d'entropie [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
C_p	chaleur massique [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Δt	pas de temps [s]
ds	élément de surface [m ²]	Γ	frontière du domaine
F	vecteur second membre	ε	porosité
f^T	flux	θ	variable nodale
f^Ω	terme source	Θ	vecteur variables nodales
h	pas d'espace [m]	λ	conductivité [W m ⁻¹ K ⁻¹]
h_s	coefficient d'échange [W m ⁻³ K ⁻¹]	μ	viscosité dynamique du gaz [Pa s]
$[K]$	matrice raideur	ρ	masse volumique [kg m ⁻³]
\dot{m}	terme de génération massique [kg m ⁻³ s ⁻¹]	Φ	fonction d'interpolation
$[M]$	matrice masse	∇	opérateur nabla
M_G	masse molaire de méthylamine [kg mol ⁻¹]	Ω	domaine de calcul.
N_{cond}	nombre de mole de gaz condensé [mol]	Indices	
N_S	tassement [mol m ⁻³]	1	relatif à la première réaction d'absorption
P	pression [bar]	2	relatif à la deuxième réaction d'absorption
P_C	pression contrainte [bar]	abs	absorption
P_b	basse pression [bar]	con	condensation
P_h	haute pression [bar]	des	désorption
Q_m	débit [kg m ⁻² s ⁻¹]	eq	équilibre
R	constante des gaz parfaits [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	eva	évaporation
t	temps [s]	G	gaz
T	température [K]	L	liquide
T_C	température contrainte [K]	S	solide.
U	fonction qui dépend de l'espace et du temps	Exposants	
V	vitesse [m s ⁻¹]	e	relatif à l'élément fini
x	coordonnée d'espace [m]	mes	mesuré
X	taux d'avancement de la première réaction	sim	simulé
Y	taux d'avancement de la deuxième réaction.	t	transposée de la matrice.

plé au condenseur) : c'est la phase haute pression durant laquelle la quantité de chaleur ΔH_1 est fournie au réacteur à la haute température T_{des} par la source chaude et permet la dissociation du solide réactif. Simultanément, la quantité de chaleur ΔH_2 est délivrée par le système, au cours de la condensation du gaz, à la température T_{con} et évacuée vers le milieu environnant.

phase d'évaporation-absorption (réacteur couplé à l'évaporateur) : c'est la phase basse pression au cours de laquelle la chaleur ΔH_2 est prélevée au milieu froid, durant l'évaporation du liquide, à la température basse T_{eva} . La quantité de chaleur ΔH_1 est délivrée par le système à la température T_{abs} , lors de l'absorption du gaz par le solide réactif et évacuée vers le milieu ambiant.

1.2. Choix du couple solide/gaz

Les réactions réversibles mises en jeu dans les pompes à chaleur chimiques sont non catalytiques et sont abondamment citées dans la littérature. La plus part des sels (halogénures, nitrates, chlorates, sulfates d'alcalins et d'alcalino-terreux et métalliques...) peuvent former des complexes, de par leur caractère ionique, avec plusieurs gaz, dans la mesure où leur molécule présente un moment dipolaire (eau, alcools, ammoniac, amines...). Enfin pour un sel et un gaz donnés, il existe souvent plusieurs équilibres.

Dans le cadre de la production du froid, les principaux couples solide/gaz utilisés sont le chlorure de calcium/ammoniac $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$ [1-7], le chlorure de calcium/méthylamine $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ [8-10], le chlorure de strontium/ammoniac $\text{SrCl}_2/\text{NH}_3$ [11, 12] et le

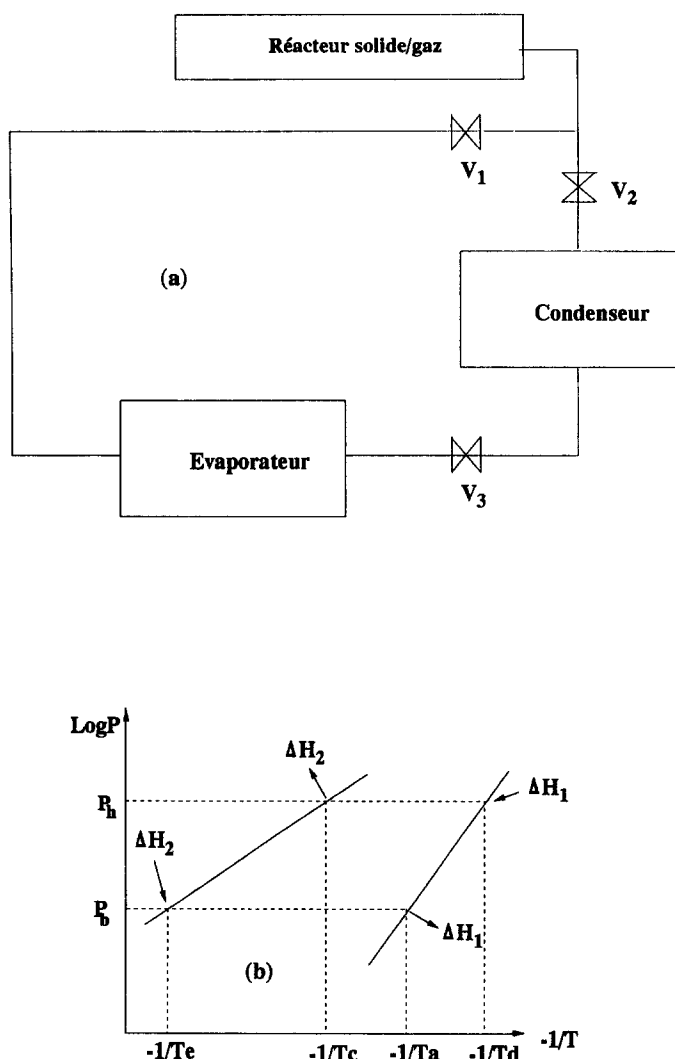


Fig. 1. Pompes à chaleur à réaction chimique. (a) Schéma de base des P.A.C.C. (b) Cycle de fonctionnement sur le diagramme de Clapeyron.

chlorure de lithium/méthylamine $\text{LiCl}/\text{CH}_3\text{NH}_2$ [13, 14]. Le choix du couple de travail repose principalement sur les conditions thermodynamiques qui seront imposées au système pendant son fonctionnement. En effet, c'est la position de la droite d'équilibre solide/gaz vis à vis de celle du gaz/liquide dans le diagramme de Clapeyron qui imposera le choix du couple. D'autres critères de sélection interviennent ensuite : la pression opératoire qui doit être modérée conformément aux exigences de sécurité, la puissance du système, la stabilité chimique, la corrosion, la toxicité...

1.3. Choix du réacteur

Dans les procédés de pompes à chaleur chimiques, le réacteur est l'organe le plus important de l'installation. Une amélioration de quelques points du rendement du réacteur se traduit par un abaissement notable des coûts d'investissement. En ce sens, on peut dire que le

réacteur est véritablement le coeur du procédé. Le réacteur des P.A.C.C. est un contacteur solide/gaz similaire aux réacteurs catalytiques ou aux colonnes d'absorption. Ce réacteur assure deux fonctions :

- réaliser une réaction chimique la plus complète possible ;
- réaliser de bons transferts de chaleur et de matière.

En pratique, le réacteur doit être de confection simple, en particulier le remplissage par les réactifs doit être aisé. Le choix du type de réacteur (lit fixe, fluidisé, mobile...), des échangeurs (contact direct, solide en suspension...) dépend de la qualité des transferts de matière et de chaleur dans le mélange réactionnel et au contact avec les échangeurs. Ces échanges doivent être les plus importants possibles.

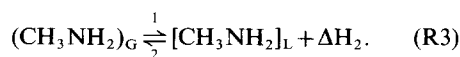
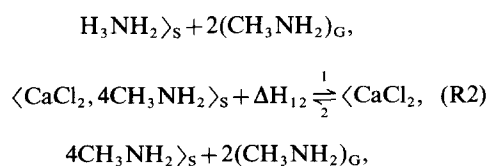
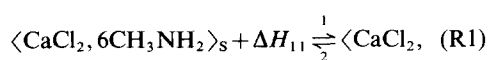
Les réacteurs à lit fluidisé ou à lit mobile présentent

l'avantage de ne nécessiter que de faibles surfaces d'échange, et de faibles masses de réacteurs, toutefois, l'attrition des réactifs, dont la masse volumique évolue de manière sensible avec l'avancement de la réaction, conduit à éviter ces types de réacteurs [15]. Ce sont donc des réacteurs à lit fixe qui sont utilisés dans la pratique. Les sels réactifs utilisés dans les réacteurs à lit fixe sont des poudres avec une granulométrie de l'ordre de 100 μm . Les densités des complexes $\langle S, nG \rangle$ et $\langle S, (n-m)G \rangle$ sont largement différentes. Durant la première réaction d'absorption, le milieu réactif est soumis à une expansion irréversible. Ceci conduit à un milieu poreux consolidé dans lequel les transferts de chaleur et de masse se font de manière médiocre [16] et qui limitent de manière considérable la puissance du système. La maîtrise des réacteurs solide/gaz nécessite donc, la connaissance des réactions chimiques et la modélisation des transferts couplés de chaleur et de masse en milieux poreux réactifs.

Dans cet article, nous étudions la transformation chimique dans un milieu poreux à champ de température et de pression non uniformes. Nous allons donc développer un modèle mathématique monodimensionnel, capable de simuler correctement les différents phénomènes ayant lieu dans un réacteur solide/gaz d'une pompe à chaleur chimique. La résolution du système d'équations régissant ces phénomènes sera faite par la méthode des éléments finis. L'influence du coefficient d'échange de chaleur entre le gaz et le solide sur les résultats de simulation sera étudiée. Pour valider ce modèle, des résultats expérimentaux seront comparés à ceux de la simulation.

2. PRÉSENTATION DU SYSTÈME

Le système que nous allons modéliser est un réacteur solide/gaz à lit fixe d'une pompe à chaleur chimique basée sur le couple $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$. Ce choix permet d'une part le travail à des niveaux de température inférieurs à 100°C au niveau de la source chaude et conduit d'autre part à des pressions de fonctionnement modérées qui ne nécessitent pas de montages coûteux, ce système est destiné à la climatisation [17]. Le mélange réactionnel est constitué des produits réactifs sous un tassement $N_s = 1542 \text{ mol m}^{-3}$, mélangés à un liant inerte, le graphex, dans une proportion massique de 20%. Ce liant permet l'amélioration des transferts de chaleur et de masse dans le réacteur. Les réactions mises en jeu dans ce système sont :



Dans un domaine de température fixé, les variations d'enthalpie ΔH_{11} et ΔH_{12} , accompagnant les réactions (R1) et (R2) sont considérées constantes et sont de 50 KJ/mole [18]. La variation d'enthalpie ΔH_2 accompagnant le changement de phase de la méthylamine est de 25.8 kJ/mole.

Dans ce travail, on s'intéresse uniquement à la décomposition du sel, c'est à dire à la phase de désorption-condensation. Durant cette décomposition, le réacteur solide/gaz est soumis d'une part à des contraintes de température T_C imposées par un échangeur et d'autre part à des contraintes de pression P_C imposées par le condenseur. Ces contraintes vont créer un écart par rapport à l'équilibre qui va induire une réaction de décomposition dans le système et par conséquent la création d'un débit de gaz qui va circuler du réacteur vers le condenseur. Ce système fonctionne selon un protocole dit "fermé", la désorption a lieu en deux étapes : Le réacteur solide/gaz est d'abord isolé du condenseur. La pression et la température initiales dans le milieu réactionnel sont des conditions d'équilibre. On élève alors la température jusqu'à la température contrainte T_C . Ensuite, pendant la deuxième étape, le réacteur est mis en communication avec le condenseur ce qui fait chuter la pression à P_C . Rappelons que le mélange réactionnel étudié possède un faible tassement, ce qui induit des écarts à l'équilibre qui sont faibles. Cette condition permet de considérer que durant l'étape de mise en température (réacteur fermé), le milieu ne subit pas de transformation (réaction).

En pratique, les réacteurs solide/gaz utilisés dans les P.A.C.C., ont des formes simples (cylindrique ou parallélépipédique). Ces réacteurs communiquent avec l'extérieur via deux frontières Γ_1 et Γ_2 (Fig. 2). La première frontière Γ_1 est soumise à la pression contrainte P_C imposée par le condenseur. La seconde frontière Γ_2 est soumise à la température contrainte T_C imposée par l'échangeur de chaleur. De même, la

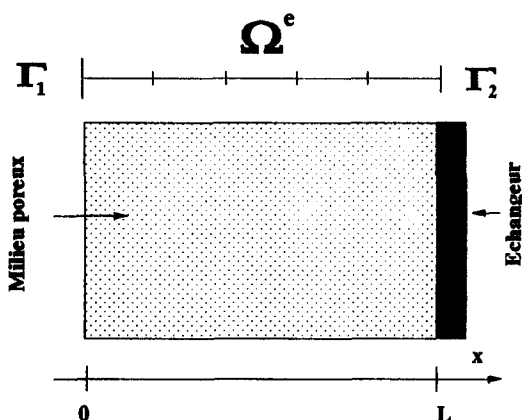


Fig. 2. Schéma du milieu poreux réactif étudié.

couche du lit de sel réactif située entre Γ_1 et Γ_2 est souvent très mince (de l'ordre de quelques centimètres). Par conséquent, les transferts de chaleur et de masse peuvent être considérés monodimensionnels. Cette hypothèse simplificatrice a été vérifiée expérimentalement par Mazet [16] et Villa [17].

3. MODÉLISATION

Le milieu réactionnel étudié est un lit fixe poreux qui subit une transformation chimique. Dans un milieu poreux, les transferts de chaleur s'effectuent par conduction, convection et rayonnement. Leva *et al.* [19] ont considéré les divers mécanismes de transfert de chaleur dans un milieu poreux contenant un gaz. A basses températures, les mécanismes de transfert de chaleur par rayonnement peuvent être négligés devant les autres. Coyne et Prenger [20] ont retenu sept mécanismes de transfert de chaleur dans un solide en régime permanent et dans le cas d'une convection forcée sans réaction chimique. Ces auteurs ont ensuite établi des formules empiriques qui expriment des coefficients thermiques en fonction du nombre de Reynolds pour différentes porosités et diamètres des particules solides. Cependant, le développement des réacteurs solide/gaz nécessite la maîtrise des transferts couplés de chaleur et de matière au sein des milieux poreux réactifs en tenant compte de la transformation chimique. Cette maîtrise nécessite l'élaboration de modèles mathématiques capables de simuler correctement le comportement de ces réacteurs en conditions réelles de fonctionnement. Cette simulation se fait selon une approche globale [21, 22] ou fine [23–25]. Par ailleurs, la majorité des études effectuées dans ce cadre négligent la diffusion du gaz à travers le milieu poreux et le transfert massique contrôle uniquement la cinétique chimique. Cependant la détermination des profils de vitesse et de pression devrait se faire par le biais de l'équation de continuité et de l'équation de diffusion du gaz à travers le milieu poreux.

Pour décrire les transferts de chaleur et de matière dans le système considéré, nous distinguons la phase solide (sels + graphite) et la phase gazeuse. Le solide est caractérisé en tout point et à chaque instant par sa température $T_s(x, t)$ et les avancements des deux réactions notés $X(x, t)$ et $Y(x, t)$, alors que le gaz est caractérisé par sa température $T_G(x, t)$, sa pression $P(x, t)$ et son débit massique $\dot{Q}_m(x, t)$. Le modèle de simulation comportera donc une loi cinétique, un bilan thermique, sur le solide et sur le gaz, un bilan massique, une équation de conservation, une équation d'état et une équation d'équilibre.

3.1. Loi de la cinétique

La mise en oeuvre d'un couple solide/gaz dans un procédé de pompe à chaleur chimique nécessite la connaissance des vitesses de réaction entre le solide et le gaz. La détermination de ces vitesses passe par le tracé des courbes iso-vitesses dans le diagramme pression-température du couple étudié. Ce tracé nécessite

de longues expériences qui se font sur des échantillons de quelques milligrammes de mélange réactionnel en s'intéressant uniquement à la cinétique chimique. Les mesures de la cinétique en calorimétrie, thermobalance, ATD et TGD sont effectuées dans des conditions où l'on peut s'affranchir des transferts de chaleur et de matière dans le milieu réactionnel. Cependant, la cinétique des milieux hétérogènes dépend de la transformation chimique proprement dite et des transferts de chaleur et de masse. Plusieurs approches permettent de caractériser la cinétique de ces réactions en fonction des paramètres thermodynamiques et des caractéristiques physiques qui définissent la structure du milieu réactif. Pour les réactions non catalytiques, deux approches sont adoptées :

- approche phénoménologique qui est basée sur un modèle de connaissance décrivant les mécanismes élémentaires dépendant des caractéristiques physico-chimiques du milieu.
- approche analogique qui est basée sur un modèle de similitude de la réaction avec des processus physico-chimiques simples et qui permettent de décrire la cinétique d'une manière globale.

Cette dernière approche est bien adaptée à la simulation numérique.

Dans ce travail la modélisation de la cinétique est faite par approche analogique. Celle-ci doit rendre compte de l'ensemble des mécanismes élémentaires, transfert de masse et réaction purement chimique, par l'intermédiaire d'une loi globale. Cette modélisation repose sur une analogie avec la cinétique des réactions en milieux homogènes en introduisant des pseudo-ordres de réaction et un terme d'écart par rapport à l'équilibre. Le milieu étudié se décompose suivant deux réactions successives d'avancements notés X et Y, compris entre 0 et 1 chacun. La vitesse de réaction est une fonction de l'état local du milieu et des avancements X et Y :

$$\frac{\partial X(x, t)}{\partial t} = f(X)K_1(P, T), \quad (1)$$

$$\frac{\partial Y(x, t)}{\partial t} = g(X, Y)K_2(P, T). \quad (2)$$

Des expressions simples sont choisies pour ces fonctions, donnant une loi semi-empirique pour la vitesse locale de la réaction.

$f(X) = (1 - X)^{m_1}$: m_1 est le pseudo-ordre de la 1^{ère} réaction.

$g(X, Y) = (1 - Y)^n X^{m_2}$: la seconde réaction ne peut démarrer qu'après la première.

$K_1(P, T)$ et $K_2(P, T)$ sont les vitesses spécifiques. Ces termes sont croissants en fonctions de la température en cinétique homogène. Ils sont donnés par le terme d'Arrhenius. Pour les réactions hétérogènes, le terme d'Arrhenius est pondéré par un autre terme exprimant l'écart par rapport à l'équilibre :

$$K_1(P, T) = C_1 \exp \left[-\frac{D_1}{T} \right] \left[\frac{\Delta H_1}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eqX}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (3)$$

$$K_2(P, T) = C_2 \exp \left[-\frac{D_2}{T} \right] \left[\frac{\Delta H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eqY}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (4)$$

T_{eqX} et T_{eqY} sont les températures d'équilibre.

Le modèle global de la cinétique est donné par :

$$\frac{\partial X(x, t)}{\partial t} = C_1 (1 - X(x, t))^{m_1} \times \exp \left[-\frac{D_1}{T(x, t)} \right] \left[\frac{\Delta H_1}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eqX}}} - \frac{1}{T(x, t)} \right) \right], \quad (5)$$

$$\frac{\partial Y(x, t)}{\partial t} = C_2 (1 - Y(x, t))^{n} X^{m_2}(x, t) \times \exp \left[-\frac{D_2}{T(x, t)} \right] \left[\frac{\Delta H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eqY}}} - \frac{1}{T(x, t)} \right) \right]. \quad (6)$$

Le modèle choisi à deux lois fait intervenir sept paramètres $C_1, C_2, D_1, D_2, m_1, m_2$ et n qui sont identifiés [26] à partir des résultats expérimentaux par la méthode de Powell [27]. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le Tableau 1.

3.2. Equation de continuité

Dans un domaine Ω , le bilan massique sur la phase gazeuse en suivant le gaz dans son mouvement s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \varepsilon \rho_G d\Omega = \int_{\Omega} \dot{m} d\Omega \quad (7)$$

où \dot{m} est la source de masse.

En tout point du domaine Ω , ce bilan s'écrit :

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_G)}{\partial t} + \nabla(\rho_G \vec{V}) = \dot{m} = 2N_s M_G \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial t} \right). \quad (8)$$

$\rho_G \vec{V}$ est la densité de flux de masse, on pose $\vec{Q}_m = \rho_G \vec{V}$.

3.3. Equation de mouvement

Les équations du mouvement (bilan de la quantité de mouvement sur la phase gazeuse) du gaz dans les pores devraient être celles de Navier–Stokes. Ces équations posent un problème du fait que la résolution dans le cas d'un fluide incompressible et de viscosité constante s'avère quasi-impossible lorsqu'il s'agit d'un gaz réel. Il est habituel de lui substituer une loi phénoménologique d'un caractère semi-empirique, reliant

le flux de matière à la force qui est à l'origine de ce flux : un gradient de pression.

En régime laminaire, la loi phénoménologique régissant l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux est la loi de Darcy :

$$\vec{V} = -\frac{B}{\mu} \nabla P. \quad (9)$$

V est la vitesse du fluide, B est la perméabilité du milieu poreux, μ est la viscosité dynamique du fluide et ∇P est le gradient de pression.

Pour l'écoulement de gaz à travers un milieu poreux, le coefficient B/μ dépend de la pression. Dans le cas où le libre parcours moyen du gaz est négligeable devant le diamètre moyen des pores, les chocs molécule-molécule du gaz sont prépondérants par rapport aux chocs molécule-paroi du pore. L'écoulement est alors simplement visqueux et B/μ est une fonction linéaire de la pression. Les mesures de la perméabilité des milieux poreux réactifs effectuées par Mauran [28] ont permis de vérifier cette hypothèse. Dans la suite de ce travail nous exprimons la perméabilité du milieu par une fonction $B(X, Y)$ qui dépend des avancements des deux réactions. Cette fonction peut être pondérée de façon simple en tenant compte des perméabilités des composants ($\text{CaCl}_2, 6\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{graphex}$) et ($\text{CaCl}_2, 2\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{graphex}$) [28]. Cette perméabilité est donnée par :

$$B(X, Y) = B_6 + \frac{1}{2}(B_2 - B_6)(X + Y) \quad (10)$$

avec $B_6 = 0.676 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ est la perméabilité du ($\text{CaCl}_2, 6\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{graphex}$) et $B_2 = 1.87 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ est la perméabilité du ($\text{CaCl}_2, 2\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{graphex}$).

3.4. Equation d'état

On admet que le gaz vérifie l'équation des gaz parfaits, l'équation d'état est exprimée de la façon suivante :

$$\frac{P}{\rho_G} = \frac{RT_G}{M_G} \quad (11)$$

où M_G est la masse molaire du gaz.

L'utilisation de cette loi suppose aussi que la quantité de gaz adsorbé sur les parois des pores est négligeable devant le nombre des molécules libres du gaz.

3.5. Expression du débit massique

À l'aide de l'équation d'état, on peut exprimer la masse volumique du gaz. En joignant cette expression à la loi d'écoulement déjà établie, on obtient le débit massique :

$$\vec{Q}_m = \rho_G \vec{V} = -\frac{M_G}{RT_G} \frac{B(X, Y)}{\mu} P \nabla P. \quad (12)$$

En appliquant la divergence à l'équation (12) on obtient l'équation suivante :

$$\nabla \vec{Q}_m = \nabla \left(-\frac{M_G}{RT_G} \frac{B(X, Y)}{\mu} P \nabla P \right). \quad (13)$$

Tableau 1. Paramètres de la cinétique

n	m_1	m_2	C_1	C_2	D_1 (K)	D_2 (K)
1.431	0.170	1.999	0.00624	0.00373	855	640

De l'équation (8) on tire l'expression de la divergence de \bar{Q}_m :

$$\nabla \bar{Q}_m = 2N_s M_G \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial t} \right) - \frac{\partial(\epsilon \rho_G)}{\partial t}. \quad (14)$$

En égalisant les équations (13) et (14) on obtient l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\epsilon \rho_G)}{\partial t} + \nabla \left(- \frac{M_G}{RT_G} \frac{B(X, Y)}{\mu} P \nabla P \right) \\ = 2N_s M_G \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

3.6. Equations de conservation de l'énergie

3.6.1. *Bilan thermique sur le solide.* La variation de l'énergie du solide est due principalement :

- aux échanges conductifs solide–solide ;
- aux échanges convectifs avec le gaz ;
- au terme source dû à la réaction chimique.

Dans ces conditions le bilan énergétique sur le solide s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho_s(X, Y) C_{Ps}(X, Y) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla(\lambda(X, Y) \nabla T_s) \\ + h_s(T_G - T_s) - 2N_s \left(\Delta H_{11} \frac{\partial X}{\partial t} + \Delta H_{12} \frac{\partial Y}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

La capacité calorifique $\rho_s(X, Y) C_{Ps}(X, Y)$ du mélange peut être pondérée de façon simple en tenant compte des capacités des composants du milieu. Cette capacité est donnée par [23] :

$$\rho_s(X, Y) C_{Ps}(X, Y) = N_s [556.8 - 157(X + Y)].$$

La conductivité thermique apparente $\lambda(X, Y)$ du milieu réactionnel varie en fonction de la composition du milieu. Pour que le modèle puisse décrire de manière fidèle le comportement du réacteur nous exprimons la conductivité $\lambda(X, Y)$ à partir de la relation suivante :

$$\lambda(X, Y) = A_\lambda - B_\lambda X - C_\lambda Y$$

où les coefficients A_λ , B_λ et C_λ sont identifiés [26] à partir des résultats expérimentaux par la méthode de Powell [27]. Les valeurs identifiées qui permettent d'avoir le minimum d'écart entre la simulation et l'expérience sont présentées sur le Tableau 2.

3.6.2. *Bilan thermique sur le gaz.* On néglige, dans ce bilan énergétique sur le gaz, le travail de compression et celui des forces de dissipation visqueuse.

La variation de l'énergie du gaz est donc due principalement :

- aux échanges conductifs gaz–gaz ;
- aux échanges convectifs avec le solide ;
- à la variation de l'enthalpie accompagnant la création du gaz par la réaction chimique.

Dans ces conditions le bilan énergétique sur la phase gazeuse prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} \epsilon \rho_G C_{PG} \frac{\partial T_G}{\partial t} + C_{PG} \bar{Q}_m \nabla T_G = \nabla(\lambda_G \nabla T_G) \\ + \left[h_s + 2N_s M_G C_{PG} \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial t} \right) \right] (T_s - T_G). \end{aligned} \quad (17)$$

La porosité est estimée par l'expression suivant :

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_e}{\rho_{solide}}. \quad (18)$$

ρ_e est la densité effective du mélange réactionnel.

3.7. Equation d'équilibre

Le système étudié étant monovariant, il existe donc une relation à l'équilibre qui exprime la pression en fonction de la température (relation de Clausius–Clapeyron) :

$$\text{Log } P = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (19)$$

3.8. Conditions initiales et aux limites

3.8.1. *Conditions initiales.* Initialement la température est uniforme dans le réacteur :

$$\text{A } t = 0, T_s = T_c \quad \text{et} \quad T_G = T_c.$$

La pression est uniforme :

$$P = P_c.$$

Les avancements sont nuls :

$$X = Y = 0.$$

3.8.2. *Conditions aux limites.* Sur $\Gamma = \Gamma_1$, la pression est imposée par le condenseur $P = P_c$. Cette frontière est supposée adiabatique $\nabla T_s = 0$ et $\nabla T_G = 0$. Sur $\Gamma = \Gamma_2$, la température est imposée par l'échangeur $T_s = T_c$ et $T_G = T_c$. De ce côté le réacteur est fermé $\bar{Q}_m = 0$.

4. RESOLUTION NUMERIQUE

Les milieux poreux réactifs utilisés dans les réacteurs solide/gaz des pompes à chaleur chimiques sont de mauvais conducteurs de chaleur et de matière. Ces milieux sont alors les sièges de forts gradients de température, de concentration et de conversion [29]. Pour réduire ces gradients, il faut garder une distance maximale milieu poreux–échangeur faible. Le milieu réactif a donc une épaisseur négligeable devant les autres dimensions du réacteur. Dans les systèmes à géométrie simple (parallélépipédique ou cylindrique),

Tableau 2. Paramètres de la conductivité thermique

A_λ	B_λ	C_λ
0.48	0.18	0.09

les transferts de chaleur et de matière sont alors mono-dimensionnels.

Le modèle de simulation fait intervenir des équations aux dérivées partielles non linéaires de la forme suivante :

$$\begin{cases} \alpha \frac{\partial U}{\partial t} + \beta \nabla U = \nabla(\gamma \nabla U) + f^\Omega \\ \gamma \nabla U = f^\Gamma \quad \text{sur } \Gamma_1 \\ U = U_c \quad \text{sur } \Gamma_2 \\ \text{Conditions initiales} \end{cases} \quad (20)$$

Pour résoudre numériquement ce système d'équations aux dérivées partielles nous utilisons la méthode des éléments finis [30]. Le choix de cette méthode est imposé par sa souplesse et par le fait qu'elle peut s'adapter facilement à l'étude des géométries complexes (réacteurs à ailettes ou à caloducs).

La méthode des éléments finis consiste à décomposer un problème continu en un problème discret régi par un système linéaire facile à résoudre. Cette approche exige que le domaine de calcul Ω soit décomposé en un certain nombre d'éléments de dimension finie. Le domaine de calcul Ω est donc maillé en 40 segments Ω^e (Fig. 2).

On considère l'espace d'Hilbert $H = L^2(\Omega)$ des fonctions de $\Omega \rightarrow R$ de carré mesurable muni de son produit scalaire :

$$\langle \Phi_i, \Phi_j \rangle = \int_{\Omega} \Phi_i \Phi_j \, d\Omega$$

et V un ensemble de fonctions test ϕ telles que :

$$\Phi \in V = \{ \Phi \in H, \nabla \Phi \in H \}.$$

L'application de la méthode des éléments finis se fait en plusieurs étapes : interpolation, formulation variationnelle, assemblage et résolution.

4.1. Interpolation

L'interpolation est faite par des polynômes d'ordre 1 :

$$\Phi_1^e(x) = -\frac{x}{h} + e \quad \text{et} \quad \Phi_2^e(x) = \frac{x}{h} + 1 - e$$

où e est le numéro de l'élément fini.

La valeur de la fonction U en un point quelconque appartenant à l'élément Ω^e est estimée par :

$$U^e = \langle \Phi_1^e, \Phi_2^e \rangle \begin{Bmatrix} \theta_1^e \\ \theta_2^e \end{Bmatrix} = \Phi^e \theta^e = \sum_{i=1}^2 \theta_i^e(t) \Phi_i^e(x) \quad (21)$$

où θ_1^e et θ_2^e sont les variables nodales.

4.2. Formulation variationnelle

En utilisant la méthode de Galerkin [31], la formulation variationnelle du problème s'écrit sur l'élément Ω^e :

$$\int_{\Omega^e} \alpha \frac{\partial U}{\partial t} \Phi^e \, d\Omega + \int_{\Omega^e} \beta \nabla U \Phi^e \, d\Omega = \int_{\Omega^e} [\nabla(\gamma \nabla U) + f^\Omega] \Phi^e \, d\Omega \quad (22)$$

qui prend la forme suivante :

$$\int_{\Omega^e} \alpha \frac{d\theta^e}{dt} \Phi^e \Phi^e \, d\Omega + \int_{\Omega^e} \beta \nabla \Phi^e \Phi^e \theta^e \, d\Omega = \int_{\Omega^e} \nabla(\gamma \nabla \Phi^e) \Phi^e \theta^e \, d\Omega + \int_{\Omega^e} f^\Omega \Phi^e \, d\Omega. \quad (23)$$

Par application de la formule de Green l'équation (23) se ramène à :

$$\int_{\Omega^e} \alpha \frac{d\theta^e}{dt} \Phi^e \Phi^e \, d\Omega + \int_{\Omega^e} \beta \nabla \Phi^e \Phi^e \theta^e \, d\Omega + \int_{\Omega^e} \gamma \nabla \Phi^e \nabla \Phi^e \theta^e \, d\Omega = \int_{\Gamma_1} f^\Gamma \Phi^e \, d\Gamma + \int_{\Omega^e} f^\Omega \Phi^e \, d\Omega. \quad (24)$$

Cette équation se ramène à :

$$[m]^e \frac{d\theta^e}{dt} + [k]^e \theta^e = \{f\}^e \quad (25)$$

avec $[m]^e$, $[k]^e$ et $\{f\}^e$ sont respectivement la matrice masse élémentaire, la matrice raideur élémentaire et le vecteur second membre élémentaire. Ils sont définis par :

$$\begin{cases} m_{ij}^e = \int_{\Omega^e} \alpha \Phi_i^e \Phi_j^e \, d\Omega \\ k_{ij}^e = \int_{\Omega^e} \gamma \nabla \Phi_i^e \nabla \Phi_j^e \, d\Omega + \int_{\Omega^e} \beta \nabla \Phi_i^e \Phi_j^e \, d\Omega \\ f_i^e = \int_{\Omega^e} f^\Omega \Phi_j^e \, d\Omega + \int_{\Gamma_1} f^\Gamma \Phi_j^e \, d\Gamma \end{cases} \quad (26)$$

Après assemblage des termes élémentaires, le système d'équations s'écrit :

$$[M] \frac{d\Theta}{dt} + [K] \Theta = \{F\} \quad (27)$$

où $[M]$, $[K]$ et $\{F\}$ sont les matrices masse, raideur et le vecteur second membre. Θ désigne l'ensemble des variables nodales.

La discrétisation dans le temps de ce système est faite par la méthode de Cranck-Nicholson :

$$[M] \frac{\Theta^{t+\Delta t} - \Theta^t}{\Delta t} = -\frac{1}{2} [K] [\Theta^t + \Theta^{t+\Delta t}] + \{F\}. \quad (28)$$

Quant aux équations de la cinétique (5 et 6), elles sont résolues par une méthode explicite.

Du fait que toutes les équations du modèle sont couplées et le système est fortement non linéaire, une

méthode itérative du type prédiction-correction est utilisée pour résoudre ce problème.

5. RESULTATS

5.1. Influence du coefficient d'échange sur les résultats

Le coefficient d'échange volumique h_s entre le solide et le gaz est un paramètre très important, puisqu'il a une influence notable sur l'écart entre la température du solide et celle du gaz. Ce coefficient ne peut pas être mesuré expérimentalement et son influence sur les résultats ne peut se faire que par simulation. A titre d'illustration, nous présentons sur la Fig. 3(a) l'évolution de cet écart dans le réacteur en fonction du temps pour plusieurs valeurs de h_s . Pour un h_s donné, l'écart $T_G - T_S$ augmente au cours du temps pour atteindre une valeur maximale et tend vers zéro en fin de la réaction. L'existence des deux points d'inflexion sur ces courbes est due au déroulement des deux réactions. Nous présentons également sur la Fig. 3(b) l'écart $T_G - T_S$ maximum en fonction du coefficient h_s pour plusieurs couples de contraintes (P_C, T_C). Cette figure montre que l'écart $T_G - T_S$ dépend des contraintes de température et de pression imposées au système. Cet écart important remarqué pour les faibles valeurs de h_s est relié à la différence entre la température T_C et la température d'équilibre correspondant à la pression P_C (Tableau 3). En plus, l'écart maximum $T_G - T_S$ est très important pour les faibles valeurs de h_s et tend vers une valeur asymptotique minimale lorsque le coefficient h_s devient important. En effet, pour les fai-

Tableau 3. Influence des contraintes (P_C, T_C) sur l'écart $T_G - T_S$

P_C (bars)	T_C (°C)	$T_C - T_{eqX}(P_C)$	$(T_G - T_S)_{max}$
1.85	63.8	28	18
1.15	55.1	25.5	17
0.7	44.2	24.24	16
1.85	44.2	8.4	7

bles valeurs de h_s , l'échange de chaleur entre le solide et le gaz est négligeable, c'est ainsi que la température du gaz augmente de manière considérable à cause de sa faible inertie thermique. Par contre pour les fortes valeurs de h_s , l'échange thermique entre le solide et le gaz s'améliore et la température du gaz rejoint celle du solide.

Notons enfin que sur une large gamme, le coefficient h_s n'a pas une grande influence, à partir d'une certaine valeur limite, sur l'allure des températures et du taux d'avancement global de la réaction. Dans le domaine des pompes à chaleur chimiques l'écart $T_G - T_S$ est souvent négligeable. Ceci est dû au faible débit du gaz à travers le milieu poreux qui possède en général une grande porosité. Il est donc recommandé de choisir une valeur de h_s qui répond à cette condition. Dans la suite de ce travail, nous choisissons pour h_s la valeur $1000 \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

5.2. Validation du modèle

Pour valider notre modèle, nous simulons le cas d'un milieu poreux utilisé dans un réacteur cylindrique (Fig. 4) identique à celui expérimenté par Mazet *et al.* [32]. La comparaison va porter sur les grandeurs qui sont accessibles expérimentalement à savoir la température du solide à des cotes et à des instants donnés et le taux d'avancement global des deux réactions de décomposition à plusieurs instants. Pour atteindre cet objectif nous allons calculer cet avancement global par intégration des taux d'avancements locaux :

$$X_{gl}^{sim}(t) = \frac{1}{2Np} \sum_{i=1}^{Np} (X(x_i, t_j) + Y(x_i, t_j))$$

où Np est le nombre de noeuds du maillage.

Notons aussi que les représentations graphiques seront faites avec un changement d'origine ($x - 14 \text{ mm}$).

Sur les Figs. 5 et 6 sont présentées les évolutions de la température du solide et l'avancement global mesurés et simulés sous les contraintes $P_C = 1.85 \text{ bars}$ et $T_C = 336.8 \text{ K}$. D'une part, on remarque qu'en général il y a un bon accord entre la simulation et l'expérience. D'autre part, on note que la nature des profils de température est due au couplage entre la cinétique de la réaction et les transferts de chaleur et de matière dans le sel. En effet, nous distinguons plusieurs étapes dans cette transformation :

Au départ la réaction démarre effectivement sous

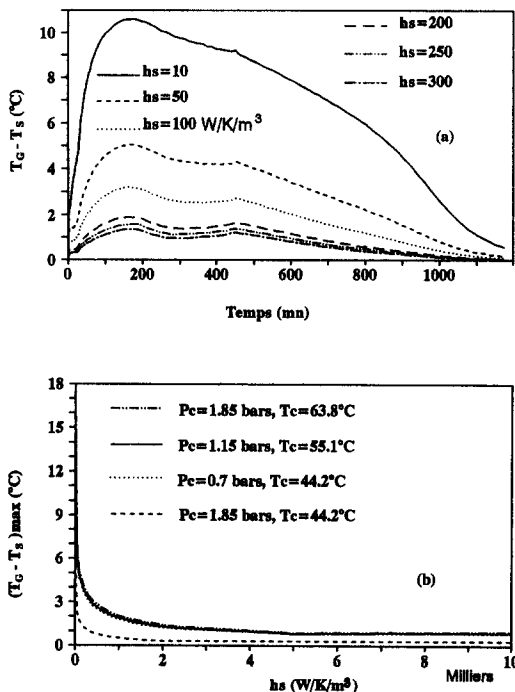


Fig. 3. Evolution de l'écart $T_G - T_S$ entre la température du gaz et celle solide: (a) en fonction du temps, (b) en fonction de h_s .

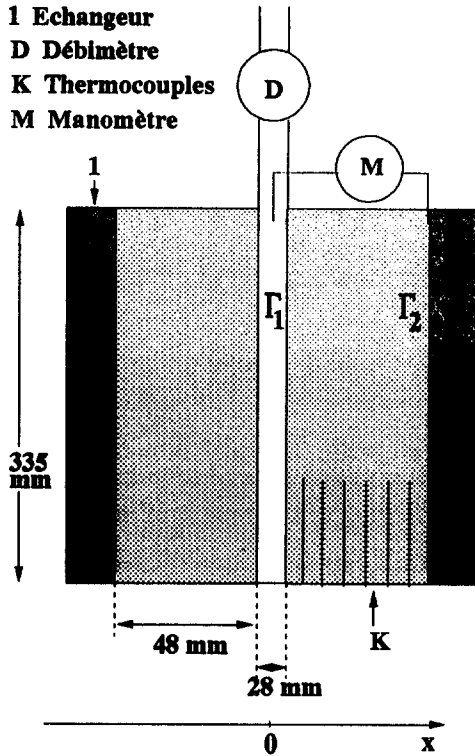


Fig. 4. Coupe schématique du réacteur cylindrique.

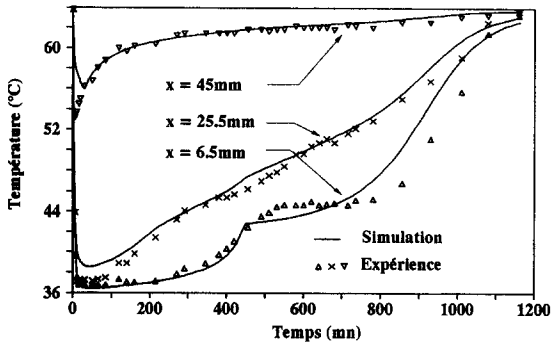


Fig. 5. Evolution de la température du solide en fonction du temps sous $T_C = 63.8^\circ\text{C}$ et $P_C = 1.85$ bars.

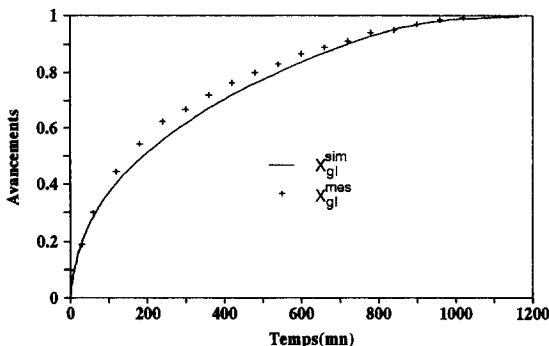


Fig. 6. Evolution de l'avancement global de la réaction en fonction du temps sous $T_C = 63.8^\circ\text{C}$ et $P_C = 1.85$ bars.

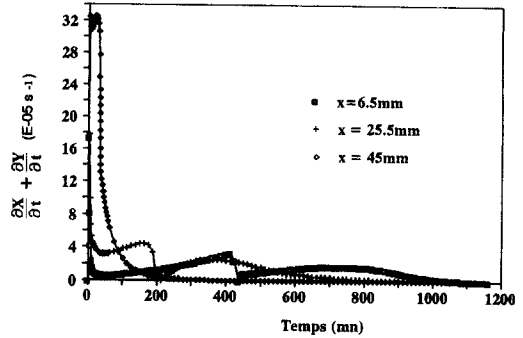


Fig. 7. Evolution de la vitesse de réaction $[(\partial X/\partial t) + (\partial Y/\partial t)]$ en fonction du temps.

des conditions thermodynamiques (P_C , T_C) éloignées de l'équilibre. Au cours de cette transformation endothermique, la consommation très rapide de la chaleur sensible du réacteur est due à la forte vitesse locale des deux réactions $[(\partial X/\partial t) + (\partial Y/\partial t)]$ (Fig. 7) et aux faibles transferts de chaleur et de matière, ce phénomène entraîne des chutes rapides des températures. Au centre du réacteur la température du solide rejoint celle d'équilibre $T_{eqX}(P)$ de la réaction (R1).

Le couplage cinétique-transferts provoque ensuite une adaptation de la température, en chaque point du réacteur, entre $T_{eqX}(P)$ et T_C . Au centre du réacteur, la température étant inférieure à la température $T_{eqY}(P)$ de l'équilibre (R2), seule la réaction (R1) peut avoir lieu au départ dans cette région. Cela conduit à une nette distinction entre les deux réactions qui est mise en évidence par l'existence de deux paliers sur la Fig. 5.

À la périphérie du réacteur, de meilleurs transferts de chaleur permettent le déroulement quasi-simultané des deux réactions. L'évolution des températures est donc croissante dans cette région.

En fin de réaction la vitesse de réaction devient très faible, les températures augmentent pour atteindre la valeur T_C imposée par l'échangeur.

5.3. Analyse des résultats

Au delà de l'interprétation des profils de température, les profils de vitesse et avancements X et Y permettent de suivre la transformation du milieu poreux. Ils sont présentés sur la Fig. 8. Le gradient de température maximum est de 28°C entre les extrémités du réacteur au début ($t = 60$ mn). Ce gradient diminue avec le temps pour atteindre la valeur 0°C à $t = 1200$ mn. Les profils de vitesse (Fig. 8b) mettent en évidence un pic de vitesse se déplaçant de l'échangeur vers la frontière Γ_1 . Il représente un front de pénétration thermique et massique caractérisé par le fort gradient de température (Fig. 8a) et le fort débit de gaz (Fig. 9). Près de la frontière Γ_1 , les températures tendent vers la valeur d'équilibre. Au voisinage de l'échangeur, ces températures tendent vers la valeur T_C .

Les profils d'avancements locaux (Figs 8c et 8d) confirment l'étroite localisation de la réaction sur le

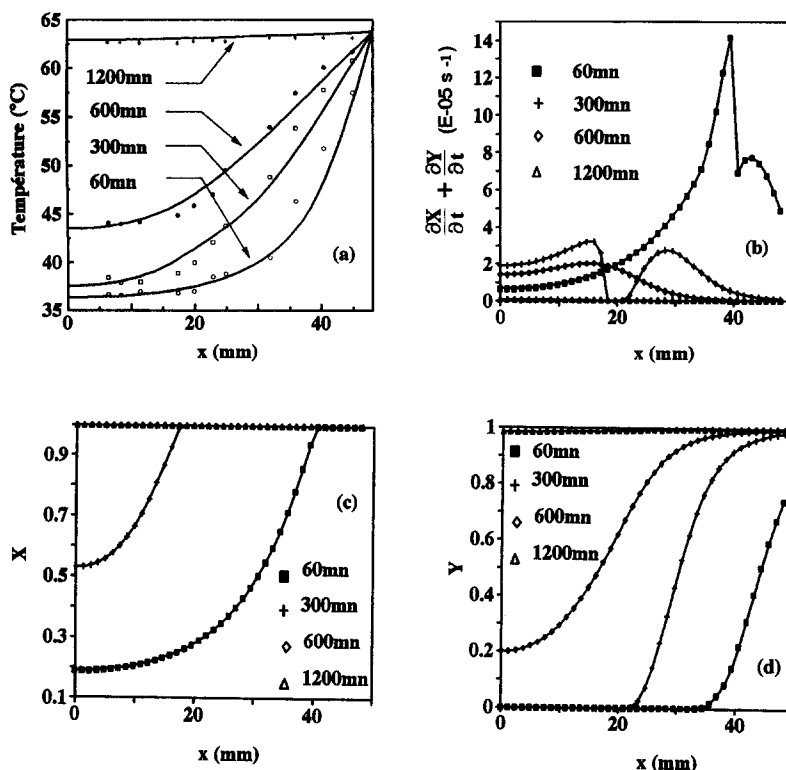


Fig. 8. Profils dans le milieu poreux réactif: (a) de température, (b) de vitesse des deux réactions, (c) du taux d'avancement de R1, (d) du taux d'avancement de R2.

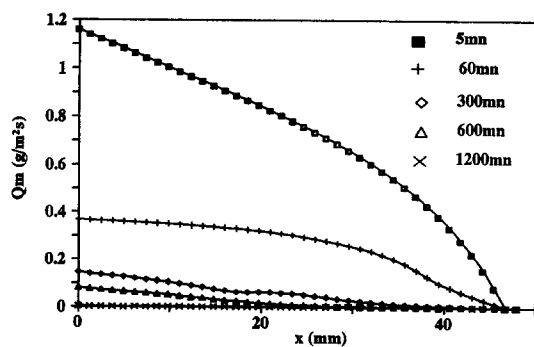


Fig. 9. Profils du débit du gaz à travers le milieu poreux.

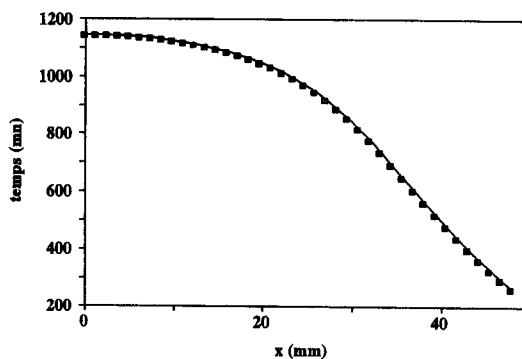


Fig. 10. Evolution du temps nécessaire à la transformation totale du réactif en fonction de l'espace.

front. En effet, loin de l'échangeur, la transformation du milieu ne dépasse pas sa valeur atteinte grâce à la chaleur sensible, tant que le front est raide. Par contre entre le front et l'échangeur, le milieu est pratiquement transformé. Ces profils d'avancements mettent en évidence l'existence de forts gradients de conversion entre les extrémités du milieu poreux réactif.

Cette étude montre qu'une faible couche de sel peut présenter de forts gradients de température et de conversion. L'influence de l'épaisseur du lit de sel peut être caractérisée par le temps mis pour la transformation totale du sel suivant la position. La Fig. 10 représente ce temps en fonction de la position jusqu'à la con-

version locale 1 pour les deux réactions. La pente de cette courbe est nettement décroissante de Γ_1 vers Γ_2 .

La Fig. 11 présente l'évolution de la pression au sein du milieu poreux réactif. Cette figure montre que la pression atteint sa valeur maximale au début de la réaction et tend vers la pression contrainte P_c imposée au système. La remarque importante qu'on peut tirer de ce résultat c'est que la pression est quasiuniforme dans ce milieu étudié. Ceci est dû au faible tassement utilisé. Des mesures différentielles de pression entre les extrémités du lit de sel effectuées par Mazet [10] confirment cette conclusion.

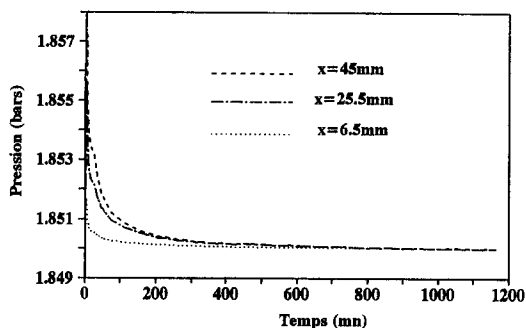


Fig. 11. Evolution de la pression dans le milieu poreux réactif.

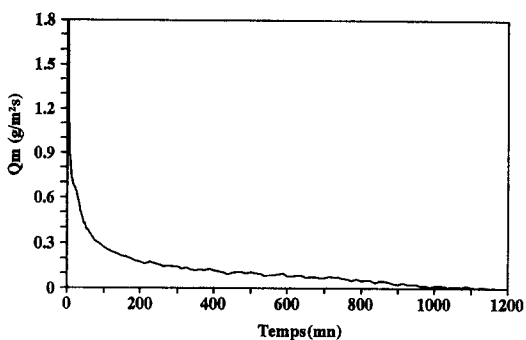


Fig. 12. Evolution du débit du gaz quittant la frontière Γ_1 en fonction du temps.

Le débit du gaz quittant la frontière Γ_1 est présenté sur la Fig. 12. Ce débit est considérable au début de la réaction et devient négligeable à la fin de la désorption. Dans le cas de l'étude globale d'une pompe à chaleur chimique, le débit du gaz quittant le réacteur est lié au nombre de moles du fluide frigorigène qui circule dans le condenseur et l'évaporateur :

$$N_{\text{cond}} = \frac{1}{M_G} \int_{\text{temps}} \left(\int_{\Gamma_1} Qm(x=0, t) ds \right) dt.$$

Le coefficient de performance de la machine dépend de ce débit qui doit être optimisé.

6. CONCLUSION

Nous avons développé un modèle de simulation pour l'étude des transferts couplés de chaleur et de masse en milieux poreux réactifs en régime transitoire. Ce modèle permet d'avoir les champs de température, de pression et de concentration et décrit correctement tous les phénomènes ayant lieu dans les réacteurs solide/gaz à lit fixe. Cette étude a permis d'une part, de tester l'influence du coefficient d'échange thermique volumique entre le gaz et le solide sur les résultats de simulation et d'autre part, le calcul du débit de gaz quittant le réacteur. Nous pensons que l'utilisation des éléments finis rend notre modèle facilement adapt-

able à l'étude des réacteurs à géométrie complexe ayant un comportement bidimensionnel [33].

A la fin de ce travail, nous pouvons simuler le comportement d'un réacteur solide/gaz en conditions réelles de fonctionnement. Ce modèle établi, va être utilisé pour l'étude et l'optimisation d'une pompe à chaleur solaire.

BIBLIOGRAPHIE

- Bonauguri, E., Preliminary notes on a solar absorption unit. *Progr. Refrig. Sci. Technol.*, 1969, **2**, 1411-1422.
- Muradov, D. and Shadyev, O., Testing of a solar absorption refrigerator. *Geliotechnica*, 1971, **7**(3), 33-35.
- Shadyev, O. and Umarov, G. Y., On the temperature distribution in a solar refrigerator generator and the thermal conductivity of the absorbant. *Geliotechnica*, 1972, **8**, 25-28.
- Worsoe-Schmidt, P., A solar powered solid refrigeration system. *Int. J. Refrig.*, 1979, **2**(2), 75-84.
- Flechon, J., Machizaud, F., Benhammou, K. and Godmel, G., Réfrigération solaire par photothermie: premiers résultats d'un appareil réel. *J. Power Sources*, 1984, **13**, 197-216.
- Iloje, O. C., Design construction and test run of a solar powered solid absorption refrigerator. *Solar Energy*, 1985, **35**(5), 447-455.
- Valkov, V., Jean, B., Rheault, F., Leblanc, P., Bergeuns, B. and Hosatte, S., Prototype d'une pompe à chaleur chimique $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$, récents progrès en génie des procédés, pompes à chaleur de hautes performances. Perpignan, 1988, **2**(6), 340-345.
- Pilatowsky, I., Etude sur l'utilisation du système $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ dans la réfrigération solaire par absorption. Thèse 3^{ème} cycle, Perpignan, 1978.
- Parent, Y. O., Klvana, D. and Mackay, J., A solar energy refrigeration unit. *2nd World Cong. of Chem. Eng.*, 1981, **2**, 210-213.
- Mazet, N., Réponse d'un réacteur solide/gaz soumis à des contraintes de pression et de température: couplage entre la vitesse de réaction et transferts. Application à la pompe à chaleur chimique. Thèse 3^{ème} cycle, Perpignan, 1984.
- Buffington, R. M., Absorption refrigeration with solid absorbents. *Refrig. Eng.*, 1933, **26**, 137-152.
- Speidel, K. and Kleinemeier, H. P., Solar cooling process using chemical reactions, *Proc. Symp. Solid sorption. Refrig.*, 1992, 288-293.
- Balat, M. and Crozat, G., Conception et étude d'un prototype de pré-série de réfrigération solaire basé sur une réaction solide/gaz. *Int. J. Refrig.*, 1988, **11**, 308-314.
- Hamdi, H., Production du froid par énergie solaire. Réalisation d'un réfrigérateur solaire basé sur les réactions solide/gaz. Thèse 3^{ème} cycle, Marrakech, 1988.
- Chraïbi, M., Etude de l'attrition et de l'évolution de la réactivité du solide $\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$ en lit fluidisé. Application à un procédé de pompe à chaleur chimique. Thèse de Doctorat, Perpignan, 1990.
- Mazet, N., Etude de la transformation et des transferts de chaleur en milieu réactionnel solide/gaz: Modélisations et identifications. Thèse de Doctorat, Perpignan, 1988.
- Villa, J., Influence du protocole d'établissement des contraintes thermodynamiques sur les performances d'un réacteur solide/gaz de pompes à chaleur chimiques. Thèse de Doctorat, Perpignan, 1991.
- Furrer, M., Thermoanalytische untersuchung aus gewahlter komplexe von anorganischen chloriden mit ammoniak derivaten. E.I.R. Report, No. 392, p. 8, 1980.
- Leva, M. and Grummer, M., Heat transfer to gases

- through packed tubes. Effect of particule characteristics. *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 415.
20. Coyne, F. Jr and Prenger, Heat transfer in packed beds at low Reynolds number. Sandia report, No. 87-8253. Martin Marietta Corp., Denver, CO, 1977.
 21. Squalli, H. N., Contribution à l'automatisation d'une pompe à chaleur chimique: modélisation et identification d'un réacteur solide/gaz. Thèse 3^{ème} cycle, Perpignan, 1984.
 22. Finet, M., Amouroux, M. and Spinner, B., Modélisation et identification de vitesses de réactions gaz-solide sous contraintes de pression. *Entropie*, No. 156, pp. 49–58, 1990.
 23. Mazet, N. and Amouroux, M., Analysis of heat transfer in a non isothermal solid/gas reacting medium. *Chem. Eng. Comm.*, 1991, **99**, 175–200.
 24. Worsoe-Schmidt, P., Some results from the development of a solid-absorption refrigerating system. *CEE Absorption Heat Pumps Cong.*, pp. 288–300, Paris, 1985.
 25. Bendou, A., Mir, R., Amouroux, M. and Zrikem, Z., Transfert de chaleur en milieu poreux réactif. Application à la simulation d'un réacteur solide/gaz d'une pompe à chaleur chimique. *Revue Générale de Thermique*, No. 399, pp. 210–220, Mars, 1995.
 26. Mir, R., Bendou, A., Zrikem, Z. and Gonzalez, A., Identification des paramètres de la cinétique et de la conductivité thermique d'un milieu poreux réactif. 2^{ème} COMAGEP, Tunisie, Avril, 1996.
 27. Powell, M. J. D., An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Computer Journal*, 1964, **7**(2), 155–162.
 28. Mauran, S., Flux de gaz en milieu poreux réactif déformable: relation entre texture, propriétés mécaniques et transferts. Incidence sur la mise en oeuvre des réactifs et les performances des pompes à chaleur chimiques solide/gaz. Thèse de Doctorat, Perpignan, 1990.
 29. Crozat, G., Mazet, N., Spinner, B. and Arnaud, G., An irreducible coupling heat and mass diffusion-reaction in a gas/solid reactor. An experimental approach. *Proceedings of ISCRE 8*, Edinburgh, Pergamon Press Editions, 1984.
 30. Zienkiewicz, O. C., *La méthode des éléments finis*. McGraw-Hill Inc., Paris, 1979.
 31. Dhatt, G. and Touzot, G., *Une présentation de la méthode des éléments finis*. Editions Laloine, 1984.
 32. Mazet, N., Amouroux, M. and Spinner, B., Analysis and experimental study of the transformation of a non-isothermal solid/gas reacting medium. *Chem. Eng. Comm.*, 1991, **99**, 155–174.
 33. Bendou, A., Mir, R., Gonzalez, A. and Zrikem, Z., Utilisation d'une méthode multipas pour l'étude des transferts de chaleur dans un réacteur solide/gaz dans une configuration bidimensionnelle. 5^{ème} Colloque Maghrébin sur les modèles numériques de l'ingénieur, **2**, 452–457, 1995.

STUDY OF COUPLED HEAT AND MASS TRANSFER IN A NON-ISOTHERMAL AND NON-ISOBARIC FIXED BED GAS/SOLID REACTOR

Abstract—This work concerns the modelling of coupled heat and mass transfer in a reacting porous medium used in a fixed-bed gas/solid reactor. The model takes into account the resistances to mass diffusion through the effective permeability of the reacting bed and the resistances to heat diffusion via two parameters: the effective heat conductivity of reacting medium and the heat transfer coefficient between the solid and the gas. The model equations are solved by the finite elements method. The influence of the solid-gas heat transfer coefficient on the simulation results has been studied. Experimental results are used to validate our model. The proposed model in this study allows one to have exactly the gas flow rate leaving the reactor and correctly describes the behaviour of the gas/solid reactors used in chemical heat pumps domain.