



Optimisation de la diffusion du gaz dans des matériaux réactifs, siège de transferts de chaleur, de masse et d'une réaction chimique

Patricia Jolly, Nathalie Mazet*

CNRS—Institut de Science et Génie des Matériaux et Procédés—U.P. 8521, 52 Av de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex, France

Reçu 8 avril 1997; sous forme finale 9 mars 1998

Résumé

Au cours du fonctionnement des transformateurs thermochimiques, différents phénomènes interviennent: les transferts thermiques, massiques et la réaction chimique solide/gaz. Ceux-ci sont analysés, modélisés sous forme d'équations aux dérivées partielles, et résolus par la méthode des éléments finis. Le modèle a été validé à partir d'une expérimentation. Les paramètres importants pour la transformation du matériau sont la pression opératoire et la perméabilité du milieu poreux utilisé, appelé Impex. Cet article propose une optimisation de la répartition des diffuseurs de gaz afin d'améliorer le transfert de masse et d'augmenter les performances du réacteur. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Optimisation of gas diffusion in reactive media, with simultaneous heat and mass transfers and chemical reaction

Abstract

The functioning of thermochemical transformers includes several phenomena: heat and mass transfers and solid/gas chemical reaction. Their physical meaning is studied, modelled by partial differential equations and solved by the finite element method. The model has been validated from experimental results. Main parameters for the reactive material transformation are the operating pressure and the permeability of the porous medium used, called Impex. In this article, optimum gas diffuser implantation is proposed in order to increase mass transfer and improve reactor performances. © 1998 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Nomenclature

Arh terme d'Arrhénius

C concentration du gaz

C_p capacité thermique massique à pression constante [J kg⁻¹ K⁻¹]

D_p diffusivité massique [m² s⁻¹]

h_{sw} coefficient d'échange thermique à la paroi [W m⁻² K⁻¹]

J_m densité de flux massique [mol s⁻¹ m⁻²]

k perméabilité [m²]

m masse

M masse molaire

\mathbf{n} vecteur normal à la frontière

N densité molaire du sel [mol m⁻³]

P pression

P_m puissance moyenne par kg d'Impex

Q_{th} source/puits de chaleur volumique [W m⁻³]

r coordonnée radiale

R constante des gaz parfaits

t temps

* Corresponding author.

T température
 v vitesse du fluide
 x avancement local de la réaction
 XG avancement global de la réaction
 z coordonnée axiale.

Symboles grecs

α polynôme
 ΔH enthalpie de transformation [J mol^{-1}]
 ΔS entropie de transformation [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
 Δt durée
 ΔXG variation de l'avancement global de la réaction
 ε porosité
 θ angle
 λ conductivité thermique [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
 μ viscosité dynamique du fluide [Pa s]
 ν coefficient stoechiométrique de la réaction chimique
 ρ masse volumique.

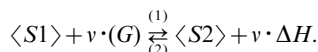
Indices

b bas
 cal caloduc
 c contrainte
 dif diffuseur
 eq équilibre
 h haut
 0 initial.

1. Introduction

Les transformateurs thermochimiques permettent la production de froid jusqu'à -50°C et la remontée du poten-

tiel thermique jusqu'à $+250^\circ\text{C}$ [1]. Ils utilisent la thermicité des transformations réversibles entre un gaz et un ou plusieurs solides, du type:



Dans le sens 1, le gaz G se fixe sur le solide $S1$, la réaction étant exothermique, elle libère la chaleur $-\nu \cdot \Delta H$. Il s'agit de la synthèse du solide $S2$. Dans le sens 2, l'apport de chaleur $\nu \cdot \Delta H$ permet la décomposition du solide $S2$ qui libère le gaz G , cette réaction est endothermique.

Contrairement à d'autres procédés à sorption tels que l'adsorption solide/gaz, l'absorption liquide/gaz, la réaction chimique solide/gaz est monovariante à l'équilibre thermodynamique. Le nombre important de couples réactifs solide/gaz pouvant être mis en œuvre permet la production de froid ou de chaleur sur un très large domaine d'applications en températures (-50 à 350°C) et en pressions (0,1 à 50 bars).

Le fonctionnement des transformateurs thermochimiques nécessite l'utilisation d'un solide réactif et d'un gaz. Deux équilibres thermodynamiques apparaissent alors: solide/gaz et liquide/gaz (ensemble évaporateur/condenseur), (Fig. 1). Lorsque le gaz peut circuler entre le solide et l'ensemble évaporateur/condenseur, la réaction de synthèse/décomposition a lieu. La réaction chimique est réversible. Dans la phase 1, l'apport de chaleur au réacteur assure la décomposition du solide à T_h : le gaz issu du réacteur libère sa chaleur de condensation au condenseur à T_b . Dans la phase 2, le gaz provenant de l'évaporateur à T_b se fixe sur le solide, libérant l'énergie provoquée par la réaction de synthèse à T_h .

En raison du nombre important de couples solide/gaz

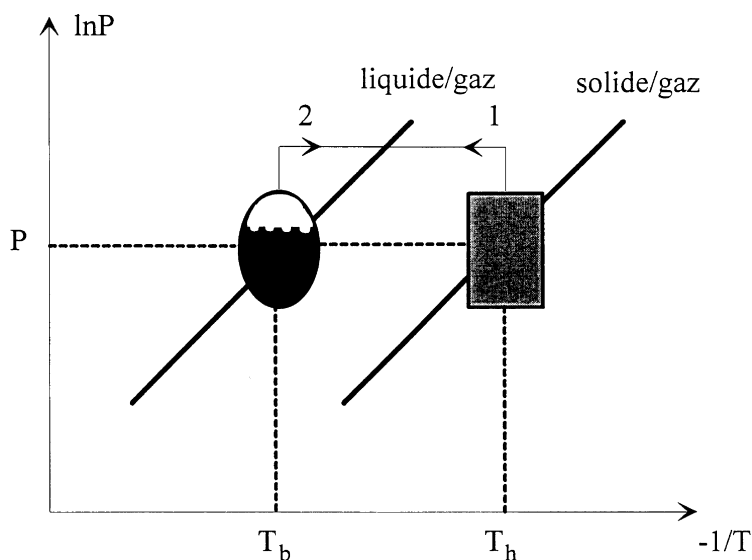


Fig. 1. Principe du fonctionnement à l'équilibre thermodynamique du transformateur thermochimique, dans un diagramme de Clapeyron: (1) réaction de décomposition et condensation du gaz; (2) réaction de synthèse et évaporation du gaz.

disponibles, différents types de procédés peuvent être réalisés [2–5]. Il est possible d'évaluer leurs performances selon plusieurs critères: énergétique (Coefficient Opérationnel de Performance, puissance de froid), exergetique, économique [2, 3]... Le critère retenu dans cette étude est basé sur l'évolution de l'avancement global de la réaction ou sur la puissance moyenne massique.

Les systèmes thermochimiques ont un régime de fonctionnement discontinu. Le caractère transitoire des phases de réaction est lié à la cinétique chimique de la réaction solide/gaz et aux transferts thermiques et massiques au sein du matériau. L'étude de ces systèmes nécessite une phase de modélisation du comportement dynamique du procédé. Plusieurs catégories de modèles peuvent être établies. La première comprend les modèles 'locaux' qui s'appuient sur les lois de conservation locales (d'énergie et/ou de masse) et résolvent un système d'équations aux dérivées partielles couplant les transferts de chaleur, de masse et la réaction chimique [6, 7]. Il est alors possible de suivre l'évolution dynamique des variables d'état en tout point du réacteur. La deuxième catégorie plus simple de résolution, correspond aux modèles 'analytiques', ils tiennent compte de grandeurs moyennes temporelles [8]. La troisième comprend les modèles 'globaux', où les grandeurs sont supposées uniformes dans le réacteur. Elle conduit à la résolution d'équations différentielles issues des bilans globaux thermiques et massiques des divers éléments d'installation. Le couplage entre les différents éléments est alors mis en évidence [9].

Dans l'objectif de tenir compte du comportement dynamique du matériau mis en oeuvre et de son anisotropie thermique et massique, c'est le premier type de modèle qui est retenu. Les transferts de chaleur et de masse sont décrits sous forme d'équations aux dérivées partielles et résolus par la méthode des éléments finis [10]. La réaction chimique est écrite sous forme d'équation différentielle et résolue par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 [11]. La résolution de l'ensemble d'équations est effectuée par le logiciel Flux-Expert, commercialisé par la société DT2i [12, 13]. Le modèle est mis en place pour une géométrie 2-D et établit les profils locaux de température, pression et d'avancement de la réaction. L'évolution globale de la réaction chimique en est déduite.

Les performances du système dépendent de la géométrie du réacteur, des grandeurs caractéristiques des transports thermiques (conductivité thermique, coefficient d'échange thermique à la paroi), massiques (perméabilité) du milieu réactif et des conditions opératoires de fonctionnement.

A la base de la conception de ces machines, un matériau poreux nommé IMPEX a été conçu par le laboratoire, il est industriellement fabriqué par le Carbone Lorraine [14]. Ce matériau composite est réalisé à partir de l'imprégnation de sel réactif dans une matrice de graphite naturel expansé. Il peut contenir des proportions massiques en sel de 50–80% et en masse volumique apparente

du graphite de 100–300 kg m⁻³. Selon la mise en oeuvre retenue de bonnes qualités de transferts thermiques et massiques peuvent être obtenues: la conductivité thermique peut atteindre 40 W m⁻¹ K⁻¹, le coefficient d'échange entre le matériau et la paroi du réacteur 3000 W m⁻² K⁻¹ et la perméabilité 10⁻¹² m² [15–19].

Compte tenu de la capacité à obtenir des matériaux consolidés, il est possible de réaliser des réacteurs de conception différente. La position et le nombre de diffuseurs de gaz et d'échangeurs de chaleur peuvent varier contribuant à l'amélioration des performances. Plusieurs géométries sont expérimentées au laboratoire. Classiquement, le bloc réactif se présente sous la forme d'un cylindre où l'échangeur de chaleur est placé à la périphérie et le diffuseur de gaz au centre du réacteur [18, 19]. Il peut être schématisé selon Fig. 2(a). Wagner a proposé une configuration où le caloduc central extrait la chaleur de la réaction de synthèse et trois diffuseurs répartis permettent l'arrivée du gaz [20], Fig. 2(b). Selon les objectifs de l'étude, deux plans de simulation peuvent être proposés:

- dans le plan (r, z) , il est possible de tenir compte de l'anisotropie thermique et massique du milieu considéré. L'anisotropie de la conductivité thermique et de la perméabilité ont été mesurées au laboratoire, elle varient dans une large gamme: de 1 à respectivement 5 et 10,
- le plan (r, θ) permet de simuler des géométries assez complexes. Il est possible de faire varier le nombre de diffuseurs de gaz et d'échangeurs de chaleur. Le matériau ne présente pas d'anisotropie dans ce plan.

Le but de cette étude est d'apporter une meilleure connaissance des phénomènes intervenant au sein du réacteur, et de déterminer les limitations principales rencontrées en fonction des caractéristiques du milieu réactif. Les géométries sont simulées dans le plan (r, θ) afin de prendre en compte des diffuseurs de gaz répartis et de visualiser leur influence sur les performances du réacteur.

Dans un premier temps, les conditions d'expérimentation de Wagner [20] permettent la validation du modèle. Puis, différentes configurations géométriques sont proposées sur la base d'un échangeur de chaleur central ou périphérique, avec des diffuseurs de gaz répartis. Il s'agit alors de déterminer le nombre optimal de diffuseurs de gaz à installer pour obtenir les meilleures performances en fonction des conditions opératoires. Les performances sont établies à partir de l'avancement global de la réaction ou de la puissance moyenne massique. Ainsi, compte tenu des caractéristiques du matériau, des conditions opératoires et de la configuration géométrique du réacteur, il est possible de prévoir le comportement de réacteur.

2. Bases du modèle

Le fonctionnement d'un réacteur solide/gaz fait intervenir différents phénomènes: les transferts thermiques,

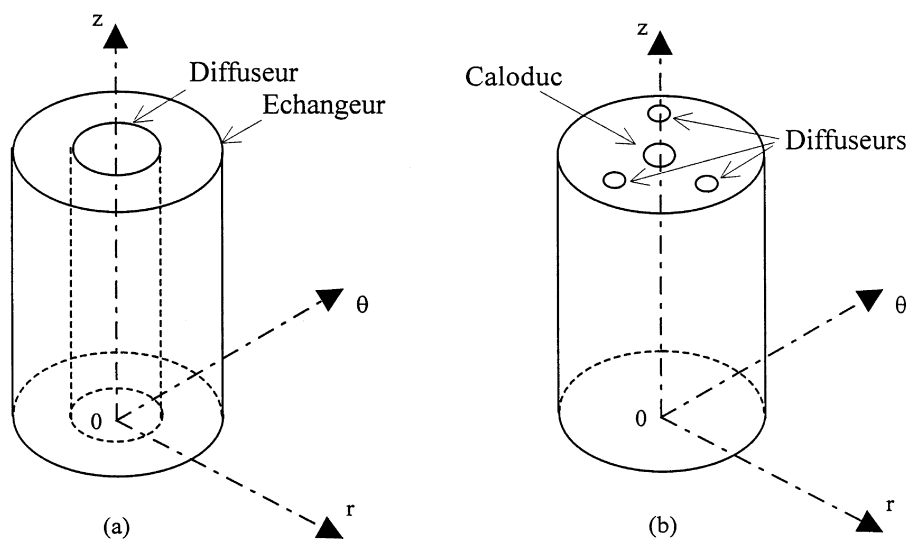


Fig. 2. Schémas des blocs réactifs: (a) réacteur à échangeur de chaleur périphérique et diffuseur de gaz central; (b) réacteur à caloduc central avec trois diffuseurs de gaz répartis.

massiques et la réaction chimique, qui se caractérisent par la conduction thermique, la qualité d'échanges thermiques à la paroi, la diffusion de gaz et la cinétique chimique. Sun et al. [21] ont développé un modèle dans le cadre de l'adsorption solide/gaz prenant en compte les phénomènes de transfert thermique et de diffusion de gaz. La température est supposée uniforme au niveau des micro particules, alors que la diffusion de gaz se situe à deux échelles: des macropores et des micropores.

Pour les réacteurs thermochimiques, l'étude du couplage des phénomènes a été réalisée par Lu [7], dans le cas où les transferts sont prépondérants dans le sens radial. La diffusion de gaz est considérée ici en régime de Darcy [18], et la cinétique chimique est déterminée à partir des résultats de Goetz [22]. Le modèle est monodimensionnel où la variable dimensionnelle est le rayon du réacteur. Il a été validé sur des expérimentations [17, 19] et a permis une meilleure analyse du comportement du réacteur selon les caractéristiques du matériau et les conditions opératoires. A la suite de ces résultats et en vue d'améliorer la conception des réacteurs, il apparaît nécessaire de réaliser des modélisations en 2-D où l'implantation de diffuseurs de gaz répartis améliore la diffusion du gaz. Le plan de simulation retenu est le plan (r, θ) .

Les hypothèses de base du modèle présenté sont les suivantes:

- la température et la pression ne sont pas uniformes au sein du matériau,
- la conductivité thermique du milieu réactif et le coefficient d'échange thermique à la paroi sont supposés indépendants de l'avancement de la réaction chimique et de la température,
- les sources et puits de chaleur et de matière extérieurs

au réacteur sont considérés comme infinis. C'est pourquoi, les conditions opératoires de fonctionnement appliquées au réacteur sont supposées constantes,

- l'analyse des expérimentations réalisées au laboratoire a montré, qu'en regard des limitations par transferts thermique et massique, la cinétique chimique n'est limitante.

Selon les conditions opératoires et les caractéristiques du milieu réactif, le réacteur présente des comportements différents (Fig. 3). Initialement, le matériau à la température T_0 et la pression P_0 (Point 0). Les conditions de contrainte sont alors imposées: T_c et P_c . Si la limitation est principalement thermique (Trajet 1), la pression au niveau du milieu réactif s'établit rapidement à la pression de contrainte, ensuite la température atteint $T_{eq}(P_c)$, puis elle varie lentement entre $T_{eq}(P_c)$ et T_c . Par contre, si la limitation est essentiellement massique (Trajet 2), la température reste proche de T_c et la pression varie lentement de $P_{eq}(T_c)$ à P_c . Dans le cas de la combinaison de ces deux limitations, le trajet de la température et de la pression pour atteindre les conditions de contrainte est un cas intermédiaire (Exemple Trajet 3).

2.1. Cinétique chimique

Le couple solide/gaz considéré ici est $MnCl_2/NH_3$. La réaction chimique produite est:



La cinétique chimique est évaluée selon un modèle semi-empirique de type Arrhénius pondéré par un terme tenant compte de la différence entre les conditions à l'équilibre thermodynamique et de fonctionnement. La loi d'Arrhé-

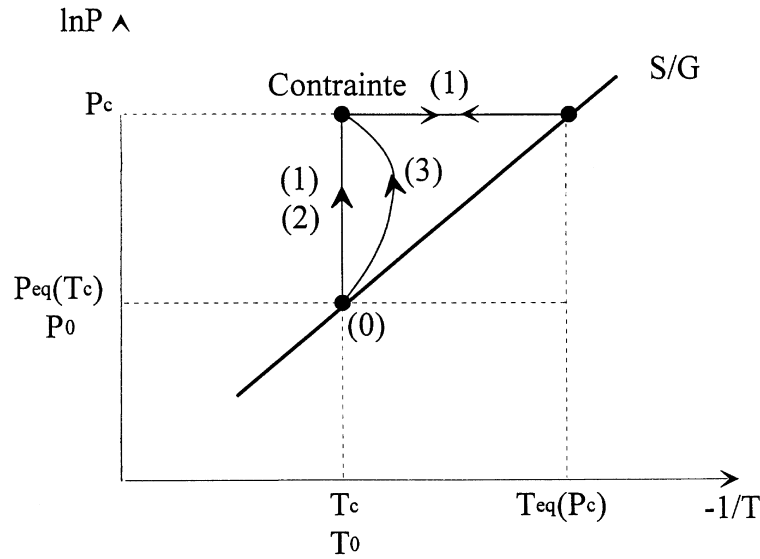


Fig. 3. Représentation dans un diagramme de Clapeyron des limitations rencontrées: (1) thermique; (2) massique; (3) thermique et massique—réaction de synthèse.

nius s'exprime généralement selon l'équation (1), où E est l'énergie d'activation [J mol^{-1}] et s un facteur pré-exponentiel d'Arrhénius [s^{-1}].

$$Arh = s \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right). \quad (1)$$

Dans le cadre des réactions renversables et en raison de la gamme de température utilisée, ce terme est considéré constant, sa valeur a été identifiée par Mazet [15] pour différentes réactions chimiques. La variation de l'avancement local x est calculée d'après l'équation (2).

$$\frac{dx}{dt} = (1-x) \cdot Arh \cdot \left(\frac{P - P_{eq}(T)}{P}\right). \quad (2)$$

La pression d'équilibre est reliée à la température par l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$\ln P_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (3)$$

Les valeurs d'enthalpie et d'entropie de transformation ont été déterminées pour certains chlorures par Marty [23] et sont différentes selon la réaction en cours (synthèse ou décomposition). Le terme source/puits de chaleur Q_{th} [W m^{-3}] traduisant l'évolution de la réaction chimique dans le bilan thermique est relatif aux caractéristiques de la réaction chimique mise en jeu:

$$Q_{th} = v \cdot N \cdot \Delta H \cdot \frac{dx}{dt}. \quad (4)$$

2.2. Transfert de chaleur

Le transfert thermique se caractérise à partir de la conductivité thermique λ du milieu réactif, et de la chaleur

spécifique volumique $\rho \cdot C_p$. L'équation (5) est le bilan thermique du milieu solide/gaz, où le terme source/puits de chaleur Q_{th} rend compte de la réaction chimique en cours [16].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda \cdot \text{grad } T) = Q_{th}. \quad (5)$$

En se plaçant dans le plan (r, θ) , la conductivité thermique est considérée constante, elle se détermine principalement par rapport à la masse volumique du graphite présent dans le matériau, elle est facilement identifiable [18]. Par ailleurs, pour placer le réacteur en condition de réaction de synthèse/décomposition, il est nécessaire de lui extraire/apporter de la chaleur au niveau de la paroi de l'échangeur de chaleur. Un coefficient d'échange à la paroi h_{sw} représente la qualité du contact entre le matériau et la paroi de l'échangeur.

2.3. Transfert de masse

La variation de la concentration du gaz dépend du flux de masse et de la cinétique chimique [7]:

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot C)}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{J}_m) - v \cdot N \cdot \frac{dx}{dt}. \quad (6)$$

Dans l'équation (6) le premier terme correspond à un terme d'accumulation, le deuxième de transport et le troisième rend compte d'une source ou d'un puits de gaz.

Selon la loi des gaz parfaits, la concentration s'exprime telle que:

$$C = \frac{P}{RT}. \quad (7)$$

L'écoulement de fluides à travers un milieu poreux peut être étudié par l'utilisation de l'équation de Darcy en considérant la perméabilité équivalente du milieu [24, 25]:

$$\mathbf{v} = -\frac{k \cdot \mathbf{grad} P}{\mu}. \quad (8)$$

L'écoulement du gaz étant en régime de Darcy, la diffusivité dépend de la pression [18]:

$$D_p = \frac{kP}{\mu}. \quad (9)$$

Le flux de gaz provient de l'équation de Darcy:

$$\mathbf{J}_m = -\frac{D_p}{RT} \cdot \mathbf{grad} P. \quad (10)$$

Ainsi le bilan des phénomènes massiques s'écrit selon l'équation (11), ce développement est présenté en détails dans [7]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon P}{RT} \right) = \text{div} \left(\frac{D_p}{RT} \cdot \mathbf{grad} P \right) - \mathbf{v} \cdot \mathbf{N} \cdot \frac{dx}{dt}. \quad (11)$$

La perméabilité a été mesurée, elle est comprise entre 10^{-16} et 10^{-12} m^2 [18]. Dans certains cas, elle varie en fonction de l'avancement local de la réaction. Dans les simulations suivantes, la porosité sera fixée à une porosité moyenne.

2.4. Conditions aux limites

Au niveau de l'échangeur de chaleur, la continuité du flux entre le matériau et la paroi de l'échangeur est assurée (Condition de Fourier):

$$-\lambda \cdot \mathbf{grad} T \cdot \mathbf{n} = h_{sw} \cdot (T - T_c). \quad (12)$$

Dans le cas des parois considérées adiabatiques, le flux thermique est nul (Condition de Neumann homogène):

$$-\lambda \cdot \mathbf{grad} T \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (13)$$

Au niveau des diffuseurs de gaz, la pression est imposée. Elle est supposée constante et égale à la pression de contrainte (Condition de Dirichlet):

$$P = P_c. \quad (14)$$

Au niveau des parois où le flux massique est nul, telles que l'échangeur de chaleur ou la périphérie du réacteur, le gradient de pression est nul (Condition de Neumann homogène):

$$D_p \cdot \mathbf{grad} P \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (15)$$

2.5. Conditions initiales

Les conditions initiales sont identiques sur l'ensemble du milieu réactif:

$$T_0 = T_c$$

x_0 : valeur expérimentale ou 0, 1

$$P_0 = P_{eq}(T_c). \quad (16)$$

Les équations aux dérivées partielles sont développées selon la méthode des éléments finis et résolues par l'intermédiaire du logiciel Flux-Expert. L'annexe présente le développement des équations selon les formulations intégrales, ainsi que les différentes discrétisations réalisées. Pour décrire le domaine de calcul, la géométrie simulée dans le plan (r, θ) sera définie à l'aide de coordonnées cartésiennes, évitant ainsi d'exprimer les équations en coordonnées polaires.

3. Validation du modèle à partir d'une expérimentation

Dans le but de valider le modèle précédemment présenté, il est tout d'abord nécessaire de comparer des résultats expérimentaux avec les simulations. L'expérimentation retenue est un réacteur avec caloduc central [20], il a été construit pour assurer une production de 100 W sur la durée de la réaction de synthèse d'environ quinze minutes, pour une température de froid de -10°C produite, soit à la pression opératoire de 2,5 bars. Le caloduc central permet d'extraire la chaleur de la réaction de synthèse. Le réacteur comprend trois diffuseurs de gaz. Deux résistances chauffantes apportent la chaleur nécessaire à la réaction de décomposition.

Dans cette étude, seuls les résultats de simulations pour la réaction de synthèse seront présentés, car elle conditionne les performances du procédé au niveau de la puissance de froid produite. En effet, pendant la réaction de synthèse, le réacteur contenant le milieu réactif est en communication avec l'évaporateur, ce qui correspond à l'étape de production de froid. La pression de contrainte imposée au réacteur est celle qui règne dans l'évaporateur, supposé surdimensionné, maintenu à une température d'évaporation stable.

Le bloc réactif mesure 96 mm de diamètre et 200 mm de hauteur, les trois diffuseurs de gaz un diamètre de 10 mm et le caloduc un diamètre de 16 mm, ces différents éléments sont schématisés selon Fig. 2(b). Afin de tenir compte de l'influence des diffuseurs de gaz répartis, la géométrie dans le plan (r, θ) est considérée. Seule une moitié sera simulée en raison de sa symétrie (Fig. 4). Les thermocouples sont placés de manière à observer l'évolution thermique du milieu réactif, ils rendent compte du couplage entre les transferts thermiques et massiques.

Le matériau expérimenté contient 132 kg m^{-3} de graphite et 51% de chlorure de manganèse. La conductivité thermique équivalente du milieu réactif a été identifiée à $13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Le coefficient d'échange entre le matériau et la paroi du caloduc est estimé à $2000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [20]. Il reste à déterminer la valeur de la perméabilité équivalente du milieu réactif.

La pression de contrainte de 2,5 bars est imposée au niveau des diffuseurs de gaz pendant la durée de la simulation. Pour placer le réacteur en condition de réaction de

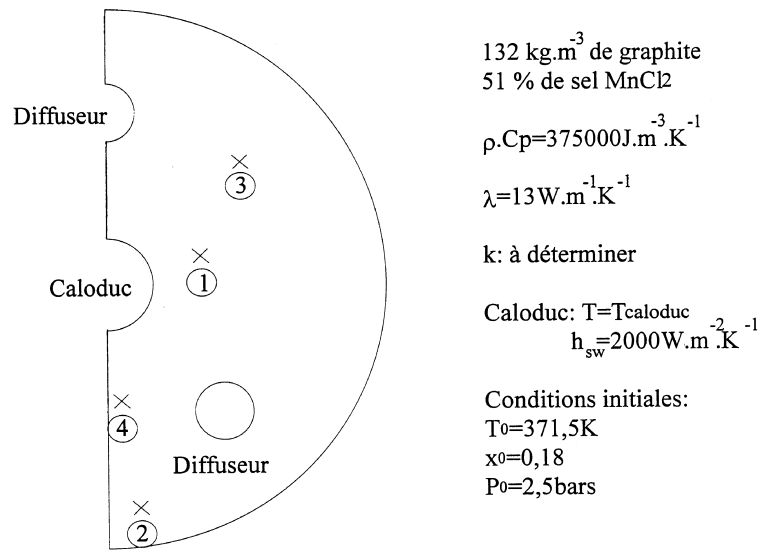


Fig. 4. Conditions de fonctionnement du réacteur en phase de synthèse—schéma de la géométrie simulée. Les chiffres indiquent les positions des thermocouples.

synthèse, la température de contrainte imposée à la paroi du caloduc (T_{caloduc}) varie entre 332 et 310 K (Fig. 5). Expérimentalement, la réaction de synthèse est interrompue au bout de 800 s, c'est pourquoi la température de la paroi du caloduc diminue jusqu'à 310 K, sinon elle tend vers la température ambiante de l'ordre de 293 K.

Plusieurs simulations sont réalisées afin de déterminer la perméabilité équivalente du milieu réactif. Une perméabilité de $2 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ conduit à une correspondance proche entre les simulations et les expérimentations au niveau des avancements globaux et des profils de température. La Fig. 6(a) présente la comparaison des profils

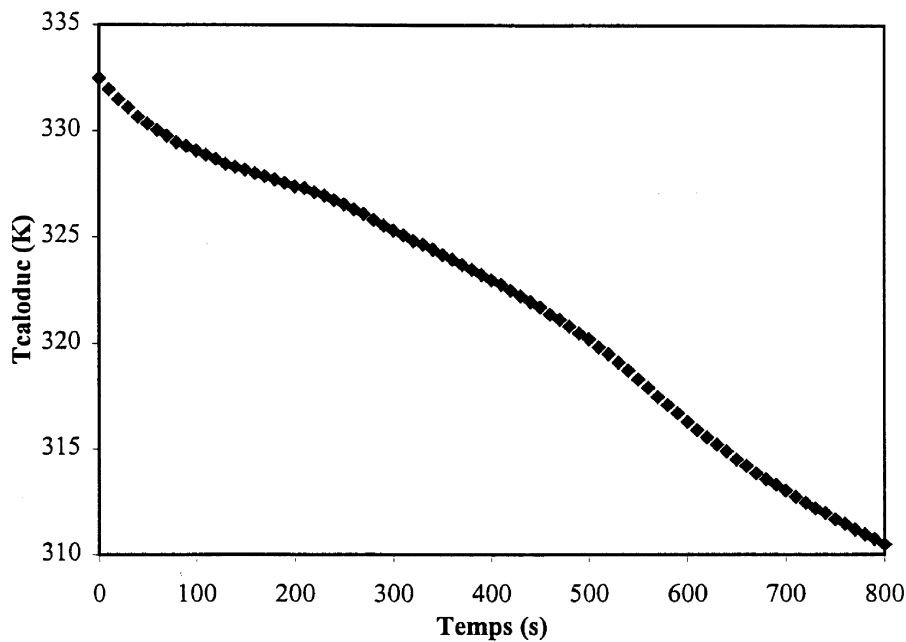


Fig. 5. Température mesurée au niveau de la paroi du caloduc.

Figures 6 - Patricia JOLLY et Nathalie MAZET

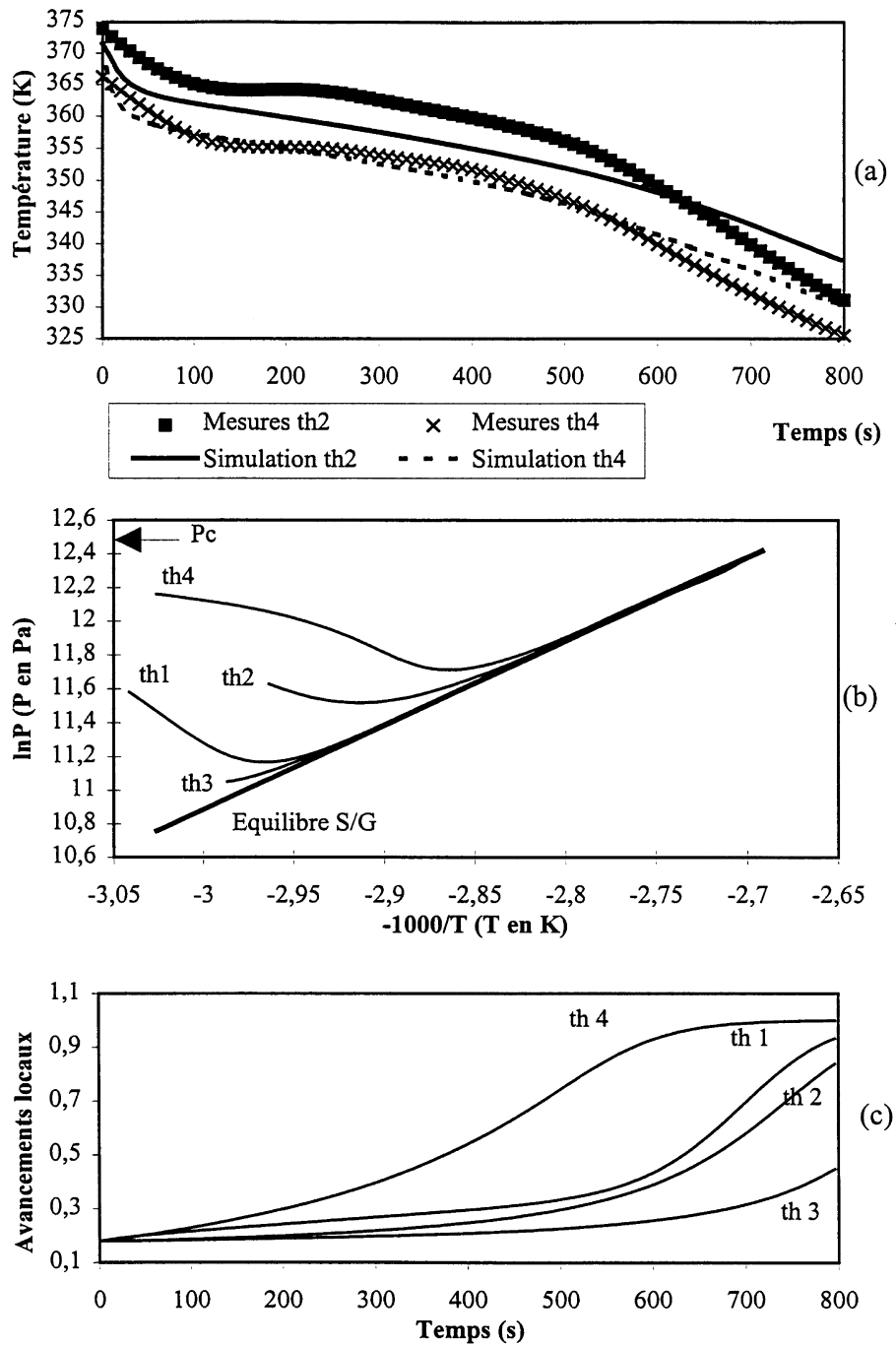


Fig. 6. Grandeurs aux différentes positions des thermocouples. (a) Comparaison expérimentation/simulation des profils de température. (b) Représentation des trajets thermodynamiques dans un diagramme de Clapeyron. (c) Profils d'avancements locaux.

de température donnés d'une part par l'expérience et d'autre part par la modélisation, en deux positions dans le réacteur (thermocouples 2 et 4).

L'analyse des trajets thermodynamiques aux différentes positions des thermocouples permet l'observation des limitations rencontrées dans le milieu réactif, Fig. 6(b).

L'ensemble du matériau présente des limitations par transfert de masse puisque la pression est toujours inférieure à la pression de contrainte P_c . Cependant celles-ci sont plus ou moins importantes selon la position dans le réacteur par rapport aux diffuseurs de gaz. La limitation est d'autant plus prédominante que l'écart ($P_c - P$) est important. Les problèmes de transfert de masse les plus limitants sont situés au niveau du thermocouple 3.

La trajectoire effectuée en température dépend directement de la position du thermocouple par rapport au caloduc, soit dans l'ordre de proximité les thermocouples 1, 4, 3 et 2.

Ainsi les effets cumulés de la proximité du caloduc et/ou des diffuseurs conduisent à des trajets thermodynamiques différents. Globalement, c'est à la position du thermocouple 4 que le matériau réagit le plus rapidement, puis des thermocouples 1 et 2, et enfin au niveau du thermocouple 3. A la position de ce dernier, le milieu réactif se maintient à des températures et pressions correspondant aux conditions d'équilibre solide/gaz.

Les profils d'avancements locaux sont la conséquence de l'évolution de la température et de la pression au sein du matériau, puisque la cinétique chimique dépend directement des températures et des pressions locales, Fig. 6(c).

4. Influence de la conception des réacteurs sur le transfert de masse

En raison de la capacité à obtenir des matériaux consolidés, les réacteurs peuvent être conçus selon différentes géométries. Dans le but de favoriser le transfert de masse, il est possible de faire varier la répartition des diffuseurs de gaz. Sur les bases de l'expérimentation présentée et compte tenu des caractéristiques du matériau utilisé, la disposition et le nombre de diffuseurs vont être modifiés afin de comparer les performances du réacteur. Il est placé dans les mêmes conditions de fonctionnement que précédemment, et seule la réaction de synthèse est étudiée.

Les paramètres thermiques et massiques considérés sont:

$$\lambda = 13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad h_{sw} = 2000 \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$k = 2 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \quad P_c = 2,5 \text{ bars}$$

Trois configurations de réacteurs sont proposées (Fig. 7), le caloduc est placé au centre et l'arrivée du gaz est réalisée, soit par un diffuseur périphérique, soit par trois ou six diffuseurs répartis. Dans le cas des diffuseurs de gaz

répartis, leur rayon est fixé afin de conserver la même section de passage du gaz quel que soit leur nombre.

Une distinction est faite entre diffuseur et perforation permettant tous deux l'arrivée du gaz. Lorsque le rayon est assez important, il s'agit de diffuseur de gaz (supérieur à 2 mm), par contre s'il est faible, on parle de perforation. Dans le but de favoriser la diffusion de gaz dans le réacteur, des perforations sont ajoutées aux configurations de base. Elles mesurent toutes 1 mm de diamètre. La densité des perforations est variable, elle peut atteindre jusqu'à une perforation par cm^2 .

4.1. Cas d'un diffuseur de gaz périphérique

En raison de la symétrie du réacteur, la simulation de la géométrie est réalisée sur un angle de 10 degrés du disque total (Fig. 8). L'ajout d'une perforation par cm^2 induit la prise en compte de deux perforations sur le disque simulé. La distance maximale entre perforations/diffuseurs est 15 mm. L'avancement global de la réaction rend compte de l'avancement moyen sur l'ensemble du réacteur, il est déterminé en fonction des différents avancements locaux dans le milieu réactif, Fig. 9(a). L'ajout d'une perforation par cm^2 offre un gain de 15% sur l'avancement global.

La mise en évidence des phénomènes locaux est présentée dans un diagramme de Clapeyron, Fig. 9(b) pour le point fixé Fig. 8. Les transferts massiques sont favorisés par la présence de perforations. En effet, lorsqu'il n'y a pas de perforation l'écart ($P_c - P$) est très important, il atteint 1,5 bar, et la température se maintient longtemps à la température d'équilibre $T_{eq}(P)$. Par contre, avec une perforation par cm^2 , la limitation est essentiellement thermique puisque la pression in situ se fixe très rapidement à la pression de contrainte P_c .

4.2. Cas des diffuseurs de gaz répartis

Les avancements globaux pour trois ou six diffuseurs de gaz répartis avec ou sans perforations sont présentés sur la Fig. 10. Dans le cas de trois diffuseurs répartis Fig. 10(a), les perforations améliorent les performances du réacteur mais l'écart entre 0,25 et 0,8 perforation par cm^2 est faible. Par conséquent, le fait de concevoir des perforations modifie la pression locale et peut conduire à placer le matériau dans des conditions proches du cas isobare. Pour six diffuseurs répartis, Fig. 10(b), l'ajout des perforations n'apporte pas un gain notable au niveau de l'avancement global, la répartition initiale des diffuseurs favorisant déjà les transferts massiques.

4.3. Performances globales selon les différentes configurations de réacteurs

Afin de mieux évaluer l'importance de la densité des diffuseurs de gaz et des perforations, un calcul de puissance moyenne massique d'Impex est réalisé tel que:

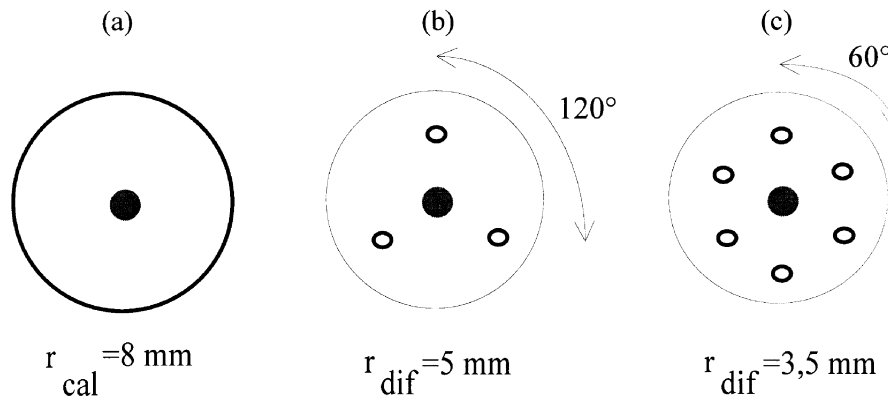


Fig. 7. Trois configurations de réacteurs avec caloduc central, rayon du réacteur de 48 mm: (a) diffuseur de gaz périphérique; (b) trois diffuseurs de gaz répartis; (c) six diffuseurs de gaz répartis. ● Caloduc. — Représentation des diffuseurs de gaz.

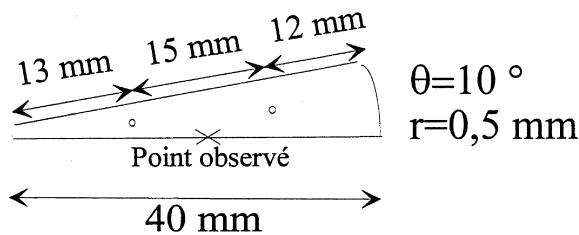


Fig. 8. Schéma de la géométrie simulée du réacteur à diffuseur de gaz périphérique.

$$P_m = \frac{\Delta X G}{\Delta t} \cdot \nu \cdot \frac{\Delta H}{M_{sel}} \cdot \frac{m_{sel}}{m_{sel} + m_{graphite}} \quad (17)$$

Les résultats des configurations précédentes sont repris et présentés dans le Tableau 1. Celui-ci indique l'avancement global atteint après 796 s, le temps de réaction correspondant à un avancement global de 0,9, la puissance moyenne par kg d'Impex, et le gain réalisé entre des géométries avec ou sans perforations. La durée maximale d'étude de la réaction de synthèse est 796 s, elle ne permet pas toujours d'obtenir un avancement global de 0,9.

L'ajout des diffuseurs/perforations diminue très faiblement la masse de matériau (inférieure à 1%). Par conséquent, les puissances moyennes massiques d'Impex en fonction de la répartition des diffuseurs/perforations évoluent peu.

Les configurations initiales avec un diffuseur de gaz périphérique, trois ou six diffuseurs répartis influencent notablement les puissances moyennes massiques d'Impex: de 590 à 740 W kg⁻¹. L'implantation de six diffuseurs répartis propose une répartition initiale favorable au transfert de masse. Par ailleurs, l'ajout des perforations améliore considérablement les performances: gain de 19

à 50% de la puissance moyenne massique d'Impex par rapport aux cas sans perforation. Ainsi l'amélioration des conditions de la diffusion du gaz contribue à l'obtention de puissances moyennes massiques plus élevées. Par conséquent, il est important de bien choisir la configuration du réacteur, pour ne pas limiter par la conception ses performances.

5. Influence des caractéristiques du matériau et de transferts sur les performances globales du réacteur

Pour les phénomènes couplés de transferts massiques et thermiques, les paramètres très influents sont la perméabilité du matériau [18, 26], le coefficient d'échange thermique à la paroi du réacteur et les conditions opératoires de fonctionnement [7]. Dans ce paragraphe, il s'agit de mettre en évidence l'influence de la perméabilité, de la pression de contrainte et du coefficient d'échange thermique à la paroi en fonction du nombre de diffuseurs/perforations, sur la puissance moyenne massique d'Impex. Les simulations considèrent toujours la réaction de synthèse, c'est au cours de cette phase que le froid est produit au niveau de l'évaporateur. De plus, elle est réalisée à une pression plus faible que la réaction de décomposition, ce qui accentue les limitations par transfert de masse, elle est donc significative du comportement global du réacteur.

La géométrie considérée est plus classique, telle que Fig. 2(a): elle comprend un échangeur de chaleur périphérique et les diffuseurs/perforations sont répartis au cœur du réacteur. Le nombre de diffuseurs/perforations est variable, mais la section de passage du gaz est fixe, elle représente 10% de la section totale du réacteur. Le rayon du réacteur est égal à 50 mm. Comme précédemment

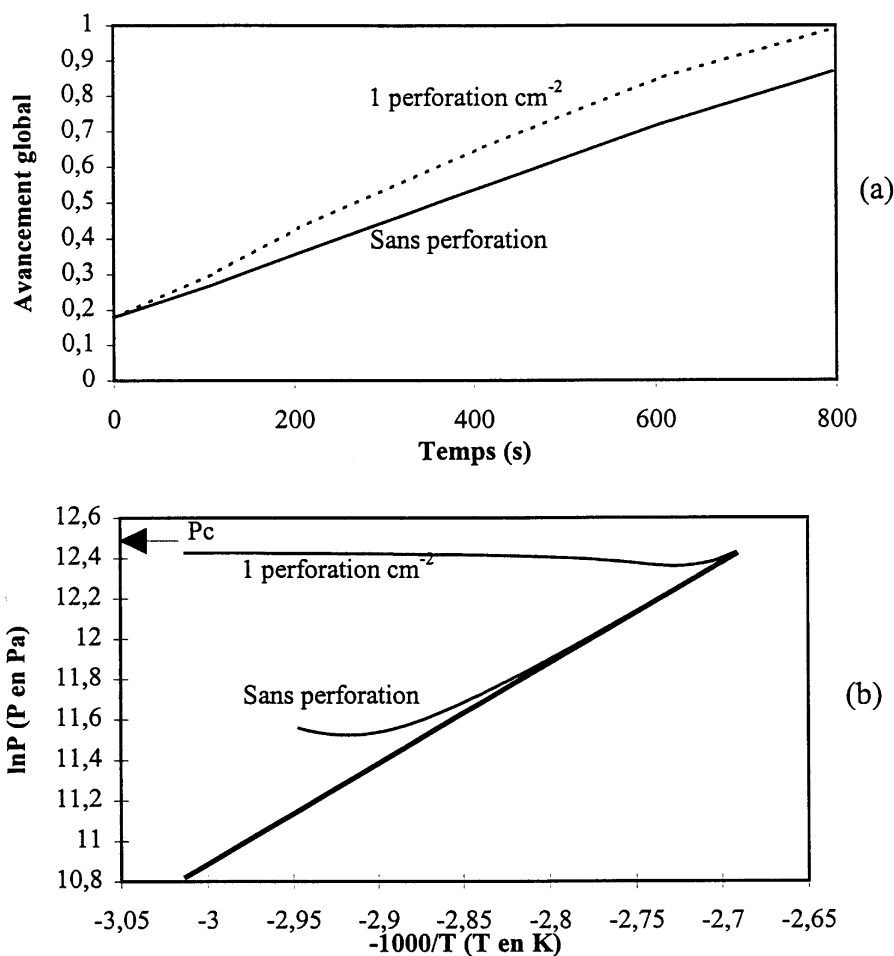


Fig. 9. Cas d'un réacteur à diffuseur de gaz périphérique—comparaison selon le nombre de perforations par cm²: (a) avancement global de la réaction; (b) représentation des trajets thermodynamiques dans un diagramme de Clapeyron.

la distinction est faite entre diffuseur et perforation en fonction du rayon. Plusieurs cas sont étudiés: diffuseur central, 4 et 7 diffuseurs, 25 perforations (0,32 perforation cm⁻²), 73 perforations (0,94 perforation cm⁻²), 180 perforations (2,3 perforation cm⁻²). Le cas isobare est également présenté.

Les paramètres thermiques utilisés sont:

$$\lambda = 13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$h_{sw} = 600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad \text{ou} \quad 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

et les paramètres massiques sont:

$$P_c = 2 \quad \text{ou} \quad 0,5 \text{ bars}$$

$$k = 5 \times 10^{-14}, 5 \times 10^{-15}, 5 \times 10^{-16} \text{ m}^2.$$

Si température de production de froid est -18°C , la pression est égale à 2 bars, alors que si la température est -50°C , $P_c = 0,5$ bar. L'écart de température $T_c - T_{eq}(P_c)$

présenté Fig. 3 est fixé à 40°C . La perméabilité est constante, elle prend différentes valeurs.

5.1. Importance de la répartition des perforations/diffuseurs de gaz sur la transformation du milieu réactif

Dans cet exemple, le coefficient d'échange thermique à la paroi retenu est $600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, la pression de contrainte 2 bars, et la perméabilité équivalent du matériau $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. Les géométries considérées sont celles à 1, 4, 7 diffuseurs et 25 perforations.

Sur la Fig. 11, l'avancement global de 0,9 est atteint après 2500 s de réaction lorsque le réacteur comporte un diffuseur, alors que seulement 500 s sont nécessaires avec 7 diffuseurs, les performances sont donc multipliées par 5. Le cas à 25 perforations est proche du cas isobare, par conséquent cette répartition est satisfaisante pour les

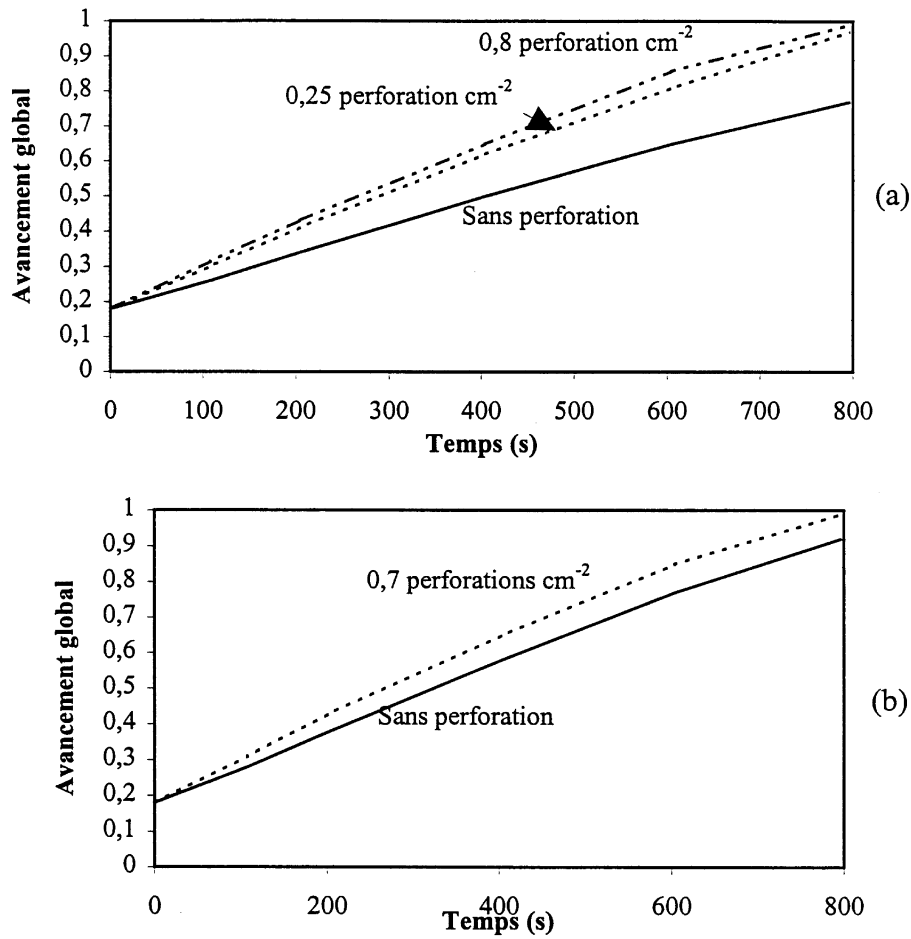


Fig. 10. Profils avancements globaux selon le nombre de perforations par cm^2 : (a) cas à trois diffuseurs de gaz répartis; (b) cas à six diffuseurs de gaz répartis.

Tableau 1

Comparaison des avancements globaux et des puissances moyennes par kg d'Impex selon la configuration des réacteurs

	Perforations (cm^{-2})	XG à 796 s	Instant où $XG = 0,9$ (s)	P_{moy} (W kg^{-1})	Gain en puissance (%)
Mesures		0,74		560	
Diffuseur périphérique	0	0,87		690	
	1	1	<i>644</i>	<i>890</i>	29
3 diffuseurs	0	0,77		590	
	0,25	0,97	<i>692</i>	<i>828</i>	40
	0,8	0,99	<i>648</i>	<i>884</i>	50
6 diffuseurs	0	0,92	<i>774</i>	<i>740</i>	
	0,7	0,99	<i>652</i>	<i>878</i>	19

Gains en puissance calculés par rapport aux cas à 0 perforation cm^{-2} .

Puissances moyennes calculées à 796 s si $XG = 0,9$ n'est pas atteint, sinon à l'instant où $XG = 0,9$ est atteint (écriture en italique).

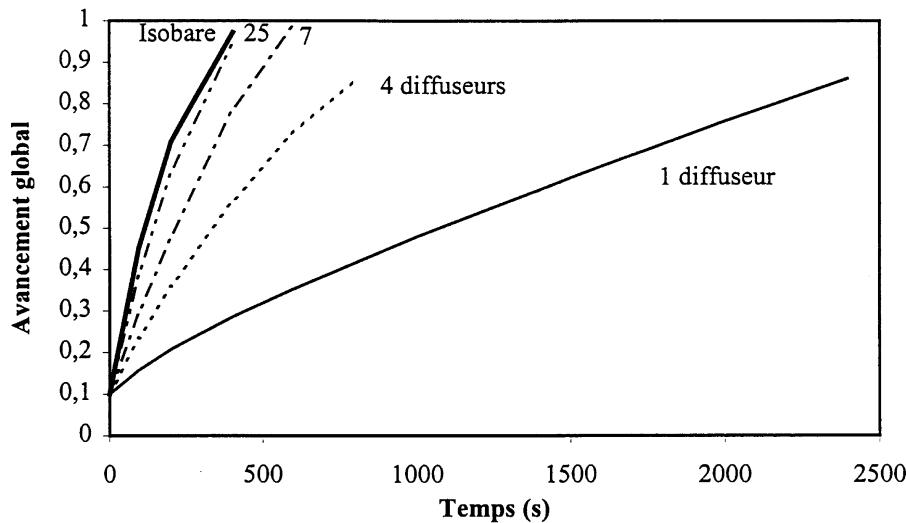


Fig. 11. Profils d'avancements globaux selon le nombre de diffuseurs de gaz/perforations.

paramètres retenus ici, du point de vue des performances globales du réacteur.

Selon Fig. 12(a), dans les cas à 1 et 4 diffuseurs, la température est pratiquement maintenue à la température d'équilibre pour les rayons proches de la périphérie: supérieurs à 25 mm. D'après le protocole de fonctionnement du procédé présenté Fig. 3, la réaction chimique a lieu dès la présence d'un écart entre $T_{eq}(P)$ et T . Ainsi dans le cas à 1 diffuseur, elle n'est pas commencée à $T = 204$ s pour les rayons compris entre 0,022 et 0,045 m. Notons par ailleurs que pour les géométries à 1, 4 et 7 diffuseurs la réaction chimique débute au centre du réacteur, c'est à dire au niveau du diffuseur de gaz, alors que pour 25 perforations, elle commence d'abord par la périphérie donc au niveau de l'échangeur de chaleur. Ceci indique une limitation essentiellement massique dans les cas à 1, 4 et 7 diffuseurs et thermique pour le cas à 25 perforations.

Le tracé dans un diagramme de Clapeyron des différents cas précédents permet de mieux visualiser les limitations intervenant au cours du temps. Les trajets thermodynamiques présentés Fig. 12(b) correspondent à une position dans le réacteur subissant simultanément l'influence des diffuseurs de gaz et de l'échangeur de chaleur. Si les conditions en température et en pression correspondent à l'équilibre thermodynamique du couple solide/gaz, alors le milieu réactif est soumis à des limitations importantes.

L'écart ($P_c - P$) indique l'importance des limitations par transfert de masse. Il est très important pour le réacteur à un diffuseur de gaz central, ce qui signifie la prédominance des limitations par transfert massique. Il diminue lorsque le nombre de diffuseurs augmente.

5.2. Performances globales du réacteur selon les conditions de transferts thermiques et massiques

L'évaluation des performances s'effectue grâce aux calculs des puissances moyennes massiques d'Impex, elles dépendent du nombre de diffuseurs répartis dans le réacteur. Différentes conditions de transferts thermiques et massiques sont envisagées, les résultats sont présentés Fig. 13.

- Cas $P_c = 2$ bars, $k = 5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, $h_{sw} = 600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Les conditions de fonctionnement sont fixées: la température de production de froid est -18°C . La pression de contrainte alors imposée est relativement élevée: 2 bars. Le coefficient d'échange thermique à la paroi est fixé à $600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, et la perméabilité du matériau est équivalente à $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$.

La comparaison des puissances moyennes massiques d'Impex Fig. 13(a) met en évidence des performances satisfaisantes au delà de l'installation de dix diffuseurs de gaz. Le cas à 25 perforations conduit à une puissance moyenne massique d'Impex de 1760 W kg^{-1} pour un avancement global de 0,9, ce qui est proche du cas isobare: 1960 W kg^{-1} d'Impex.

- Cas $P_c = 0,5$ bar, $h_{sw} = 600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

La température de production de froid considérée maintenant est très basse: -50°C , elle correspond à une pression opératoire de 0,5 bar (condition à l'équilibre thermodynamique de l'évaporateur), Fig. 13(b). Les limitations par transfert de masse s'accroissent alors, puisque la diffusivité est proportionnelle à la pression opératoire et à la perméabilité du milieu réactif, selon l'équation (9).

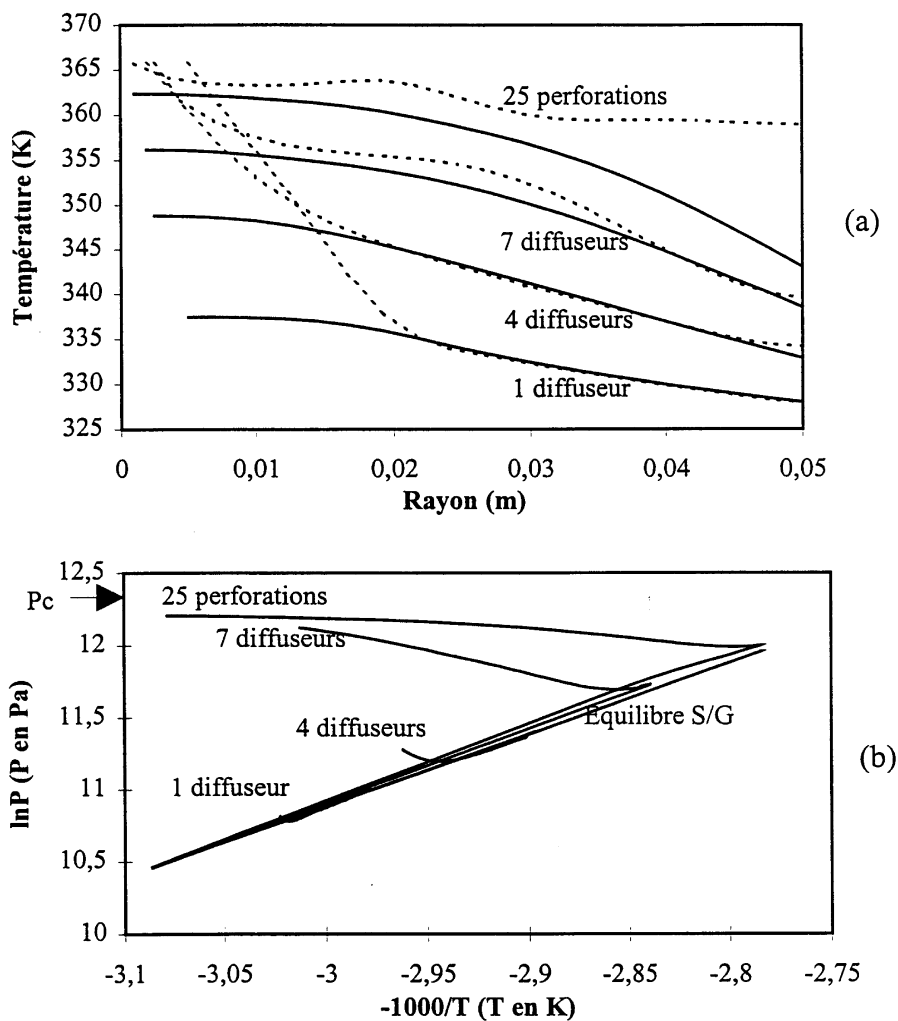


Fig. 12. Profils de températures et pressions selon le nombre de diffuseurs de gaz/perforations: (a) profils de températures présentés à 204 s, pour le segment le plus défavorable, c'est à dire le plus éloigné des diffuseurs. — températures locales, --- températures d'équilibre correspondant aux pressions locales; (b) représentation des trajets thermodynamiques dans un diagramme de Clapeyron.

Lorsque la perméabilité est assez élevée: $5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, les limitations massiques sont faibles, au delà de 7 diffuseurs les performances sont correctes. Par contre pour une perméabilité de $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, celles-ci sont plus importantes puisque même dans le cas à 73 perforations, la puissance moyenne massique est très inférieure à celle obtenue dans le cas isobare: 780 W kg^{-1} d'Impex par rapport à 2010 W kg^{-1} . Une répartition plus dense en perforations s'avère alors nécessaire.

Lorsque la perméabilité est très faible: $5 \times 10^{-16} \text{ m}^2$, la diffusivité du milieu réactif est réduite si bien que le transfert de masse est très lent. Dans ce cas, malgré l'augmentation du nombre de perforations, il est très difficile d'obtenir des performances suffisantes, la puissance atteint seulement 380 W kg^{-1} d'Impex pour 180 perforations

(2,3 perforations cm^{-2}). Ainsi la densité des perforations doit être considérablement augmentée pour obtenir des puissances moyennes massiques satisfaisantes.

- Cas $P_c = 0,5 \text{ bar}$, $k = 5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, $h_{sw} = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

En raison des caractéristiques du matériau et des conditions opératoires de fonctionnement fixées, le réacteur est soumis à la combinaison des limitations par transferts thermiques et massiques.

Figure 13(c), il apparaît un gain rapide des performances selon que le réacteur comporte 1 ou 7 diffuseurs de gaz: la puissance moyenne massique est alors multipliée par 3. Au delà d'une dizaine de diffuseurs, le gain en puissance devient relativement faible puisque la réparti-

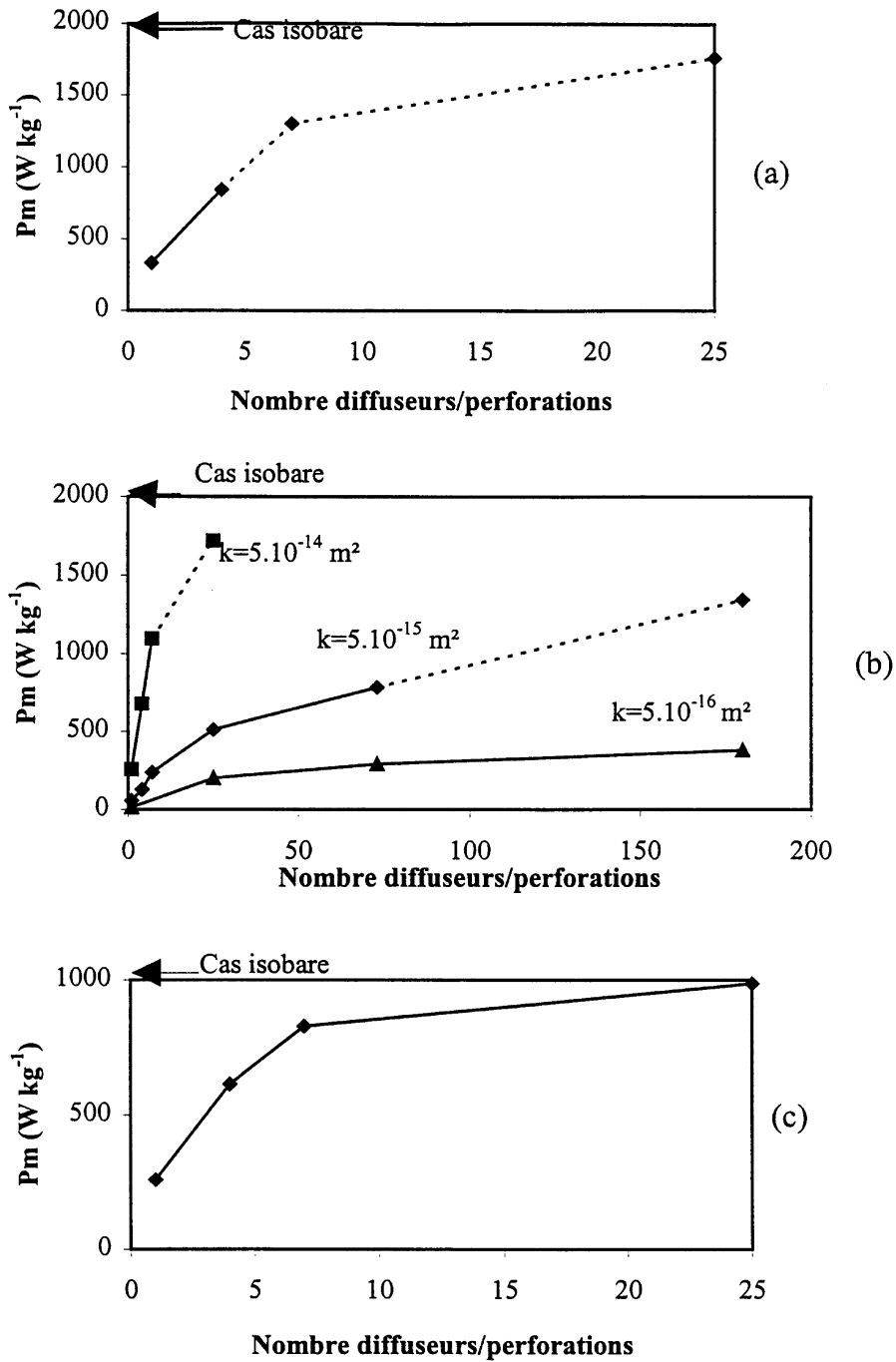


Fig. 13. Puissances moyennes massiques d'Impex selon le nombre de diffuseurs de gaz/perforations: — P_m calculée à $t = 596$ s; --- P_m calculée à $XG = 0,9$; (a) $P_c = 2$ bars, $k = 5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, $h_{sw} = 600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. (b) $P_c = 0,5$ bar, $h_{sw} = 600 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. (c) $P_c = 0,5$ bar, $k = 5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, $h_{sw} = 200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

tion des diffuseurs conduit à des performances proches du cas isobare. Ces conditions de transferts mettent en évidence le passage d'une limitation massique prépondé-

rante pour les réacteurs à moins de cinq diffuseurs, à une limitation principalement thermique à partir d'une dizaine de diffuseurs.

6. Discussion—conclusion

La modélisation des transformateurs thermochimiques a nécessité le couplage des équations des transferts thermiques et massiques avec la cinétique chimique. Les équations aux dérivées partielles ont été résolues selon la méthode des éléments finis. La simulation bidimensionnelle permet d'obtenir les profils de température, de pression, et d'avancement au sein du bloc réactif.

Le modèle a été validé sur un réacteur avec un caloduc central et trois diffuseurs de gaz répartis, et donne une estimation de la perméabilité équivalente du milieu réactif. Il évalue à partir des différentes configurations géométriques envisagées, les performances du réacteur selon les caractéristiques du milieu réactif et les conditions opératoires de fonctionnement.

A partir des simulations, il est possible de mieux appréhender les limitations intrinsèques au matériau. Selon les conditions de fonctionnement considérées, le phénomène principal régissant la transformation du matériau peut être le transfert de chaleur, le transfert de masse, ou la combinaison des deux. Reprenons le cas de la Section 4.2, où le réacteur contient un caloduc central et trois diffuseurs de gaz répartis. La pression de contrainte est 2,5 bars, le coefficient d'échange thermique matériau/caloduc est $2000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ et la perméabilité équivalente $2 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. La représentation des profils d'avancements locaux sur le réacteur Fig. 14 met en évidence la coexistence de deux fronts: au niveau du caloduc apparaît le front de chaleur, et au niveau du diffuseur de gaz le front de masse. Cette étude constitue par conséquent une aide à

la conception de réacteurs optimums selon ses conditions d'utilisation et limite les matériaux à expérimenter. En fonction de la température de froid souhaitée et des caractéristiques de transferts thermiques et massiques, il est possible de déterminer le nombre de diffuseurs/perforations nécessaire pour obtenir de bonnes conditions de diffusion du gaz. Globalement l'ajout d'une dizaine de perforations contribue à une augmentation sensible des performances du réacteur.

Compte tenu des résultats obtenus concernant la réaction de synthèse et de l'intérêt d'implanter des diffuseurs répartis, une prochaine étape consiste à se placer dans des conditions de simulations plus proches des expérimentations des machines thermochimiques, où l'ensemble des phases du cycle est considéré. Cette étude doit conduire à l'optimisation des conditions d'enclenchement des phases, en vue d'améliorer les performances des systèmes. L'objectif n'est alors plus nécessairement l'obtention d'une puissance maximale de froid produit, mais doit plutôt satisfaire d'autres critères tels que énergétique, exergetique, économique...

Par ailleurs, l'adimensionnalisation des grandeurs physiques, des variables temporelle et d'espace, peut conduire à une aide au dimensionnement de réacteurs. Ce type d'analyse réduit le nombre de variables, puisque le raisonnement est basé sur des groupements de grandeurs, et les géométries à simuler. L'étude conduit à la mise en évidence des trois phénomènes prépondérants au cours des réactions solide/gaz: la conduction, la qualité de l'échange thermique à la paroi et la diffusion de gaz. En fonction de l'influence de chacun d'eux, il est possible de

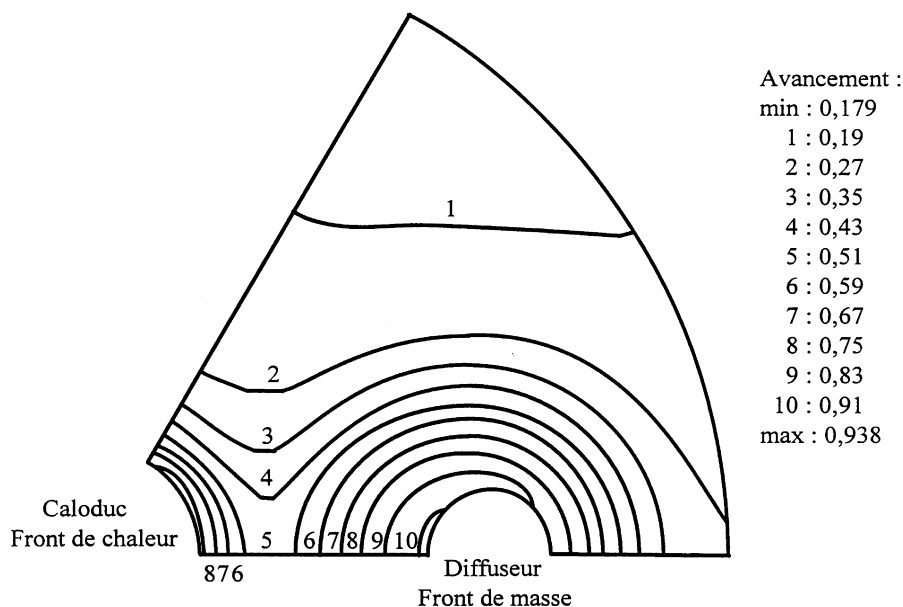


Fig. 14. Répartition à $t = 200 \text{ s}$ des avancements locaux sur le réacteur à caloduc et à trois diffuseurs de gaz répartis—aucune perforation ajoutée.

déterminer les performances du réacteur, et d'adapter ainsi sa géométrie et ses dimensions. Cette analyse est particulièrement adaptée lorsque les grandeurs physiques sont constantes.

Cependant, l'expérimentation des Impex fait parfois apparaître une perméabilité variant en fonction de l'avancement local de la réaction. La perméabilité évolue entre deux bornes extrêmes, et le passage entre les deux présente un point d'inflexion. Au cours de la synthèse, la perméabilité est maximale en début de réaction, elle peut atteindre environ 10^{-12} m², puis elle devient très faible jusqu'à 10^{-16} m². Cette évolution a surtout été mesurée dans le cas d'un premier mode de fabrication. Pour les nouveaux Impex, tels celui présenté en Section 3, la gamme de variation est bien plus faible. Ce type d'évolution n'est pas pris en compte dans cette étude afin de ne pas alourdir les simulations. Des valeurs moyennes de la perméabilité sont considérées, elles permettent d'estimer les puissances moyennes massiques d'Impex dans une gamme de valeurs caractéristiques. Ces résultats informent déjà de l'efficacité des perforations sur la diffusion du gaz. Une étude complémentaire sera réalisée afin de définir la densité de diffuseurs de gaz/perforations à planter selon la variation de la perméabilité mesurée.

Annexe: Developpement en elements finis

La résolution des équations aux dérivées partielles est obtenue par la méthode des éléments finis, dont le développement est réalisé selon la méthode projective de Galerkin [10]. L'équation différentielle exprimant la cinétique chimique est résolue à part par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 [11]. Le vecteur des inconnues I_i , comprend i composantes, qui sont pour cette application: température, avancement, pression. Pour correspondre au formalisme du logiciel Flux Expert utilisé, les équations aux dérivées partielles doivent être développées selon le schéma d'équation suivant:

$$([L] + \Delta t[M])(I_t) = [L](I_{t-\Delta t}) + \Delta t[KS]$$

où $[L]$ et $[M]$ sont des matrices $[i \times i]$, $[KS]$ un vecteur $[i]$.

Pour décrire le domaine de calcul, la géométrie simulée dans le plan (r, θ) sera définie à l'aide de coordonnées cartésiennes (x, y) , évitant ainsi d'exprimer les équations en coordonnées polaires.

Transfert de chaleur

Le système d'équations à résoudre est le suivant:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda \cdot \mathbf{grad} T) = Q_{th} \tag{A1}$$

et

$$-\lambda \cdot \mathbf{grad} T \cdot \mathbf{n} = h_{sw} \cdot (T - T_c).$$

Formulation intégrale forte

L'équation est intégrée sur l'ensemble du domaine de calcul. Une base est définie contenant des polynômes de projection α_i , fonctions infiniment dérivables:

$$\begin{aligned} \iint \alpha_i \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dx dy + \iint \alpha_i \cdot \text{div}(-\lambda \cdot \mathbf{grad} T) \cdot dx dy \\ = \iint \alpha_i \cdot Q_{th} \cdot dx dy. \end{aligned} \tag{A2}$$

Formulation intégrale faible

Il s'agit ici de faire apparaître les conditions aux limites de type Neumann non homogène (utilisation du théorème de la divergence):

$$\begin{aligned} \iint \alpha_i \cdot \text{div}(-\lambda \cdot \mathbf{grad} T) \cdot dx dy \\ = \iint \text{div}(-\alpha_i \cdot \lambda \cdot \mathbf{grad} T) \cdot dx dy \\ - \iint \mathbf{grad} \alpha_i (-\lambda \cdot \mathbf{grad} T) \cdot dx dy. \end{aligned} \tag{A3}$$

Cette intégration par partie permet d'abaisser le degré de l'équation, ce qui facilite les traitements numériques. D'après le théorème d'Ostogradsky:

$$\begin{aligned} \iint \text{div}(-\alpha_i \cdot \lambda \cdot \mathbf{grad} T) \cdot dx dy \\ = \int -\alpha_i \cdot \lambda \cdot \mathbf{grad} T \cdot \mathbf{n} \cdot dl = \int \alpha_i \cdot h_{sw} \cdot (T - T_c) \cdot dl \end{aligned} \tag{A4}$$

dl est une longueur caractéristique pouvant correspondre à dx ou dy ,

$$\begin{aligned} d'ou \iint \alpha_i \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dx dy + \iint \mathbf{grad} \alpha_i \cdot \lambda \cdot \mathbf{grad} T \cdot dx dy \\ + \int \alpha_i \cdot h_{sw} \cdot T \cdot dl - \int \alpha_i \cdot h_{sw} \cdot T_c \cdot dl = \iint \alpha_i \cdot Q_{th} \cdot dx dy. \end{aligned}$$

Discretisation du temps

La discrétisation du temps à l'instant n est réalisée par un schéma aux différences finies implicite:

$$\frac{\partial T_n}{\partial t} = \frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta t} \tag{A6}$$

$$\begin{aligned} \iint \alpha_i \cdot \rho \cdot C_p \cdot T_n \cdot dx dy - \iint \alpha_i \cdot \rho \cdot C_p \cdot T_{n-1} \cdot dx dy \\ + \Delta t \cdot \left(\iint \mathbf{grad} \alpha_i \cdot \lambda \cdot \mathbf{grad} T_n \cdot dx dy \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int \alpha_i \cdot h_{sw} \cdot T_n \cdot dl - \int \alpha_i \cdot h_{sw} \cdot T_c \cdot dl \\
& = \Delta t \cdot \iint \alpha_i \cdot Q_{th} \cdot dx \, dy \quad (A7)
\end{aligned}$$

Discrétisation de la température

La température doit ensuite être discrétisée sur un ensemble de points du domaine de calcul $dx \, dy$. La température T est déduite pour l'ensemble du domaine par interpolation:

$$T = \sum_{j=1}^{np} \alpha_j T_j,$$

où α_j sont les polynômes de Lagrange définis tels que:

$$\begin{cases} \alpha_j(T_j) = 1 \\ \alpha_j(T_{i \neq j}) = 0 \end{cases}$$

Le problème s'écrit donc:

$$\begin{aligned}
& \sum \left(\iint \alpha_i \cdot \rho \cdot C_p \cdot \alpha_j \cdot dx \, dy \right. \\
& \quad + \Delta t \cdot \left[\iint \mathbf{grad} \alpha_i \cdot \lambda \cdot \mathbf{grad} \alpha_j \cdot dx \, dy \right. \\
& \quad \left. \left. + \int \alpha_i \cdot h_{sw} \cdot \alpha_j \cdot dl \right] \cdot T_j \right. \\
& = \sum \left(\iint \alpha_i \cdot \rho \cdot C_p \cdot \alpha_{j-1} \cdot dx \, dy \right) T_{j-1} \\
& \quad \left. + \Delta t \cdot \left[\int \alpha_i \cdot h_{sw} \cdot T_c \cdot dl + \iint \alpha_i \cdot Q_{th} \cdot dx \, dy \right] \quad (A8)
\end{aligned}$$

Transfert de masse

L'équation à résoudre est la suivante, il n'y a pas de condition aux limites de type Neumann non homogène.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon P}{RT} \right) = \text{div} \left(\frac{D_p}{RT} \cdot \mathbf{grad} P \right) - v \cdot N \cdot \frac{dx}{dt} \quad (A9)$$

En utilisant le même schéma de développement que pour l'équation de transfert de chaleur, en discrétisant le temps à l'instant n tel que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P}{T} \right) = \frac{1}{\Delta t} \cdot \left(\frac{P_n}{T_n} - \frac{P_{n-1}}{T_{n-1}} \right) \quad (A10)$$

et en définissant un ensemble de polynômes de Lagrange α_j

$$P = \sum_{j=1}^{np} \alpha_j P_j,$$

l'équation s'écrit:

$$\begin{aligned}
& \Delta t \cdot \sum \left[\iint \alpha_i \cdot \alpha_j \cdot \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{1}{T_n} \cdot dx \, dy \right. \\
& \quad \left. + \left(\frac{R}{\varepsilon} \iint \mathbf{grad} \alpha_i \cdot \frac{D_p}{RT_n} \cdot \mathbf{grad} \alpha_j \cdot dx \, dy \right) \right] P_j \\
& = \Delta t \cdot \left[\iint \alpha_i \cdot \frac{1}{\Delta t} \cdot \frac{P_{n-1}}{T_{n-1}} \cdot dx \, dy \right. \\
& \quad \left. - \frac{v \cdot N \cdot R}{\varepsilon} \iint \alpha_i \cdot \frac{dx}{dt} \cdot dx \, dy \right] \quad (A11)
\end{aligned}$$

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à une bourse CNRS cofinancée par ELF. Il s'intègre dans un contrat EUREKA—Le Carbone Lorraine financé par l'ADEME.

Bibliographie

- [1] B. Spinner, Les transformateurs thermo-chimiques à ammoniac. Symposium Le Froid à Sorption Solide. Paris, 1992. pp. 145–152.
- [2] P. Neveu, J. Castaing-Lasvignottes, Solid/gas chemical heat pumps: field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process, Heat Recovery Systems and CHP 13 (3) (1993) 233–251.
- [3] E. Lepinasse, B. Spinner, Production de froid par couplage de réacteurs solide/gaz. I—Analyse des performances de tels systèmes, Int. J. Refrig. 17 (5) (1994) 329–337.
- [4] S. Istria, J. Castaing-Lasvignottes, P. Neveu, Energetic analysis, application field and performance of a new thermochemical sorption cycle: the multisalt system, Applied Thermal Engineering 16 (11) (1996) 875–889.
- [5] N. Mazet, A. Wagner, Coupling of heat pipes and solid gas reactors for short cycle time sorption machine. Proceedings of International Ab-sorption Conference, vol. 2. Montréal, 1996, pp. 603–616.
- [6] T. Ajzoul, C. Chaussavoine, P. Forges, Optimisation des échanges thermiques dans un réacteur solide-gaz, Revue Générale de Thermique 382 (1993) 515–520.
- [7] H.B. Lu, N. Mazet, B. Spinner, Modelling of gas–solid reaction—coupling of heat and mass transfer with chemical reaction, Chemical Engineering Science 51 (15) (1996) 3829–3845.
- [8] D. Stitou, V. Goetz, B. Spinner, A new analytical model for gas–solid thermochemical reactors based on thermo-physical properties of the reactive medium, Chemical Engineering and Processing 36 (1) (1997) 29–43.
- [9] P. Neveu, J. Castaing-Lasvignottes, Development of a numerical sizing tool for a solid–gas thermochemical transformer. Part I: impact of a microscopic process on the dynamic behaviour of a solid/gas reactor, Applied Thermal Engineering 17 (6) (1997) 501–518.
- [10] G. Dhatt, G. Touzot, Une présentation de la méthode des éléments finis. Presses de l'université Laval, Québec, 1981, pp. 153–198.

- [11] J.P. Nougier, Méthodes de calcul numérique. 2ème éd. Paris: Masson, 1985, pp. 186–215.
- [12] J. Morandini, Y. Du Terrail Couvat, P. Masse, Résolution des équations thermo-électriques 3-D couplées par la méthode des éléments finis. Application à un four polyphasé, *Journal de Physique III* 11 (1992) 1979–1990.
- [13] J.J. Chaillout, V. Poulbot, J. Berthier, R. Blanpain, Finite calculation of electromagnetic fields due to moving sea water, *IEEE Transactions on Magnetics* 31 (3) (1995) 2178–2181.
- [14] S. Mauran, M. Lebrun, P. Prades, M. Moreau, B. Spinner, C. Drapier, Composite actif et procédé de mise en œuvre de processus physico-chimique, gaz solide, ou gaz liquide utilisant comme milieu réactionnel un tel composite actif. FR no. 91 0303, 1991.
- [15] N. Mazet, M. Amouroux, B. Spinner, Analysis and experimental study of the transformation of a non isothermal solid/gas reacting medium, *Chem. Eng. Comm.* 99 (1991) 155–174.
- [16] N. Mazet, M. Amouroux, Analysis of heat transfer in a non isothermal solid–gas reacting medium, *Chem. Eng. Comm.* 9 (1991) 175–200.
- [17] J.L. Oms, Identification des paramètres thermiques d'un milieu poreux réactif déformable. Application aux pompes à chaleur chimiques solide–gaz, *Revue Générale Thermique* 30 (354) (1991) 394–400.
- [18] S. Mauran, P. Prades, F. L'Haridon, Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems, *Heat Recovery Systems and CHP* 13 (4) (1993) 315–319.
- [19] P. Prades, Transferts thermiques en milieu poreux composite: caractérisation et développement de réactifs consolidés pour transformateur solide–gaz. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 1992.
- [20] A. Wagner, Systèmes thermo-chimiques à sorption solide–gaz à multiples effets, gérés par caloducs. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 1996.
- [21] L.M. Sun, F. Meunier, Non-isothermal adsorption in a bidisperse adsorbent pellet, *Chemical Engineering Science* 42 (12) (1987) 2899–2907.
- [22] V. Goetz, A. Marty, A model for reversible solid–gas reactions submitted to temperature and pressure constraint: simulation of the rate of reaction in solid–gas reactor used as chemical heat pump, *Chemical Engineering Science* 47 (17/18) (1992) 4445–4454.
- [23] A. Marty, Etude par microcalorimétrie de la réactivité de deux ammoniacates de chlorure de manganèse, *J. Therm. Analysis* 37 (1991) 479–498.
- [24] N. Martys, D.P. Brady, Computer simulation study of the effective viscosity in Brinkman's equation, *Phys. Fluids* 6 (4) (1994) 1434–1439.
- [25] F.A. Morrison, Transient gas flow in a porous column, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11 (2) (1972) 191–197.
- [26] L.M. Sun, N. Ben Amar, F. Meunier, Numerical study on coupled heat and mass transfers in an adsorber with external fluid heating, *Heat Recovery Systems and CHP* 15 (1) (1995) 19–29.