



HAL
open science

Nouveau procédé de pompe à chaleur chimique basé sur la mise en oeuvre d'un système triphasique : solution saturée-gaz. Approche expérimentale

D. Payre, D. Bodirot, B. Spinner

► To cite this version:

D. Payre, D. Bodirot, B. Spinner. Nouveau procédé de pompe à chaleur chimique basé sur la mise en oeuvre d'un système triphasique : solution saturée-gaz. Approche expérimentale. *Revue de Physique Appliquée*, 1985, 20 (5), pp.245-254. 10.1051/rphysap:01985002005024500 . jpa-00245329

HAL Id: jpa-00245329

<https://hal.science/jpa-00245329>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Revue Phys. Appl. 20 (1985) 245-254

MAI 1985, PAGE 245

Classification

Physics Abstracts

65.50 — 82.60 — 82.90

Nouveau procédé de pompe à chaleur chimique basé sur la mise en œuvre d'un système triphasique : solution saturée-gaz. Approche expérimentale

D. Payre, D. Bodiot et B. Spinner

Laboratoire C.N.R.S. des Ultra-Réfractaires, UP8511,
Université de Perpignan, 66025 Perpignan Cedex, France

(Reçu le 2 juillet 1984, accepté le 11 février 1985)

Résumé. — Une analyse des processus physico-chimiques que l'on peut mettre en œuvre dans une pompe à chaleur chimique montre l'intérêt des systèmes monovariants basés sur la dissolution d'un gaz dans une solution saturée. Les échanges de chaleur et de matière sont meilleurs que dans le cas des systèmes gaz-solide. Une étude de faisabilité a permis de situer les limitations d'ordre diffusif dans le réacteur gaz-solution saturée. Des puissances de l'ordre de quelques dizaines de W/kg ont été atteintes sur une maquette de laboratoire.

Abstract. — An analysis of the physico-chemical processes which may be used in a chemical heat pump is done. It shows the interest of using monovariants systems which involve the dissolving of a gas into a saturated solution. Heat and mass exchanges are better than for the gas-solid systems. A study of the feasibility allows one to identify limitations due to the diffusion in the reactor containing the saturated solution. Powers of about several tens of W/kg have been obtained.

Le terme de « pompe thermo-chimique » désigne un système de stockage chimique de l'énergie auquel se trouve associé un pouvoir de valorisation énergétique. Il recouvre en fait un éventail assez large de systèmes aux caractéristiques différentes. Ces caractéristiques ont une influence directe sur la réalisation pratique de la pompe et sa technologie. Il importe de bien les différencier.

1. Caractérisation des systèmes de pompage thermo-chimique.

1.1 NOMBRE ET NATURE DES PHASES RÉAGISSANTES. — Le nombre de phases détermine la variance du système, c'est-à-dire le nombre de variables (température, pression, concentration) qu'il est nécessaire de connaître au cours de son évolution. La variance

a donc des conséquences sur le mode de fonctionnement de la pompe. Les systèmes monovariants introduisent une grande simplicité de régulation.

De la nature des phases dépend la qualité des transferts de matière et de chaleur dans le milieu réactionnel, donc la puissance. Elle conditionne aussi la technologie à employer (lit fixe, lit brassé, films ruisselants...).

Si l'on considère un système binaire formé d'un constituant volatil G et d'un absorbant qui pourront donner lieu à la formation de phases solides notées (S) ou liquides (L), l'étude du diagramme de phases $T = f(x)$ à pression donnée indique (Fig. 1) cinq possibilités de domaines de phases condensées, conduisant à cinq types de systèmes de pompes thermo-chimiques (Tableau I).

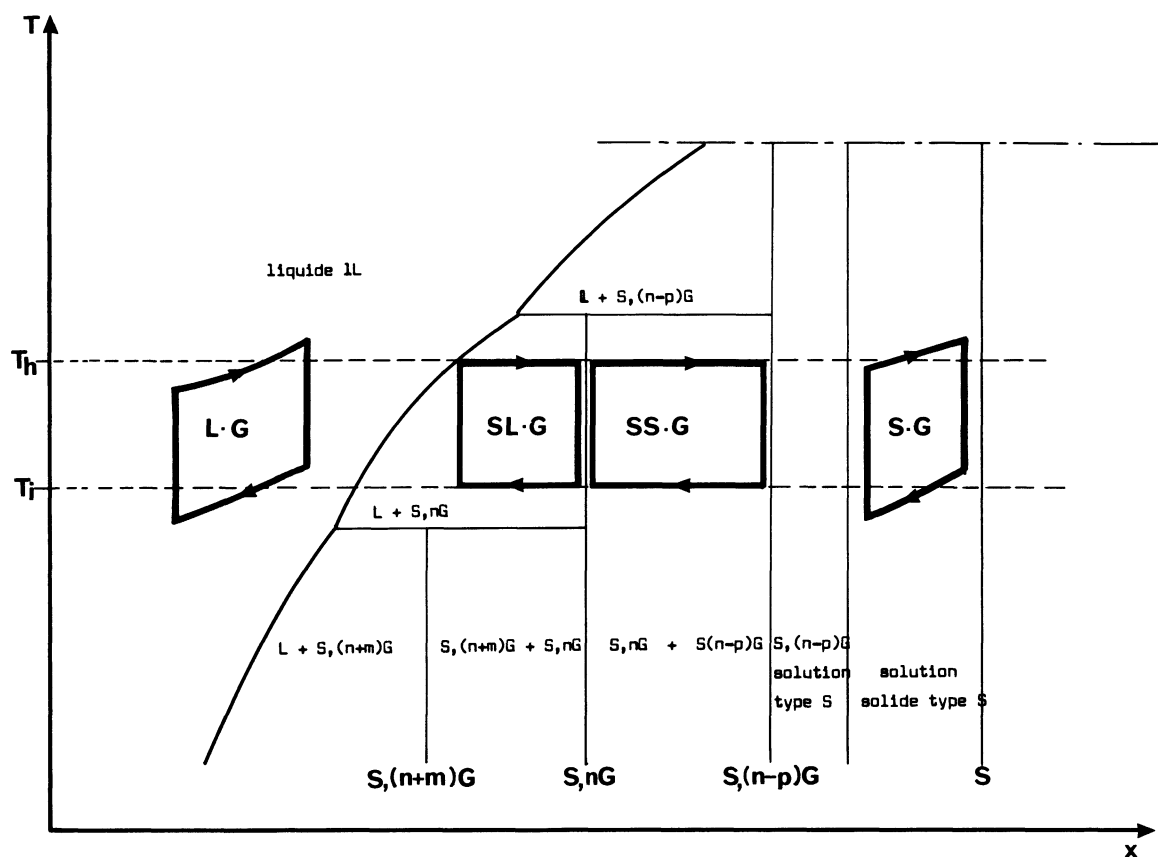


Fig. 1. — Diagramme de phase permettant de caractériser les domaines où l'on peut mettre en œuvre des pompes à chaleur chimiques.

[Phase diagram showing areas where chemical heat pumps may be used.]

Tableau I

Systèmes	Variance	Références bibliographiques	Exemples
S-G	2	nombreuses	zéolithe-eau [1, 2]
SS-G	1	nombreuses	chlorure de calcium-méthylamine [3, 4]
SL-G	1	rare	chlorure de lithium-eau (présent travail)
LL-G	1	aucune	—
L-G	2	nombreuses	eau + acide sulfurique [5]

Le diagramme de phases de la figure 1 représente quatre de ces possibilités selon le nombre et la nature des phases solides ou liquides. La cinquième possibilité mettrait en jeu deux phases liquides.

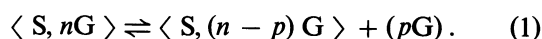
Les systèmes S-G, SS-G et L-G ont déjà été très étudiés. Les deux premiers mettent en œuvre des solides dont la mauvaise conductivité pose des problèmes de transferts thermiques dans le milieu réactionnel. Le troisième possède une phase liquide qui

permet d'obtenir d'excellents échanges de chaleur par conduction et convection.

Les systèmes SL-G présentent l'avantage de posséder aussi une phase liquide. De plus, ils sont monovariants. Les études les concernant ont à peine été ébauchées [6]. C'est la raison pour laquelle le présent travail s'intéresse aux possibilités qu'ils offrent. Pour cela, une comparaison d'un point de vue strictement théorique avec les systèmes SS-G et L-G, déjà très

étudiés, est effectuée dans la première partie. La seconde partie est une approche expérimentale d'une telle pompe triphasique SL-G.

1.1.1 *Système SS-G.* — Le principe est basé sur la formation et la décomposition renversables de composés chimiques définis



L'absorbant S est généralement un sel métallique, le plus souvent un halogénure. Il y a formation de liaisons du type ion-dipôle entre le cation central et les molécules polaires de gaz.

L'équilibre est monovariant. Température et pression sont liées par l'équation de Van't Hoff

$$\text{Log } P = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

ΔH et ΔS étant les variations d'enthalpie et d'entropie accompagnant la réaction renversible. On peut les considérer comme indépendantes de T si l'intervalle de température n'est pas trop grand. La relation

$\text{Log } P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est donc linéaire dans cet intervalle.

Toute extrapolation devra être faite avec prudence, car l'équation n'est plus valable dès qu'une modification du nombre ou de la nature des phases se produit (fusion par exemple).

Le gaz libéré dans la réaction (1) peut soit être condensé, soit absorbé sur un autre sel, selon un processus réactionnel semblable.

Le schéma de principe d'un cycle de pompe thermo-chimique SS-G est représenté sur le diagramme $\text{Log } P = f(T)$ (Fig. 2).

T_h , T_i et T_b sont respectivement les températures haute, intermédiaire et basse du cycle.

Les conditions de fonctionnement sont fixées par le contrôle d'une seule variable, par exemple la pression. La température est alors fixée et constante durant tout le processus.

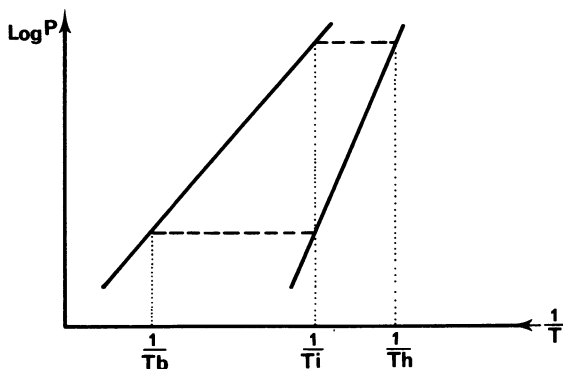
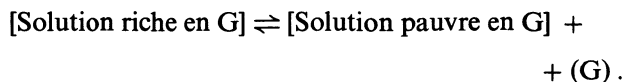


Fig. 2. — Diagramme pression-température et cycle thermo-chimique SS-G.

[Diagram pressure vs. temperature and thermochemical cycle SS-G.]

1.1.2 *Systèmes L-G.* — C'est le système bivariant communément appelé « à absorption gaz-liquide ».



La concentration x de la solution en absorbant constitue une variable supplémentaire du système.

Il n'y a pas de relation simple entre P , T et x .

Par contre à x donnée, la relation de Van't Hoff s'applique toujours

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

Le diagramme $\text{Log } P = f(T)$ se présente sous forme d'un faisceau de droites correspondant aux différentes concentrations x (Fig. 3).

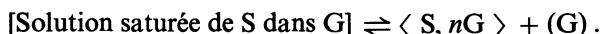
Les limites supérieures et inférieures sont définies par les températures d'ébullition et de congélation de la solution.

La concentration étant variable au cours du temps, il s'ensuit que, à pression donnée, la température est également variable.

Cette variation est bien mise en évidence dans les figures 1 et 3. Afin qu'elle ne soit pas trop importante, il faut se fixer sur les concentrations x_d (solution diluée) et x_c (solution concentrée) en conséquence.

Du point de vue strictement thermodynamique, le système S-G est identique au système L-G.

1.1.3 *Système SL-G.* — L'absorbant est une solution saturée en présence d'un excès de phase solide.



Ce système comportant trois phases est monovariant. Cela s'exprime par une relation unique $\ln P = f(T)$ qui traduit la variation de la tension de vapeur de la solution saturée en fonction de la température. Il n'y a aucune raison *a priori* pour que cette

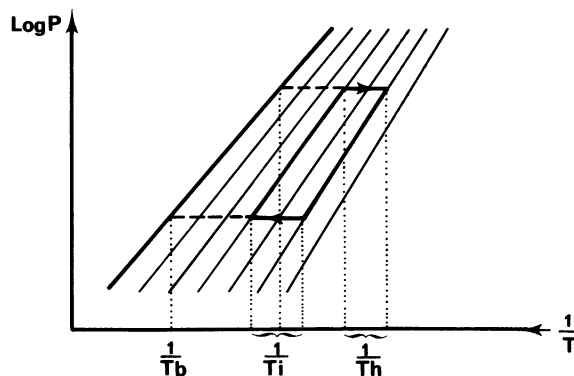


Fig. 3. — Diagramme pression-température et cycle thermo-chimique L-G.

[Diagram pressure vs. temperature and thermochemical cycle L-G.]

relation soit linéaire, car la concentration x_s de la solution saturée dépend de la température.

Le schéma de principe du cycle SL-G est représenté figure 4.

1.2 FORCE THERMOTRICE. — On la définit comme la différence de température existant à l'équilibre des pressions entre le solvant volatil pur et le milieu absorbant. Nous la notons ΔT_p .

Elle représente la capacité pour le système de remonter un niveau de température par effet de pompage.

Cet écart de température est généralement différent d'une pression à une autre. Il faut mentionner la pression pour laquelle il est mesuré (ou la température du solvant volatil).

En général, on observe les forces thermotrices les plus importantes pour les systèmes SS-G.

Pour un système bivariant, la force thermotrice est variable car elle dépend de la concentration.

1.3 DOMAINE DE TEMPÉRATURE. — La gamme de température couverte par les différents systèmes thermochemiques est très grande. Les domaines d'application sont donc très variés.

D'une manière générale, les limites de température pour un système donné sont fixées par le diagramme de phases (paliers d'invariance, courbes de liquides...).

1.4 CAPACITÉ DE STOCKAGE. — C'est la quantité d'énergie que l'on peut emmagasiner sous forme chimique dans une unité de masse ou de volume de réactifs chimiques (constituant volatil + absorbant). On parle alors de capacité de stockage massique ou de capacité de stockage volumique.

Si M_s est la masse molaire de l'absorbant

M_G la masse molaire du gaz G,

ΔH l'enthalpie de réaction en kJ/mole G

et en gardant les notations de la figure 1, les concentrations étant exprimées en fractions pondérales d'absorbant, la capacité de stockage massique totale CS_t en kJ/kg est :

— pour un système SS-G :

$$CS_t = 10^3 \frac{p \Delta H}{M_s + p M_G}$$

— pour un système L-G :

$$CS_t = 10^3 \frac{(x_c - x_d)}{x_c} \cdot \frac{\Delta H}{M_G}$$

— pour un système SL-G :

$$CS_t = 10^3 \left[1 - x_s \left(1 + n \frac{M_G}{M_s} \right) \right] \frac{\Delta H}{M_G}$$

La capacité de stockage volumique s'obtient en multipliant CS_t massique par la densité des produits. Dans le cas particulier des systèmes mettant en œuvre des phases solides, il s'agit d'une densité apparente

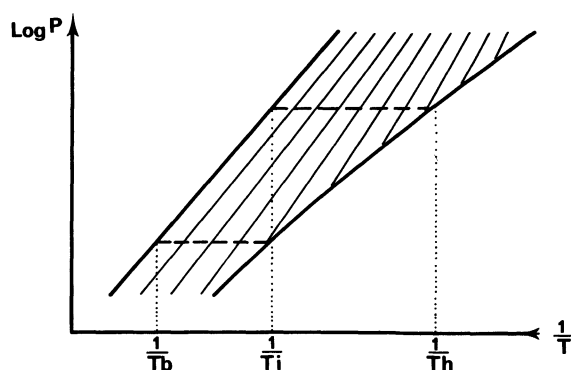


Fig. 4. — Diagramme pression température et cycle thermochemique SL-G.

[Diagram pressure vs. temperature and thermochemical cycle SL-G.]

qui dépend du tassement. Mauran [7, 8] a montré comment trouver CS_t volumique maximale par une méthode expérimentale simple.

2. Approche expérimentale de la pompe triphasique SL-G : cas du système LiCl-H₂O.

2.1 CHOIX DU COUPLE. — Le choix d'un couple d'espèces chimiques passe par la connaissance d'un ensemble de propriétés et de données thermodynamiques qui sont :

— le diagramme de phases du système binaire dans la plage de température considérée ;

— les relations entre pression et température pour le constituant volatil et pour la solution saturée absorbante ;

— la chaleur de mélange (ou enthalpie différentielle de dilution) du constituant volatil avec la solution saturée ;

— la chaleur de dissolution du solide dans la solution quasi saturée (enthalpie différentielle limite de dissolution) ;

— d'autres grandeurs physiques, moins importantes du point de vue fondamental, mais qu'il convient de ne pas négliger pour une application pratique (viscosité de la solution saturée, densité de la solution saturée et du solide, chaleur spécifique et conductivité thermique de chacune des phases).

Lorsque le solvant volatil est autre que l'eau, la littérature est peu abondante. Il y a là un effort important à faire pour recueillir les informations disponibles, d'autant plus que la plupart seraient également utiles dans l'objectif des pompes à absorption L-G et des pompes solide-gaz SS-G.

Ce manque de données nous a conduits à étudier une pompe triphasique SL-G dont le constituant volatil est l'eau.

Parmi les composés courants, un certain nombre de couples ont été choisis dans le but du chauffage de l'habitat avec une source chaude ne dépassant pas

Tableau II. — *Caractéristiques thermodynamiques de quelques systèmes SL-G utilisant la vapeur d'eau comme gaz vecteur à des températures < 100 °C.*

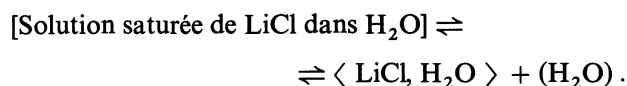
[Thermodynamical properties of some SL-G systems using water vapour at temperatures below to 100 °C.]

Sel	Hydrate	Domaine d'existence °C	ΔT_p °C	Capacité de stockage Wh/kg
CaCl ₂	2 H ₂ O	45-176	32	147
KOH	1 H ₂ O	33-145	> 50	122
LiCl	1 H ₂ O	19-95	41	146
LiBr	1 H ₂ O	32-159	60	90
ZnCl ₂	anhydre	28-283	> 50	99
ZnBr ₂	anhydre	35-394	47	89

100 °C. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II qui indique :

- l'hydrate qui coexiste sous forme solide avec la solution saturée,
- l'intervalle de température de coexistence de cet hydrate, avec la solution saturée,
- la force thermomotrice à l'équilibre isobare dans le cas où l'eau est à 20 °C,
- la capacité de stockage massique dans le cas où l'opération de stockage s'effectue à 90 °C et l'opération de déstockage à 45 °C (valeurs approximatives).

Pour l'étude expérimentale, nous avons retenu le couple chlorure de lithium-eau qui offre une capacité de stockage et une force thermomotrice intéressantes par l'équilibre



Le diagramme de phases du système binaire LiCl-H₂O a été tracé à partir des mesures de solubilité de Clynne et Potter [9]. Les tensions de vapeur de la solution saturée ont été déterminées par Johnson et Molstad [10] et Arai [11].

L'équation empirique reliant *P* et *T* pour la solution saturée est

$$\begin{aligned} \text{Log } P \text{ (mm Hg)} &= \\ &= 18,48 - \frac{5\,219}{T} \text{ entre } 20 \text{ et } 96 \text{ °C.} \end{aligned}$$

Cet ensemble de données est représenté sur la figure 5 en admettant que le diagramme de phases est indépendant de la pression dans le domaine considéré.

Les grandeurs thermodynamiques suivantes :

- ΔH^0 enthalpie de mélange de l'eau avec la solution saturée
- ΔH_v^0 enthalpie latente de condensation de la vapeur d'eau pure

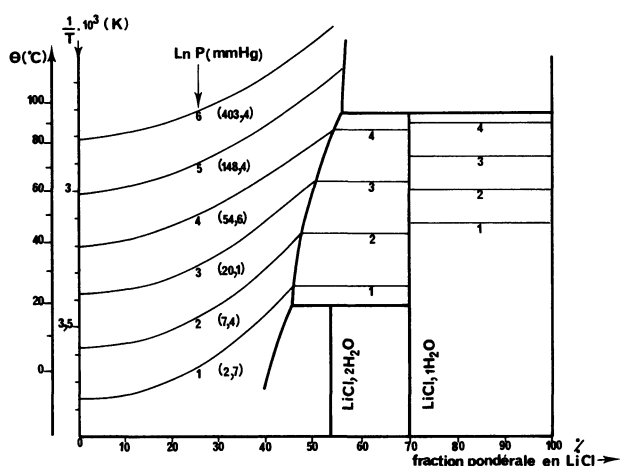


Fig. 5. — Système eau-chlorure de lithium : diagramme de phase et tensions de vapeur.

[The system water-lithium chloride : phase diagram and vapour pressure.]

— ΔH_D^0 enthalpie différentielle de dissolution d'une mole de LiCl, H₂O dans une grande quantité de solution saturée

permettent de déterminer l'effet thermique global ΔH_A^0 (Tableau III) accompagnant la condensation d'une mole d'eau dans une grande quantité de solution saturée de chlorure de lithium, en présence d'un

Tableau III. — *Grandeurs thermodynamiques (en kJ. mole⁻¹) du système eau-chlorure de lithium.*

[Thermodynamical data of the system water-lithium chloride.]

T °C	ΔH^0	ΔH_v^0	<i>f</i>	ΔH_D^0	ΔH_A^0
30	- 6,02	- 43,81	0,58	5,49	- 46,64
50	- 6,54	- 42,92	0,66	6,25	- 45,33
70	- 7,04	- 42,03	0,81	7,69	- 42,84

excès de chlorure de lithium monohydraté solide

$$\Delta H_A^0 = \Delta H_v^0 + \Delta H^0 + f \Delta H_D^0$$

f étant une fonction de la solubilité.

On constate que l'enthalpie d'absorption en solution saturée ΔH_A^0 est pratiquement égale à ΔH_v^0 . Nous confondrons ces valeurs dans la suite de cette étude.

2.2 OBJECTIFS. — Il s'agit de déterminer les vitesses d'absorption et de désorption de l'eau par la solution saturée de chlorure de lithium.

A priori, pour un réacteur et une masse de produits donnés, les paramètres susceptibles d'agir sur la vitesse sont :

- la température de la solution saturée dans R_1 (Fig. 6) (ou sa tension de vapeur),
- la température de l'eau dans R_2 (Fig. 6) (ou sa tension de vapeur),
- l'agitation du milieu réactionnel,
- la pression des gaz incondensables.

Ces deux premiers paramètres ne sont pas indé-

pendants : ils caractérisent l'écart du système utilisé par rapport aux conditions d'équilibre.

La monovariance du système exige que la solution reste quasi saturée : ceci implique que la dissolution du solide ainsi que les transferts diffusionnels du solide dissous et du solvant condensé dans la solution soient suffisamment rapides. Il est nécessaire pour cela d'obtenir une bonne homogénéisation du milieu. Une agitation mécanique classique apparaît difficile à employer, car le milieu réactionnel est en grande partie solide en début d'absorption et en fin de désorption. Un procédé d'agitation mettant en œuvre des ondes ultrasonores semble bien adapté à ce cas et nous l'avons retenu. Un procédé basé sur des films de ruissellement aurait pu également être envisagé.

La présence de gaz incondensables revêt une importance capitale dans les systèmes sous faible pression, en particulier dans ceux utilisant, comme le nôtre, l'eau en tant que constituant volatil. Il est alors indispensable de bien faire le vide d'air dans les réacteurs et canalisations, et le dégazage dû aux gaz adsorbés sur la surface du solide et du réacteur, ou dissous dans la solution, peut nécessiter l'emploi intermittent de la pompe à vide [5].

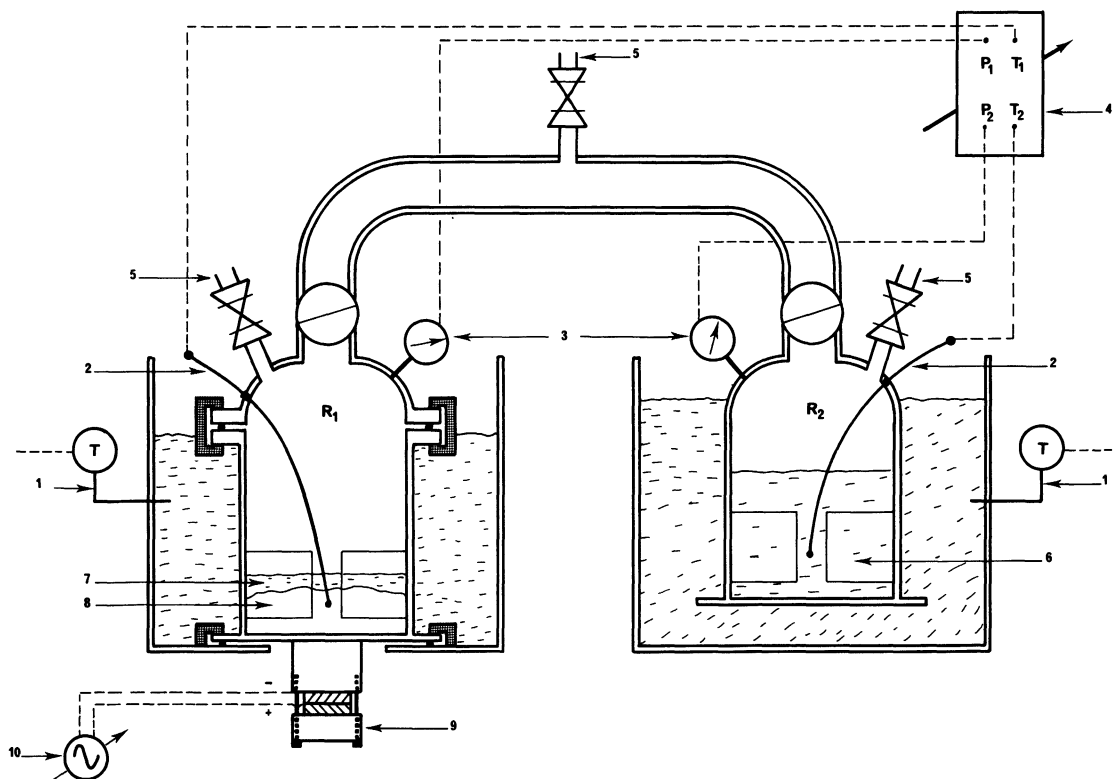


Fig. 6. — Schéma du montage expérimental : R_1 : réacteur contenant la solution saturée ; R_2 : évaporateur ou condenseur ; 1 : régulation des bains thermostatés ; 2 : sonde de température ; 3 : capteurs de pression ; 4 : enregistreur ; 5 : prises pour le vide ; 6 : gaz liquéfié ; 7 : solution saturée ; 8 : solide en excès ; 9 : transducteur piézo-électrique ; 10 : générateur électrique de fréquence.

[Experimental device : R_1 : saturated solution reactor ; R_2 : condenser-evaporator ; 1 : regulation for the thermostated bath ; 2 : temperature-gauge ; 3 : pressure-gauge ; 4 : recorder ; 5 : vacuum intake ; 6 : liquefied gas ; 7 : saturated solution ; 8 : solid in excess ; 9 : piezoelectric transducer ; 10 : frequency generator.]

2.3 LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL représenté sur la figure 6, est constitué de deux réacteurs garnis intérieurement d'ailettes afin de faciliter les échanges thermiques. L'un, R_1 , contient la solution saturée de chlorure de lithium en présence d'un excès de chlorure de lithium monohydraté solide ; il joue successivement le rôle d'absorbeur et générateur. L'autre, R_2 , contient l'eau ; c'est l'évaporateur-condenseur.

Chaque réacteur est placé dans un bain thermostaté réglable de 0 à 100 °C. Ils sont reliés entre eux par une canalisation flexible de 40 mm de diamètre, ce qui garantit une perte de charge en ligne négligeable.

Un dispositif d'agitation basé sur l'utilisation d'ondes ultrasonores est placé sous le réacteur R_1 .

2.4 RÉSULTATS.

— En absorption :

Deux séries de huit expériences chacune ont été faites successivement, sans et avec agitation, la température de R_1 étant de 40 puis de 50 °C, celle de l'évaporateur de 25, puis, 30, 35 et 40 °C.

La figure 7 représente les courbes d'avancement des réactions $X = f(t)$ lorsque R_1 est à 40 °C.

A partir de ces courbes d'avancement on peut déterminer la vitesse d'absorption $v = \frac{dX}{dt}$ aux différents avancements compris entre $X=0$, 1 et $X=2$. En traçant les courbes isovitesse dans un diagramme de Dühring (température d'absorption en abscisse ; température d'évaporation en ordonnée), on constate que la vitesse n'est pas nécessairement une fonction croissante de l'écart à l'équilibre [19].

Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Smith-Toppley [12] a été observé lors de la déshydratation sous vide d'hydrates [13-15] de l'évaporation de liquides sous faible pression [16], ou dans la décomposition d'ammoniacates [7]. Le couplage vitesse de réaction-transferts de chaleur et de matière est à l'origine des évolutions particulières des vitesses de réaction hors équilibre si l'on se réfère aux travaux

de Moklisse [17, 18] sur l'évaporation de l'eau, sous contraintes de pression et de température.

La figure 7 permet de constater que l'agitation améliore les cinétiques dans un rapport de 2 à 4,5 selon les conditions de température.

Le tableau IV compare les puissances moyennes dégagées en absorption entre $X = 1$ et $X = 2$ (seul domaine qui nous intéresse dans la réalisation de la pompe thermo-chimique), et montre clairement le gain dû à l'agitation.

— En désorption :

Deux expériences ont été menées sans agitation : R_1 successivement à 90 et 95 °C, condenseur à 25 puis à 20 °C, figure 8.

On constate que la désorption a une vitesse très faible, et se bloque rapidement. L'ouverture du réacteur permet de constater que la solution est recouverte d'une pellicule solide qui constitue un obstacle à la poursuite de la désorption.

L'agitation est donc indispensable et quatre expériences ont été menées en l'utilisant avec R_1 à 85, 95, 90 et 95, et condenseur à 20, 30, 25, 20 °C. Ces résultats sont portés figure 8.

On note une augmentation importante de la vitesse de désorption, bien qu'elle demeure toutefois assez lente. On n'atteint $X = 1$ au bout de 15 à 25 h que dans deux cas seulement, ce qui n'est pas gênant car dans le cycle réel on n'aura pas intérêt à ce que la désorption se poursuive jusqu'à disparition complète de la phase liquide.

3. Conclusion.

Nous avons montré l'intérêt et la faisabilité d'un nouveau système de pompes thermo-chimiques solide-solution saturée, aucune antériorité n'étant connue en ce domaine.

Il semble que les difficultés pouvant être posées par le système soient essentiellement au niveau du procédé (contact solution saturée-gaz, agitation ou ruisselle-

Tableau IV. — Comparaison des puissances libérées en absorption entre $X = 1$ et $X = 2$ pour les mêmes expériences réalisées sans et avec agitation.

[Powers obtained during absorption between $X = 1$ and $X = 2$ for experiments with and without stirring.]

Conditions de température $R_1 - R_2$	Puissance sans agitation		Puissance avec agitation		Augmentation relative de puissance
	W/kg	KW/m ²	W/kg	KW/m ²	
50-25	—	—	8,5	0,27	—
50-30	5,2	0,16	21,7	0,68	315 %
50-35	8,5	0,27	28,1	0,88	232 %
50-40	12,3	0,38	37,3	1,17	208 %
40-25	5,6	0,17	24,6	0,78	345 %
40-30	8,4	0,26	30,9	0,97	267 %
40-35	12,6	0,40	29,3	0,92	133 %
40-40	19,8	0,62	40,7	1,27	104 %

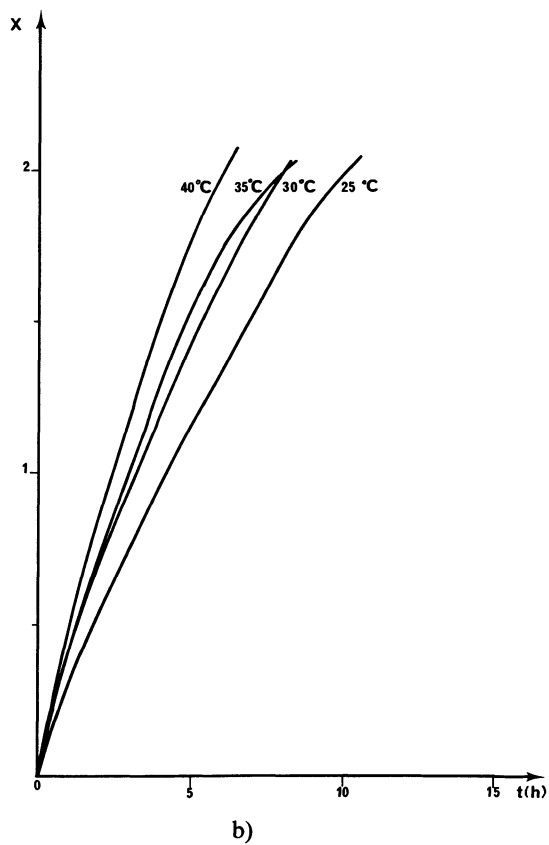
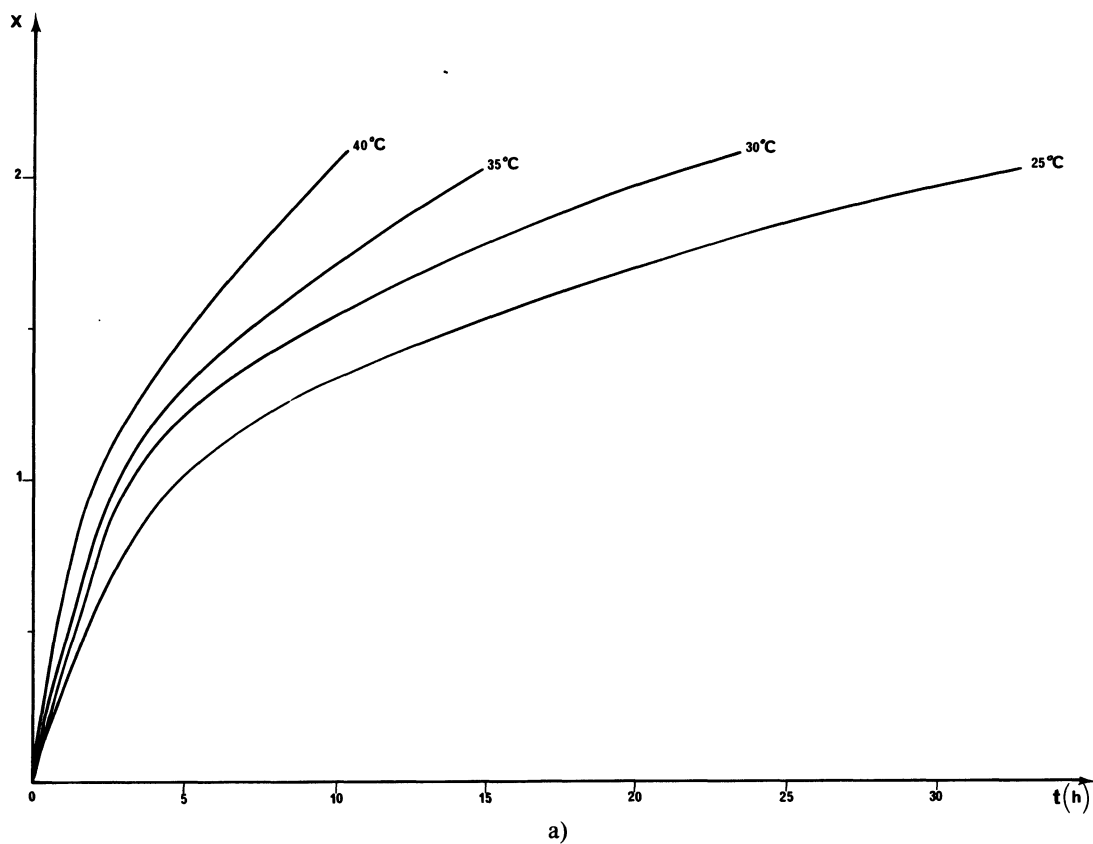
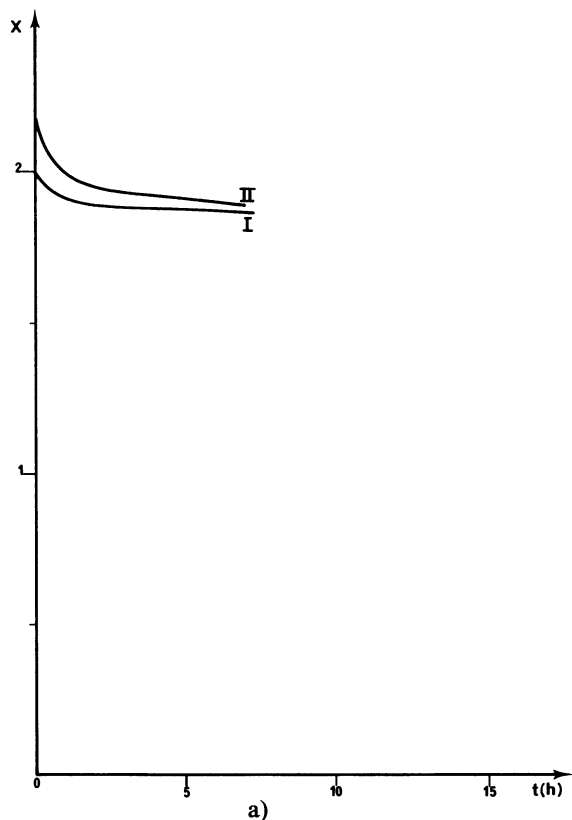


Fig. 7. — Avancement des réactions d'absorption $X = f(t)$; R_1 à 40°C : a) sans agitation; b) avec agitation. Les températures (25° à 40°C) sont les températures imposées à l'évaporateur.

[Degree of conversion $X = f(t)$ for reactions of absorption; Temp. of $R_1 = 40^\circ\text{C}$: a) without stirring; b) with stirring. The temperatures (25°C to 40°C) are the ones fed to the evaporator.]



a)

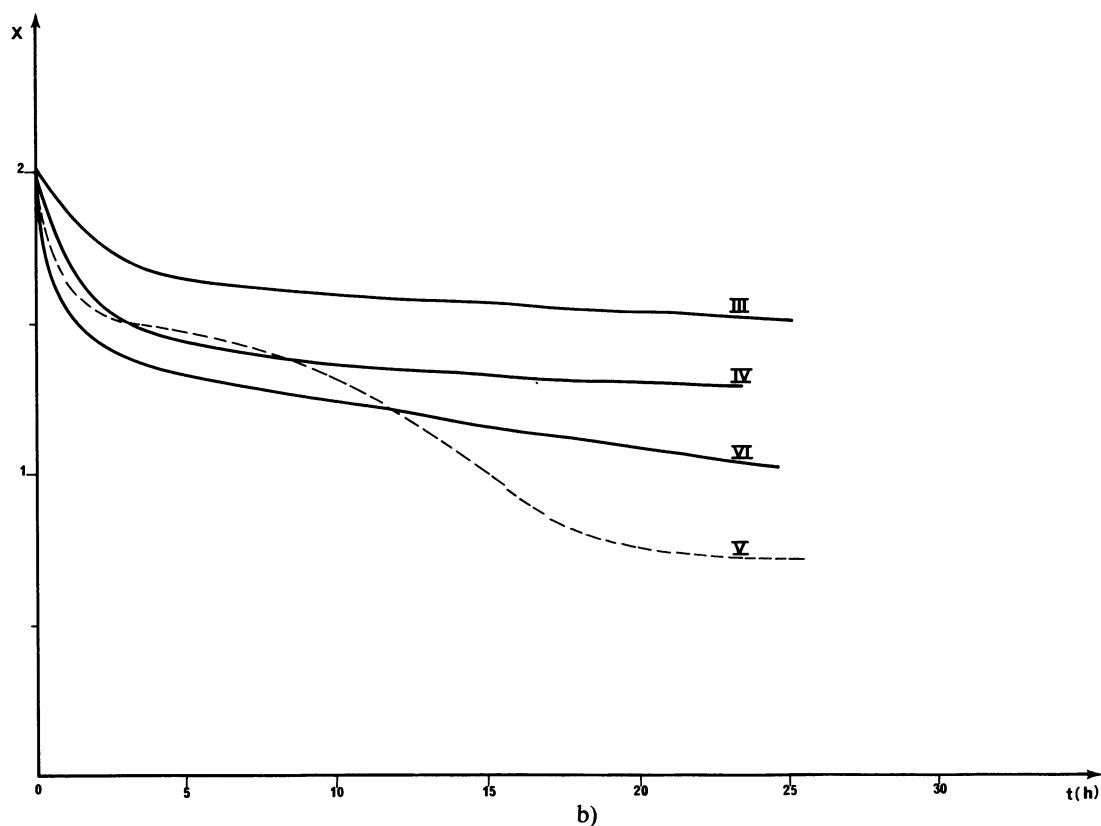
ment du milieu réactionnel,..). Un axe important de recherche est à développer sur la connaissance des transferts dans un tel milieu triphasique.

Le procédé d'agitation par ondes ultrasonores, encore à parfaire, a déjà permis d'atteindre des puissances expérimentales de l'ordre de 30 à 40 W/kg avec le couple chlorure de lithium-eau, ce qui est prometteur en vue de l'utilisation dans l'habitat d'un tel système de pompe à chaleur chimique.

L'accomplissement pratique d'un système SL-G passe par une recherche exhaustive des couples d'espèces chimiques utilisables.

Remerciements. — Cette recherche a été accomplie dans le cadre d'une ATP CNRS-PIRSEM « Opérations Chimiques Industrielles » 1982-84.

Les auteurs remercient les responsables des programmes pour l'aide financière qui leur a été accordée.



b)

Fig. 8. — Avancement des réactions de désorption $X = f(t)$: a) sans agitation ; b) avec agitation. Courbes I et V : R_1 à 90 °C ; R_2 à 25 °C. Courbes II et VI : R_1 à 95 °C ; R_2 à 20 °C. Courbe III : R_1 à 85 °C ; R_2 à 20 °C. Courbe IV : R_1 à 95 °C ; R_2 à 30 °C.

[Degree of conversion $X = f(t)$ for reactions of desorption : a) without stirring ; b) with stirring. Curves I and V : R_1 at 90 °C ; R_2 at 25 °C. Curves II and VI : R_1 at 95 °C ; R_2 at 20 °C. Curve III : R_1 at 85 °C ; R_2 at 20 °C. Curve IV : R_1 at 95 °C ; R_2 at 30 °C.]

Bibliographie

- [1] BRANDON, P., CARRÈRE, P., MERGNOUX, J., MEUNIER, F., ISES Brighton 1981. Solar World Forum (Pergamon Press) vol. 1, 1982, p. 584.
- [2] ALEFELD, G., BAUER, H. C., MAIER-LAXHUBER, P., ROTHMEYER, M., International Conference on Energy Storage Brighton, 1981, p. 61.
- [3] CROZAT, G., MAURAN, S., BODIOT, D., SPINNER, B., BUGAREL, R., MAYORGA VERA, J. L., PREVOST, M., BES, R. S., *Entropie*, p. 31-41, n° 110 (1983).
- [4] BRUNBERG, E. A., International Seminar on thermochemical energy storage. Stockholm, 1980, p. 247.
- [5] MACBRIDE, J. R., GRAY, D. A., International Seminar on thermochemical energy storage. Stockholm, 1980, p. 277.
- [6] MAR, R. W., *Chemical Heat Pump Reactions above the Solidus. A feasibility study*. Rapport SAND 79-8036, June 1979.
- [7] MAURAN, S., *Chauffage de l'habitat par pompes thermochimiques. Détermination expérimentale des conditions thermodynamiques de fonctionnement*. Thèse Doctorat Spécialité Perpignan 1982.
- [8] MAURAN, S., BODIOT, D., CROZAT, G., *Revue Phys. Appl.* **18** (1983) 107-112.
- [9] CLYNNE, M. A., POTTIER, R. W., *J. Res. U.S. Geol. Surv.* **6**, 6 (1978) 701.
- [10] JOHNSON, E. F., MOLSTAD, M. C., *J. Phys. Colloid Chem.* **55** (1951) 257.
- [11] ARAI, C., HOSAKA, S., MURASE, K., SANO, Y., *J. Chem. Eng. Japan* **9**, 4 (1976) 328.
- [12] SMITH, M. L., TOPPLEY, B., *Proc. Ronj. Soc. A* **134** (1931) 224; *J. Chem. Soc.* (1935) 321.
- [13] BERTRAND, G., LALLEMANT, M., WATELLE-MARION, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36** (1974) 1303.
- [14] LYAKHOV, N. Z., CHUPAKHIN, A. P., ISUPON, V. P., BOLDYREV, V. V., *J. Solid State Chem.* **26** (1978) 173.
- [15] THOMAS, G., SOUSTELLE, M., *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* **69**, 7, 8 (1972) 1154.
- [16] WATELLE-MARION, G., LALLEMANT, M., BERTRAND, G., *L'actualité Chimique* **1** (1977) 23.
- [17] MOKLISSE, A., *Dynamique des systèmes phase condensée-vapeur d'eau. Unicité du phénomène d'élimination du gaz en relation avec les propriétés interfaciales de transfert*. Thèse de Doctorat, Dijon 1980.
- [18] BERTRAND, G., LALLEMANT, M., MOKLISSE, A., PRUDHOMME, R., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.*, série II **292** (1981) 571.
- [19] PAYRE, D., *Faisabilité d'une nouvelle pompe thermochimique basée sur un système réactionnel liquide-gaz*. Thèse de 3^e Cycle, Grenoble, 1983.
-