

## 17. Stockage de l'énergie

### 17.7 – *Stockage thermochimique*

Daniel R. Rousse, ing., Ph.D.

*Département de génie mécanique*

Victor Aveline, M.ing.

# Plan de la présentation

- Introduction et objectifs de la capsule
- Principes thermophysiques
- Exemples de développements et d'applications
- Conclusion

# Plan de la présentation

- ***Introduction et objectifs de la capsule***
- Principes thermophysiques
- Exemples de développements et d'applications
- Conclusion

# Introduction et objectifs

- Le stockage thermochimique est l'utilisation de réactions chimiques **réversibles** pour entreposer de l'énergie thermique
- Ces réactions sont endothermiques et exothermiques
- En anglais : *thermochemical energy storage (TCES)*

# Introduction et objectifs

- Objectifs de cette présentation
  - Faire comprendre les mécanismes physiques associées à cette technologie de stockage;
  - Donner des exemples d'applications;
  - Montrer le potentiel de développement du domaine.

# Question



ENR2020

- Quelles propositions sont vraies concernant le stockage thermo-chimique?
  - A. La réaction chimique est réversible
  - B. La réaction de charge du système est exothermique (rejet de chaleur)
  - C. La réaction de décharge du système est endothermique (gain de chaleur)
  - D. La réaction ne nécessite ni ne génère de chaleur
  - E. Aucune de ces réponses

# Plan de la présentation

- Introduction et objectifs de la capsule
- ***Principes thermophysiques***
- Exemples de développements et d'applications
- Conclusion

# Principes thermophysiques

- Ce stockage exploite les effets thermiques associés à une **réaction chimique réversible** pour stocker de l'énergie thermique sous forme chimique :
  - > la réaction de charge du système est **endothermique**, et la réaction de décharge est **exothermique**.
- De manière générale, la réaction de charge permet, sous l'effet de la source de chaleur, la séparation (dissociation) de deux composants d'un réactif. Les deux produits sont alors stockés séparément. À la décharge, ils sont remis en contact pour reformer le produit initial (recomposition). En principe:
  - > Charge = réaction endothermique  $AB + \text{chaleur} \Rightarrow A + B$
  - > Décharge = réaction exothermique  $A + B \Rightarrow AB + \text{chaleur}$

# Principes thermophysiques

- On distingue plusieurs types de réactions selon les éléments mis en jeu :
  - Les réactions d'**hydratation** mettant en jeu des molécules d'eau : exemple zéolithes
  - Les réactions d'**oxydoréduction** : exemple BaO/BaO<sub>2</sub>
  - Les réactions de **carbonatation** : exemple MgO/MgCO<sub>3</sub>
- Elles sont généralement mises en œuvre à partir d'un matériau solide qui sert de support, et un gaz qui apporte la molécule d'hydratation, oxydation ou carbonatation (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>). L'ammoniac (NH<sub>3</sub>) est également parfois utilisé.

Ce sont des mécanismes de **sorption** et **désorption** – si la combinaison se limite à la surface du solide, on parle d'**adsorption** et de **désorption**. Si la combinaison se fait dans le volume du solide, on parle d'**absorption**.

# Principes thermophysiques

- Les propriétés suivantes sont recherchées:
  - Une haute densité énergétique potentielle, afin de permettre d’emmagasiner (et possiblement transporter) d’importantes quantités de chaleur;
  - Une température de charge minimale basse, afin de profiter de sources de chaleur à faible exergie;
  - Une bonne conductivité thermique afin de faciliter la charge et décharge;
  - Une conservation à long terme de l’énergie facile et fiable;
  - Des matériaux peu coûteux, faciles d’utilisation et à impact environnemental minimal.

# Principes thermophysiques

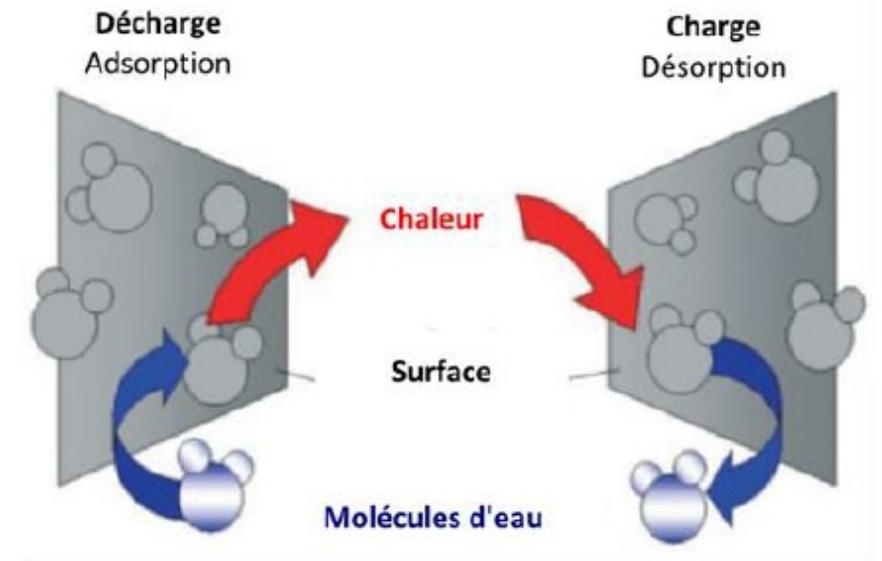
- On distingue deux sortes de systèmes :
  - **Système ouvert** : le gaz est libéré dans l'environnement. Dans le cas de la vapeur d'eau, la phase de charge utilise un air sec et chaud en entrée et libère un air plus frais et humide. La phase de décharge nécessite un air humide en entrée.
  - **Système fermé** : le gaz circule en circuit fermé. Dans le cas de la vapeur d'eau, elle est condensée puis vaporisée à chaque cycle.

# Principes thermophysiques

- **Adsorption/désorption des molécules d'eau**

L'énergie de surface du solide baisse lorsque les molécules d'eau se fixent à la surface. Le solide peut être :

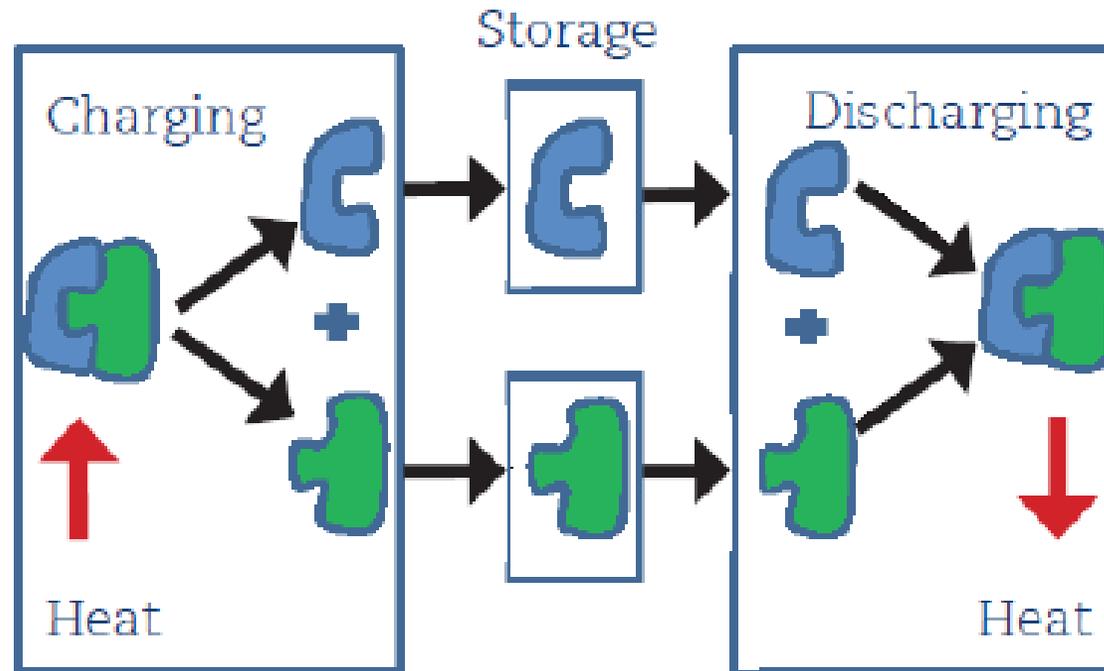
- Des cristaux de zéolithe (formé d'un squelette microporeux d'aluminosilicate);
- Des molécules d'aluminophosphates (APO) agencées spatialement de manière bien définie;
- Des sels comme le bromure de strontium  $\text{SrBr}_2$ , le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ , ou des composites combinant plusieurs sels.



Enea Consulting, adapté de l'IRENA

# Principes thermophysiques

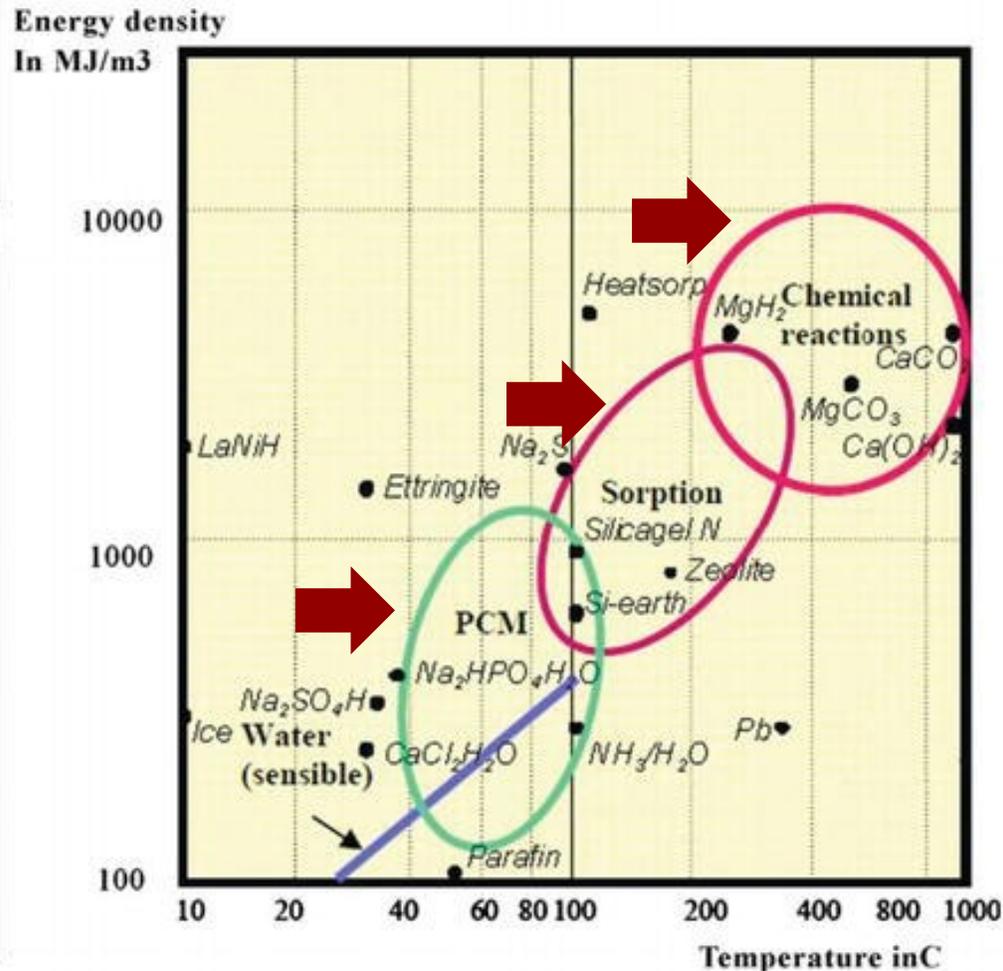
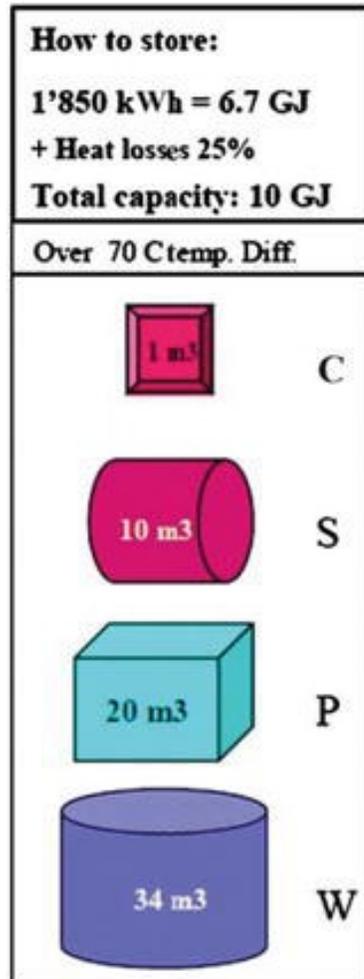
- Les réactions d'oxydoréduction réversibles et les carbonatations



Source : UKERC research report, tiré d'une étude réalisée pour le compte de l'ADEME et l'ATEE par le groupement ARTELYS, ENEA CONSULTING et le BRGM , 2016, Étude de valorisation du stockage thermique et du power-to-heat

# Principes thermophysiques

- Comparaisons de diverses technologies



C : Chemical reactions  
 S : Sorption  
 P : Phase change  
 W : Water

ADVANCED STORAGE CONCEPTS  
 FOR ACTIVE SOLAR  
 ENERGY  
 IEA-SHC Task 32 2003-2007

# Principes thermophysiques

- Comparaisons de diverses technologies

Phenomena	Sorbent	Sorbate	Charging temperature (°C)	Discharging temperature (°C)	Energy density (kWh/m <sup>3</sup> )
Adsorption					
	silica gel	H <sub>2</sub> O	88	32	50–125
	zeolite 13X	H <sub>2</sub> O	160–180	20–40	97–160.5
	zeolite 4A	H <sub>2</sub> O	180	65	130–148
	zeolite 5A	H <sub>2</sub> O	80–120	20–30	83
	zeolite MSX	H <sub>2</sub> O	230		154
	APO-n	H <sub>2</sub> O	95–140	40	240
	SAPO-n	H <sub>2</sub> O	95–140	40	—
	MeAPO-n	H <sub>2</sub> O	95–140	40	—

# Principes thermophysiques

- Comparaisons des diverses technologies

Absorption					
	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	45–138	21	120–381
	LiCl	H <sub>2</sub> O	66–87	30	253–400
	LiCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	46–87	30	253
	LiBr	H <sub>2</sub> O	40–90	30	252–313
	NaOH	H <sub>2</sub> O	50–95	70	154–250
	SrBr <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	80	—	60–321

# Principes thermophysiques

- Comparaisons des diverses technologies

Chem. react.					
	BaCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	56-70	40	787
	CaCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	95-99	—	673
	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	—	89	390
	CuSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	92	—	575
	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	103	—	255
	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	130-150	30-50	556-695
	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	122-150	120	420-924
	MnCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	152	—	624
	Na <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	80-95	80-110	780

# Principes thermophysiques

- **Avantages :**
  - Systèmes **flexibles** et **robustes**;
  - Densité énergétique **très élevée** (5 à 10 fois plus élevée que les systèmes sensibles et latents – par exemple, 250 kWh/m<sup>3</sup>, comparable aux batteries Li-ion);
  - Taux d'autodécharge **minimal** (ou nul si l'entreposage est bien conçu) : stockage à température ambiante, plus simple qu'une isolation thermique;
  - **Transport** de la chaleur stockée possible et pratique;
  - **Rendements** potentiels acceptables et utilisables (circuit ouvert : 70 - 80% ; circuit fermé : 80 - 95%);
  - Permet l'exploitation d'énergie thermique à faible exergie.

# Principes thermophysiques

- **Avantages :**

- Revalorisation en puissance : possibilité de décharger la chaleur à une température différente de celle de charge (supérieure ou inférieure) et à une température constante;
- Les matériaux utilisés sont généralement capables de conserver une bonne efficacité sur un grand nombre de cycles de charge/décharge (plusieurs milliers);
- Les matériaux utilisés sont généralement abondants et peu coûteux;
- Les matériaux utilisés sont généralement peu ou pas toxiques et dont l'exploitation a un impact environnemental minimal.

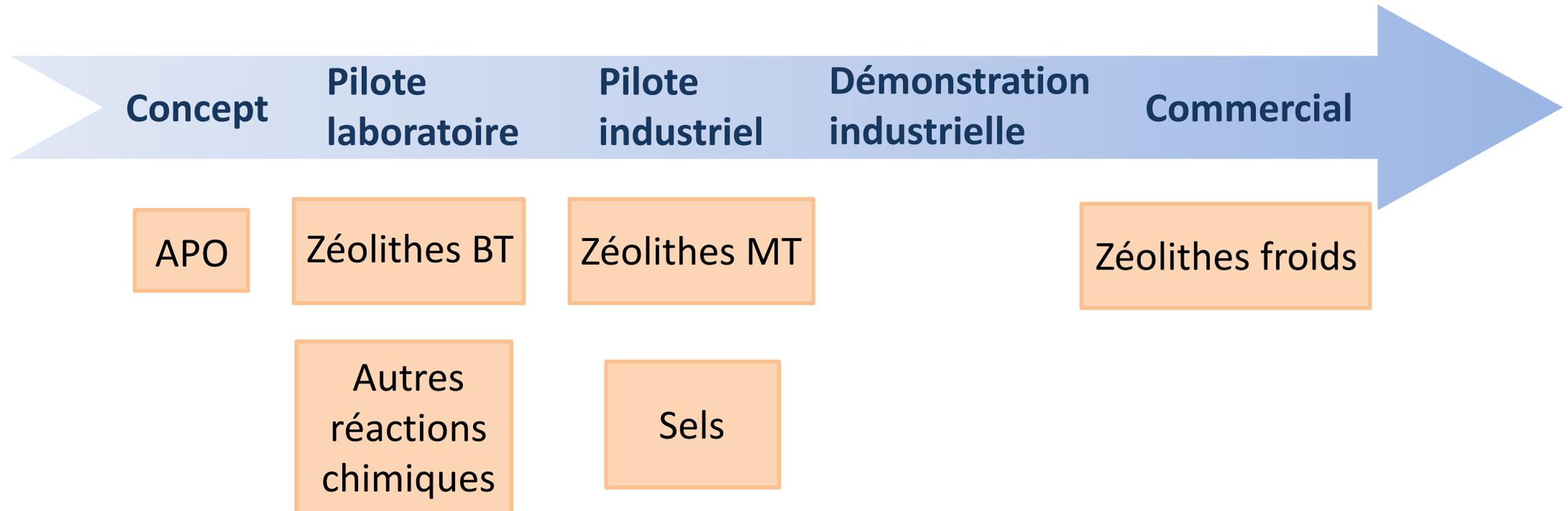
# Principes thermophysiques

- **Inconvénients :**

- Puissance limitée par la faible conductivité thermique des matériaux utilisés;
- Rendement très dépendant de la qualité des échanges thermiques au sein du matériau même ou des échangeurs;
- Complexité possible du procédé.

# Principes thermophysiques

- Maturité des technologies



Source : Enea Consulting, 2016

# Question

- Quels sont les avantages des systèmes de stockage thermo-chimique?
  - A. Une densité énergétique élevée
  - B. Un taux d'autodécharge nul ou quasi-nul
  - C. Des rendements énergétiques très faibles
  - D. Une puissance disponible élevée
  - E. Aucune de ces réponses



ENR2020

# Plan de la présentation

- Introduction et objectifs de la capsule
- Principes thermophysiques
- ***Exemples de développements et d'applications***
- Conclusion

# Exemples de développements et d'applications

- **Exemples d'applications :**

- Récupération de la chaleur d'origine industrielle (chaleur fatale) avec des procédés moyennes températures (de 120°C à 450°C) ou hautes températures (plus de 450°C) : pour réduire la consommation de chaleur d'origine fossile dans l'industrie;
- Récupération de la chaleur d'origine solaire avec des procédés basses températures (max 120°C) pour des applications tertiaires ou sur des maisons individuelles : jusqu'à 50 kW environ (cycles saisonniers, cycles quotidiens);
- Stockage de chaleur sur des réseaux de chaleur urbains;
- Couplage d'un système de stockage thermochimique avec une application de séchage de gaz (les zéolithes sont traditionnellement utilisés pour du séchage de gaz industriel) : mais reste relativement complexe d'intégration;
- Production et stockage de froid à partir de chaleur solaire ou d'autre type (technologie de machine frigorifique par adsorption).

# Exemples de développements et d'applications

- **Projet StockHidens, CEA et INES, 2014 :**

Un démonstrateur au bromure de strontium sur une maison pour le chauffage de l'eau chaude sanitaire

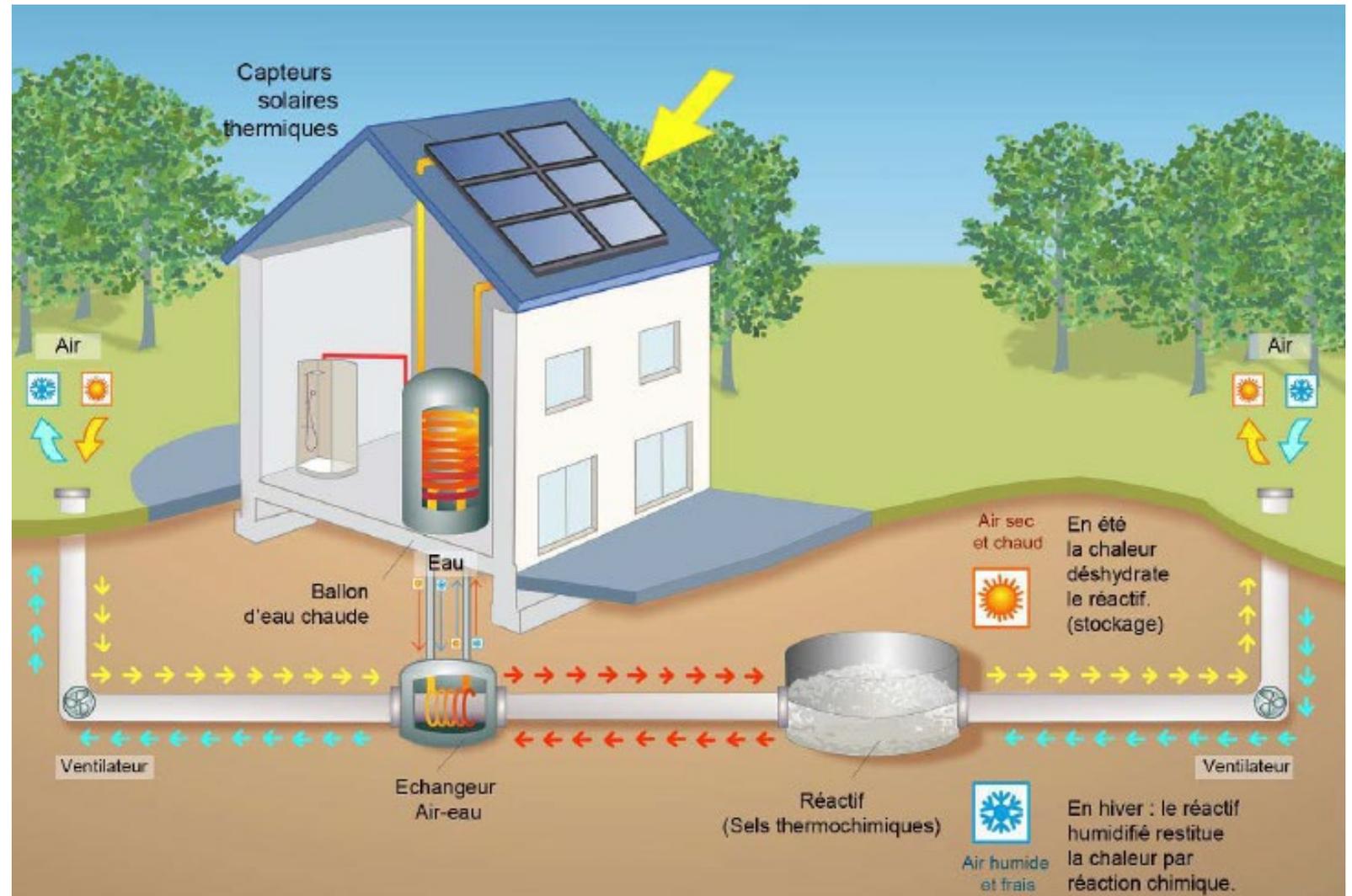


Illustration tirée du rapport du CEA, 2012

# Exemples de développements et d'applications

- **Bavarian Center for Applied Energy Research (ZAE Bayern), 2009 à 2013**
  - Pilote industriel pour la récupération de chaleur fatale d'un incinérateur, stockage et transport par camion pour valorisation en préchauffage d'un sécheur industriel (8 km entre les deux sites);
  - Stockage dans un lit fixe de zéolithes;
  - 2 modules de **2,3 MWh<sub>th</sub>**, 14 tonnes et 18 m<sup>3</sup> chacun;
  - Charge à 130°C pendant 15 heures / décharge à 160°C pendant 19 heures;
  - Les résultats du pilote indiquent que la durée de charge/décharge est fortement impactée par l'arrangement du lit de zéolithe. Le coût de stockage et transport de chaleur avec le système testé s'élève à 73 €/MWh<sub>th</sub>

# Exemples de développements et d'applications

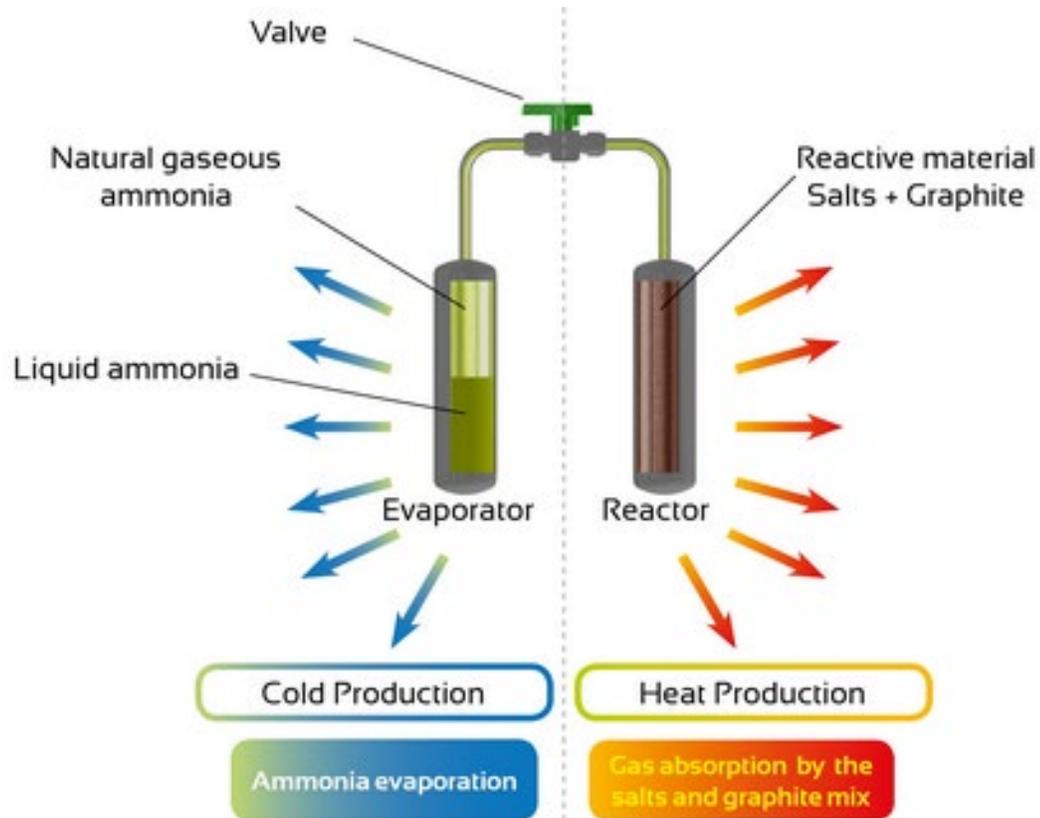
- **Coldway, Start-up de 2001 du laboratoire PROMES du CNRS, France**
  - Production de froid et de chaleur de manière immédiate en unité mobile;
  - Trois éléments :
    - Un évaporateur, contenant de l'ammoniac partiellement liquide
    - Un réacteur, contenant des sels (chlorure de baryum) et du graphite. Le graphite sert à optimiser le transfert de chaleur dans les sels.
    - Une vanne de communication entre les deux réservoirs
  - La production de chaleur et / ou de froid se fait avec une amplitude de  $-30^{\circ}\text{C}$  à plus de  $200^{\circ}\text{C}$ .

<http://www.coldway.com/en/technology>

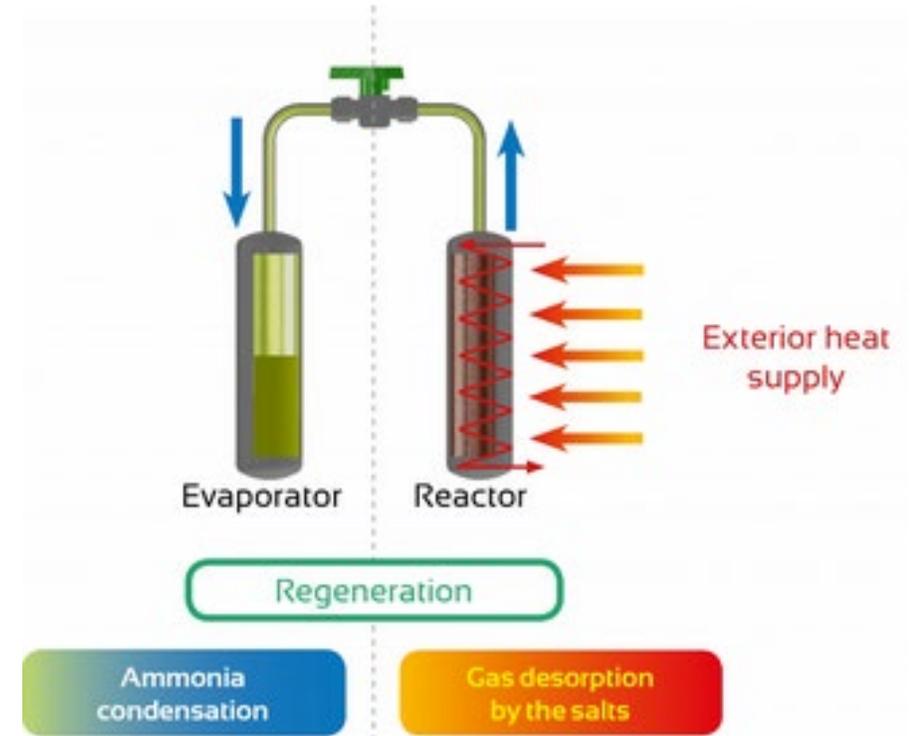
<https://www.batirama.com/article/13326-produire-du-froid-thermochimique-sans-compression-c-est-possible.html>

# Exemples de développements et d'applications

- Coldway, Start-up de 2001 du laboratoire PROMES du CNRS, France



Phase 1 : Production de froid et / ou de chaleur



Phase 2 : Régénération et stockage de l'énergie

# Exemples de développements et d'applications

- **Coldway, Start-up de 2001 du laboratoire PROMES du CNRS, France**
  - Stockage d'énergie sans limitation de temps;
  - Système rechargeable sur plusieurs milliers de cycles, sans perte de capacité;
  - Puissance thermique disponible très rapidement;
  - Parfaite autonomie et mobilité du système;
  - Pas d'émissions de GES et d'utilisation de gaz impactant la couche d'ozone;
  - Technologie silencieuse et résistante aux aléas des transports;
  - Possibilité d'utiliser une source de chaleur renouvelable pour régénérer le système.

# Exemples de développements et d'applications

- **Coldway, Start-up de 2001 du laboratoire PROMES du CNRS, France**
  - Applications pour le refroidissement des systèmes de communications en climat désertique ; transport médical ; chaîne alimentaire du froid



Mallette de transport médical. ©PP



Conteneur réfrigérés, pour le transport et la livraison de denrées périssables. ©Chronopost

# Exemples de développements et d'applications

- **Réaction thermochimique et stockage sous forme d'hydrogène**
  - A l'étude : à 900°C, sous un rayonnement solaire concentré, l'oxyde de zinc ZnO est réduit en présence de carbone (carboréduction) pour produire du zinc métallique Zn. En réagissant avec de l'eau, on obtient du H<sub>2</sub> et le ZnO de départ (régénération du stockage).
  - Stockage de l'énergie solaire sous forme de H<sub>2</sub> : avantageux en terme de durée de stockage et de transport;
  - D'autres oxydes métalliques sont aussi à l'étude.

# Exemples de développements et d'applications

- Water Horizon (2021), start-up Toulousaine
  - <https://water-horizon.com/fr/>



# Exemples de développements et d'applications

- **Les chauffeuses chimiques : les vraies !**
  - Composés : eau, sel, charbon actif, vermiculite et poudre de fer;
  - La poudre de fer seule prendrait feu au contact de l'air;
  - Mais avec la vermiculite et le charbon il ne se passe qu'une oxydation lente des particules de fer au contact de l'air. L'eau et le sel sont des catalyseurs (servent à ralentir la réaction dans ce cas-ci);
  - La réaction exothermique peut alors durer de 5 à 12h. Environ 40°C;
  - **Est-ce un exemple de stockage thermo-chimique?**



# Exemples de développements et d'applications

- Les chaufferettes chimiques : les vraies !
  - Est-ce un exemple de stockage thermochimique?
  - NON!
  - Pourquoi?
    - Pas d'absorption – désorption ou adsorption – désorption
    - Irréversible
    - Un peu le principe de la pile alcaline (fournir de l'énergie électrique mais 1 seul cycle) mais pour l'énergie thermique.



# Plan de la présentation

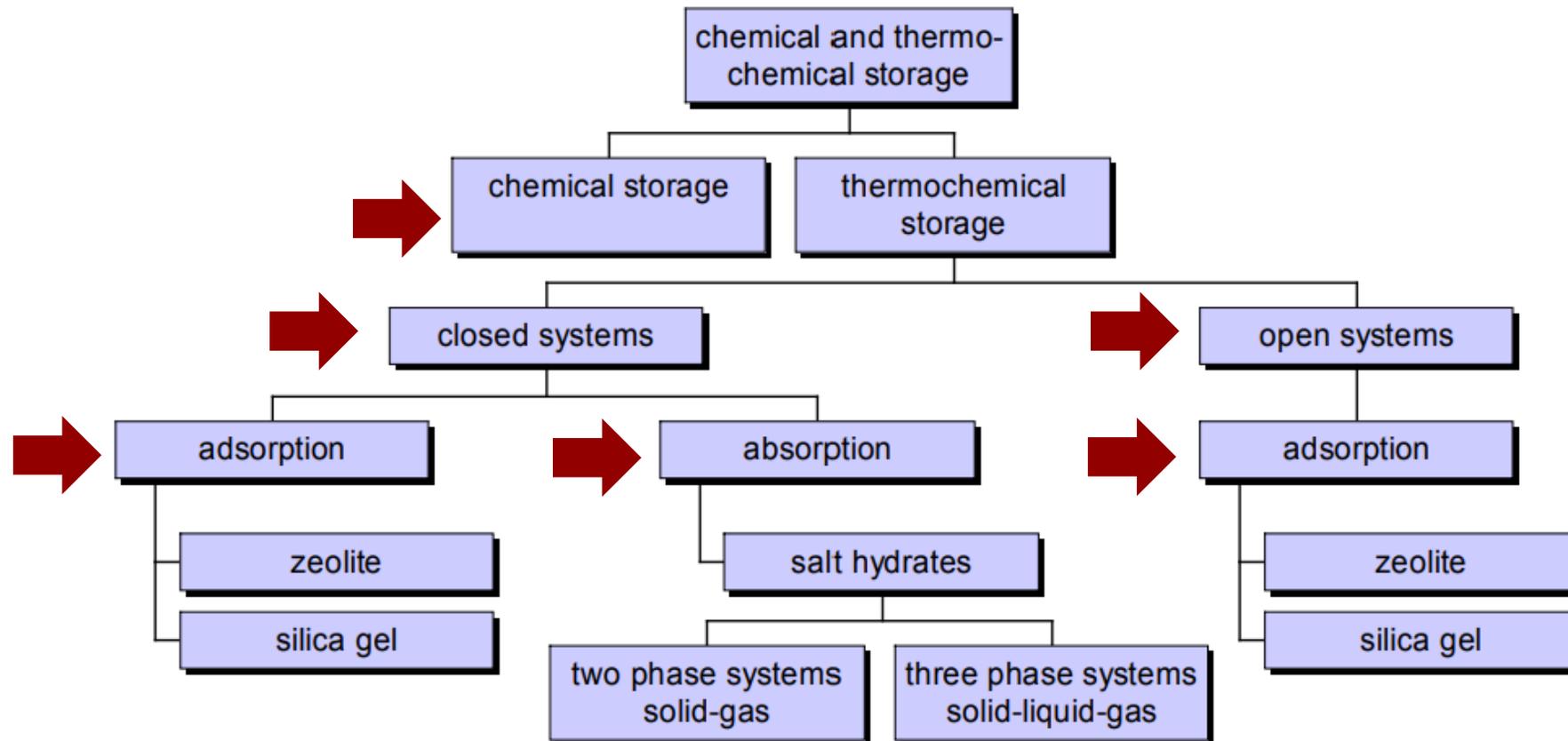
- Introduction et objectifs de la capsule
- Principes thermophysiques
- Exemples de développements et d'applications
- ***Conclusion***

# Conclusion

- Aucune application à grande échelle à ce jour pour le stockage thermochimique de chaleur;
- Plusieurs projets pilotes industriels prometteurs;
- Offre théoriquement la meilleure capacité de stockage (en termes de densité énergétique et de durée d'entreposage) de l'énergie thermique;
- Très fort potentiel pour du stockage de chaleur inter-saisonnier ou quotidien.

# Conclusion

- Classification des procédés chimiques et thermo-chimiques pour stockage d'énergie thermique



# Bibliographie/médiagraphie

- <https://www.cahiers-techniques-batiment.fr/article/energies-renouvelables-stocker-la-chaaleur-de-l-ete-pour-l-hiver.17635>
- INES. 2014. e-bulletin de liaison. Num 27 (avril). Page 3
- <https://www.promes.cnrs.fr/index.php?page=stockage-thermochimique-de-l-energie-thermique>
- <http://www.recuperation-chaaleur.fr/stockage-thermochimique>
- [http://www.sotherco.eu/fr/index\\_fr.html](http://www.sotherco.eu/fr/index_fr.html)
- <https://en.zae-bayern.de/research/energy-storage>
- Technologies for Seasonal Solar Energy Storage in Buildings,  
<https://www.intechopen.com/books/advancements-in-energy-storage-technologies/technologies-for-seasonal-solar-energy-storage-in-buildings>
- A Critical Review of Solid Materials for Low-Temperature Thermochemical Storage of Solar Energy Based on Solid-Vapour Adsorption in View of Space Heating Uses,  
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6429295/>
- Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916319316>
- <http://www.enea-consulting.com/wp-content/uploads/2017/01/valorisation-stockage-thermique-power-to-heat-2016-rapport.pdf>
- [http://atee.fr/sites/default/files/1-presentation\\_generale\\_de\\_l\\_etude\\_peps3.pdf](http://atee.fr/sites/default/files/1-presentation_generale_de_l_etude_peps3.pdf)
- [http://atee.fr/sites/default/files/10.26-10\\_technologies\\_et\\_valorisation\\_du\\_stockage.pdf](http://atee.fr/sites/default/files/10.26-10_technologies_et_valorisation_du_stockage.pdf)



**Merci de votre attention !**

Si vous avez des questions à formuler, veuillez les poser par écrit et spécifier le nom et le numéro de la présentation. Nous vous répondrons le plus rapidement possible.

# Période de questions

