

THESE présentée en vue de l'obtention  
du grade de Docteur en Sciences de l'Ingénieur  
de l'UNIVERSITE DE PERPIGNAN

Spécialité : Energétique et Génie de Procédés

par

Nolwenn Le Pierrès

# **Procédé solaire de production de froid basse température (-28°C) par sorption solide-gaz**

Soutenue le 29 septembre 2005 devant la commission d'examen :

Mme Luo L.	Professeur – Université de Savoie	Présidente
Mme Monchoux F.	Professeur – Université Paul Sabatier – Toulouse	Rapporteur
M. Ziegler F.	Professeur – Université de Berlin	Rapporteur
M. Merlin E.	Ingénieur – ADEME	
Mme Mazet N.	Chargée de Recherche - PROMES CNRS	
M. Stitou D.	Ingénieur de Recherche – PROMES CNRS	



## Avant-Propos

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire IMP (Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés) puis PROMES (PROcédés, Matériaux et Energie Solaire) du CNRS (UPR 8521).

Mes remerciements s'adressent particulièrement à M. Gilles Flamant, directeur, pour m'avoir accueillie au laboratoire.

Je remercie tout d'abord chaleureusement tous les membres de l'équipe 'Génie de la sorption solide-gaz appliqué à des fins énergétiques' dirigée par M. Sylvain Mauran pour m'avoir accueillie, conseillée, aidée et permis de mener à bien cette recherche. Un grand merci également à Jean-Jacques, Rosan, Gaby et Emmanuel pour leur aide précieuse lors de la construction du prototype.

Je remercie sincèrement Mme Nathalie Mazet et M. Driss Stitou pour avoir dirigé ces travaux, avec patience, intérêt et passion. Vos qualités, à la fois scientifiques et humaines, et votre complémentarité, m'ont permis de travailler pendant ces trois années de manière très enrichissante et agréable.

Je remercie également l'ADEME et la société Techn'Ice de l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux et du financement qu'ils ont apporté, me permettant de réaliser cette thèse dans de très bonnes conditions.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mesdames et Messieurs les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Merci à Hervé, Christine, Maïwenn, Arnaud et Katia pour leur soutien constant et leur aide au cours des différentes étapes de cette thèse et pendant toutes les étapes précédentes.

Enfin, une pensée particulière va à la mémoire du Professeur Bernard Spinner, directeur du laboratoire à mon arrivée, pour le temps qu'il m'a consacré, les discussions passionnantes que nous avons eues, son enthousiasme et l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche.





# Table des matières

Nomenclature .....	5
<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Références .....</b>	<b>14</b>
<b>Chapitre I: Définition du procédé.....</b>	<b>17</b>
<b>1 Cycle et procédé de base .....</b>	<b>19</b>
1.1 Principe de la sorption .....	19
1.2 Principe de fonctionnement d'un système thermochimique.....	20
<b>2 Etat de l'art de la production de froid par énergie solaire .....</b>	<b>24</b>
2.1 Le procédé par absorption .....	24
2.2 Les procédés par adsorption et par sorption chimique.....	25
2.3 Procédés solaires à sorption.....	26
2.4 Dispositifs expérimentaux réalisés.....	27
2.4.1 Climatisation .....	28
2.4.2 Réfrigération.....	29
2.4.3 Possibilité d'une congélation solaire ? .....	30
<b>3 Choix du couple réactif.....</b>	<b>32</b>
3.1 Choix du fluide de travail .....	32
3.2 Choix du sorbant .....	32
3.3 Potentialités du refroidissement nocturne des réacteurs par rayonnement.....	34
<b>4 Identification de cycles possibles par l'analyse exergétique .....</b>	<b>36</b>
4.1 Bases de l'analyse .....	36
4.1.1 Etude des systèmes idéaux.....	36
4.1.2 Etude exergétique du dipôle thermochimique idéal .....	39
4.1.3 Analyse du COP possible pour le procédé de congélation solaire .....	40
4.2 Choix des structures idéales de dipôles .....	41
4.3 Prise en compte des enthalpies réelles des processus.....	47
4.4 Choix du cycle .....	49
4.5 Impact des masses thermiques sur le COP du procédé choisi .....	51
<b>Références .....</b>	<b>53</b>
<b>Chapitre II: Conception et modélisation.....</b>	<b>57</b>
<b>1 Principe de fonctionnement du procédé.....</b>	<b>59</b>
1.1 Configuration du procédé .....	59
1.2 Principe de fonctionnement du procédé .....	61

1.2.1 Evaporateur E1 placé dans la chambre froide.....	62
1.2.2 Fonctionnement des clapets .....	64
1.2.3 Fonctionnement du siphon.....	64
1.3 Fonctionnement du procédé global .....	65
<b>2 Dimensionnement statique du procédé.....</b>	<b>67</b>
2.1 Hypothèses.....	67
2.2 Bilans thermiques et massiques .....	68
2.3 Dimensionnement statique mois par mois.....	70
<b>3 Modélisation dynamique du procédé.....</b>	<b>73</b>
3.1 Description générale de la modélisation.....	73
3.2 Bilans thermiques et massiques .....	74
3.2.1 Parois des réacteurs et capteurs solaires .....	75
3.2.2 Mélanges réactifs.....	77
3.2.3 Cinétique de la réaction .....	78
3.2.4 Transferts massiques entre les réacteurs et les volumes morts associés.....	79
3.2.5 Transferts massiques entre le volume mort 1 et les périphériques associés .....	79
3.2.6 Transferts massiques entre le condenseur 2 et son volume mort associé .....	81
3.2.7 Transferts massiques entre l'évaporateur 2 et son volume mort associé.....	81
3.2.8 Fonctionnement des clapets .....	83
3.2.9 Siphon .....	84
3.2.10 Bilan sur la paroi de l'évaporateur primaire .....	85
3.2.11 Chambre froide.....	85
<b>4 Simulations et dimensionnement dynamique.....</b>	<b>88</b>
4.1 Analyse des résultats .....	88
4.1.1 Journée-type du mois d'avril.....	89
4.1.2 Journée-type du mois de Juillet.....	94
4.1.3 Avancements de réaction pour les mois d'avril et de juillet.....	96
4.2 Dimensionnement dynamique du système .....	97
4.2.1 Dimensionnement à partir d'évolutions climatiques moyennes .....	97
4.2.2 Prise en compte de l'évolution météorologique réelle .....	98
4.2.3 Bilan sur le dimensionnement choisi.....	99
4.3 Couverture des besoins de la chambre froide au cours de l'année .....	100
4.4 Performances énergétiques simulées du système.....	102
<b>Références .....</b>	<b>105</b>
<b>Chapitre III: Expérimentations et analyses.....</b>	<b>109</b>
<b>1 Construction du prototype.....</b>	<b>111</b>
1.1 Capteur solaire 1 .....	111
1.2 Capteur solaire 2 .....	113
1.3 Périphériques du système 1.....	116
1.4 Périphériques du système 2.....	116
1.5 Chambre froide.....	117

1.6 Instrumentation .....	118
<b>2 Résultats expérimentaux.....</b>	<b>119</b>
2.1 Résultats pour 3 jours de temps ensoleillé.....	119
2.1.1 Comportement thermique .....	119
2.1.2 Avancement.....	122
2.2 Résultats en conditions météorologiques défavorables.....	126
2.3 Influence de la présence de PCM.....	130
<b>3 Amélioration et validation du modèle dynamique .....</b>	<b>132</b>
3.1 Amélioration du modèle .....	132
3.1.1 Rendement des capteurs.....	132
3.1.2 Bilan thermique des condenseurs .....	132
3.1.3 Coefficient d'échange mélange réactif-paroi de réacteur $h_{sw}$ .....	133
3.1.4 Remplissage de l'évaporateur 2 .....	133
3.1.5 Coefficient cinétique $k_{cin}$ .....	134
3.1.6 Chambre froide.....	134
3.2 Validation de la modélisation .....	135
3.2.1 Comportement thermique .....	135
3.2.2 Avancements .....	137
<b>4 Analyse des performances simulées.....</b>	<b>139</b>
4.1 COP .....	139
4.2 Couverture des besoins.....	141
4.3 Analyse exergétique .....	143
<b>5 Potentialités du procédé.....</b>	<b>147</b>
5.1 Simulations sous différents climats.....	147
5.2 Utilisation de chaleur géothermale ou de rejet de chaleur.....	149
5.2.1 Modification du modèle.....	149
5.2.2 Evolutions du système avec source chaude géothermale .....	151
5.2.3 Analyse des performances .....	152
<b>Références .....</b>	<b>155</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>157</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>161</b>
<b>Annexe 1 : Mise en œuvre des sels réactifs sous forme d'IMPEX et SOLDEX.....</b>	<b>163</b>
<b>Annexe 2 : Choix du couple sorbant/fluide de travail .....</b>	<b>165</b>
<b>Annexe 3 : Etude de l'équilibre thermodynamique du couple <math>BaCl_2-NH_3</math>.....</b>	<b>168</b>
<b>Annexe 4 : Structure du programme .....</b>	<b>171</b>

<b>Annexe 5: Calcul des coefficients de transfert convectif.....</b>	<b>173</b>
<b>Annexe 6 : Paramètres de dimensionnement introduits dans la modélisation .....</b>	<b>174</b>
<b>Annexe 7 : Caractérisation de la chambre froide .....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe 8 : Instrumentation .....</b>	<b>181</b>
<b>Annexe 9: Plans des éléments du prototype .....</b>	<b>185</b>
Evaporateur 1 .....	185
Réacteur 1 .....	186
Réacteur 2 .....	187
Carter du capteur 1 .....	188
Carter du capteur 2 .....	188
Condenseur 2 .....	189
<b>Annexe 10: Montage du prototype .....</b>	<b>190</b>
<b>Annexe 11: Gestion des transferts massiques entre le volume mort 1 et les périphériques associés.....</b>	<b>199</b>

# Nomenclature

C1/C2	Condenseur 1 ou 2	
COA	Coefficient d'amplification de chaleur	(-)
COP	Coefficient de performance	(-)
$C_p$	Chaleur massique à pression constante	(J/(kg.K))
$\bar{C}_p$	Chaleur molaire à pression constante	(J/(mol.K))
d	Exergie détruite relative	(-)
D	Exergie détruite	(J)
D	Diamètre du tube	(m)
E1/E2	Evaporateur 1 ou 2	
E	Exergie	(J)
E'	Exergie entrante dans un procédé	(J)
E''	Exergie sortante d'un procédé	(J)
EXP	expérimental	
ext	extérieur (environnement de référence)	
$e_w$	Sélectivité exergétique	(-)
G	Gaz	
GNE	Graphite naturel expansé	
h	Coefficient d'échange convectif	(W/(K.m <sup>2</sup> ))
$h_{sw}$	Coefficient d'échange entre la paroi et le mélange réactif	(W/(K.m <sup>2</sup> ))
H	Hauteur de refoulement et d'écoulement	(m)
I	Insolation	(W/m <sup>2</sup> )
K	Coefficient global de pertes de la chambre froide	(W/K)
$k_{cin}$	Constante de cinétique réactionnelle	(s <sup>-1</sup> )
L	Liquide	
l	Longueur de tube	(m)
m	Masse	(kg)
M	Masse molaire	(kg/mol)
n	Nombre de moles	(-)
N	Taux de couverture nuageuse	(-)
P	Pression	(Pa)
PCM	Matériau à changement de phase	
Periph	Périphérique (condenseur, évaporateur ou réservoir)	
Q	Quantité de chaleur	(J)
R	Constante des gaz parfaits	(J/(mol.K))
R1/R2	réacteur 1 ou 2	
res	Réservoir	
S	Sorbant	
S	Surface	(m <sup>2</sup> )
SIMUL	de simulation	
T	Température	(K)
X	Avancement de la réaction	(-)
$x_e$	Coefficient de conversion idéal	(-)

## symboles grecs

$\alpha$	Coefficient d'amplification des échanges convectifs des capteurs solaires	(-)
$\epsilon$	Emissivité	(-)
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann	(W/(m <sup>2</sup> .K <sup>4</sup> ))

$\nu$	Viscosité cinématique de l'ammoniac	(m <sup>2</sup> /s)
$\psi$	Facteur optique du capteur solaire	(-)
$\gamma$	Coefficient stoechiométrique de la réaction solide-gaz	(-)
$\eta$	rendement	(-)
$\xi$	Efficacité du cycle thermotransformateur	(-)
$\theta$	Facteur de Carnot	(-)
$\Theta$	Coefficient de déperditions thermiques du capteur solaire	(W/(m <sup>2</sup> /K))
$\Delta H$	Enthalpie du processus	(J/mol)
$\Delta S$	Entropie du processus	(J/(mol.K))
$\Delta X$	variation de l'avancement au cours d'un cycle	(-)

### indices

b	bas
capt	capteur solaire
C1/C2	condenseur 1 ou 2
captée	solaire captée
ciel	voûte céleste nocturne
clap	clapet
cond	condensation
condens	condenseur
dec	décomposition
des	désorption
eq	équilibre thermodynamique
E1/E2	évaporateur 1 ou 2
ecoul	écoulement du réservoir 2 vers l'évaporateur 2
ev	évaporation
evap	évaporateur
ex	produit en excès
ext	extérieur
g	gaz
G	Grassman
graph	graphite
h	haute
i	idéal
in	inexploitée
int	intrinsèque
int	intérieur
liq	liquide
m	moyen ou intermédiaire
max	maximum
min	minimum
NH <sub>3</sub>	ammoniac
nu	non utilisée
op	opérateur
p	pauvre
paroi	paroi métallique de l'élément
PCM	matériau à changement de phase
periph	périphérique (condenseur, évaporateur ou réservoir)
R	réaction / mélange réactif
R1/R2	réacteur 1 ou 2

r	riche
refoul	refoulement de l'évaporateur 2 au réservoir 2
res	réservoir
sel	sel réactif BaCl <sub>2</sub>
sol	solaire
sorp	sorption
syn	synthèse
sys	système
thermo	thermodynamique
tr	en transit
u	utile
vm	volume mort, ammoniac gazeux
0	de référence





# **Introduction générale**



A l'échelle mondiale, la production de froid dans l'habitat (individuel ou collectif) apparaît comme un enjeu énergétique majeur de ce nouveau siècle. Durant les dernières décennies, une demande de confort accrue et des températures particulièrement élevées en été ont conduit à un fort développement de la climatisation dans les pays développés. De plus, le premier poste de consommation spécifique d'électricité (hors chauffage) d'un logement est la production de froid ménager. Il représente un tiers de la consommation, soit environ 1000 kWh/an (Sidler, 2000). Enfin, l'essor économique des pays en voie de développement va entraîner une croissance des besoins en froid.

Or, actuellement les systèmes de production de froid reposent essentiellement sur des procédés frigorifiques à compression de vapeur, grands consommateurs d'énergie électrique. L'accroissement de la demande en froid risque ainsi d'annuler les gains énergétiques obtenus dans l'habitat, en particulier dans le domaine du chauffage (efficacité énergétique des systèmes, isolation des habitats...). De plus, la production de froid et en particulier l'usage intensif des systèmes de climatisation est responsable d'un fort pic de consommation électrique en été et cela peut entraîner des surcharges du réseau (Papadopoulos et al., 2003). De plus, la consommation des appareils ménagers de production de froid (réfrigérateur et congélateur principalement) présente de fortes variations saisonnières, comme illustré figure 0.

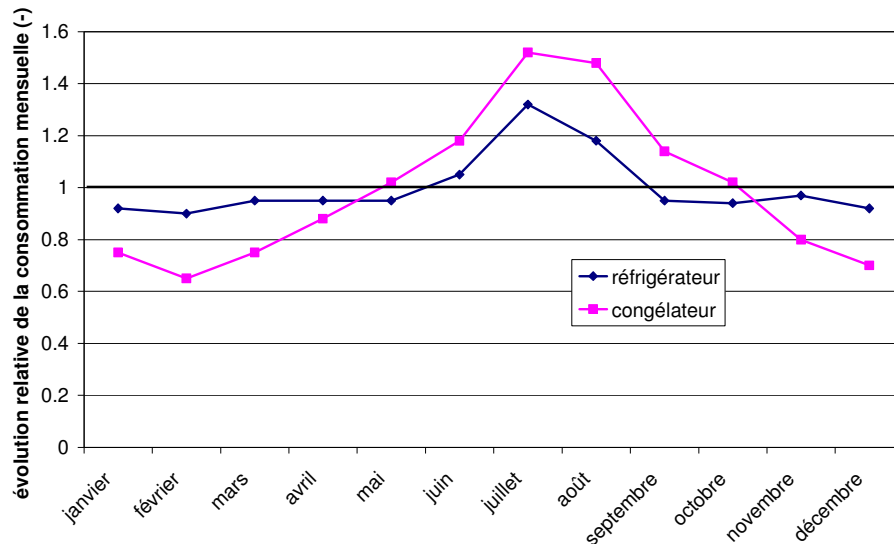


Figure 0 : Saisonnalité de la consommation électrique des réfrigérateurs et congélateurs en Europe (Sidler, 1998).

Enfin, la production de froid nécessite l'utilisation de fluides frigorigènes. Parmi ces fluides, les CFC (chlorofluorocarbures), les HCFC (hydrochlorofluorocarbures) et les HFC (hydrofluorocarbures) sont nocifs pour la couche d'ozone et contribuent à l'accroissement de l'effet de serre. Depuis le protocole de Montréal en 1987, des accords internationaux ont été signés pour réduire les émissions de ces fluides frigorigènes (Merlin, 2002).

Ainsi, les systèmes de production de froid, par l'action combinée des émissions de fluides frigorigènes et des pics de production électrique induisant une augmentation des émissions de gaz à effet de serre, contribuent à accentuer le réchauffement de la planète, rendant par là-même le recours à ces systèmes plus nécessaire tout en réduisant leur efficacité.

Dans ce contexte, de nouveaux procédés de production de froid doivent être développés. Le recours à des fluides frigorigènes neutres vis-à-vis de l'environnement est indispensable. De plus, l'utilisation de l'énergie solaire est un concept séduisant, puisque les pics de besoins en froid coïncident la plupart du temps avec la disponibilité du rayonnement solaire. Mais d'autres énergies renouvelables pourraient également être utilisées, comme des rejets de chaleur industriels ou de la chaleur géothermale, qui ne sont pas utilisés en été pour des besoins de chauffage (Cognet et al., 2004).

Des procédés solaires de production de froid à des températures de climatisation (5 à 10°C) et de réfrigération (0 à 5°C) ont déjà été développés, comme nous le verrons plus en détail au cours de ce travail. L'objectif de cette thèse a donc été de développer un procédé de production de froid solaire permettant d'atteindre des températures plus basses que ne le permettent les procédés existants, soit des températures inférieures à -18°C, température maximale requise pour la congélation et la conservation longue durée de denrées alimentaires.

De plus, dans un objectif d'intégration dans l'habitat, le système développé doit utiliser comme source chaude de la chaleur à bas niveau de température (inférieure à 70°C). Ce niveau de température permet en effet l'utilisation de capteurs solaires plans simple vitrage comme système de captation. Ces capteurs présentent une technologie simple et bien maîtrisée et donc des coûts limités. Ce niveau de température permet aussi le recours aux autres sources de chaleur basse température décrites précédemment. Enfin, ce système doit être capable de répondre aux exigences de faible coût de fonctionnement (fiabilité, maintenance) et de simplicité technologique (système sans vanne et auto-adaptatif aux conditions extérieures).

Cette thèse s'appuie sur les connaissances développées au laboratoire IMP puis PROMES-CNRS, où notamment une étude des systèmes thermochimiques solide-gaz a été menée depuis plus de 20 ans. Ces systèmes permettent de nombreuses applications, en particulier le développement de système de production de froid et/ou de chaleur. Un prototype de réfrigération solaire (production de glace) y a notamment été développé dès 1984 (Balat, 1986). Plus récemment, les principaux développement ont porté sur :

- l'intégration de procédés, grâce à l'analyse exergétique de procédés idéaux et l'analyse thermo-économique par la thermodynamique en dimensions finies (Spinner et al ; 2001 ; Stitou et al., 2002)
- l'optimisation de la gestion dynamique, expérimentale ou simulée, de systèmes thermochimiques à sorption (Llobet et Goetz, 2000 ; Stitou et al., 2000 ; Castet et Mazet, 2001 ; Lepinasse et al., 2001 ; Stitou et al., 2004)
- l'étude du matériau réactif et de sa mise en œuvre dans les réacteurs thermochimiques (Olives et Mauran, 2001 ; Biloe et Mauran, 2002 ; Azoumah et al., 2004).

Ce mémoire a été partagé en trois parties.

Le premier chapitre décrit le travail préliminaire d'étude des procédés existants et d'analyse de la faisabilité et des possibilités de développement d'un système de production de froid solaire basse température par procédé à sorption. Ces études initiales ont, de plus, comporté une étude exergétique des procédés de production de froid, conduisant à la définition de nombreux cycles idéaux originaux et à la sélection du cycle le plus adapté à la source solaire. L'analyse de différents niveaux de non idéalité a ensuite permis de quantifier les performances attendues.

Le second chapitre détaille le passage du principe théorique à son application solaire et le fonctionnement du procédé original ainsi conçu. Un pré-dimensionnement statique du procédé est également proposé, montrant la faisabilité du système. D'autre part, le procédé choisi étant soumis au caractère transitoire et discontinu de la source énergétique, une modélisation dynamique de son fonctionnement a été développée, permettant à la fois de valider la faisabilité du système et de prévoir précisément le comportement du procédé en fonction des conditions météorologiques. Les simulations permettant le dimensionnement de chacun de ses composants, en s'appuyant sur un critère d'optimisation du taux de couverture des besoins d'une chambre froide sur le site de Perpignan, sont également présentées. Enfin, les performances énergétiques prévues du procédé sont décrites.

La troisième partie présente la construction et le développement du prototype de production de froid défini dans les deux premiers chapitres, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus pour différentes conditions météorologiques. Sur cette base, certaines hypothèses de modélisation ont été revues afin d'obtenir des résultats simulés conformes aux résultats expérimentaux. A partir de cette modélisation, une analyse des performances énergétiques et exergétiques du procédé est proposée. Enfin, une étude des potentialités du procédé en fonction de conditions climatiques différentes est développée, ainsi que l'analyse de la faisabilité de son utilisation à partir d'une source de chaleur géothermale.

## Références

Azoumah Y., Mazet N., Neveu P., Constructal network for heat and mass transfer in a solid-gas reactive porous medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 2961–2970, 2004.

Balat M., Application de réactions solide/gaz à la production de froid. Mise en Œuvre du mélange réactionnel. Conception d'un prototype de réfrigérateur solaire. Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 18 décembre 1986.

Biloe S., Mauran S., Gas flow through highly porous graphite matrices, *Carbon*, 41 (3), 525-537, 2002.

Castet K., Mazet N., Optimization of the reactor configuration on the performances of the cyclic working mode of thermochemical transformers: Reactor miniaturization, *Energy*, 26 (3), 271-286, 2001.

Cognet G., Hesto P., Houzelot J.-L., Rombaut C., Taine J., Tamain B., L'énergie au XXIème siècle, une réflexion prospective, une analyse des verrous scientifiques et technologiques à lever, Mission Scientifique Technique et Pédagogique, Ministère délégué à la recherche et aux nouvelles technologies, Janvier 2004.

Lepinasse E., Marion M., Goetz V., Cooling storage process. Application to a cold box temperature control, *Applied Thermal Engineering*, 21 (12), 1251-1263, 2001.

Llobet J., Goetz V., Production de froid par transformation thermochimique : expérimentation d'un nouveau système à double effet à contact, *International Journal of Refrigeration*, 23, 312-329, 2000.

Merlin E., Fluides frigorigènes : la réglementation se renforce, *La lettre de l'ADEME*, n°82, Février-Mars 2002.

Olives R., Mauran S., A highly conductive porous medium for solid-gas reaction : effects of the dispersed phase on the thermal tortuosity, *Transport on Porous Media*, 43 (2), 377-394, 2001.

Papadopoulos A.M., Oxizidis S., Kyriakis N., Perspectives of solar cooling in view of the developments in the air-conditioning sector, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7, 419-438, 2003.

Sidler O., Projet Ecodrom, Etude expérimentale des appareils électroménagers à haute efficacité énergétique placés en situation réelle, Commission européenne – ADEME, <http://perso.club-internet.fr/sidler/Ecodrome.pdf>, Janvier 1998.

Sidler O., La maîtrise de la demande d'électricité dans l'habitat social, Colloque « L'électricité dans les collectivités locales », Strasbourg, 6 juin 2000.

Spinner B., Sorin M., Stitou D., Internal energy flow analysis within a single-effect sorption heat pump, *International Journal of Refrigeration*, 24 (2), 185-191, 2001.

Stitou D., Spinner B., Satzger P., Ziegler F., Development and comparison of advanced cascading cycles coupling a solid/gas thermochemical process and a liquid/gas absorption process, *Applied Thermal Engineering*, 20 (14), 1237-1269, 2000.

Stitou D., Labidi J., Spinner B., Endo-reversible efficiency of heat transformer at maximum power production, *Entropie*, 239, 89-92, 2002.

Stitou D., Mazet N. and Bonnissel M., Performance of a high temperature hydrate solid/gas sorption heat pump used as topping cycle for cascaded sorption chillers, *Energy*, 29 (2), 267-285, 2004.





# **Chapitre I :**

# **Définition du procédé**



# 1 Cycle et procédé de base

Les machines thermiques à sorption de gaz permettent la production ou le stockage de froid et/ou de chaleur. Ces machines, au moins trithermes, utilisent de l'énergie thermique comme énergie motrice, contrairement aux machines dithermes qui utilisent l'énergie mécanique, et peuvent donc fonctionner grâce à des énergies renouvelables (solaire, géothermale) ou des rejets de chaleur industriels. Les systèmes à sorption de gaz font donc l'objet d'un intérêt croissant.

## 1.1 Principe de la sorption

Les procédés thermochimiques reposent sur la gestion de la thermicité d'un phénomène réversible de sorption entre un gaz G et un sorbant (liquide ou solide) S:



Dans le sens 1 (appelé synthèse dans le cas d'une réaction chimique solide-gaz ou sorption dans le cas de l'ab- et de l'ad-sorption), le gaz G se fixe sur le sorbant  $S_1$ . Ce phénomène est exothermique et libère la quantité de chaleur de sorption  $\Delta H_{\text{sorp}}$ . Dans le sens 2 (appelé décomposition ou désorption respectivement), le sorbant  $S_2$  libère du gaz G. Ce phénomène endothermique nécessite l'apport de la quantité de chaleur  $\Delta H_{\text{sorp}}$ .

Les réactions chimiques solide-gaz (ou chimisorptions) sont des processus monovariants. A l'équilibre, l'état thermodynamique du système est parfaitement déterminé si l'on connaît un paramètre intensif définissant cet état (pression ou température). Les équilibres des réactions solide-gaz sont régis par l'équation d'équilibre thermodynamique (2), de même que les phénomènes de changement de phase liquide-gaz.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H_0}{R.T} + \frac{\Delta S_0}{R} \quad (2)$$

où  $\Delta H_0$  et  $\Delta S_0$  sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction rapportées à une mole de gaz G, dans les conditions standards de température et de pression.

Si l'on néglige la variation de ces grandeurs dans les faibles intervalles de températures classiquement utilisés (hypothèse vérifiée dans le cas de la chimisorption et du changement de phase), les positions d'équilibre du phénomène correspondant peuvent être représentées par une droite dans le diagramme  $(\ln(P), -1/T)$  de Clausius-Clapeyron (figure 1a).

Les phénomènes d'ab- et ad-sorption d'un gaz dans une solution liquide ou sur la surface d'un solide sont des phénomènes divariants. Les états d'équilibres thermodynamiques peuvent être représentés par des faisceaux de droites (appelées isostères) dans le diagramme de Clausius-Clapeyron. Dans ce diagramme, chaque droite représente un équilibre du phénomène pour une quantité de gaz donnée fixée sur le support (figure 1b). Plus les isostères sont situées vers les températures élevées du diagramme, plus la teneur en gaz du support est faible. Nous considérerons dans la suite, par soucis de simplification, que l'équilibre 'moyen' peut être représenté par une droite unique moyenne, comme cela se fait usuellement pour une faible variation dans la composition (Ziegler, 1999 ; Wang, 2001).

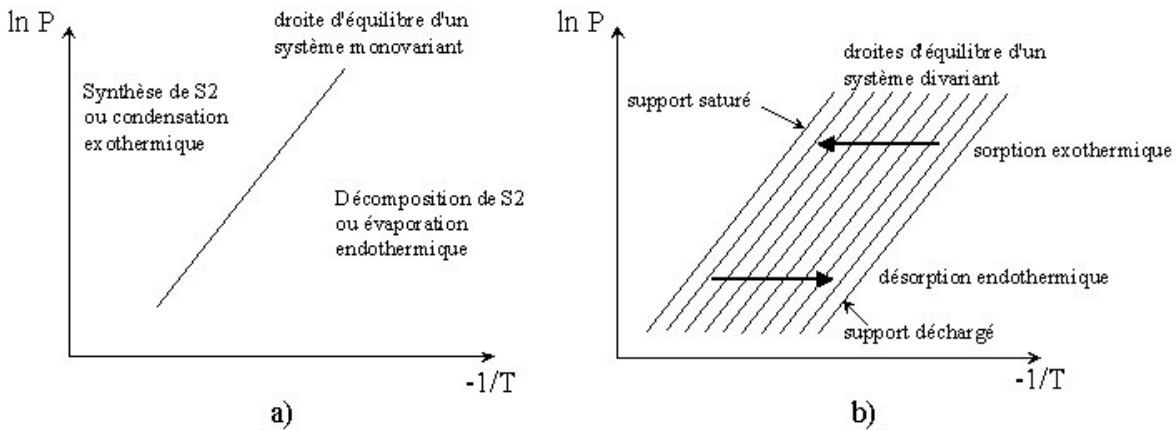


Figure 1 : Positions d'équilibre et types d'évolution en fonction de l'état thermodynamique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron a) des phénomènes de sorption chimique et de changement de phase liquide-gaz et b) d'ab- et ad-sorption.

## 1.2 Principe de fonctionnement d'un système thermochimique

Le concept de dipôle thermochimique, introduit dans l'analyse des transformations de la chaleur par Spinner et al (2001), permet de décrire simplement le fonctionnement des systèmes thermochimiques. Un tel dipôle présente deux enceintes distinctes (figure 2a) connectées par une liaison gazeuse. Ces enceintes sont le siège de deux processus physico-chimiques différents, comme la réaction chimique renversible solide-gaz, l'absorption/désorption, l'adsorption/désorption ou la condensation/évaporation d'un fluide de travail. La gestion des conditions opératoires (pression et température) et de la thermicité des divers processus physico-chimiques pouvant être mis en œuvre est la base des procédés de production de froid par sorption.

Le fonctionnement du dipôle est tel que pendant les phases actives, l'un des pôles est producteur de gaz (par exemple par évaporation, désorption ou décomposition) grâce à un apport de la chaleur nécessaire à ce processus endothermique. Pendant la même phase, l'autre pôle est consommateur de gaz (par condensation, absorption, adsorption ou synthèse) grâce à une extraction de la chaleur produite par le processus exothermique mis en œuvre. Au cours de la phase suivante, grâce à la réversibilité des phénomènes mis en jeu, les effets thermiques et le sens du flux gazeux sont inversés pour assurer la régénération du dipôle.

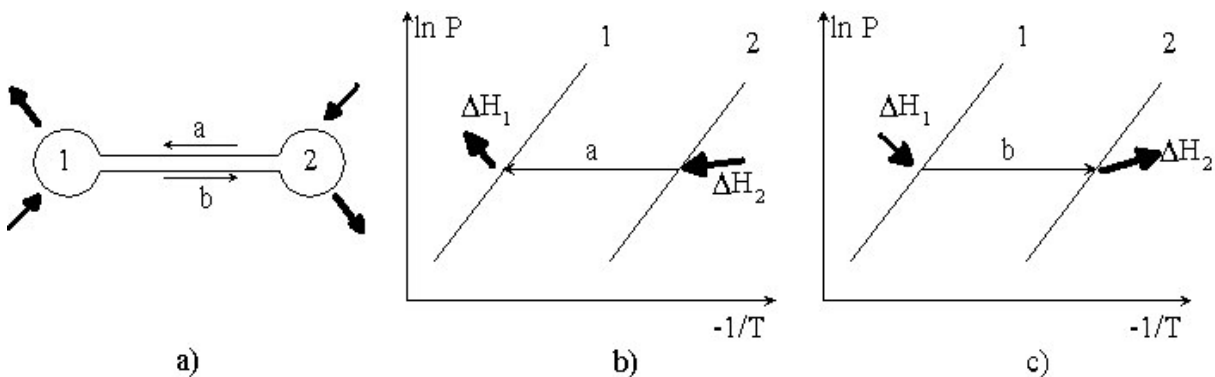


Figure 2 : Fonctionnement idéal du dipôle thermochimique impliquant les phénomènes 1 et 2.

Le fonctionnement du dipôle thermochimique de base couplant une transformation liquide-gaz (enceinte 1) et une sorption (enceinte 2) est donc partagé en deux phases principales (figure 2) :

- une phase (a) (figure 2b) durant laquelle l'enceinte 2 est chauffée (apport de  $\Delta H_2 = \Delta H_{des}$ ). Ainsi, le sorbant est placé dans un état thermodynamique de désorption et génère le gaz G selon le sens 2 de l'équation (1). La pression de gaz augmente dans le système, et le fluide se condense dans l'enceinte 1, en rejetant la chaleur  $\Delta H_1 = \Delta H_{cond}$ .
- une phase (b) (figure 2c) durant laquelle le réacteur 2 est refroidi (extraction de  $\Delta H_2 = \Delta H_{sorp}$ ) et donc mis en position de sorption (sens 1 de l'équation (1)). Le gaz présent dans le dipôle est absorbé par le sorbant. La pression dans le système diminue et le liquide présent dans l'enceinte 1 est donc mis en position d'évaporation. Ce phénomène absorbe la chaleur  $\Delta H_1 = \Delta H_{ev}$  dans l'enceinte 1 et son environnement.

Lorsque la pression imposée au système au cours des deux phases est la même, le dipôle a une fonction de stockage d'énergie. Au cours de la phase (a), l'apport de chaleur au réacteur 2, permet l'accumulation de fluide sous forme liquide dans l'enceinte 1. La fermeture de la liaison entre les deux enceintes permet alors de stocker le liquide et donc de l'énergie sous forme chimique. Au cours de la phase (b) suivante, lorsque la liaison entre les enceintes est rétablie, le système tend à retrouver son état initial. Ainsi, le fluide venant réagir avec le milieu sorbant, la chaleur du processus 2 est émise, idéalement à la même température que dans la phase (a).

Si les deux phases s'effectuent à des pressions différentes, les niveaux de température sont également différents. Le dipôle peut alors fonctionner comme pompe à chaleur ou en production de froid ou encore en thermotransformateur (revalorisation de chaleur).

Dans le premier cas (figure 3), la phase (a) s'effectue à haute pression. La désorption nécessite un apport de chaleur à la température  $T_h$ . La condensation s'effectue à la température moyenne  $T_{m1}$ , généralement égale à la température ambiante  $T_0$ . La phase (b) s'effectue à basse pression. Le fluide s'évapore dans l'enceinte 1, produisant du froid à  $T_b$ . Le système rejette de la chaleur de sorption à  $T_{m2}$ , en général aussi égale à  $T_0$ . Dans la suite nous considérerons que  $T_{m1} = T_{m2} = T_m$ .

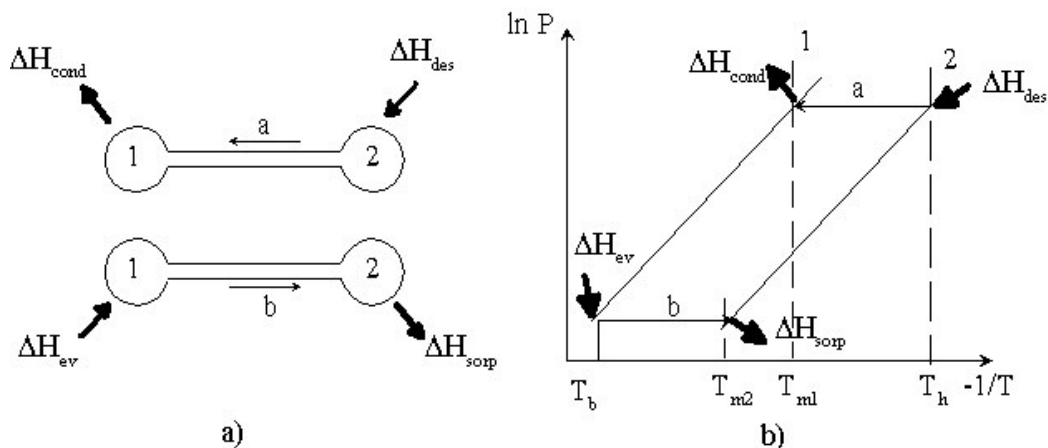


Figure 3 : a) Phases de fonctionnement du dipôle en mode de pompe à chaleur ou de production de froid et b) représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron.

Dans le cas d'un système de production de froid, la phase utile est la phase (b). Dans ce cas, le coefficient de performance du système (COP) est défini par :

$$\text{COP} = \frac{\text{froid produit à } T_b}{\text{apport de chaleur à } T_h} = \frac{\Delta H_{\text{ev}}}{\Delta H_{\text{des}}} \quad (3)$$

Dans le cas d'un fonctionnement en pompe à chaleur, le système présente le même fonctionnement haute et basse pression (figure 3), mais la température  $T_m$  est supérieure à la température ambiante. La chaleur est produite au cours de la phase haute pression par la condensation dans l'enceinte 1 et au cours de la phase basse pression par la réaction de sorption dans l'enceinte 2. Les deux phases (a) et (b) sont donc utiles et les performances du système sont alors définies par son Coefficient Opérationnel d'Amplification (COA) selon :

$$\text{COA} = \frac{\text{chaleur produite à } T_m}{\text{apport de chaleur à } T_h} = \frac{\Delta H_{\text{cond}} + \Delta H_{\text{sorp}}}{\Delta H_{\text{des}}} \quad (4)$$

Dans le cas d'un mode de fonctionnement en thermotransformateur (figure 4), la phase (a) s'effectue à basse pression. La désorption nécessite un apport de chaleur à la température  $T_m$ . La condensation s'effectue à la température  $T_b$ . La phase (b) s'effectue à haute pression. Le fluide s'évapore dans l'enceinte 1 à température moyenne  $T_m$ , entraînant la sorption du gaz dans l'enceinte 2 et donc la production de chaleur à  $T_h$ . Ce procédé permet ainsi de revaloriser la chaleur par augmentation de son niveau thermique de  $T_m$  à  $T_h$  lors de la phase utile (b).

L'efficacité d'un système thermotransformateur est alors définie par :

$$\xi = \frac{\text{chaleur produite à } T_h}{\text{chaleur fournie à } T_m} = \frac{\Delta H_{\text{sorp}}}{\Delta H_{\text{des}} + \Delta H_{\text{ev}}} \quad (5)$$

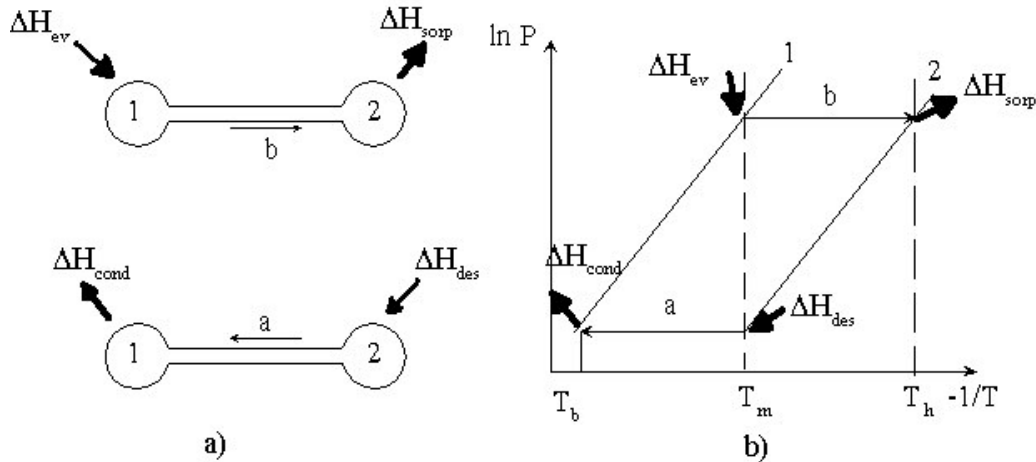


Figure 4 : a) Phases de fonctionnement du dipôle en mode thermotransformation et b) représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron.

Les dipôles thermochimiques peuvent aussi associer deux enceintes présentant deux réactions de sorption différentes : ce sont les procédés à résorption. L'enceinte 1 est alors aussi le siège d'un processus de sorption et la gestion du dipôle est identique à celle présentée précédemment.

Dans le cas de la production de froid, la gestion du dipôle présentée figure 3 constitue le cycle de base, et permet un fonctionnement en simple effet : pour une entrée de chaleur coûteuse, un seul effet utile est produit.

Par ailleurs, les dipôles thermochimiques peuvent être associés afin de former des cascades thermiques ou massiques, pour obtenir des performances plus importantes que les procédés à simple effet. Ces procédés en cascade mettent en œuvre une ou plusieurs récupérations internes d'énergie afin d'obtenir des cycles multi-effets. On distingue notamment le système à double effet de production de froid, présenté figure 5 :

- dans le cas a), le procédé met en œuvre deux dipôles thermochimiques identiques. La chaleur émise par le condenseur 1 du dipôle (a) en phase de condensation  $\Delta H_{\text{cond1}}$  est captée par le réacteur 2 du dipôle (a') : les deux dipôles travaillent simultanément dans les mêmes phases de fonctionnement. Ici, pour que la phase de récupération du dipôle (a) vers le dipôle (a') soit autonome énergétiquement, il faut  $\Delta H_{\text{cond1}} \geq \Delta H_{\text{des2}}$ .
- dans le cas b), la chaleur émise par le réacteur 3 du dipôle (a') en phase de sorption est transmise au réacteur 2 du dipôle (b) en phase de désorption : les deux dipôles travaillent en opposition de phase. Ici, pour que la phase de récupération du dipôle (a') vers le dipôle (b) soit autonome, il faut  $\Delta H_{\text{sorp3}} \geq \Delta H_{\text{des2}}$ .

La mise en œuvre de récupérations internes d'énergie permet d'améliorer les performances du système : pour un apport de chaleur au système, deux 'effets' frigorifiques sont produits à basse température. Ainsi, le COP peut être augmenté de près de 50% (Ziegler, 1999). Cependant, cet accroissement des performances se fait au détriment de la simplicité du système et augmente donc les coûts d'investissement.

Par ailleurs, pour une température de source froide donnée  $T_b$ , ces couplages nécessitent une augmentation de la température de désorption ( $T_h$ ) par rapport au système de base ( $T_{m2}$ ). Dans le cas d'une source chaude issue de rejets thermiques (fumées) ou de combustion directe, ce facteur n'est pas limitant. Par contre, dans le cas d'application solaire, cette question est particulièrement importante, et les procédés solaires double effet existants doivent mettre en œuvre des capteurs complexes et onéreux, de type sous vide ou cylindro-paraboliques.

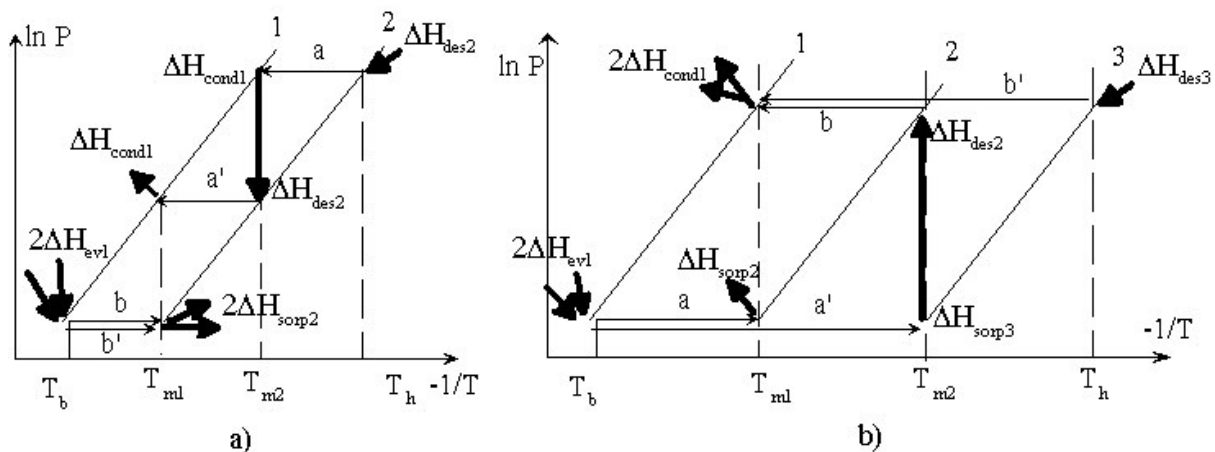


Figure 5 : Systèmes double effet a) à trois niveaux de pression b) à deux niveaux de pression.

## 2 Etat de l'art de la production de froid par énergie solaire

Les systèmes existants de production de froid utilisant l'énergie solaire thermique sont basés sur les trois phénomènes de sorption présentés précédemment, le procédé par absorption liquide-gaz, le procédé par adsorption solide-gaz et le procédé par réaction chimique.

### 2.1 Le procédé par absorption

Le phénomène d'absorption est le mélange d'un gaz dans un liquide, les deux fluides présentant une forte affinité, pour former une solution (Dieng et Wang, 2001). Ce processus est renversible. Le procédé de production de froid par absorption liquide-gaz est un procédé où les deux phases (a) et (b) de fonctionnement du dipôle sont séparées spatialement et non pas temporellement (Li et Sumathy et al., 2000 ; Srihirin et al., 2001). Le cycle de base nécessite donc la mise en œuvre de deux dipôles fonctionnant simultanément.

Le système de base présente donc quatre enceintes (figure 6) :

- un générateur contenant la solution  $S_2$  fortement chargée en gaz de travail  $G$ . Ce désorbeur est chauffé afin de libérer le gaz  $G$  à  $T_h$  (phase (a) figure 3).
- un absorbeur contenant la solution  $S_1$  faiblement chargée en gaz  $G$ . Cet absorbeur est refroidi afin d'absorber le gaz  $G$  à  $T_m$  (phase (b)).
- un condenseur dans lequel le fluide  $G$  se condense à la température  $T_m$ , libérant  $\Delta H_{\text{cond}}$ ,
- et un évaporateur dans lequel le fluide  $G$  s'évapore en absorbant la chaleur  $\Delta H_{\text{ev}}$  à  $T_b$ .

Ces quatre enceintes sont reliées par des organes de contrôle de la pression et de circulation des fluides. Dans le générateur, la vapeur est désorbée de la solution lorsque celle-ci est chauffée. Cette vapeur est condensée dans le condenseur, détendue puis évaporée dans l'évaporateur comme dans les systèmes à compression de vapeur. Après évaporation, la vapeur est absorbée par la solution pauvre dans l'absorbeur. Celle-ci est alors pompée jusqu'au générateur pour être régénérée puis redétendue vers l'absorbeur. Pour améliorer l'efficacité du système, un échangeur de chaleur est placé sur les conduites des solutions riches et pauvres entre le générateur et l'absorbeur. Le COP du système peut être ainsi amélioré de 60% (Srihirin et al., 2001).

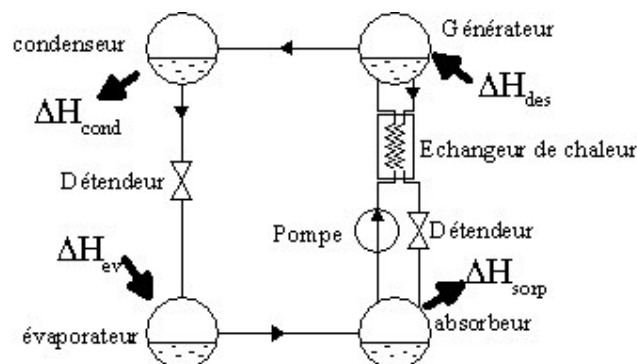


Figure 6 : Fonctionnement du système par absorption liquide/gaz.



Dans le cas d'un sorbant de volatilité proche de celle du fluide de travail (comme dans le cas de l'absorption eau/ammoniac), le système nécessite un dispositif supplémentaire (un rectifieur) pour la purification du gaz désorbé avant son entrée dans le condenseur. Ceci permet d'éviter l'accumulation de ce sorbant dans l'évaporateur, qui entraînerait une baisse importante du COP du système.

Les quatre phénomènes (absorption, désorption, évaporation et condensation) ont ici lieu simultanément et ce système peut donc fonctionner en continu, lorsque la source de chaleur à  $T_h$  est disponible également en continu.

## 2.2 Les procédés par adsorption et par sorption chimique

Les procédés par adsorption (Anyanwu, 2003 et 2004) ou par réaction chimique solide-gaz (Wongsuwan et al., 2001) sont des procédés où les deux phases (a) et (b) du dipôle sont séparées temporellement. Ceci est dû au fait que l'on ne peut transporter le milieu sorbant solide de la même façon que le sorbant liquide circule dans les systèmes à absorption.

La différence principale entre ces deux procédés réside dans le type de liaison entre le sorbant et le fluide : pour l'adsorption, les molécules de fluide adsorbées à la surface du sorbant sont liées par des liaisons faibles de type Van der Waals (Dieng et Wang, 2001) alors que la sorption chimique implique des liaisons plus fortes, de type liaisons ioniques ou covalentes, avec transformation de la structure chimique des molécules de sorbant (Sumathy et al., 2003).

Pour les procédés mettant en œuvre une réaction chimique réversible, l'état du sorbant est caractérisé par un avancement  $X$ , défini comme le taux de chargement du sorbant en gaz de travail.  $X$  varie entre 0 (sorbant complètement déchargé) et 1 (sorbant saturé en gaz de travail).

Les enthalpies d'adsorption sont de l'ordre de 800 à 6000 kJ/kg de gaz en fonction des couples considérés (Srivastava et Eames, 1998 ; Anyanwu, 2004) et de 30 à 100% plus importantes que les enthalpies de changement de phase du fluide de travail. Ces enthalpies d'adsorption dépendent majoritairement des propriétés de surface des adsorbants, comme la surface spécifique, la taille et le volume des micropores (Sumathy et al., 2003).

Pour les systèmes à réaction chimique, les enthalpies de réaction sont de l'ordre de 1600 à 4000 kJ/kg de gaz en fonction des couples considérés (Dellero, 1997 ; Lahmidi, 2005) soit de 30 à 300% plus importantes que les enthalpies de changement de phase du fluide considéré.

Le système de base de production de froid par adsorption ou réaction chimique présente généralement trois enceintes (figure 7) :

- un réacteur ou adsorbeur contenant le sorbant solide  $S$  qui est successivement chauffé à  $T_h$  et refroidi à  $T_m$  afin de libérer ou absorber le gaz  $G$ .
- un condenseur dans lequel le fluide  $G$  se condense à la température  $T_m$ , libérant  $\Delta H_{\text{cond}}$ ,
- et un évaporateur dans lequel le fluide  $G$  s'évapore en absorbant la chaleur  $\Delta H_{\text{ev}}$  à  $T_b$ .

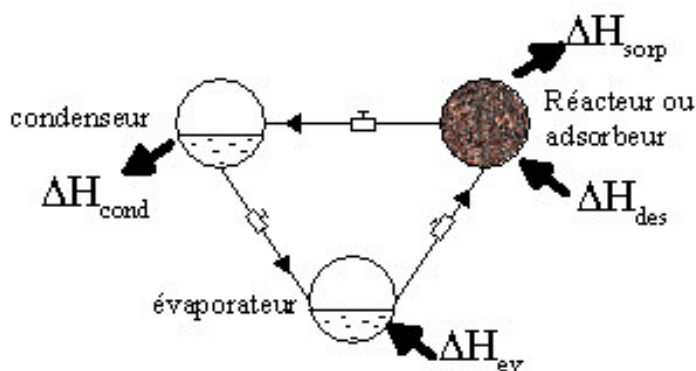


Figure 7 : Fonctionnement des systèmes par adsorption et sorption chimique.

Ces trois enceintes sont parfois reliées par des vannes afin de maîtriser les phases de fonctionnement du procédé. Le système peut également fonctionner sans vanne ni pompe et présente alors l'intérêt de ne comporter aucun organe mobile. Il peut donc avoir un fonctionnement silencieux, et plus robuste que les systèmes à absorption. Les deux phases (a) et (b) ont ici lieu successivement et ce procédé fonctionne donc de façon discontinue, ce qui impose le cyclage d'une masse thermique importante, diminuant le COP du système (Ziegler, 1999). Par ailleurs, un stockage frigorifique est nécessaire. Afin de pallier à cet inconvénient, un procédé couplant deux systèmes en opposition de phase peut aussi être utilisé pour produire du froid en continu lorsque la source de chaleur à  $T_h$  est disponible en continu.

Mais la principale limitation de ces systèmes réside dans les faibles paramètres de transfert de masse et de chaleur des lits de sorbant. Les adsorbants, comme le charbon actif, les zéolithes ou le silica-gel présentent des faibles conductivités thermiques et des porosités faibles (Anyanwu, 2003). Les sels réactifs présentent des limitations analogues (Spinner, 1993). Ces faibles transferts grèvent les puissances mises en jeu et peuvent entraîner une sorption incomplète et donc pénaliser le COP du système. Diverses solutions ont été proposées, comme la combinaison de différents adsorbants ou la mise en place d'ailettes métalliques dans les réacteurs pour augmenter leur conductivité thermique (Anyanwu, 2003).

Concernant les systèmes à réaction chimique, le laboratoire IMP puis PROMES a développé depuis 1983 un procédé de mise en œuvre original (Coste et al., 1983 ; Wagner, 1996) des sels utilisés dans les réacteurs thermochimiques dans des matériaux composites à base de graphite naturel expansé (GNE), appelés IMPEX et SOLDEX (en fonction de leur technique de mise en forme). Cette mise en œuvre a permis d'améliorer de manière importante la conductivité du lit de sorbant, les contacts entre les lits de sels et les parois des réacteurs, l'élasticité du lit, et les réacteurs ainsi formés présentent une bonne perméabilité au gaz réactif (annexe 1).

### 2.3 Procédés solaires à sorption

Dans le cas des procédés solaires à absorption, pour pallier à la discontinuité de la source de chaleur, de l'eau chauffée à haute température par des capteurs solaires peut être stockée dans des réservoirs isolés pour pouvoir être utilisée en continu par le système. Ce dispositif présente donc un volume conséquent si on souhaite un fonctionnement continu.

Dans le cas des systèmes à adsorption ou chimisorption, le procédé fonctionnant de façon discontinue, les deux phases de fonctionnement des systèmes suivent les phases quotidiennes d'ensoleillement diurne et de refroidissement nocturne. Pour permettre de régénérer le système, soit le réacteur/adsorbeur est chauffé par circulation d'eau issue de capteurs solaires classiques, soit le réacteur/adsorbeur est placé directement dans les capteurs solaires pour recevoir le rayonnement incident. En phase de nuit, on utilise alors respectivement soit de l'eau froide que l'on fait circuler autour du réacteur soit le refroidissement direct du réacteur par convection dans l'air extérieur si celui-ci est placé dans le capteur solaire.

Les performances des procédés solaires sont quantifiées par deux types de COP : le COP dit 'COP système' du procédé de production de froid en tant que tel, hors système de captation solaire, et le COP dit 'COP solaire' du procédé global prenant en compte le rendement du système de captation de l'énergie solaire incidente.

Le COP système est défini comme :

$$\text{COP}_{\text{sys}} = \frac{\text{froid produit}}{\text{énergie reçue par le réacteur}} \quad (6)$$

Le COP solaire est défini comme :

$$\text{COP}_{\text{sol}} = \frac{\text{froid produit}}{\text{énergie solaire incidente au capteur solaire}} \quad (7)$$

Ce  $\text{COP}_{\text{sol}}$  inclue le rendement des capteurs solaires, il est donc plus faible que le COP système.

## 2.4 Dispositifs expérimentaux réalisés

Les procédés de sorption ont déjà été utilisés pour la production de froid à des températures de climatisation (5 à 10°C) ou de réfrigération (0 à 5°C) depuis le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Depuis les années 30, ces procédés ont connu un intérêt déclinant, dû au développement industriel des systèmes à compression plus concurrentiels et présentant des COP élevés. Pourtant, les procédés à sorption ont connu un regain d'intérêt au cours des deux dernières décennies, pour différentes raisons :

- ces systèmes peuvent fonctionner sans organe mobile et donc sans bruit ni vibration
- ils ont la capacité de stocker la production de chaleur ou de froid à long terme et sans perte énergétique
- ils fonctionnent grâce à des sources d'énergie uniquement thermiques et peuvent utiliser notamment différents types de sources renouvelables (solaire, géothermique...)
- ils sont robustes
- ils peuvent utiliser des fluides frigorigènes neutres vis-à-vis de l'environnement.

Cependant, ces systèmes sont actuellement plus lourds et encombrants que leurs concurrents à compression et souffrent d'un coût d'investissement élevé.

On s'intéressera dans la suite aux réalisations expérimentales, utilisant des sources chaudes thermiques basse température, développées au cours des dix dernières années, en les distinguant selon leur niveau de température de production de froid.

## 2.4.1 Climatisation

Papadopoulos et al. (2003) présentent les procédés solaires de climatisation comme des technologies d'avenir, qui permettent principalement de réduire les pics de demandes en électricité du milieu de journée au cours de l'été. En effet, ces pics de demande posent des problèmes d'approvisionnement en énergie électrique de plus en plus aigus actuellement, en Europe du sud notamment. Les périodes de demande en climatisation et celles d'ensoleillement important étant étroitement liées, les procédés solaires semblent être une solution pertinente pour répondre à ce problème. Dans le cas de l'utilisation des systèmes à sorption pour un objectif de climatisation (production de froid à des températures de l'ordre de 5 à 10°C), des températures de source chaude à partir de 80°C sont suffisantes.

Une installation de production d'eau fraîche au Mexique, fonctionnant avec le couple bromure de lithium-eau pour la climatisation a montré un COP système de 0.53 à 0.73 pour des températures de régénération diurnes variant de 70 à 90°C (Best et Ortega, 1999).

Récemment, Sumathy et al. (2002) ont construit un prototype de production d'eau fraîche à deux étages pour une application solaire, présentant l'intérêt de pouvoir fonctionner grâce à de la chaleur basse température facilement atteignable par des capteurs solaires plans simples. Le système à absorption fonctionne avec le couple LiBr-H<sub>2</sub>O. Les températures de désorption sont de l'ordre de 65 à 80°C, pour de l'eau froide produite à 9°C et une condensation à 32°C. Le COP du système obtenu était de 0.31 à 0.39 en fonction de la température de régénération. Cependant, ce prototype n'a pas fonctionné en conditions solaires réelles, mais uniquement grâce à des sources chaudes à température contrôlée (par circulation d'eau).

Parallèlement, Saha et al. (2001) ont aussi développé un procédé solaire de production d'eau fraîche selon un cycle à deux étages (présenté figure 8), en utilisant l'adsorption et le couple silicagel-eau. Le COP du cycle présenté est de 0.36 pour une température de source froide de 8°C, de source chaude de 55°C et de condensation de 30°C, mais comme le système précédent, ce prototype a uniquement fonctionné avec des sources de chaleur à température contrôlée.

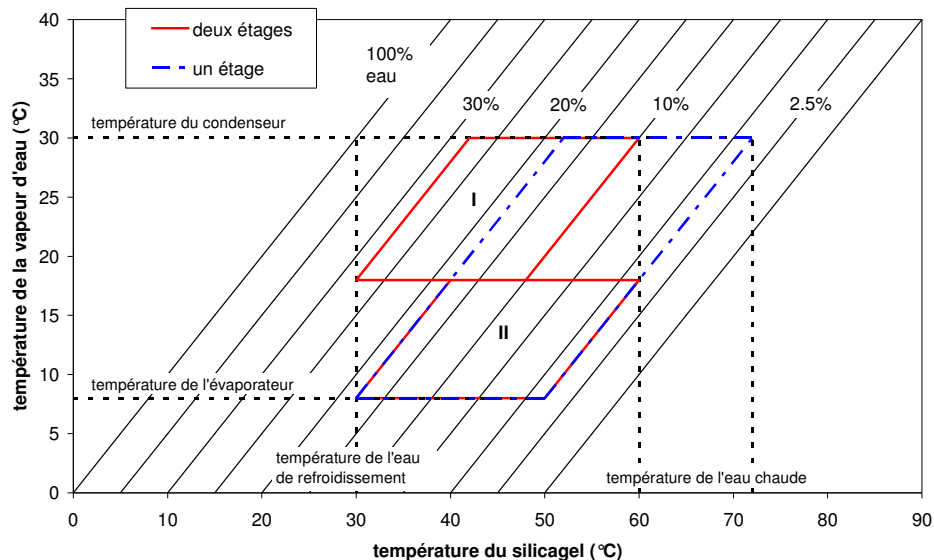


Figure 8 : Diagramme du système de production de froid à deux étages (Saha et al., 2001).

## 2.4.2 Réfrigération

Pour des applications de réfrigération (production de froid à des températures inférieures à 5°C), les procédés de sorption nécessitent en général des températures de source chaude supérieures à 90°C.

Tchernev a développé dès les années 70 un réfrigérateur solaire basé sur l'adsorption zéolithe-eau (Anyanwu, 2003). Le COP du système réalisé était de 0.15. Les températures de régénération du sorbant et de froid produit étaient respectivement de l'ordre de 120°C et 3°C pour une pression inférieure à 0.004 bar durant la phase de nuit. Ce premier prototype a été suivi de nombreux autres, notamment ceux de Guilleminot et Meunier (1979 à 1986), Boubakri, Grenier et Pons (1985 à 1987) ou Critoph (1986 à 1993) (Dieng et Wang, 2001).

Enibe et Iloje (1997) ont développé un dispositif de production de glace utilisant un capteur solaire plan double vitrage. Ce prototype à sorption chimique fonctionne avec le couple  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ . Les températures atteintes lors des phases de désorption sont de l'ordre de 80 à 100°C pour un fonctionnement au Niger. Ce système a permis de produire de la glace avec un COP solaire expérimental variant jusqu'à 0.06.

Un autre prototype solaire à réaction chimique solide-gaz entre  $\text{SrCl}_2$  et  $\text{NH}_3$  a été conçu et testé récemment en Inde (New Delhi) (Bansal et al., 1997). Le sel réactif était élaboré sous forme d'IMPEX. Ce prototype a permis d'atteindre des températures de production de froid de -4°C après 3 jours de refroidissement de la chambre froide, pour des températures de régénération du sorbant comprises entre 100 et 130°C. Le COP solaire du cycle a atteint une valeur de 0.08 au cours des journées étudiées.

Les procédés solaires à sorption ont fait l'objet d'importantes études au cours des dernières années en Chine. Ce pays présente en effet des régions étendues qui ne bénéficient pas d'approvisionnement électrique sûr et les technologies solaires y sont des alternatives d'avenir pour la conservation des denrées. De nombreux prototypes y ont été testés. Des systèmes de production de glace ou de production hybride de froid et d'eau chaude sanitaire par adsorption ont été développés, à partir des couples charbon actif-méthanol ou charbon actif-éthanol et de sources chaudes atteignant des températures de l'ordre de 100°C. Les COP expérimentaux des prototypes varient entre 0.06 et 0.15 (Li et al., 2002a et 2002b ; Wang, 2001, Li et Wang, 2002 ; Li et al., 2004a et 2004b ; Li et al., 2005).

Récemment, Anyanwu et Ezekwe (2003) ont développé au Niger un prototype de production de glace par le procédé d'adsorption charbon actif-méthanol. Un capteur solaire plan à simple vitrage a été utilisé. Leur prototype n'a permis d'atteindre que des températures de production de froid de 1°C pour des températures de régénération du sorbant comprises entre 80 et 100°C. Le COP du cycle est de 0.056 à 0.093 et le COP solaire de 0.007 à 0.015 au cours des journées étudiées.

Un autre prototype à adsorption fonctionnant avec la même paire de réactifs et le même type de capteur solaire a également été testé au Burkina-faso (Buchter et al., 2003). Il a permis de produire de la glace et les COP solaires expérimentaux obtenus sur les 20 jours de tests variaient entre 0.087 et 0.131.

En Suisse, un prototype haute performance fonctionnant avec le couple silicagel-eau et utilisant un capteur solaire plan simple vitrage a été développé. Le sorbant est placé directement au sein du capteur solaire qui présente également la caractéristique de pouvoir s'ouvrir au cours de la nuit (par ouverture de la face arrière et de l'isolant du capteur) afin d'augmenter la convection naturelle et de

favoriser le refroidissement du sorbant au cours de la nuit. Ce système de production de glace et de stockage de froid a présenté des performances intéressantes, avec un COP solaire de 0.16 (Hildbrand et al., 2004).

Ainsi, les procédés solaires à sorption font actuellement l'objet d'un intérêt certain. Ces procédés, qui permettent d'obtenir des températures de production de froid supérieures à  $-5^{\circ}\text{C}$ , sont actuellement développés à l'échelle pré-industrielle pour des applications de rafraîchissement, de climatisation ou encore de production de glace. Cependant, qu'en est-il des procédés de production de froid à température inférieure ?

### 2.4.3 Possibilité d'une congélation solaire ?

Il n'existe actuellement aucun procédé à sorption de production de froid à très basse température à partir de capteurs solaires basse température. En effet, les procédés qui ont été expérimentés peuvent produire du froid à des températures inférieures à  $-10^{\circ}\text{C}$  mais nécessitent des sources chaudes à des températures de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$  minimum. Cependant, on peut noter quelques réalisations présentées récemment qui utilisent des ressources basse température.

Tamainot et Critoph (1997) ont développé un réfrigérateur à adsorption utilisant le couple charbon actif-ammoniac. Leur système a permis de produire du froid à des températures jusqu'à  $-19^{\circ}\text{C}$ , mais la température de source chaude nécessaire était dans ce cas comprise entre  $105$  et  $110^{\circ}\text{C}$ .

Erhard et Hahne (1997 et Erhard et al. 1998) ont développé un procédé solaire à sorption utilisant la réaction chimique entre l'ammoniac et le chlorure de strontium  $\text{SrCl}_2$ . Le COP du système variait entre 0.045 et 0.082 pour des températures de froid jusqu'à  $-10^{\circ}\text{C}$ , mais en utilisant des capteurs solaires à concentration permettant d'atteindre des températures de  $100^{\circ}\text{C}$  pour la régénération.

Berlitz et al. (1998) ont développé un réfrigérateur fonctionnant avec le couple ammoniac-eau. Les températures de froid produit ont atteint  $-20^{\circ}\text{C}$ , mais le système nécessite une température de source chaude supérieure à  $200^{\circ}\text{C}$ .

Best et Pilatowsky (1998) évoquent des expériences menées en Californie produisant du froid à des températures situées entre  $-20$  et  $-10^{\circ}\text{C}$ , grâce aux technologies d'absorption eau-ammoniac et ammoniac-nitrate de lithium, mais en utilisant de la vapeur géothermale à une température comprise entre  $90$  et  $130^{\circ}\text{C}$ . Ces mêmes auteurs évoquent le développement au Mexique d'une technologie d'absorption eau-ammoniac pour la congélation rapide et la conservation du poisson. Ce système a permis d'obtenir des températures de l'ordre de  $-40^{\circ}\text{C}$ , mais nécessite une source chaude à  $150$ - $160^{\circ}\text{C}$  à partir de capteurs solaires paraboliques.

Wang (2001), enfin, fait référence à un système de production de froid par adsorption charbon actif-méthanol permettant d'obtenir des températures d'évaporation de l'ordre de  $-13.5$  à  $-15.5^{\circ}\text{C}$ , utilisant de la chaleur à des températures variant de  $90$  à  $100^{\circ}\text{C}$ .

La nécessité d'augmenter la température de source chaude au cours de la journée pour diminuer les températures de froid produit au cours de la nuit est présentée figure 9. Ce problème est lié, pour un fluide de travail donné, au choix du sorbant utilisé. Au cours de la nuit, on peut refroidir l'enceinte de sorption, soit par l'air extérieur soit par de l'eau froide sanitaire, donc à des températures de l'ordre de  $15$  à  $30^{\circ}\text{C}$  en fonction des climats. Pour produire du froid à la basse température  $T_b$  souhaitée, la pression du système en phase de sorption est fixée par l'équilibre liquide/gaz du fluide

choisi, ici à  $P_{b2}$ . Si l'on considère deux sorbants possibles  $S_1$  et  $S_2$ , pour la pression de travail  $P_{b2}$ , le sorbant  $S_2$  est en position de sorption à  $T_m$  et peut donc être utilisé mais  $S_1$  est en position de désorption et ne peut donc induire une production de froid à  $T_b$ . La température minimale de production de froid possible par le couple  $S1/G$  est  $T_{b1min}$ , supérieure à  $T_b$ . Par conséquent, plus la température de froid désirée sera faible, plus la température de désorption nécessaire sera élevée ( $T_{h2} > T_{h1}$ ) puisque la pression en phase de décomposition ( $P_h$ ) est également fixée par la température extérieure.

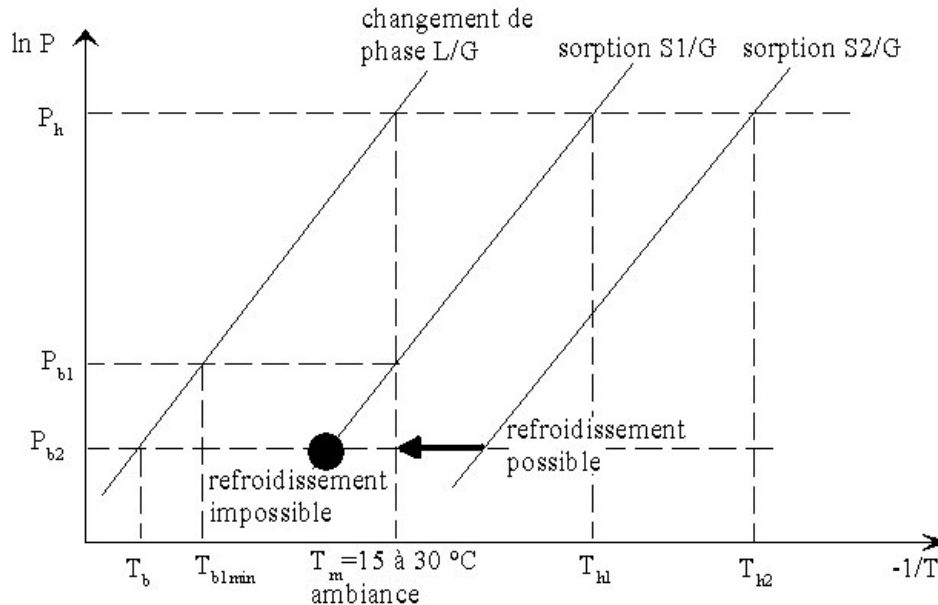


Figure 9 : Relation entre température haute de désorption et température basse de production de froid.

Or, ces températures de source chaude requises pour produire du froid à température inférieure à  $-10\text{°C}$  ne sont pas compatibles avec les niveaux de température obtenus par des capteurs solaires plans. En effet, le rendement des capteurs solaires plans à simple ou à double vitrage diminue considérablement à haute température (à plus de  $70\text{°C}$ ) du fait de l'accroissement des pertes thermiques, proportionnelles à l'écart de température entre le capteur et l'air extérieur. Kalogirou (2004) donne des températures de fonctionnement moyen pour les capteurs solaires plans simples comprises entre  $30$  et  $80\text{°C}$ . Par ailleurs, les capteurs présentant des technologies plus complexes (de type capteurs à concentration cylindro-paraboliques, ou paraboliques, ou de type capteurs sous vide) permettent d'atteindre des températures supérieures, de l'ordre de  $50$  à  $200\text{°C}$  mais présentent des coûts d'investissement encore très élevés : en 2001, le rapport du coût d'installation entre ces deux technologies était de l'ordre de 4 (Grossman, 2002).

Pour l'intégration dans l'habitat de procédés thermochimiques de production de froid à des températures permettant la conservation longue durée des biens alimentaires à partir d'une source chaude solaire, il convient donc de développer des technologies utilisant de la chaleur basse température (de l'ordre de  $60$  à  $70\text{°C}$ ) pour produire du froid à des niveaux de températures inférieurs à  $-18\text{°C}$  en utilisant des capteurs solaires plans simples et peu onéreux.

## 3 Choix du couple réactif

### 3.1 Choix du fluide de travail

Pour les systèmes de production de froid par adsorption ou réaction chimique, un nombre important de couples peut être choisi, comme présenté par Wongsuwan et al. (2001). De même, dans le domaine de l'absorption, une étude a montré que le nombre de fluides possibles s'élevait à 40 environ et les absorbants à 200 (Srikhirin et al., 2001). Les couples possibles peuvent être classés en fonction du gaz choisi. Dans le domaine de la production de froid par sorption, les fluides frigorigènes les plus utilisés sont le méthanol, l'eau et l'ammoniac (Dellero, 1997).

Le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) est un gaz envisageable qui est adsorbé par le charbon actif. Il a été de nombreuses fois étudié et utilisé au cours des dernières années. Cependant, la décomposition du méthanol à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$  impose une prise de précautions pour son utilisation dans des applications solaires.

L'eau présente l'avantage d'être stable sur une large gamme de température et de pression, d'avoir une grande enthalpie de vaporisation, d'être abondante et neutre vis-à-vis de l'environnement et non toxique. Cependant, les pressions opératoires sont très faibles, donc sa mise en oeuvre nécessite des technologies de vide. De plus, sa température de solidification ne permet pas de l'utiliser pour des applications très basse température.

L'ammoniac a été couramment utilisé à la fois pour des procédés de chauffage comme pour la production de froid. Ce fluide est stable sur une large gamme de température et de pression, présente une enthalpie de vaporisation élevée et son point de congélation est de  $-77^\circ\text{C}$ . De plus, il est relativement abondant et donc de coût limité. Cependant, à haute température, la pression de l'ammoniac est élevée, et ce fluide est volatil, toxique et corrosif (Auburtin, 1999). En ab- et adsorption, les couples eau-ammoniac et charbon actif-ammoniac ont été utilisés fréquemment pour des applications basse température. Dans les procédés à sorption chimique, l'ammoniac a également été largement étudié et expérimenté, en particulier avec des sels réactifs de type chlorures.

La méthylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), fluide dérivé de l'ammoniac, réagit également avec des sels de type chlorures, comme le  $\text{CaCl}_2$  ou le  $\text{LiCl}$  (Crozat et al., 1984 et 1985) et présente l'intérêt de permettre des pressions de travail plus basses que l'ammoniac (environ 6 bar à  $40^\circ\text{C}$  par exemple contre 16 bar pour l'ammoniac). Cependant, au cours des dernières années on ne note pas de développement de procédés de sorption utilisant la méthylamine comme fluide de travail.

Le fluide de travail retenu est donc l'ammoniac (détails en annexe 2), dont l'équation d'équilibre pour le changement de phase liquide-gaz est :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-23366}{R.T} + \frac{193.3}{R} \quad (8)$$

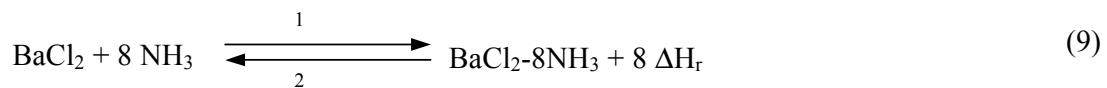
### 3.2 Choix du sorbant

Les critères de choix du couple mis en jeu pour une application donnée sont les suivants :



- les conditions d'équilibre du couple considéré, déterminées par l'équation d'équilibre thermodynamique ou les isostères de sorption
- la densité énergétique (une importante stoechiométrie  $\gamma$  du sorbant avec le fluide choisi et une importante enthalpie de changement de phase pour ce fluide)
- la stabilité chimique et mécanique, puisque les systèmes sont amenés à fonctionner sur un grand nombre de cycles
- la toxicité, la corrosivité, l'explosivité et l'inflammabilité
- le coût des composés
- l'impact environnemental.

A partir de l'ensemble de ces considérations, et de l'étude des différents choix (développés en annexe 2), un seul procédé reste possible, la sorption par réaction solide-gaz et un seul couple de réactifs: le couple chlorure de baryum-ammoniac, qui réagit selon l'équation :



Après étude de l'équilibre thermodynamique de ce couple à l'aide de différentes données de la littérature (annexe 3), l'équation d'équilibre thermodynamique moyenne pour le couple  $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$  qui a été retenue est (figure 10) :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-38250}{R.T} + \frac{232.4}{R} \quad (10)$$

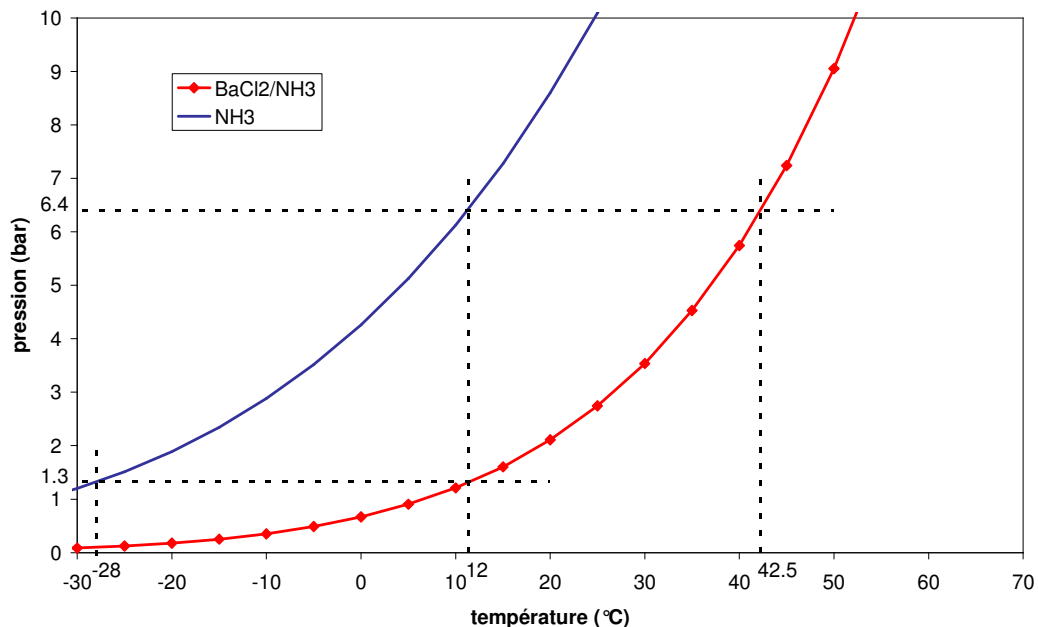


Figure 10 : Conditions opératoires à l'équilibre thermodynamique pour le cycle simple effet de production de froid à -28°C utilisant le couple  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$ .

A partir de ce couple réactif, une étude du cycle a été réalisée afin de s'assurer de la possibilité de fonctionnement du procédé dans ses différentes phases. Or, comme illustré figure 10, la température d'équilibre du sel à la pression d'évaporation (1.3 bar, correspondant à la pression d'équilibre

liquide-gaz de l'ammoniac à  $-28^{\circ}\text{C}$ ), est de  $12^{\circ}\text{C}$ . Or, la température extérieure pour les climats européens, et en particulier le climat méditerranéen où ce procédé de congélation solaire doit être installé, est nettement supérieure à  $12^{\circ}\text{C}$  sur la majeure partie de l'année et en particulier pendant les périodes les plus ensoleillées, durant lesquelles le système doit fonctionner. Il est donc impossible de refroidir le réacteur par convection naturelle à température suffisamment basse pour l'objectif de production de froid donné. Une étude a donc été menée sur les potentialités de refroidissement du capteur solaire par rayonnement vers la voûte céleste en phase de nuit.

### 3.3 Potentialités du refroidissement nocturne des réacteurs par rayonnement

Compte tenu des faibles puissances de réaction mises en jeu (qui seront développées chapitre 2), le transfert de chaleur par radiation vers la voûte céleste est une possibilité de refroidissement nocturne des capteurs contenant les réacteurs en dessous de la température extérieure. Le rayonnement du fond du ciel provenant de tout point de l'espace peut être considéré comme le rayonnement d'un corps noir à 3 à 4 K. L'émission radiative correspondante du fond du ciel vers l'atmosphère terrestre est alors négligeable. Si on se positionne à la surface terrestre, du point de vue radiatif, l'atmosphère se comporte comme un corps gris.

Un bilan radiatif simple a été réalisé pour une surface de capteur solaire, dans le cas optimal où le capteur sans vitre est considéré comme un corps noir.

La puissance rayonnée par la surface de réacteur est donnée par l'équation de Stefan-Boltzmann:

$$Q_{\text{capt}} = \epsilon_{\text{capt}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{capt}}^4 \quad (11)$$

En considérant le capteur comme un corps noir, son émissivité est  $\epsilon_{\text{capt}}=1$ .

Parallèlement, le rayonnement incident venant de l'atmosphère capté par la surface d'un capteur solaire peut être calculé d'après (12), corrélation utilisée par Nikolayev et al. (2001) :

$$Q_{\text{ciel}} = \epsilon_{\text{ciel}} \cdot \epsilon_{\text{capt}} \cdot \sigma \cdot T_{\text{ext}}^4 \quad (12)$$

où  $T_{\text{ext}}$  est la température ambiante et dans le cas du capteur considéré comme un corps noir, l'émissivité est égale à l'absorbance ( $\epsilon_{\text{capt}}=1$ ).

De plus,  $\epsilon_{\text{ciel}}$  peut être calculée d'après :

$$\epsilon_{\text{ciel}} = \epsilon_{\text{ciel0}} + N \cdot \left(1 - \epsilon_{\text{ciel0}} - \frac{8}{T_{\text{ext}}}\right) \quad (13)$$

et 
$$\epsilon_{\text{ciel0}} = 0.72 + 0.005 \cdot (T_{\text{ext}} - 273) \quad (14)$$

N est ici le taux de couverture nuageuse, variant entre 0 et 1.

En considérant une température de capteur solaire  $T_{\text{capt}}$  et d'air extérieur  $T_{\text{ext}}$  de  $12^{\circ}\text{C}$ , la radiation émise par le capteur  $Q_{\text{capt}}$  est d'environ  $374 \text{ W/m}^2$ . La radiation reçue de l'atmosphère varie entre 292 et  $364 \text{ W/m}^2$  respectivement pour un ciel complètement dégagé ( $N=0$ ) et complètement couvert ( $N=1$ ).

Le bilan radiatif à la surface du capteur implique donc une puissance de refroidissement radiatif de 10 à 82 W/m<sup>2</sup>, dans le cas d'un capteur solaire considéré comme un corps noir et sans vitre.

Or, en phase de jour, le rayonnement moyen reçu sur le site de Perpignan au cours de l'année est de l'ordre de 700 à 800 W/m<sup>2</sup> en journée (Bernard, 2004). Si l'on considère que les phases de décomposition et de synthèse sont de même durée, la puissance incidente nécessaire en phase de jour doit être la même que la puissance émise en phase de nuit. Or, la comparaison des puissances émises et reçues durant les deux phases montre que la surface nécessaire pour émettre la chaleur en phase de nuit doit être 10 à 80 fois plus importante que la surface nécessaire à la captation solaire. Ceci n'est pas acceptable, pour conserver des dimensions raisonnables pour le procédé.

D'autre part, le verre interdit généralement tout rayonnement au-delà de 3 microns, ce qui est suffisant pour laisser passer majoritairement le flux solaire (qui se situe entre 0.18 et 3 microns) et stopper le flux ré-émis par l'absorbeur (entre 3 et 50 microns à 70°C) comme illustré figure 11. Cependant, en cycle nocturne où la température de l'absorbeur est de 12°C, l'émission se situe principalement entre 3.5 et 60 microns: elle est donc très fortement limitée par le vitrage. Par conséquent, compte tenu de la nécessité d'une vitre sur le capteur pour assurer un bon rendement de captation et des températures suffisamment élevées du réacteur en phase diurne, il est impossible de refroidir radiativement le réacteur pour l'objectif donné en conservant une surface raisonnable de capteur.

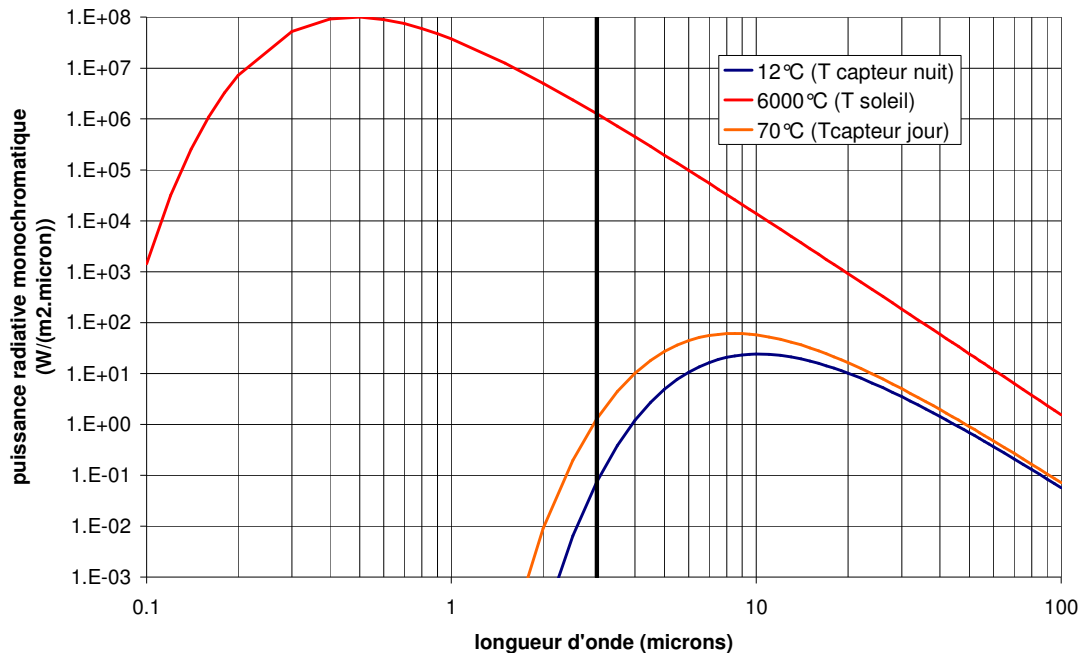


Figure 11 : Répartition de la puissance émise par un corps en fonction de la longueur d'onde et de la température de celui-ci.

Par conséquent, le procédé de base mettant en oeuvre le couple BaCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>, ne permet pas la production de froid à -30°C à partir de chaleur basse température produite par des capteurs solaires plans. Il est donc nécessaire de recourir à des procédés plus complexes, par combinaison de dipôles thermochimiques, afin d'atteindre l'objectif fixé. Une étude exergetique des cycles est donc réalisée pour caractériser les possibilités de production de froid à très basse température à partir de chaleur solaire basse température.

## 4 Identification de cycles possibles par l'analyse exergetique

Une étude exergetique des cycles obtenus par combinaisons de dipôles est réalisée, afin d'analyser leurs performances et leur adéquation à la production de froid basse température à partir d'une source chaude basse température.

Dans cette étude théorique, on étudie les procédés de sorption en général. L'application pratique des procédés ainsi conçus devra déterminer si les processus engagés seront de type absorption, adsorption, réaction chimique ou changement de phase.

Cette étude exergetique concerne des procédés idéaux et ne tient donc pas compte des irréversibilités des processus mis en jeu. Par simplification, on considère les enthalpies des processus engagés au sein des dipôles identiques quelque soit le processus et indépendantes de la pression et de la température. Les valeurs exactes seront prises en compte lors de l'étude des possibilités de mise en œuvre des concepts ainsi définis.

Des travaux de recherche récemment menés au laboratoire PROMES ont permis de caractériser à partir d'analyses exergetiques des structures de procédés originaux. Ces études concernent des machines de production de froid de COP idéaux égaux à 1, 2 ou 3 (Stitou et al., 2005), des procédés assurant simultanément la production de froid et de chaleur à des niveaux de température plus élevés mais à COA = 0.5 et des procédés présentant la possibilité de transport de froid ou de chaleur à longues distances (Spinner et al., 2002 et 2003). Sur cette base, l'analyse développée dans la suite a permis de définir des structures idéales de procédés pour des applications de production de froid à basse température (-30°C) à partir de chaleur solaire basse température (70°C).

### 4.1 Bases de l'analyse

#### 4.1.1 Etude des systèmes idéaux

L'exergie est un concept permettant de quantifier non seulement la quantité d'énergie considérée, mais également sa qualité en terme de potentiel (thermique, chimique, mécanique...). L'exergie d'une quantité Q d'énergie est donc la quantité de cette énergie effectivement transformable en énergie mécanique. Ainsi la part d'exergie de l'énergie mécanique, de même celle de l'électricité, est de 100%. Par contre, une quantité de chaleur ou d'énergie chimique ne peut pas être intégralement transformée en énergie mécanique.

Le contenu exergetique d'une quantité de chaleur Q à la température T est alors déterminé par :

$$E = \theta.Q \quad (15)$$

où  $\theta$  est le facteur de Carnot défini par :

$$\theta = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (16)$$

Ainsi, la qualité en terme de potentiel d'une quantité de chaleur  $Q$  dépend de la température  $T$  à laquelle elle est disponible et de son environnement. L'exergie d'une quantité de chaleur à une température  $T$  est l'énergie mécanique que produirait un moteur de Carnot fonctionnant entre les températures  $T$  et la référence de l'environnement à  $T_0$ . Plus la chaleur est disponible à haute température, plus sa qualité et donc son exergie sont importantes. Dans le cas de températures inférieures à  $T_0$ , plus la température est faible, plus l'exergie de cette quantité de chaleur est importante.

L'analyse exergetique menée sur des cycles idéaux est basée sur les définitions des rendements, efficacités et effectivités exergetiques. Le rendement exergetique a été défini par Grassman (1950) comme le rapport de l'ensemble des exergies sortantes  $E''$  sur les exergies entrantes  $E'$  d'un système (figure 12) :

$$\eta_G = \frac{E''}{E'} = 1 - \frac{D}{E'} \quad (17)$$

où  $D$  représente l'exergie détruite par les irréversibilités résultant de la mise en œuvre réelle du système.

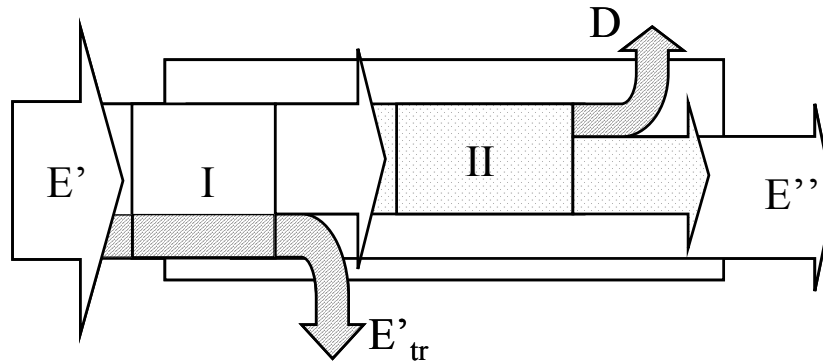


Figure 12 : Partage d'un système en (I) un système idéal et (II) un système réel.

Une autre définition, issue des travaux de Brodyanski et al. (1994), présente le concept d'exergie en transit : il s'agit de la part d'exergie entrante qui conserve sa forme énergétique en traversant le système. Ainsi, l'exergie en transit peut être identifiée à la fois dans les exergies entrantes et les exergies sortantes. Dans le cas de quantités de chaleur, la part d'exergie en transit  $E_{tr}$  dans un système est définie à partir du facteur de Carnot le plus faible (en entrée ou sortie du procédé considéré). Ainsi, le rendement intrinsèque  $\eta_{int}$ , ou efficacité d'un système, est défini comme (Spinner et al. 1997) :

$$\eta_{int} = \frac{E'' - E_{tr}}{E' - E_{tr}} \quad (18)$$

Ce rendement prend en compte l'exergie vraiment consommée et produite par un système et permet de répondre à une faiblesse du rendement classique de Grassman. Ainsi, considérant par exemple un échangeur dans lequel les 2 fluides circulants n'échangent aucune quantité de chaleur, on a  $E' = E'' = E_{tr}$ . Ainsi  $\eta_G = 1$  mais  $\eta_{int} = 0$ . Le rendement de Grassman de 1 impliquerait que le procédé soit parfait thermodynamiquement, alors que le système n'accomplit pas son rôle de transfert de chaleur, ce qui est mis en évidence par le rendement intrinsèque.

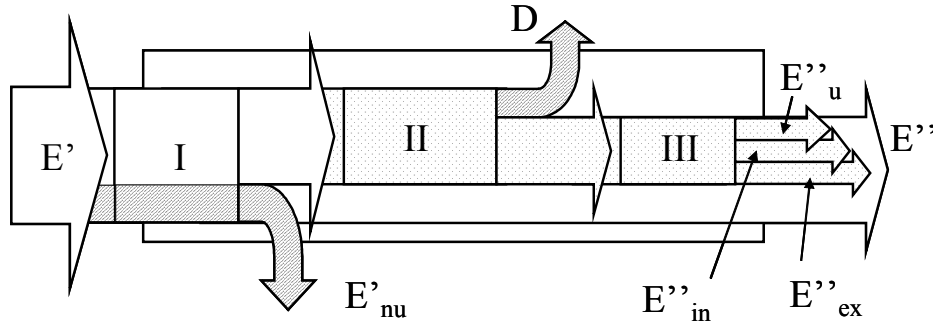


Figure 13 : Partage d'un système en (I) un système idéal, (II) un système réel et (III) un système réel où on distingue les types d'exergies sortantes.

Enfin, l'effectivité exergetique (ou productivité exergetique ou yield) idéale et pratique est définie (Sorin et al., 2002) par le rapport entre l'exergie utile produite, pour laquelle le système est réellement conçu, et l'exergie entrante:

$$\eta = \frac{E''_u}{E'} \quad (19)$$

Ainsi, on distinguera dans le système idéal (I figure 12 et 13) auquel on fournit l'exergie  $E'$  :

- l'exergie non utilisée  $E'_{nu}$  ne faisant que transiter dans ce système idéal, égale à l'exergie en transit  $E'_{tr}$  de la définition de Brodyanski et al. (1994).
- l'exergie qui va effectivement être convertie ou transformée dans le système réel  $E' - E'_{nu}$ .

Le coefficient de conversion idéal  $x_e$  défini par (20), qui représente la capacité du système à transformer l'exergie entrante, doit donc être maximisé.

$$x_e = \frac{E' - E'_{nu}}{E'} \quad (20)$$

Dans le système réel (II et III figure 13), les exergies détruites  $D$ , produites en excès  $E''_{ex}$  et inexploitées  $E''_{in}$  sont distinguées de l'exergie utile  $E''_u$  pour laquelle le système a été réellement conçu. On définit ainsi la sélectivité du système, qui quantifie la capacité du système à produire de l'exergie vraiment utile pour l'utilisateur :

$$e_w = \frac{E''_{ex} + E''_{in}}{E'} \quad (21)$$

L'effectivité exergetique d'un système est définie comme :

$$\eta = \frac{E''_u}{E'} = x_e - d - e_w \quad (22)$$

où  $d = \frac{D}{E'}$

Dans le cas idéal ( $D=0$ ), l'effectivité exergetique (22) d'un système,  $\eta_i$ , est caractérisée uniquement par le coefficient de conversion et la sélectivité du système comme :

$$\eta_i = x_e - e_w \quad (23)$$

Afin de maximiser l'effectivité d'un système idéal, il s'agit donc de rechercher des structures de procédés qui permettent de maximiser le coefficient de conversion idéal  $x_c$  à 1 et de minimiser la sélectivité  $e_w$  à 0.

#### 4.1.2 Etude exergetique du dipôle thermochimique idéal

Les dipôles thermochimiques (dont le principe est rappelé figure 14) peuvent être étudiés exergetiquement grâce au diagramme facteur de Carnot-chaleur  $\theta$ - $Q$  présenté figure 14c. Sur ce diagramme, une phase d'un pôle du dipôle peut être représentée par un trait horizontal, dont l'ordonnée correspond à la température opératoire, et la longueur correspond à la quantité de chaleur absorbée ou rejetée  $\Delta H$ . Ainsi, la surface comprise entre le trait horizontal et l'axe des abscisses représente l'exergie absorbée ou rejetée par le pôle pendant la phase considérée.

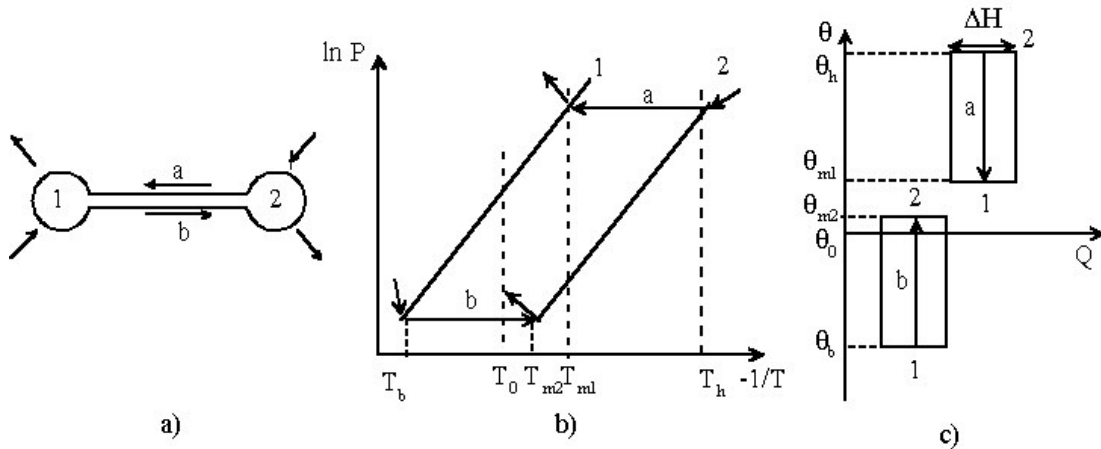


Figure 14 : a) Le dipôle mettant en oeuvre les processus physico-chimiques 1 et 2  
 b) Représentation, dans le diagramme de Clausius-Clapeyron, des conditions thermodynamiques de fonctionnement du dipôle dans ses deux phases temporelles.  
 c) Représentation, dans le diagramme  $\theta$ - $Q$ , des exergies  $Q\theta$  mises en jeu dans un procédé idéal de production de froid à  $\theta_b$  à partir de chaleur à  $\theta_h$ .

Lorsque l'on considère le dipôle dans son ensemble, on peut analyser le transfert d'exergie d'un pôle vers l'autre. La quantité de chaleur transférée est proportionnelle à l'enthalpie mise en œuvre dans les deux phénomènes. Comme on considère ces enthalpies égales, les longueurs des traits horizontaux sont donc égales. Par contre, la qualité des énergies mises en œuvre dépend des conditions de température imposées au dipôle lors de cette phase. Ainsi, les flèches ascendantes et descendantes (a) et (b) sur la figure 14c représentent une dégradation du potentiel thermique de  $T_h$  à  $T_{m1}$  dans le dipôle durant la phase (a) et une remontée du potentiel thermique de  $T_b$  à  $T_{m2}$  dans le dipôle lors de la phase (b). Cette dégradation nécessaire dans le dipôle (a) permet ainsi la remontée du potentiel dans le dipôle (b) (analogie du balancier) au cours d'une phase ultérieure de fonctionnement.

Dans le cas idéal, l'exergie valorisée est égale à l'exergie dévalorisée. En effet, pour une machine idéale, l'exergie entrante est conservée à la sortie :

$$\Delta H_1 \cdot \theta_b + \Delta H_2 \cdot \theta_h = \Delta H_1 \cdot \theta_{m1} + \Delta H_2 \cdot \theta_{m2} \quad (24)$$

Ainsi, la dégradation de potentiel thermique par le dipôle est égale à la remontée de potentiel au cours de la phase suivante :

$$\Delta H_2 \cdot \theta_h - \Delta H_1 \cdot \theta_{m1} = \Delta H_2 \cdot \theta_{m2} - \Delta H_1 \cdot \theta_b \quad (25)$$

Les aires représentant ces transferts d'exergies sont donc égales  $\Delta H_1 \cdot (\theta_h - \theta_{m1}) = \Delta H_2 \cdot (\theta_{m2} - \theta_b)$  ce que l'on retrouve figure 14c.

D'après l'étude des systèmes idéaux paragraphe 4.1.1,  $T_h$  doit être égale à la température de régénération. Ainsi, l'exergie de la chaleur motrice du procédé non utilisée  $E''_{nu}$  est nulle et donc  $x_c$  est égal à 1 d'après l'égalité (20). Ceci signifie que la chaleur à fournir au procédé doit être à la température nécessaire et non supérieure. De plus,  $T_c$  doit être le niveau de froid souhaité et non inférieur. Ainsi, il n'y a pas d'exergie produite en excès  $E''_{ex}$ . Le niveau de température de production de froid doit être adapté au besoin réel. Enfin,  $T_{m1}$  et  $T_{m2}$  doivent être égales à  $T_0$ . La température des rejets de chaleur des processus engagés dans le dipôle fermé correspond alors à la température ambiante. Donc, les rejets de chaleur se font à  $\theta = 0$ . L'exergie inexploitée  $E''_{in}$  est donc également nulle. D'après (19) et (21), lorsque toutes ces conditions sont réunies, l'effectivité exergetique du procédé est égale à 1 dans le cas idéal. Le fonctionnement du dipôle correspondant est représenté figure 15.

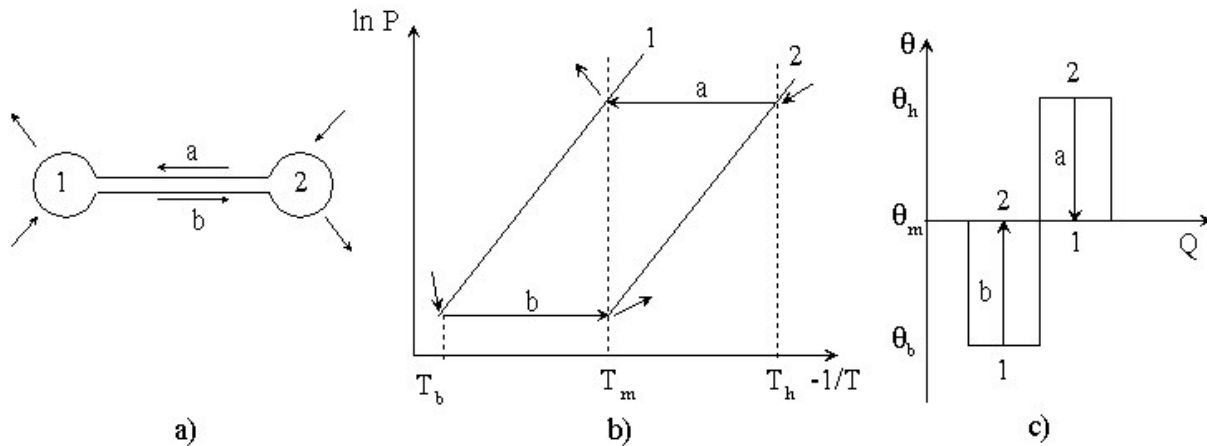


Figure 15 : b) Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron et c) dans le diagramme  $\theta$ - $Q$ , des conditions thermodynamiques de fonctionnement idéales du dipôle a) dans ses deux phases temporelles.

Pour optimiser l'effectivité exergetique idéale d'un procédé de production de froid, il convient donc d'ajuster de manière optimale les niveaux de température des processus engagés dans les différents pôles en fonction des sources et puits d'énergie disponibles. Ceci concerne uniquement le cas des procédés idéaux, comme nous l'avons souligné précédemment. L'étude des irréversibilités des processus de transfert sera introduite dans l'analyse des procédés réels.

### 4.1.3 Analyse du COP possible pour le procédé de congélation solaire

Comme présenté équation (3), le COP du système est défini par le rapport des enthalpies  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  des processus engagés dans les éléments 1 et 2 du dipôle (figure 15), où le processus 1 est celui producteur de froid durant l'une des phases de fonctionnement. D'après (15),  $E'$  et  $E''_u$  valent ici respectivement  $\Delta H_2 \cdot \theta_h$  et  $\Delta H_1 \cdot \theta_b$ . Le COP du système peut donc être relié à son effectivité exergetique  $\eta$ , en particulier dans le cas idéal :



$$\text{COP}_i = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = \eta_i \frac{\theta_h}{|\theta_b|} \quad (26)$$

Il apparaît ici que si l'on souhaite concevoir un procédé produisant du froid à  $T_b = -28^\circ\text{C}$  avec  $T_0 = 15^\circ\text{C}$  et dont l'effectivité exergetique ideale  $\eta_i$  est égale à 1 avec un  $\text{COP}_i$  de 1 alors  $T_h$  doit être au moins égal à  $76^\circ\text{C}$  (les enthalpies des processus 1 et 2 étant égales). De plus, les analyses par la thermodynamique endoréversible de tels procédés montrent l'importance des irréversibilités externes sur les performances réelles (Stitou et Spinner, 2005). Il est donc irréaliste de rechercher un  $\text{COP}_i$  égal à 1, en limitant le niveau de la température haute à 70 ou  $80^\circ\text{C}$  seulement, compatible avec l'utilisation de capteurs solaires plans.

Il faut donc concevoir dans cette étude des structures de machines idéales de  $\text{COP}_i$  inférieur à 1. Ce COP peut bien sûr être choisi indifféremment entre 0 et 1. Nous nous sommes intéressés ici uniquement aux machines idéales dont le COP est fixé à 0.5. Dans ce cas, dans le but de produire du froid à  $-28^\circ\text{C}$  avec  $T_0 = 15^\circ\text{C}$ , la température haute idéale est de  $42^\circ\text{C}$ . Cette température haute est compatible cette fois avec le niveau de 70 à  $80^\circ\text{C}$  et avec les irréversibilités qui seront présentes lors de l'application du procédé de manière pratique.

## 4.2 Choix des structures idéales de dipôles

D'après (26), pour obtenir une valeur de  $\text{COP}_i$  de 0.5 avec une effectivité exergetique égale à 1, il est nécessaire d'introduire deux fois plus de chaleur que de froid produit. Ceci implique que le facteur de Carnot  $|\theta_b|$  est égal au double de  $\theta_h$ . Le fonctionnement le plus simple de dipôles dans cette configuration est représenté sur la figure 16 et nommé (A). Les exergies introduites dans les pôles 2 et 3 et produites dans le pôle 1, représentées par les surfaces (a+b) et (c) dans le diagramme  $\theta$ -Q, sont bien égales. L'effectivité exergetique de ce procédé idéal est donc bien de 1.

Les deux dipôles (a) et (b) de régénération peuvent fonctionner simultanément ou successivement. Trois processus physico-chimiques sont nécessaires pour assurer le fonctionnement souhaité, comme cela est représenté sur la figure 16b. Une réalisation possible de cette structure de procédé idéale est présentée figure 17. Dans ce cas, les trois dipôles sont mis successivement en fonctionnement. La production de froid est effectuée pendant une phase sur trois par le pôle 1 (vannes a et b fermées) et pendant les deux autres phases, la régénération successive des pôles 2 et 3 a lieu (régénération du pôle 2 avec les vannes b et c fermées puis régénération du pôle 3 avec les vannes a et c fermées). La gestion de ces trois vannes permet d'éviter un doublement de la construction d'un ou plusieurs pôles. La production de froid par ce procédé est donc discontinue.

Une autre configuration possible, avec le doublement du pôle 1, est présentée figure 18. Grâce à ce doublement, la production de froid reste discontinue mais est présente pendant une phase sur deux (phase figure 18a) et la régénération du système se fait de façon continue, alternativement sur les pôles 2 (figure 18a) et 3 (figure 18b). Pour que cette gestion du procédé soit possible, il faut que le processus 1 soit un changement de phase, pour permettre l'écoulement du liquide à température  $T_0$  du pôle 1 au pôle 1' lors de la phase non productrice de froid.

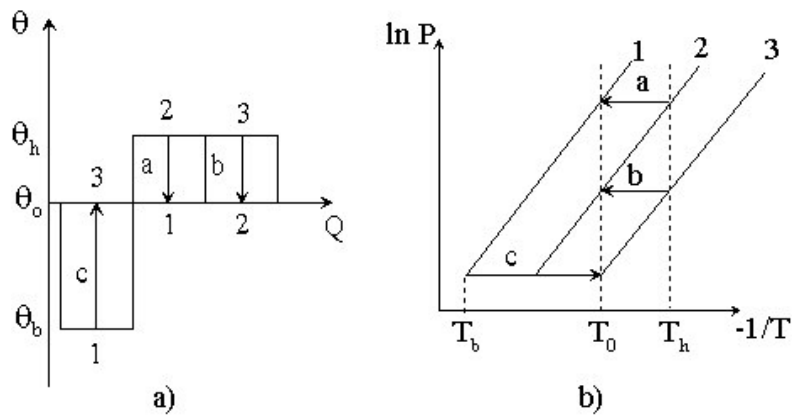


Figure 16 : Représentations dans le diagramme  $\theta = f(Q)$  a) et de Clausius-Clapeyron b) pour un premier cas, nommé (A), de production de froid à partir de chaleur basse température.

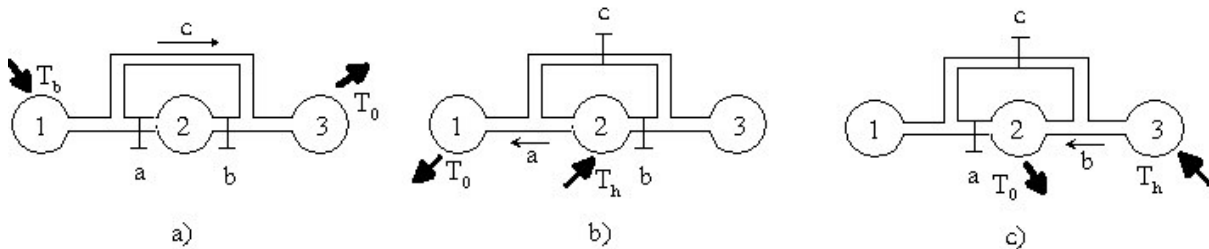


Figure 17 : Mise en oeuvre des dipôles pour réaliser le premier cas (A) présenté figure 16 a) phase de production de froid en 1, b) régénération du pôle 2, c) régénération du pôle 3.

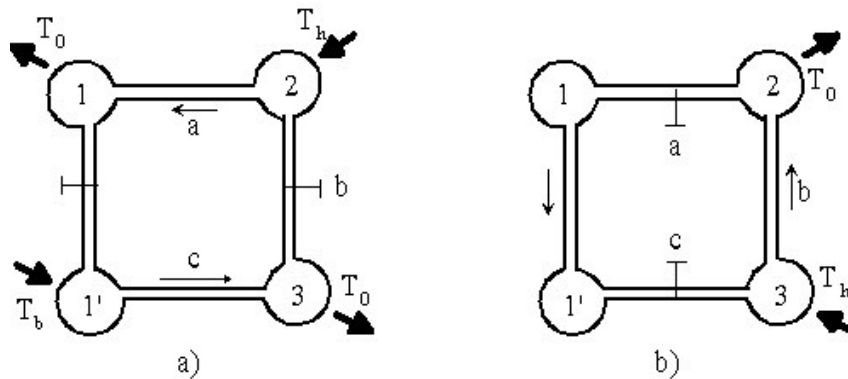


Figure 18 : Mise en oeuvre des dipôles pour réaliser le premier cas (A) présenté figure 16 avec doublement du pôle 1

a) phase de production de froid en 1', régénération de 2  
 b) écoulement du liquide de 1 vers 1', régénération de 3.

Enfin, une troisième configuration pour la mise en œuvre du couplage de dipôles est présentée figure 19. Cette dernière configuration demande le doublement des trois pôles, mais permet à partir d'une source chaude disponible en continu de produire du froid de façon continue (pôle 1' figure 19a et pôle 1 figure 19b).

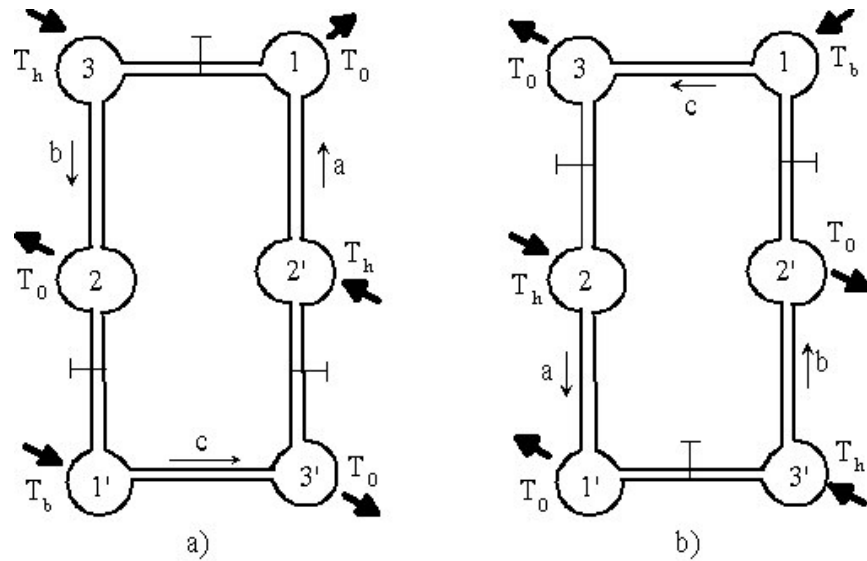


Figure 19 : Mise en oeuvre des dipôles pour réaliser le premier cas (A) présenté figure 16 avec doublement des 3 pôles

- a) phase de production de froid en 1'  
 b) phase de production de froid en 1.

La figure 16 présente la configuration (A) de dipôles la plus simple pour l'objectif fixé de production de froid basse température à partir de chaleur basse température. Cependant, il s'agit de rechercher un grand nombre de configurations idéales de dipôles possibles dans le cas d'un  $COP_i = 0.5$  et répondant à l'objectif fixé. L'étude de la faisabilité pratique de ces structures idéales obtenues sera envisagée dans une partie ultérieure (à partir du chapitre 4.3).

Ces structures plus complexes que la configuration (A) mettent en œuvre une ou plusieurs connexions thermiques entre pôles permettant de mettre en cascade deux dipôles. Ce type de connexion relie thermiquement deux pôles de deux dipôles, l'un étant le siège d'un processus exothermique, l'autre endothermique. Ce concept permet un grand nombre de configurations originales, dont la base est représentée dans le diagramme  $\theta$ - $Q$  sur la figure 20 (configurations (B) à (K)). Les surfaces représentant les énergies dégradées et valorisées sont égales dans tous les cas ( $\eta_i=1$ ).

On se limite toutefois ici à des interconnexions thermiques se situant à des niveaux de température égaux à  $\frac{1}{2} \theta_b$  ou  $2\theta_b$ , ou encore à  $2\theta_h$ , mais non au-delà. En effet, le fait de valoriser de la chaleur pour ensuite la dévaloriser induit des irréversibilités systémiques lors de la mise en œuvre du procédé, et ces irréversibilités sont d'autant plus importantes que les niveaux de température des pôles du dipôle sont éloignés.

On n'étudie également ici que les systèmes n'impliquant pas plus de deux transferts thermiques entre pôles. En effet, dans le cas réel, ces transferts imposent des écarts de température à l'équilibre thermodynamique tels que la condition de température maximale de 70 à 80°C de la chaleur de régénération ne puisse plus être remplie. Un écart de 10°C à l'équilibre (entre le pôle et la position d'équilibre correspondante) est habituellement requis en pratique, et donc deux transferts thermiques imposent un écart de 40°C environ (figure 21). Cet écart est la limite acceptable pour ne pas dépasser le niveau de 80°C de la source de chaleur réelle lorsque la température de source chaude idéale est de 42°C, comme calculé précédemment.

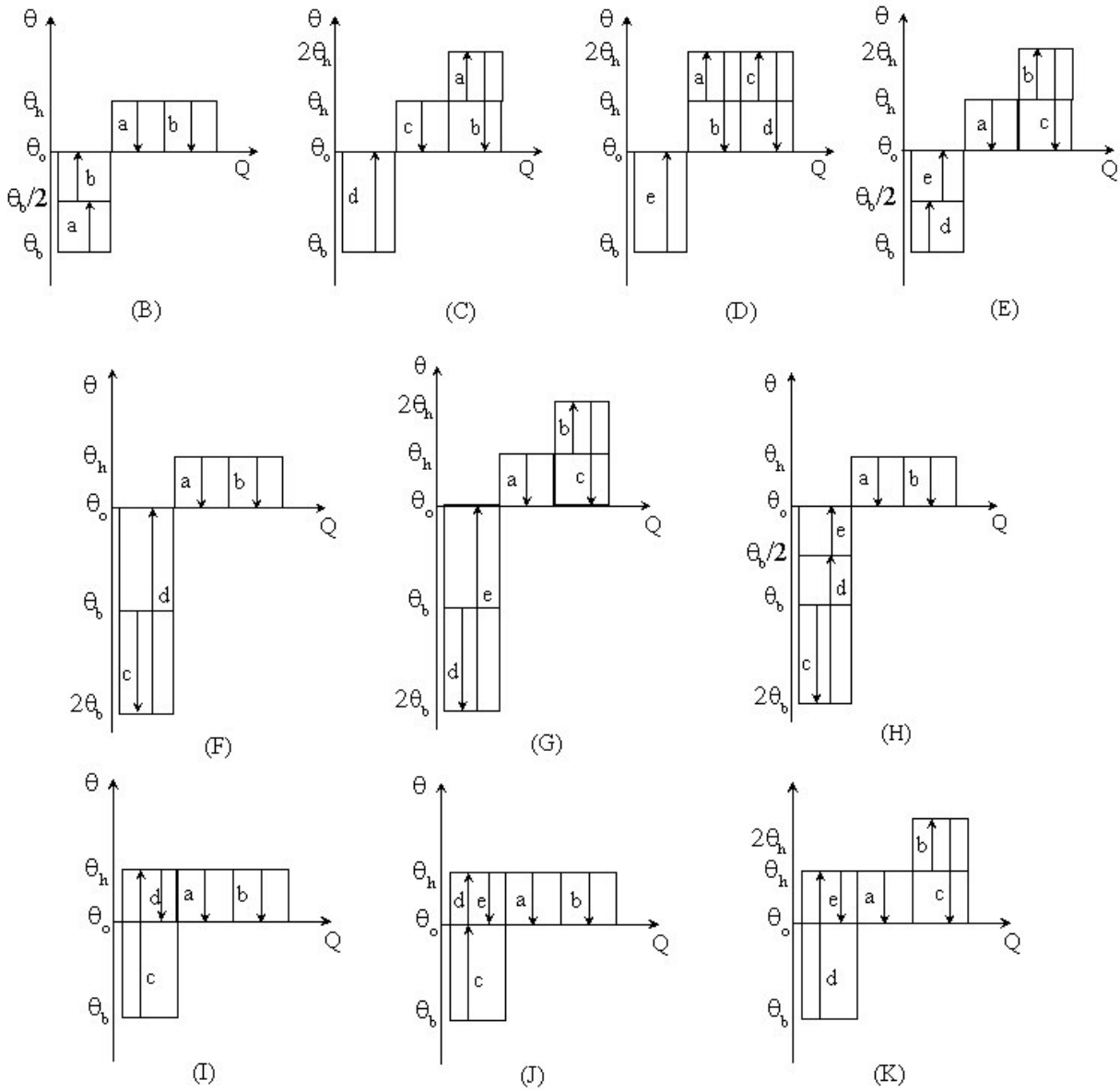


Figure 20 : Diagrammes  $\theta$ - $Q$  relatifs aux configurations (B) à (K) pour la production de froid basse température à partir de chaleur basse température avec un  $COP=0.5$ .

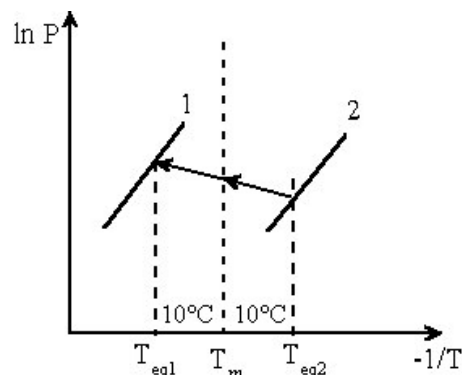


Figure 21 : Ecart de température de  $20^{\circ}\text{C}$  imposé par chaque transfert thermique entre les pôles 1 et 2 si l'on suppose un écart à l'équilibre de  $10^{\circ}\text{C}$  pour chaque pôle.

La représentation correspondante dans le diagramme de Clausius-Clapeyron des configurations (B) à (K) et donc des niveaux de température et pression opératoire requis est donnée figure 22. Pour la transposition dans le diagramme de Clapeyron des configurations déterminées dans le diagramme  $\theta$ -Q, la méthodologie consiste à tracer les niveaux de température impliqués et les droites d'équilibre de plusieurs processus. Ensuite, en fonction des transferts de chaleur et de gaz présents dans le diagramme  $\theta$ -Q, une configuration est recherchée, en ayant comme contrainte uniquement le fait que chaque pôle doit être l'objet d'autant de sorptions (ou condensations) que de désorptions (ou évaporations), pour équilibrer le bilan massique du cycle. Le bilan énergétique est en effet assuré dès la conception de la configuration dans le diagramme  $\theta$ -Q.

On recherche également des configurations permettant l'utilisation d'un nombre minimum de phénomènes physico-chimiques différents. Une seule configuration permet de se limiter à 2 processus, la configuration (B). Plusieurs configurations sont possibles en utilisant 3 processus : les configurations (A), (C) et (J). Les autres configurations imposent la mise en œuvre de 4 à 5 processus différents. La configuration (C) peut être transposée de 3 façons distinctes, (C1) à (C3) (figure 22), en ne mettant en œuvre que 3 processus.

Cette transposition des cycles dans le diagramme de Clapeyron est un premier pas vers leur mise en œuvre réelle. On peut ainsi mesurer plus précisément le degré de complexité de chaque cycle. Cependant, on reste ici dans l'idéalité, en considérant les transferts thermiques internes comme parfaits, et les processus mis en œuvre présentant des enthalpies égales. De plus, on considère l'existence de droites d'équilibre des processus idéalement réparties dans le diagramme. Pour la mise en œuvre réelle des processus, il faudra étudier la position réelle des équilibres physico-chimiques et les valeurs des enthalpies mises en jeu.

Enfin, le principe de connexion thermique interne permet de concevoir un nombre important de cycles possibles. Cependant, plus le nombre de connexions thermiques est important, plus les irréversibilités internes seront importantes, induisant une effectivité exergetique pratique inférieure à 1. Ces limitations devront donc être également prises en compte en vue d'une mise en place pratique des configurations déterminées.

Ainsi, tous les cycles déterminés conceptuellement ici ne résisteront pas à la difficulté de mise en œuvre réelle. Cependant, cette étude exergetique permet de déterminer systématiquement les configurations possibles pour remplir un objectif donné, avec des contraintes imposées comme décrit précédemment.

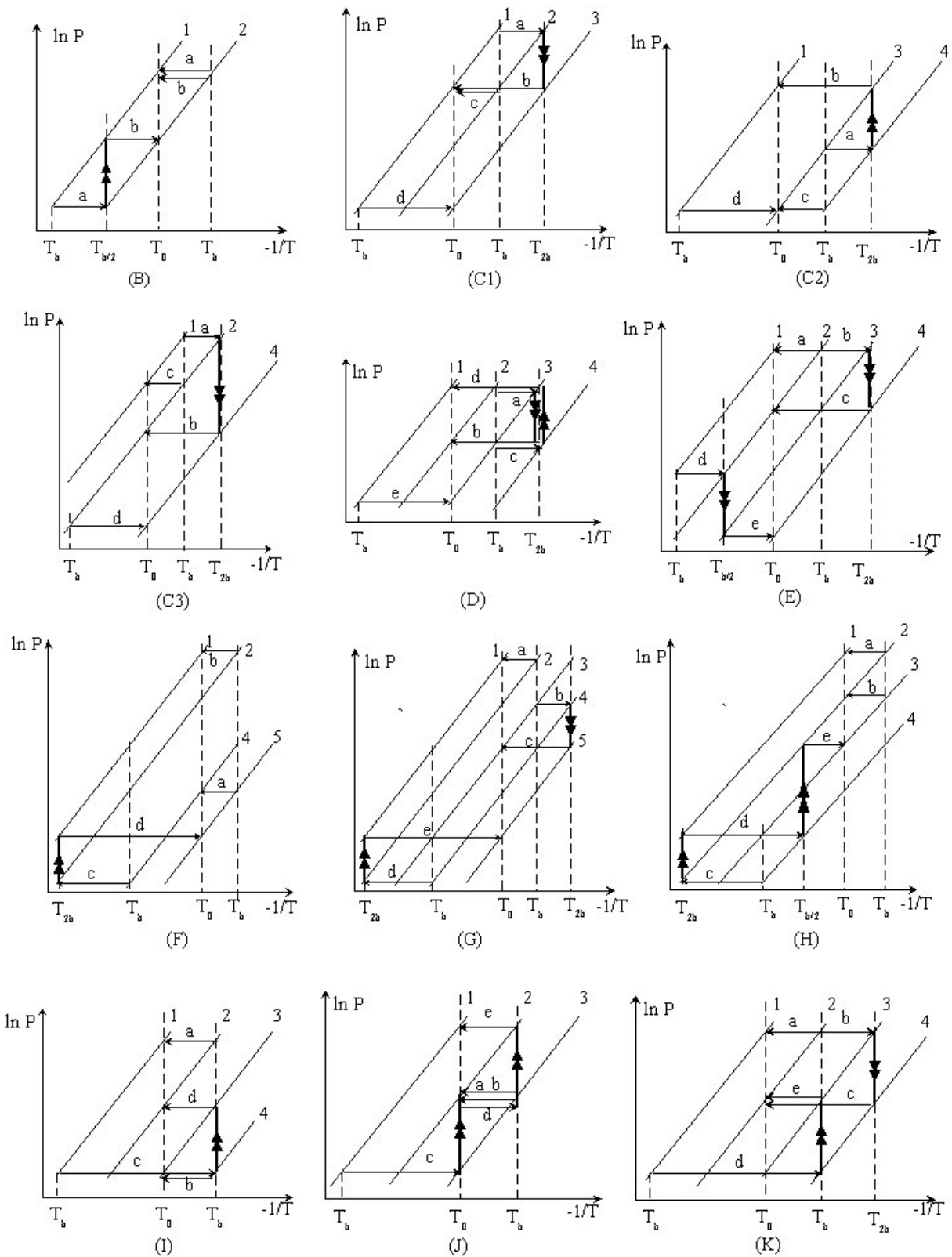


Figure 22 : Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron du fonctionnement des dipôles correspondant aux configurations (B) à (K) caractérisés figure 20.

### 4.3 Prise en compte des enthalpies réelles des processus

Dans l'étude précédente concernant les systèmes idéaux, les droites d'équilibre des processus sont considérées comme parallèles, impliquant l'égalité des enthalpies des processus mis en oeuvre. Dans la pratique, ces processus présentent des enthalpies variables selon le réactif ou fluide en jeu, et donc des pentes variables dans le diagramme de Clausius-Clapeyron. De plus, l'enthalpie de changement de phase des fluides frigorigènes est plus faible que les enthalpies de sorption. Le rapport de ces enthalpies peut atteindre 1/3. Donc, afin d'évaluer plus précisément l'efficacité des cycles proposés et se rapprocher du cas réel, une première étude consiste à considérer la valeur réelle des enthalpies de ces processus.

Ainsi, à titre d'exemple, nous avons considéré les phénomènes de sorption chimique impliquant l'ammoniac (celui-ci étant le seul fluide possible dans l'objectif d'une production de froid à -28°C). Différents sels réactifs connus ont été choisis pour évaluer les performances des configurations les mettant en oeuvre (Lépinasse et Spinner, 1994). On désigne par :

- (1) la condensation/évaporation de l'ammoniac ( $\Delta H_{ev} \sim 23$  kJ/mol),
- (2) la réaction  $BaCl_2 / 0-8 NH_3$  ( $\Delta H_R \sim 38$  kJ/mol  $NH_3$ )
- (3) la réaction  $SrCl_2 / 1-8 NH_3$  ( $\Delta H_R \sim 42$  kJ/mol  $NH_3$ )
- (4) la réaction  $MnCl_2 / 2-6 NH_3$  ( $\Delta H_R \sim 49$  kJ/mol  $NH_3$ )
- (5) la réaction  $NiCl_2 / 2-6 NH_3$  ( $\Delta H_R \sim 62$  kJ/mol  $NH_3$ ).

La prise en compte des enthalpies réelles impose de nouvelles contraintes sur les cycles étudiés : en effet, dans le cas idéal, les transferts thermiques entre pôles s'auto-suffisent automatiquement, puisque les enthalpies mises en oeuvre par les processus endo- et exothermiques ont été considérées comme égales. Or, dans le cas non idéal, la chaleur rejetée par mole de fluide mise en oeuvre par le pôle exothermique est différente de celle du pôle en position endothermique. Un bilan précis à la fois massique et thermique doit donc être effectué sur chaque cycle. Ainsi, la mise en oeuvre de certaines configurations s'avère impossible (cas (D), (E), (F), (G), et (H)).

D'autres configurations restent envisageables, si l'on suppose que la chaleur produite en excès par certains pôles en position exothermique peut être rejetée dans l'environnement (cas (I) et (J)). Les configurations possibles ainsi obtenues sont représentées figure 23. Dans la représentation, nous n'avons pas pris en compte la variation de la pente de la droite d'équilibre en fonction de l'enthalpie du processus, par soucis de simplification. On a supposé de plus que les enthalpies des processus engagés étaient croissantes avec la température ( $\Delta H_5 > \Delta H_4 > \Delta H_3 > \Delta H_2 > \Delta H_1$ ). Ceci est vérifié dans notre exemple, mais aussi dans le cas général (Sumathy et al., 2003 ; Lahmidi, 2005 ; Dellerio, 1997).

Le tableau 1 présente pour chaque configuration réalisable, différentes combinaisons de couples de réactifs possibles. Le COP est alors calculé, selon le cas, comme le rapport de l'enthalpie du processus indiqué en bleu sur la figure 23 (froid produit à  $T_b$ ) sur la somme des enthalpies des processus indiqués en rouge (chaleur fournie au système à  $T_h$ ).

On constate que cette considération d'une non-idéalité partielle des cycles fait varier de façon non négligeable les valeurs des COP par rapport à l'idéal de 0.5. Le rapport entre l'idéalité et un calcul plus réaliste peut atteindre près de 50%, comme dans les cas B, C2, J et K.

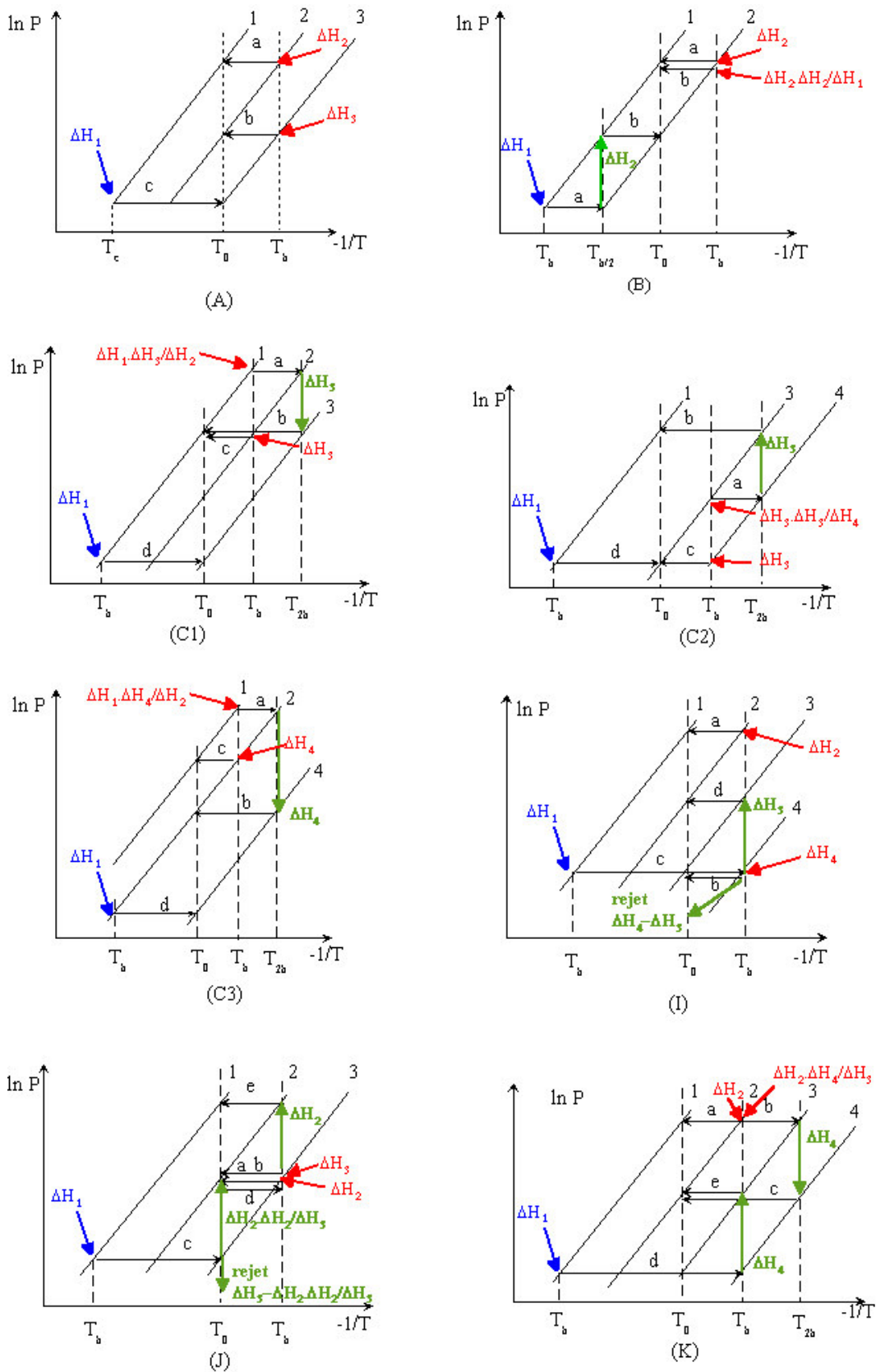


Figure 23 : Configurations réalisables en considérant les enthalpies réelles de processus.  
 En bleu : quantité de froid produit, en rouge : quantité de chaleur à fournir au procédé,  
 en vert : transferts thermiques internes et rejet de l'énergie en excès.



	Nombre de connexions thermiques	couples COP		couples COP		couples COP		couples COP	
A	0	1/ 2/ 3	0.39	2/ 3/ 4	0.40	3/ 4/ 5	0.38		
B	1	1/ 2	0.23	2/ 3	0.43	3/ 4	0.39	4/ 5	0.35
C1	1	1/ 2/ 3	0.34	2/ 3/ 4	0.40	3/ 4/ 5	0.41		
C2	1	1/ 3/ 4	0.29	2/ 4 5	0.43				
C3	1	1/ 2/ 4	0.48	2/ 3/ 5	0.35				
I	1	1/ 2/ 3/ 4	0.26	2/ 3/ 4/ 5	0.36				
J	2	1/ 2/ 3	0.29	2/ 3/ 4	0.42	3/ 4/ 5	0.38		
K	2	1/ 2/ 3/ 4	0.28	2/ 3/ 4/ 5	0.40				

Tableau 1 : COP des diverses configurations de dipôles suivant les couples réactifs mis en oeuvre.

Les configurations mettant en œuvre le changement de phase liquide-gaz de l'ammoniac (1) (première colonne de couples possibles) présentent des COP nettement inférieurs aux autres configurations, sauf dans le cas C3 pour lequel la production de froid n'est pas mise en place sur l'équilibre (1). En effet, l'enthalpie  $\Delta H_{ev}$  de l'ammoniac est de l'ordre de 2 à 3 fois plus faible que les enthalpies des réactions envisagées. La régénération du dipôle nécessite donc l'apport de 2 fois plus d'énergie que la production de froid correspondante, pour une quantité donnée d'ammoniac échangé. Il semble donc que le principe de dipôle de résorption soit le plus adapté pour une application de congélation solaire afin d'obtenir un COP important. Cependant, pour atteindre des températures inférieures à  $-15^{\circ}\text{C}$ , en utilisant ce type de dipôle il faut descendre à des pressions très basses, puisque le sel (2) qui serait utilisé pour produire du froid à très basse température dans ce cas présente une pression d'équilibre de 250 mbar à  $-15^{\circ}\text{C}$ . De plus, comme présenté paragraphe 2.2, le fonctionnement réel du procédé de production de froid solaire nécessite un écoulement de fluide liquide entre différents composants du système. Ces procédés à résorption ne sont donc pas applicables dans notre cas.

Nous n'avons considéré ici qu'une partie de la non-idéalité des systèmes. Pour un système réel, il faut bien sûr tenir compte non seulement des enthalpies réelles de processus, mais également du caractère transitoire des procédés et donc des chaleurs spécifiques des réactifs, des enveloppes et des échangeurs mis en œuvre afin de caractériser les COP pratiques.

## 4.4 Choix du cycle

Les configurations possibles de dipôles pour la production de froid à basse température à partir de chaleur solaire basse température sont nombreuses, comme illustré figure 23. Le choix entre toutes ces configurations résulte de la recherche du meilleur compromis entre le COP et la simplicité de la configuration de dipôles à mettre en œuvre. Pour une réalisation pratique, il ne semble pas réaliste de mettre en œuvre plus d'un transfert thermique, pour les raisons évoquées précédemment. De plus, ce transfert thermique ne devra pas être situé à des niveaux de température trop éloignés de l'ambiance. En pratique, on se limitera donc à des transferts thermiques situés à  $\theta_h$  ou  $\theta_b/2$ . Ceci est le cas des configurations (A), (B) et (I). Cependant, la configuration (I) présente l'inconvénient de mettre en œuvre 4 processus distincts. En pratique, il est difficile de trouver autant de processus dont les droites d'équilibre thermodynamique soient compatibles, et en adéquation avec les contraintes énoncées au paragraphe 3.2.

Les configurations (A) et (B) sont donc les plus intéressantes pour une mise en œuvre expérimentale. Elles ont fait l'objet de dépôts de brevets (Mazet et al., 2004; Le Pierrès et al., 2004). Cependant, le fonctionnement de la configuration (A), développé paragraphe 4.2, impose la présence d'une source de chaleur disponible :

- soit pendant deux phases sur trois (figure 17) pour une production de froid pendant une phase sur trois,
- soit en continu (figure 18 et 19), dans le cas d'une production de froid pendant une phase sur deux ou en continu.

Or, dans le cadre de notre application solaire, la source de chaleur est présente de façon discontinue, et, compte tenu de l'alternance des phases nocturnes et diurnes, disponible pendant en moyenne la moitié du cycle.

La configuration (B) reprise figure 24 est par conséquent particulièrement intéressante car elle ne met en œuvre que deux processus physico-chimiques et deux dipôles fonctionnant :

- en phase de régénération, sans interconnexion thermique,
- en phase de production de froid, avec interconnexion thermique.

La régénération des dipôles a lieu pendant une phase sur deux, la production de froid pendant la phase complémentaire.

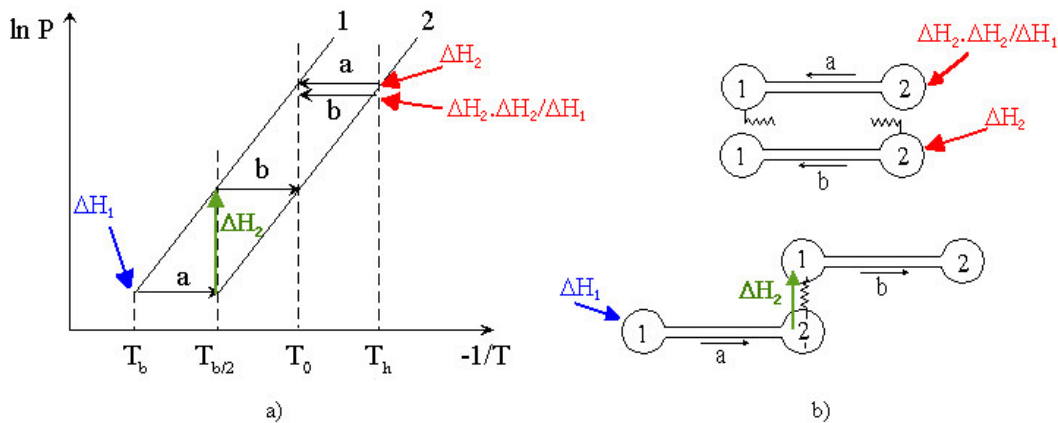


Figure 24 : a) Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron et b) mise en œuvre de la configuration (B) mettant en œuvre deux dipôles.

Suite aux considérations présentées au paragraphe 3.2 et comme la configuration (B) ne nécessite que deux processus distincts, il semble judicieux de conserver le changement de phase de l'ammoniac comme processus 1 et la réaction chimique solide-gaz entre l'ammoniac et le chlorure de baryum comme processus 2. Le diagramme de Clapeyron correspondant est représenté figure 25. Pour une température extérieure de 15°C et en considérant un écart à l'équilibre de 10°C, la température de source chaude nécessaire  $T_h$  est de 62°C, ce qui est compatible avec l'utilisation de capteurs solaires plans simples. En phase de nuit, le transfert thermique entre les deux dipôles s'effectue entre les températures de 8 et -12°C et la température de production de froid est de -22°C, ce qui remplit nos objectifs. La configuration (B) mise en œuvre avec le couple réactif  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$  est donc retenue pour permettre de concevoir un prototype de congélation solaire fonctionnant avec de la chaleur basse température issue de capteurs plans simples.

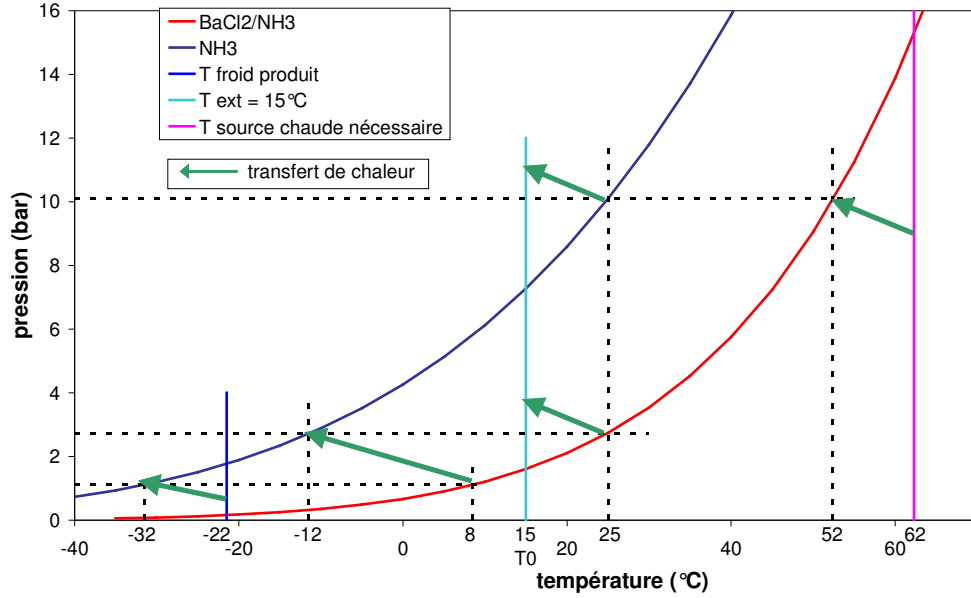


Figure 25 : Représentation dans le diagramme de Clapeyron de la configuration (B) mettant en œuvre le couple  $BaCl_2-NH_3$ .

## 4.5 Impact des masses thermiques sur le COP du procédé choisi

Dans le paragraphe 4.3, nous avons considéré une première cause de non-idéalité des procédés obtenus par l'analyse exergetique. L'enthalpie de chaque processus étant différente, certains cycles possibles dans le cas idéal ont été éliminés puisqu'ils ne permettent pas d'établir à la fois le bilan massique et thermique pour chaque pôle. Pour les cycles possibles (figure 23), les COP correspondants ont été calculés (tableau 1). Pour la configuration de dipôles choisie avec le couple  $BaCl_2/NH_3$ , le COP (appelé COP théorique dans la suite) ainsi calculé est de 0.23.

Cependant, cette prise en compte des enthalpies différentes ne représente qu'une partie de la non idéalité d'un cycle. Une autre source importante de non idéalité a pour origine le caractère discontinu et dynamique du procédé. Il est nécessaire de chauffer puis refroidir le sel réactif et l'ammoniac présent lors de chaque étape du cycle. Pour un cycle de base (figure 26) la quantité de chaleur apportée à un dipôle pour sa régénération n'est donc plus  $\Delta H_R$ , mais  $Q_{dec}$ , tel que (Stitou, 1995) :

$$Q_{dec} = \Delta H_R + C_{p_r} \cdot (T_{dec} - T_{syn}) \quad (27)$$

De même :

$$Q_{syn} = \Delta H_R + C_{p_p} \cdot (T_{dec} - T_{syn}) - C_{p_g} \cdot (T_{syn} - T_{evap}) \quad (28)$$

$$Q_{cond} = \Delta H_{cond} + C_{p_g} \cdot (T_{dec} - T_{cond}) \quad (29)$$

$$Q_{evap} = \Delta H_{ev} - C_{p_{liq}} \cdot (T_{cond} - T_{evap}) \quad (30)$$

où  $C_{p_r}$  est la capacité thermique du sel riche en fluide réactif,  $C_{p_p}$  celle du sel pauvre en fluide,  $C_{p_g}$  celle du fluide en phase gazeuse et  $C_{p_{liq}}$  celle du fluide en phase liquide, chaque valeur étant rapportée à une mole de fluide de travail.

La capacité thermique du sel  $C_p$  du mélange réactif est variable en fonction de l'avancement  $X$  de la réaction et donc de la richesse ( $X=1$ ) ou la pauvreté ( $X=0$ ) du sel. Elle est calculée selon l'expression (Stitou, 1995):

$$C_p = C_{p_{sel}} + \gamma \cdot X \cdot C_{p_{liq}} \quad (31)$$

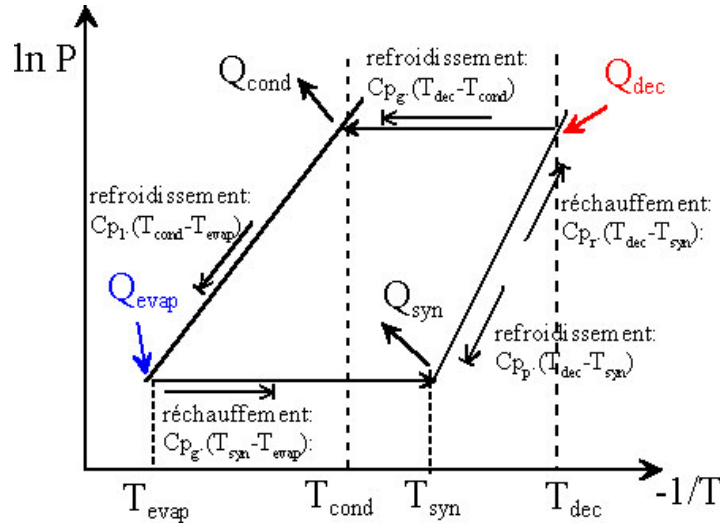


Figure 26 : Cycle de base d'un dipôle et quantités de chaleur mises en jeu.

On définit le COP (dit COP thermodynamique) du cycle:

$$COP_{thermo} = \frac{Q_{evap}}{Q_{dec}} = \frac{\Delta H_{ev} - C_{p_{liq}} \cdot (T_{cond} - T_{evap})}{\Delta H_R + C_{p_r} \cdot (T_{dec} - T_{syn})} \quad (32)$$

En considérant:

- les valeurs variables de l'enthalpie de changement de phase de l'ammoniac en fonction de la température (Mills, 1995),
- les valeurs variables des capacités thermiques de l'ammoniac gazeux et liquide saturé (Lépinasse et Spinner, 1994),
- les températures attendues pour les différentes phases du procédé utilisant le  $BaCl_2$  et l'ammoniac (figure 25),

le COP thermodynamique du procédé choisi est de 0.17.

Ce COP thermodynamique prend en compte les phases transitoires des réactifs mis en jeu. Cependant, il ne considère pas le système dans son ensemble et la nécessité de chauffer et refroidir également les parois des réacteurs, des évaporateurs et condenseurs... Par conséquent, cette évolution dynamique des masses inertes du système viendra diminuer le COP réel du procédé.

La configuration (B) mise en œuvre avec le couple réactif  $BaCl_2-NH_3$  a donc été retenue pour la conception d'un prototype de congélation solaire fonctionnant avec de la chaleur basse température issue de capteurs plans simples. Le COP attendu du procédé devrait être inférieur à 0.17. Le fonctionnement du procédé et la mise en place du prototype sont décrits dans les chapitres suivants.

## Références

- Anyanwu E.E., Review of solid adsorption solar refrigerator I: an overview of the refrigeration cycle, *Energy Conversion and Management*, 44, 301-312, 2003.
- Anyanwu E.E., Review of solid adsorption solar refrigeration II: an overview of the principle and theory, *Energy Conversion and Management*, 45, 1279-1295, 2004.
- Anyanwu E.E., Ezekwe C.I., Design, construction and test run of a solid adsorption solar refrigerator using activated carbon/methanol as adsorbent/adsorbate pair, *Energy Conversion and Management*, 44, 2879-2882, 2003.
- Auburtin G., Toxicité aiguë de l'ammoniac, rapport final, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, mai 1999.
- Bansal N.K., Blumenberg J., Kavasch H.J., Roettinger T., Performance testing and evaluation of solid absorption solar cooling unit, *Solar Energy*, 61 (2), 127-140, 1997.
- Berlitz T., Plank H., Ziegler F., Kahn R., An ammonia-water absorption refrigerator with a large temperature lift for combined heating and cooling, *International Journal of Refrigeration*, 21 (3), 219-229, 1998.
- Bernard J., *Energie Solaire : Calculs et optimisation*, Technosup, ed. Ellipses, Paris, 2004.
- Best R., Ortega N., Solar refrigeration and cooling, *Renewable Energy*, 16, 685-690, 1999.
- Best R., Pilatowsky I., Solar assisted cooling with sorption systems: status of the research in Mexico and Latin America, *International Journal of Refrigeration*, 21 (2), 100-115, 1998.
- Brodyanski V.M., Sorin M., Le Goff P., *The efficiency of industrial processes: exergy analysis and optimisation*, ed. Elsevier Science Publishers, North-Holland, Amsterdam, 1994.
- Buchter F., Dind P., Pons M., An experimental solar powered adsorptive refrigerator tested in Burkina-Faso, *International Journal of Refrigeration*, 26, 79-86, 2003.
- Coste C., Crozat G., Mauran S., Procédé de mise en œuvre et réaction solide-gaz, brevet FR 8,309,885, extension US patent 4,595,774, 1983.
- Crozat G., Mazet N., Spinner B., Arnaud G., An irreducible coupling: heat and mass diffusion-reaction in a gas-solid reactor. An experimental approach, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Edimburg, 10-13 septembre 1984.
- Crozat G., Balat M., Joffre A., Réalisation d'un réfrigérateur solaire utilisant des réactions solide-gaz, *Proceedings of the Biennial Congress of the International Solar Energy Society INTERSOL 85*, Montréal, Canada, 23-29 Juin 1985.

Dellero T., Etude d'un système à absorption d'ammoniac pour la production de chaud et de froid utilisant des fibres de carbone comme additif, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 3 octobre 1997.

Dieng A.O., Wang R.Z., Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 313-342, 2001.

Enibe S.O. et Iloje O.C., Transient analysis and performance prediction of a solid absorption solar refrigerator, *Solar Energy*, 61 (1), 42-59, 1997.

Erhard A., Hahne E., Test and simulation of a solar-powered absorption cooling machine, *Solar Energy*, 59 (4-6), 155-162, 1997.

Erhard A., Spindler K., Hahne E., Test and simulation of a solar powered solid sorption cooling machine, *International Journal of Refrigeration*, 21 (2), 133-141, 1998.

Grassman P., Zur allgemeinen Definition des Wirkungsgrades, *Chemikal Ingenieur Technik*, 4, 70-73, 1950.

Grossman G., Solar-powered systems for cooling, dehumidification and air-conditioning, *Solar Energy*, 72 (1), 53-62, 2002.

Hildbrand C., Dind P., Pons M., Buchter F., A new solar powered adsorption refrigerator with high performance, *Solar Energy*, 77, 311-318, 2004.

Kalogirou S.S., Solar thermal collectors and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 231-295, 2004.

Lahmidi H., Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide-gaz: application au chauffage et à la climatisation, Thèse de l'université de Perpignan, 1<sup>er</sup> février 2005.

Lepinasse E., Spinner B., Production de froid par couplage de réacteurs solide-gaz I : Analyse des performances de tels systèmes, *Revue Internationale du Froid*, 17 (5), 309-322, 1994.

Le Pierrès N., Mazet N., Spinner B., Stitou D., Production de froid à très basse température dans un dispositif thermochimique (dipôle en phase), brevet Fr 0411767, novembre 2004.

Li Z.F., Sumathy K., Technology development in the solar adsorption air-conditioning systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 267-293, 2000.

Li M., Wang R.Z., A study of the effects of collector and environment parameters on the performance of a solar powered solid adsorption refrigerator, *Renewable Energy*, 27, 369-382, 2002.

Li M., Wang R.Z., Xu Y.X., Wu J.Y., Dieng A.O., Experimental study on dynamic performance analysis of a flat-plate solar solid-adsorption refrigeration for ice maker, *Renewable Energy*, 27, 211-221, 2002a.

Li M., Wang R.Z., Luo H.L., Wang L.L., Huang H.B., Experiments of a solar flat plate hybrid system with heating and cooling, *Applied Thermal Engineering*, 22, 1445-1454, 2002b.

Li M., Huang H.B., Wang R.Z., Wang L.L. Cai W.D., Yang W.M., Experimental study on adsorbent of activated carbon with refrigerant of methanol and ethanol for solar ice maker, *Renewable Energy*, 29, 2235-2244, 2004a.

Li M., Sun C.J., Wang R.Z., Cai W.D., Development of no valve solar ice maker, *Applied Thermal engineering*, 24, 865-872, 2004b.

Li M., Huang H.B., Wang R.Z., Wang L.L., Yang W.M., Cai W.D., Study on intermittent refrigeration for solar solid adsorption refrigeration, *Applied Thermal Engineering*, 25, 1614-1622, 2005.

Mazet N., Spinner B., Stitou D., Production de froid à très basse température dans un dispositif thermochimique (dipôle en opposition de phase), brevet Fr 0411766, novembre 2004.

Mills F., Heat and mass transfer, ed. Irwin, Chicago, 1995.

Nikolayev V., Beysens D., Muselli M., A Computer Model For Assessing Dew/Frost Surface Deposition, *Proceedings of the Second International Conference on Fog and Fog Collection*, St John's, Newfoundland, Canada, 15 au 20 septembre 2001

Papadopoulos A.M., Oxizidis S., Kyriakis N., Perspectives of solar cooling in view of the developments in the air-conditioning sector, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7, 419-438, 2003.

Saha B.B., Akisawa A., Kashiwagi T., Solar/waste heat driven two-stage adsorption chiller : the prototype, *Renewable Energy*, 23, 93-101, 2001.

Sorin V.M., Spinner B., Stitou D., Thermodynamic techniques for the conceptual design of thermochemical refrigerators using two salt materials, *Chemical Engineering Science*, 57, 4243-4251, 2002.

Spinner B., Ammonia-based thermochemical transformers, *Heat Recovery Systems & CHP*, 13 (4) 301-307, 1993.

Spinner B., Stitou D., Sorin M.V., Solid-gas thermochemical systems: internal exergy flow analysis, *Proceedings of the Heat Powered Cycles 1997 Conference*, Nottingham, Grande-Bretagne, 15-17 Septembre 1997.

Spinner B., Stitou D., Labidi J., Installation et procédé pour la production de froid ou de chaleur par un système à sorption, brevet Fr 0112715, octobre 2001.

Spinner B., Stitou D., Mazet N., New sorption cycles for heat and/or cold production adapted for long distance heat transmission, *Proceedings of IMECE2002, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, New Orleans, Louisiana, 17-22 Novembre 2002.

Spinner B., Stitou D., Sorin M., New processes for heat transformation : exergetic analysis of cold production, heat upgrading, with long distance transportation from a discontinuous heat source at low temperature, *Proceedings of the 53rd Canadian Chemical Engineering Conference*, Hamilton, Ontario, Canada, 26-29 octobre 2003.

Srikhirin P., Aphornratana S., Chungpaibulpatana S., A review of absorption refrigeration technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 343-372, 2001.

Srivastava N.C., Eames I.W., A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems, *Applied Thermal Engineering*, 18, 707-714, 1998.

Stitou D., Couplage de procédés à sorption solide-gaz et à absorption liquide-gaz: analyse système et modèle de dimensionnement du réacteur thermochimique, Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 13 septembre 1995.

Stitou D., Spinner B., A new realistic characteristics of real energy conversion processes: A contribution of finite size thermodynamics, *Heat Transfer Engineering Journal*, 26 (5), 66-72, 2005.

Stitou D., Spinner B., Sorin M., An approach for the structural design of cooling sorption processes: case of sorption system for cold production, *International Journal of Heat and Technology*, 23 (1), 2005.

Sumathy K., Huang Z.C., Li Z.F., Solar absorption cooling with low grade heat source – a strategy of development in South China, *Solar Energy*, 72 (2), 155-162, 2002.

Sumathy K., Yeung K.H., Yong L., Technology development in the solar adsorption refrigeration systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 301-327, 2003.

Tamainot Z. and Critoph R.E., Adsorption refrigerator using monolithic carbon-ammonia pair, *International Journal of Refrigeration*, 20 (2), 146-155, 1997.

Wagner A.P., Systèmes thermochimiques à sorption solide-gaz à multiples effets, gérés par caloducs, thèse de doctorat de l'université de Perpignan, 31 octobre 1996.

Wang R.Z., Adsorption refrigeration research in Shangai Jiao Tong University, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 1-37, 2001.

Wongsuwan W., Kumar S., Neveu P., Meunier F., A review of chemical heat pump technology and applications, *Applied Thermal Engineering*, 21, 1489-1519, 2001.

Ziegler F., Recent developments and future prospects of sorption heat pump systems, *International Journal of Thermal Sciences*, 38, 191-208, 1999.



# **Chapitre II : Conception et modélisation**



# 1 Principe de fonctionnement du procédé

Suite à la détermination théorique du couplage de dipôles utilisé, il est nécessaire pour démontrer la faisabilité du concept d'étudier précisément le fonctionnement du procédé physique. De plus, pour la construction d'un prototype prouvant la validité des concepts proposés, il faut dimensionner les organes du système réel et donc étudier leur évolution thermique en fonction des sollicitations auxquelles ils sont soumis.

## 1.1 Configuration du procédé

La configuration de couplage de dipôles choisie et établie précédemment est rappelée figure 27. Elle associe deux dipôles, primaire (a) et secondaire (b) et son fonctionnement présente deux phases distinctes :

- une phase de régénération du système (décomposition) à haute pression et haute température, cette phase étant assurée le jour grâce à l'ensoleillement
- une phase de production de froid (phase nocturne) à basse pression et basse température. Cette phase met en œuvre une cascade thermique entre les dipôles primaire et secondaire.

Aucun transfert de masse n'a lieu entre les deux dipôles, la liaison étant uniquement thermique : le réacteur du dipôle primaire (produisant le froid utile dans la chambre froide) est refroidi par l'évaporation de l'ammoniac ayant lieu dans l'évaporateur du système secondaire.

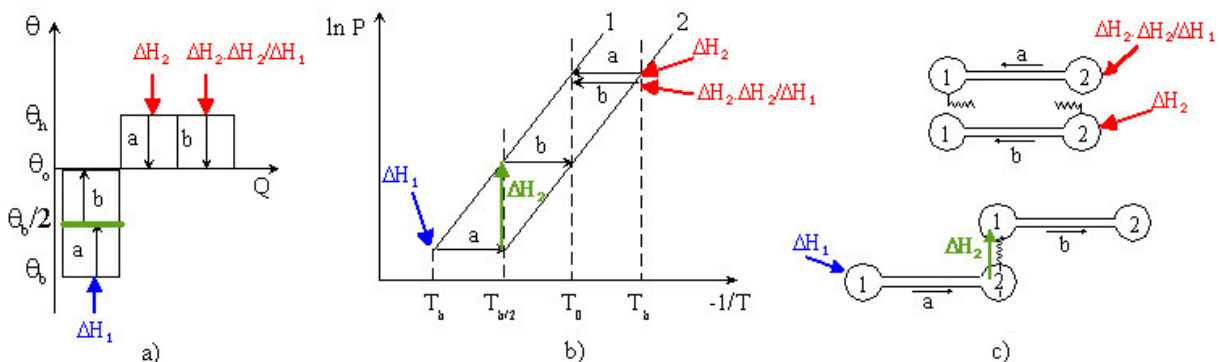


Figure 27 : Représentation a) dans le diagramme  $\theta$ - $Q$ , b) dans le diagramme de Clapeyron et c) des transferts entre dipôles de la configuration choisie.

La mise en œuvre de cette configuration présente deux contraintes :

- d'une part assurer une connexion thermique entre les deux dipôles au cours de la phase de nuit
- d'autre part assurer la séparation thermique des dipôles en phase de jour.

Dans notre objectif de maintien en température inférieure à  $-18^\circ\text{C}$  d'une chambre froide par un système simple et robuste, ceci doit être réalisé sans utilisation de vanne ou de dispositif de gestion commandée des phases.

Ce problème peut être résolu en différenciant chaque pôle 1 (siège du changement de phase liquide-gaz) pour séparer les lieux de condensation et d'évaporation de l'ammoniac. Cette séparation est classiquement utilisée dans les systèmes de production de froid et notamment les procédés solaires (Anyanwu, 2003 et 2004 ; Dieng et Wang, 2001). Ainsi, le condenseur du système secondaire est constitué par un échangeur refroidi par l'air extérieur. L'évaporateur secondaire est une enceinte en connexion thermique avec le réacteur (pôle 2) du système primaire (figure 28). Cette configuration est également mise en place pour le système primaire. Ainsi, la chaleur de condensation de l'ammoniac lors de la régénération est rejetée dans l'air extérieur pour les deux systèmes. En phase nocturne, le froid est produit respectivement dans l'évaporateur de la chambre froide pour le système primaire et dans l'évaporateur connecté au réacteur primaire pour le système secondaire.

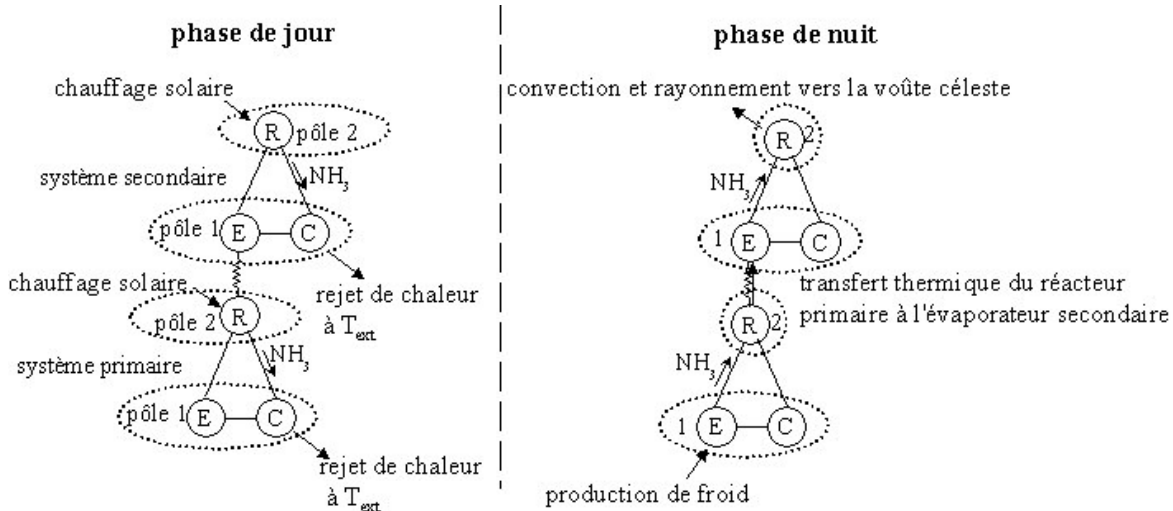


Figure 28 : Configuration du procédé avec séparation du pôle 1  
(R : réacteur, E : Evaporateur, C : condenseur).

Pour la régénération du système, deux possibilités existent :

- soit l'utilisation de capteurs solaires classiques permettant la production d'eau chaude qui circule ensuite autour du réacteur
- soit la mise en place directe des réacteurs au sein de capteurs solaires.

Afin d'optimiser l'efficacité du chauffage, la seconde solution a été choisie (figure 29). Les deux réacteurs contenant le sel réactif  $\text{BaCl}_2$  mis en œuvre sous forme de SOLDEX (annexe 1) sont placés au sein de deux capteurs solaires plans à simple vitrage. Ces réacteurs sont formés de tubes parallèles reliés par un collecteur de gaz et isolés en face arrière. Les parois métalliques des réacteurs reçoivent le rayonnement solaire à travers le vitrage des capteurs. Les capteurs sont inclinés par rapport à l'horizontale d'un angle correspondant à la latitude du lieu, angle permettant une captation solaire maximale sur l'ensemble de l'année (Bernard, 2004).

Chaque système dispose d'un condenseur constitué de tubes ailetés et placé à l'ombre du capteur solaire. L'évaporateur 1, situé dans la chambre froide, présente la même technologie. L'évaporateur 2 par contre est constitué de tubes situés à l'intérieur et coaxiaux avec les tubes du réacteur 1, afin d'assurer le refroidissement interne de ces réacteurs.

Le capteur solaire secondaire, qui doit être refroidi et maintenu à la température extérieure en phase de nuit, est muni de volets en faces haute et basse. Ces volets sont fermés en phase de jour, assurant

un fonctionnement classique du capteur. Ils s'ouvrent automatiquement lorsque l'ensoleillement décline, afin d'assurer pendant la phase de nuit un meilleur transfert convectif du réacteur vers l'extérieur par effet cheminée et un refroidissement efficace. Le positionnement des volets peut être assuré par un moteur de très faible puissance facilement commandé grâce à une diode électroluminescente et un capteur photovoltaïque de taille limitée, de l'ordre de  $0.1 \text{ m}^2$ .

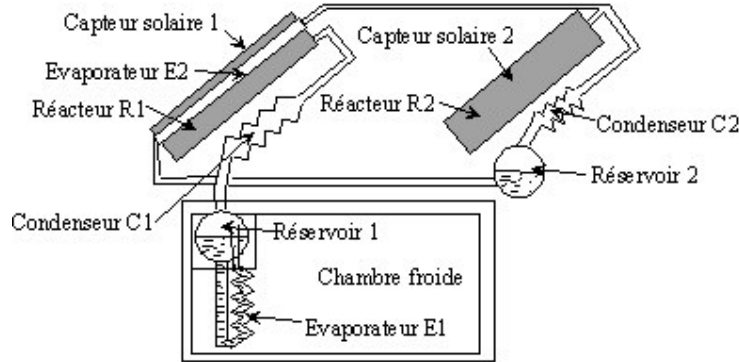


Figure 29 : Mise en œuvre du procédé.

Pour faciliter la lecture de ce document, une double page située en fin de manuscrit reprend les schémas de configuration du procédé.

## 1.2 Principe de fonctionnement du procédé

Les deux systèmes (primaire (ou 1) et secondaire (ou 2)) fonctionnent en parallèle au cours des deux phases (figure 30). Ils contiennent le même sel réactif  $\text{BaCl}_2$  choisi précédemment, réagissant avec l'ammoniac. En phase de jour, les réacteurs sont chauffés par le rayonnement solaire et montent en pression et température. La décomposition endothermique peut avoir lieu grâce à l'apport d'énergie solaire. L'ammoniac désorbé se condense dans les condenseurs de chaque système, tous deux à température extérieure, et s'accumule par gravité dans les réservoirs correspondants (figure 29).

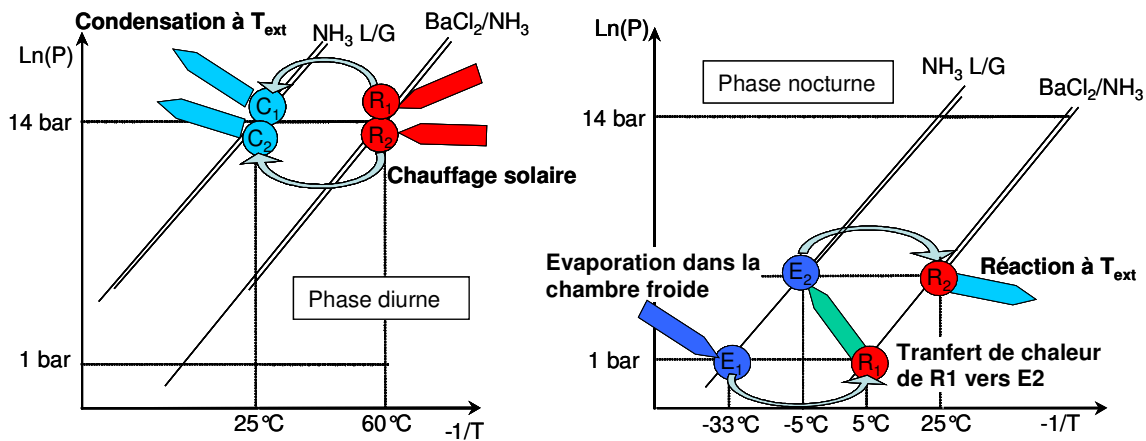


Figure 30 : Représentation des deux phases de fonctionnement du procédé dans le diagramme de Clapeyron.

En phase de nuit, les deux réacteurs sont tout d'abord refroidis par convection naturelle avec l'air extérieur et rayonnement vers la voûte céleste. Puis, l'évaporation du liquide dans E2 absorbe de la chaleur, qui est soutirée au réacteur R1 (figure 30). La température de celui-ci diminue donc. Il peut ainsi atteindre une température inférieure à 5°C, nécessaire à la synthèse dans R1 associée à l'évaporation à très faible température dans l'évaporateur E1. Ce transfert thermique entre R1 et E2 permet le maintien à basse température de R1 tout au long de la phase de synthèse exothermique.

La présence de l'ammoniac liquide dans l'évaporateur ou dans le condenseur en fonction de la phase, peut être contrôlée grâce à l'action de la gravité et l'utilisation de vannes autorisant ou non la circulation du fluide (Wang, 2001 ; Li et al. 2004). Dans notre objectif d'autonomie du système, nous avons exclu le recours à des organes de régulation actifs et nous avons limité toute intervention extérieure sur le système pour son fonctionnement.

Pour le système primaire, nous avons choisi de disposer les composants 'en ligne', sans connexion directe entre l'évaporateur E1 et le réacteur R1 (figures 28 et 29). Lors de la synthèse dans R1, l'ammoniac issu de E1 ne peut venir se condenser dans C1. En effet, celui-ci se trouve à température extérieure et donc à une pression d'équilibre supérieure à celle du réacteur (figure 30). Par contre, un problème peut se poser en phase de jour. En effet, si l'écoulement de l'ammoniac du condenseur vers l'évaporateur se fait de façon directe par gravité, cet ammoniac liquide à température extérieure viendra réchauffer la chambre froide. La méthode utilisée pour résoudre ce problème sera décrite au paragraphe 1.2.1.

Pour le système secondaire par contre, la disposition des composants 'en cycle' (figure 28 et 29), avec connexion massive directe de chaque composant R2, E2 et C2 avec les deux autres, est nécessaire pour résoudre les problèmes qui se posent. Il s'agit de s'assurer :

- d'une part, que l'ammoniac du système secondaire se condense dans C2 en phase de jour (liaison R2-C2 nécessaire)
- d'autre part, que l'ammoniac s'évapore bien au sein de E2 en phase de nuit et non pas dans C2 (auquel cas le froid serait produit dans l'air extérieur) : la connexion directe E2-R2 est alors aussi nécessaire
- enfin, que E2 soit bien vidé de l'ammoniac liquide en phase de jour (sinon, ce liquide en connexion thermique avec R1 pénaliserait sa montée en température et perturberait son fonctionnement) : la connexion directe E2-C2 est donc indispensable à la fois pour écouler l'ammoniac en début de nuit de C2 vers E2 et pour vider E2 en début de journée.

Le fonctionnement du procédé et les écoulements de fluide en son sein pour répondre à ces impératifs seront décrits au paragraphe 1.2.2 et 1.2.3.

### **1.2.1 Evaporateur E1 placé dans la chambre froide**

Pour résoudre le problème concernant le système primaire, le principe de l'évaporateur noyé a été utilisé. Ainsi, E1 est constamment rempli d'ammoniac liquide. L'accumulation de l'ammoniac, lors de la phase diurne, se fait au sein d'un réservoir, séparé thermiquement de l'évaporateur (figure 31).

Lors de la phase de jour, l'ammoniac liquide à température extérieure vient s'écouler dans le réservoir. Une stratification de températures se met alors en place au sein de l'évaporateur et de son réservoir. L'interface liquide-gaz est alors à la température d'équilibre à la pression du système

(température la plus chaude de la phase liquide) et les couches inférieures sont à l'état de liquide sous-refroidi. Les convections au sein de l'évaporateur et du réservoir sont très faibles, en raison de l'équilibre des densités de fluide, la densité décroissant avec la température et donc ici avec la hauteur.

En phase de nuit et donc d'évaporation de l'ammoniac, on distingue 2 périodes de fonctionnement : tout d'abord, le refroidissement du réservoir et du liquide qui y est contenu, puis la production de froid dans la chambre froide.

La première période assure l'homogénéisation des températures du liquide au sein de l'ensemble évaporateur-réservoir. En effet, au sein du réservoir quasi-adiabatique, l'enthalpie d'évaporation de l'ammoniac est prise sur la chaleur sensible du fluide. L'évaporation permet ainsi de descendre en température le réservoir et le fluide qu'il contient.

Pendant la seconde phase, lorsque l'ammoniac liquide est à température uniforme dans l'ensemble réservoir-évaporateur, l'évaporation se fera préférentiellement au sein de l'évaporateur en interaction thermique avec la chambre froide, qui est ainsi refroidie. Une circulation par gravité du liquide s'établit. Les bulles d'ammoniac gazeux produites au sein de l'évaporateur remontent progressivement jusqu'à la connexion gazeuse menant au réacteur. Au cours de cette phase, l'évaporation qui existe au sein du réservoir reste faible, compte tenu de sa quasi-adiabaticité.

Ce principe d'évaporateur noyé rend le fonctionnement du système primaire totalement autonome. L'écoulement de l'ammoniac liquide se fait par gravité en phase de jour, et la dépression dans le système entraîne l'évaporation en phase de nuit.

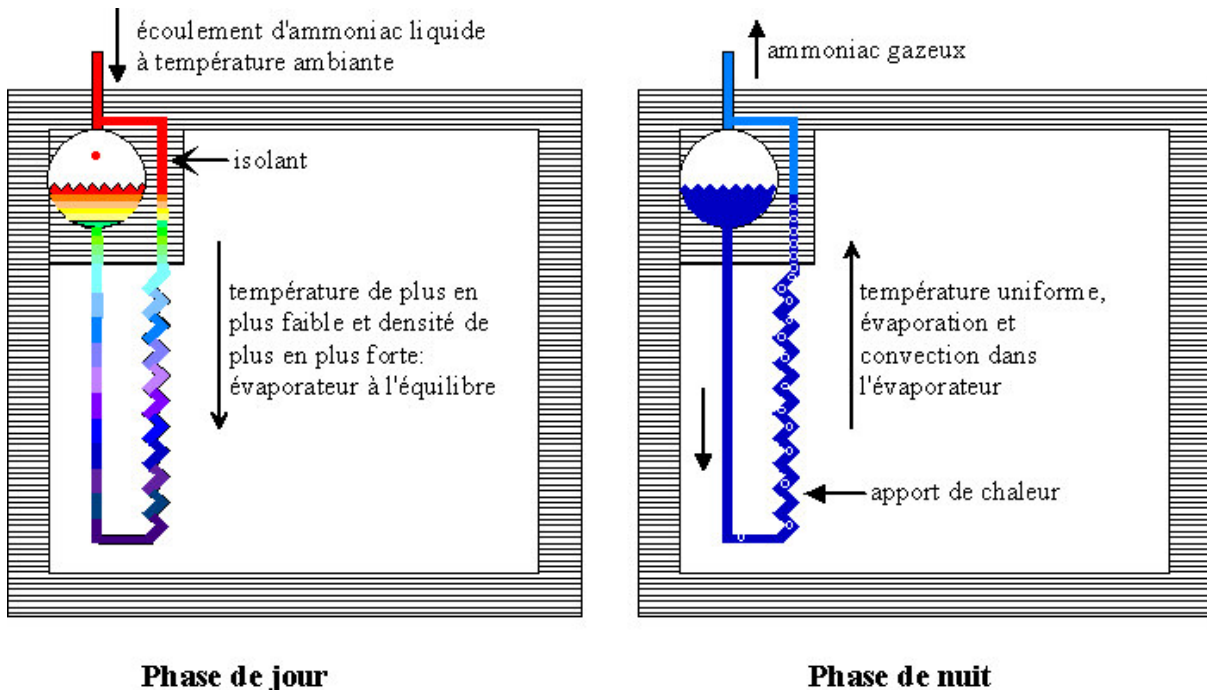


Figure 31 : Fonctionnement de l'évaporateur E1 au cours des deux phases du procédé.

## 1.2.2 Fonctionnement des clapets

Pour résoudre les problèmes concernant le système secondaire, l'utilisation d'un siphon et de clapets autonomes a été retenue (figure 32). En effet, l'évolution des pressions au sein du système permet de gérer, sans organe de commande actif ni intervention extérieure, le risque de présence de liquide au sein de l'évaporateur E2 en phase de jour ou au sein du condenseur C2 en phase de nuit.

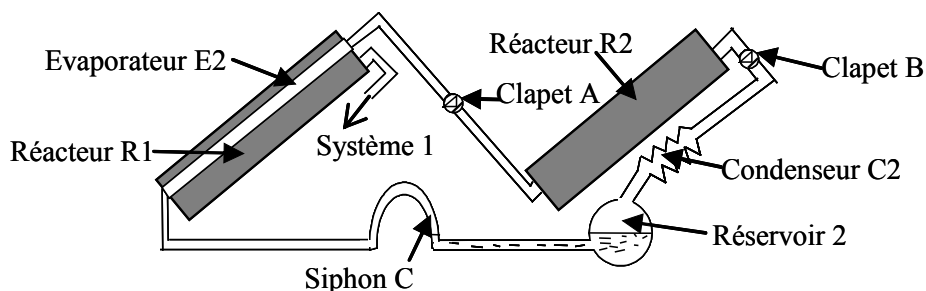


Figure 32 : Positionnement des clapets et du siphon du système secondaire.

Les clapets sont situés sur les raccords entre E2 et le réacteur R2 d'une part (clapet A) et entre R2 et C2 d'autre part (clapet B). Ils dirigent l'écoulement de l'ammoniac gazeux entre deux parties du système. Le clapet B doit permettre le passage du gaz uniquement dans le sens Réacteur - Condenseur, et le clapet A uniquement dans le sens Evaporateur - Réacteur.

Le clapet A est indispensable en phase de jour, lorsque R2 est placé en position de décomposition. Dans ce cas, il doit y avoir condensation de l'ammoniac dans C2 à la température extérieure. Cependant, si E2 est à température inférieure (ce qui arrive en début de journée puisque R1 est refroidi au cours de la nuit en dessous de la température extérieure), la condensation aura lieu préférentiellement dans E2, ce qui est néfaste au bon fonctionnement du système 1. Par conséquent, le clapet A, fermé en phase de jour, interdit l'écoulement du gaz de R2 vers E2.

Le clapet B a son utilité en phase de nuit, lorsque R2 est placé en position de synthèse. Dans ce cas, il doit y avoir évaporation de l'ammoniac dans E2. Cependant, si l'écoulement vers E2 n'a pas eu lieu et que le réservoir de C2 contient du liquide, l'évaporation a lieu préférentiellement dans ce réservoir 2 (à température extérieure) plutôt que dans E2 (lié thermiquement à R1 et donc à température inférieure à l'ambiante en phase de nuit). Ceci bloque le refroidissement de R1. Par conséquent, le clapet B, fermé en phase de nuit, interdit l'écoulement du gaz de C2 vers R2 et force l'écoulement de l'ammoniac liquide vers E2 grâce à l'ouverture du clapet A la nuit.

## 1.2.3 Fonctionnement du siphon

Le siphon doit fonctionner dans deux sens de circulation de l'ammoniac liquide : en écoulement du réservoir 2 vers E2 et en refoulement dans le sens inverse.

L'écoulement doit avoir lieu en fin de journée ou début de nuit, lorsque le réservoir 2 est plein. L'ammoniac ainsi transvasé dans E2 pourra ensuite s'évaporer et permettre le refroidissement de R1.

Le refoulement a éventuellement lieu en début de journée, si la synthèse nocturne n'a pas permis l'évaporation de la totalité du liquide présent dans E2. Ce refoulement permet de vider totalement



l'évaporateur 2 et donc de faciliter le réchauffement de R1. En effet, la présence d'une quantité même faible d'ammoniac à l'intérieur du capteur 1 peut bloquer son échauffement à cause :

- de la masse thermique de l'ammoniac liquide d'une part
- et essentiellement de l'évaporation de l'ammoniac dans E2 permettant la mise en place naturelle d'un thermosiphon entre E2 et un point froid du système 2.

L'écoulement et le refoulement se font grâce aux différences de pression qui s'établissent dans le système au cours des différentes phases grâce à la présence des clapets A et B.

En phase de jour, E2, chauffé par le rayonnement solaire par l'intermédiaire de R1, monte en température et donc en pression en suivant l'équilibre liquide-gaz de l'ammoniac. De plus, le clapet A présente une résistance suffisante pour que l'ammoniac gazeux ne soit pas libéré de E2 vers R2 (ce réacteur montant également en pression et en température sous l'action du rayonnement solaire). Par contre, le réservoir 2, à température extérieure, reste à plus faible pression. Par conséquent, le refoulement vers ce réservoir de l'ammoniac liquide éventuellement présent dans E2 peut avoir lieu, dès lors que l'écart de pression à vaincre pour le passage du siphon est atteint entre E2 et le réservoir 2. Ainsi, le surplus d'ammoniac est stocké au sein du réservoir 2 en phase de jour, et le réacteur R1 peut monter efficacement en température. Simultanément, E2 monte également en température et pression, interdisant un retour de l'ammoniac en son sein.

En début de la phase de nuit, l'écoulement de l'ammoniac du réservoir 2 vers E2 est provoqué par la baisse de pression dans ce dernier. En effet, R2, refroidi par convection avec l'air extérieur, est alors placé en position de synthèse. La pression au sein de R2 diminue donc, et lorsque l'écart de pression est suffisant, le clapet A s'ouvre et la pression diminue également au sein de E2. Par contre, le réservoir 2 reste à pression quasi constante imposée par la température extérieure. Lorsque la pression a suffisamment baissé au sein de E2, l'ammoniac peut s'écouler par l'intermédiaire du siphon du réservoir 2 vers E2 et l'évaporation a lieu au sein de E2. Le réservoir 2 reste à température extérieure au cours de la nuit, donc à pression quasi constante, alors que E2 reste soumis à la dépression imposée par la réaction de synthèse au sein de R2. Ainsi, tant que la réaction a lieu, tout retour de l'ammoniac liquide de E2 vers le réservoir 2 est impossible.

### **1.3 Fonctionnement du procédé global**

Finalement, le fonctionnement du procédé se décompose en 2 phases (figure 33). Au cours de la journée, sous l'action de l'ensoleillement, les deux capteurs solaires contenant les réacteurs montent en température. Ainsi, les réacteurs sont mis en position de décomposition et, par désorption de l'ammoniac, la pression augmente au sein des deux systèmes, jusqu'à atteindre la pression des condenseurs (pression d'équilibre liquide-gaz de l'ammoniac à température extérieure). A ce stade, la condensation commence au sein des deux condenseurs refroidis par la convection avec l'air extérieur. Le condensat s'écoule jusqu'aux réservoirs correspondants et s'y accumule. Dans le système 2, le clapet A est fermé et le clapet B est ouvert.

Lorsque l'ensoleillement décline et devient insuffisant au maintien de la réaction de décomposition au sein des réacteurs, les capteurs commencent à se refroidir par convection avec l'air extérieur. Les volets du capteur 2 s'ouvrent, R2 est placé en position de synthèse et la pression diminue donc en son sein. Par l'intermédiaire du clapet A, la pression diminue aussi dans E2. Lorsque la différence de pression entre E2 et C2 est suffisante, l'ammoniac stocké dans le réservoir 2 s'écoule et la synthèse dans R2 entraîne son évaporation. La chaleur nécessaire à ce changement de phase est puisée sur la masse thermique de R1, entraînant son refroidissement jusqu'à des températures de

l'ordre de 5°C. Ainsi, R1 est mis en position de synthèse face à E1 et celui-ci peut produire du froid dans la chambre froide jusqu'à des températures de -30°C. Durant toute la phase de nuit, la chaleur de synthèse produite dans R1 est absorbée par l'évaporation de l'ammoniac dans E2. Si la totalité de l'ammoniac de E2 n'a pas été absorbée par R2 en fin de nuit, l'ammoniac est alors refoulé par l'intermédiaire du siphon, comme décrit paragraphe 1.2.3.

Enfin, afin de garantir une bonne stabilité de la température de la chambre froide et de maintenir cette température inférieure à -18°C (température maximale pour la conservation des denrées alimentaires), un stockage de froid par matériau à changement de phase ou Phase Change Material (PCM) a été prévu. Ce stockage de froid doit permettre de maintenir la température de la chambre froide suffisamment basse même en cas d'absence d'ensoleillement durant 3 jours. Le froid est ainsi stocké dans le PCM en phase de nuit puis déstocké en cas de non production de froid ou de remontée en température de la chambre froide pendant la journée jusqu'à la température de fusion du PCM choisi (-21°C).

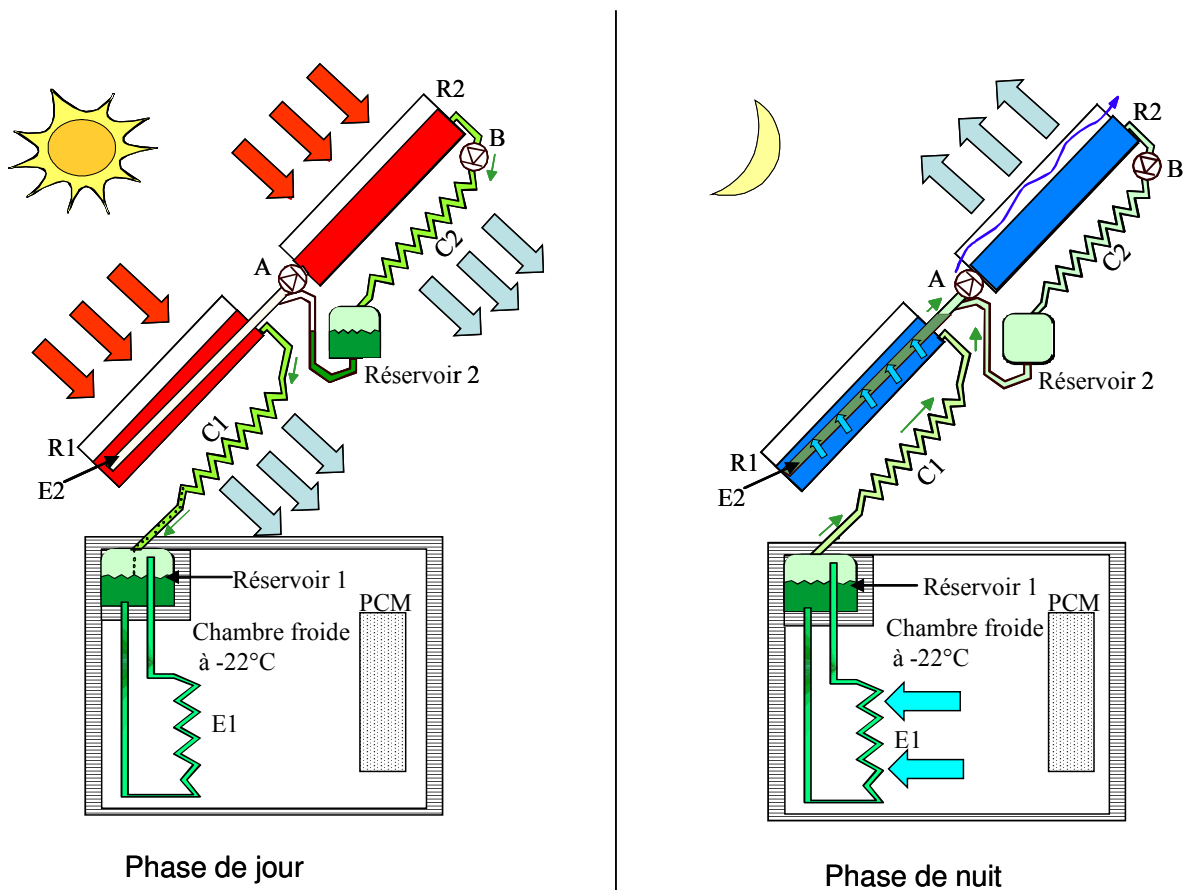


Figure 33 : Fonctionnement du système au cours des deux phases.

## 2 Dimensionnement statique du procédé

Suite à la détermination du principe de fonctionnement du système et au choix du sel réactif, un premier dimensionnement global doit être effectué afin de s'assurer de la taille raisonnable et donc de la faisabilité du procédé envisagé.

L'objectif est de concevoir un système produisant une puissance de froid correspondant à environ 50 W en continu sur 24 h. Ceci correspond à la consommation d'une chambre froide de 500 litres bien isolée (soit environ deux fois le volume des congélateurs ménagers usuels). Il est à noter que la chambre froide envisagée aura comme utilisation le stockage des aliments congelés. Il n'a pas été envisagé de capacité de congélation d'aliments à partir de la température ambiante, cette congélation nécessitant des puissances plus importantes que celles développées en moyenne par notre procédé.

Un dimensionnement préliminaire est effectué en considérant le procédé en fonctionnement statique. Ce dimensionnement prendra en compte le réactif et fluide mis en jeu. Cependant, il ne tiendra pas compte des masses de matériaux inertes nécessaires au fonctionnement du procédé (parois métalliques des réacteurs, du capteur solaire...).

### 2.1 Hypothèses

Afin de simplifier les premiers calculs, on suppose un système fonctionnant en mode fermé, dans lequel les liaisons réacteur-évaporateur ou réacteur-condenseur et donc les changements de phase de fonctionnement sont déterminés par une commande extérieure (vanne).

La durée de chaque phase (évaporation-synthèse et condensation-décomposition) a été obtenue d'après les données météorologiques moyennes sur chaque mois à Perpignan (Infoclimat, 2003 ; Satel-light, 2003). Une phase transitoire de 3 h, durant laquelle aucune réaction n'a lieu dans les réacteurs, a été également prise en compte le matin et le soir. Les températures extérieures de jour et de nuit utilisées sont les températures moyennes correspondantes du mois considéré, de même que l'ensoleillement moyen au cours de la journée (voir l'exemple du mois d'avril figure 34). Le rendement moyen du capteur solaire a été fixé à 60%.

Les coefficients de convection naturelle entre les condenseurs et l'air extérieur de même qu'entre l'évaporateur 1 et l'air à l'intérieur de la chambre froide ont été considérés comme constants à 10 W/(m<sup>2</sup>.K). L'écart à l'équilibre pour le réacteur est fixé à 4°C, l'écart entre la température d'équilibre liquide-gaz et l'air environnant à 15°C (par exemple en avril avec T<sub>ext</sub>=18°C, la température de condensation serait de 33°C).

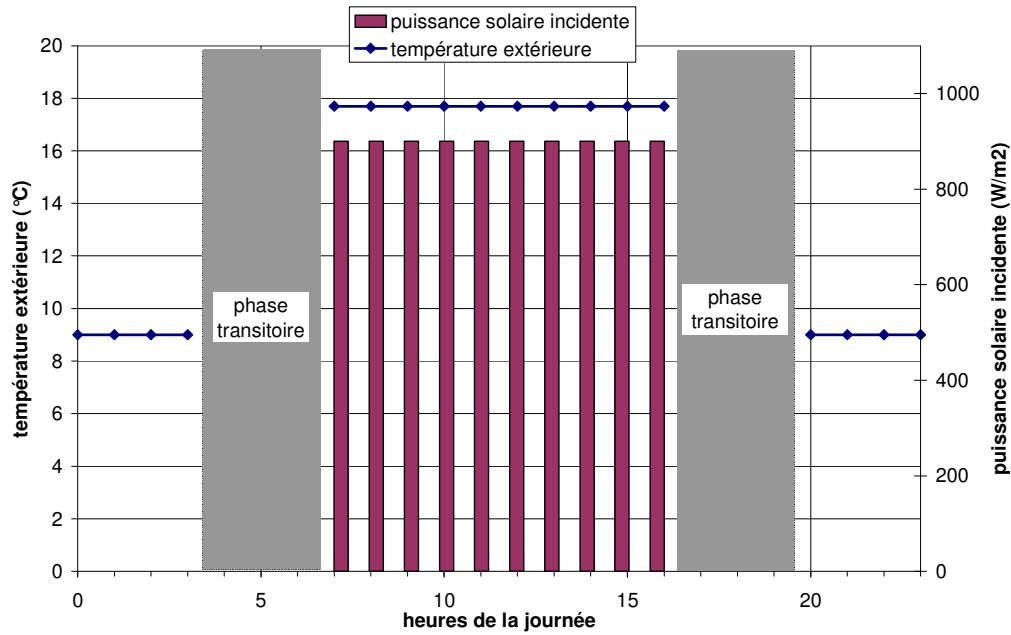


Figure 34 : Représentation des conditions extérieures simplifiées pour le mois d'avril à Perpignan.

## 2.2 Bilans thermiques et massiques

Le calcul est basé sur les besoins de la chambre froide. Afin d'assurer le maintien en température de la chambre froide considérée, dont les pertes s'élèvent en moyenne à 50 W de froid en continu sur l'ensemble de la journée, le besoin énergétique est de 1200 Wh soit 4320 kJ par jour et donc par cycle du procédé. De plus, la quantité d'ammoniac ainsi évaporée doit être amenée de la température de condensation à la température utile de  $-33^{\circ}\text{C}$  dans le réservoir 1 en début de nuit. Par conséquent, le froid généré par kg d'ammoniac cyclé est :

$$\Delta Q_{\text{evap}} = \Delta H_{\text{ev}}(T_{\text{ev}}) - C_{p_{\text{liq}}}(T_{\text{cond}} - T_{\text{ev}}) \quad (33)$$

On détermine ainsi la quantité d'ammoniac à cyclé chaque jour : 4.2 kg par exemple pour le mois d'avril (condensation de l'ammoniac à  $33^{\circ}\text{C}$  et évaporation à  $-33^{\circ}\text{C}$  pour le cycle primaire). On remarque de plus que, au cours de ce mois, la quantité d'ammoniac requise pour son propre refroidissement de  $33^{\circ}\text{C}$  à  $-33^{\circ}\text{C}$  au début de l'évaporation est de 25% environ dans le système primaire.

A partir de cette quantité d'ammoniac cyclée, et en considérant un avancement de réaction réaliste  $\Delta X_{\text{max}} = 0.8$  (Wagner, 1996 ; Stitou et al., 1997), la quantité de sel  $\text{BaCl}_2$  à introduire dans le réacteur primaire est déterminée par :

$$m_{\text{sel}} = \frac{n_{\text{NH}_3} \cdot M_{\text{sel}}}{\gamma \cdot \Delta X_{\text{max}}} \quad (34)$$

Cette quantité s'élève à 8 kg de sel anhydre environ pour le mois d'avril.

Ainsi, on peut déterminer les surfaces de captation solaire nécessaires. La quantité de chaleur nécessaire à la décomposition du sel par kg d'ammoniac désorbé est :

$$\Delta Q_{\text{dec}} = \Delta H_{\text{dec}} + C_{p_{\text{sel,r}}}(T_{\text{dec}} - T_{\text{syn}}) \quad (35)$$

L'énergie nécessaire à la désorption est en avril de 10000 kJ, soit 2800 Wh environ. Cette énergie est approximativement le double de celle générée par évaporation de l'ammoniac. Ceci est dû à la différence des enthalpies des deux processus, l'enthalpie de réaction étant approximativement le double de celle de changement de phase, par mole d'ammoniac.

Considérant une durée moyenne d'insolation de 9 h en avril, la puissance de décomposition nécessaire est de 320 W. Pour une puissance solaire reçue de 900 W/m<sup>2</sup> et un rendement de capteur solaire moyen de 60%, la surface de captation solaire à mettre en œuvre est de 0.6 m<sup>2</sup>.

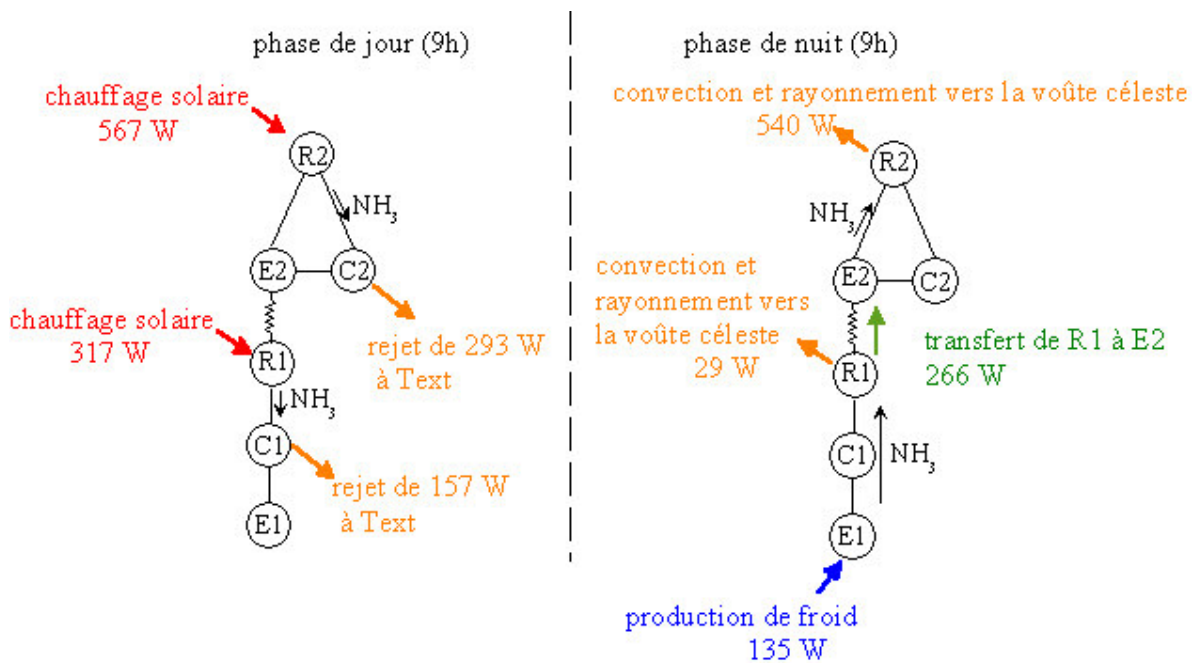
Par ailleurs, la puissance moyenne de condensation libérée au condenseur est de 160 W environ et donc la surface d'échange nécessaire de 1 m<sup>2</sup>. L'évaporateur 1 devant consommer 50 W en moyenne sur la journée, et donc 130 W durant les 9 h de nuit, sa surface est également de 0.9 m<sup>2</sup> environ.

Le calcul concernant le système secondaire est similaire à celui du système primaire. Il est basé sur l'énergie à absorber par E2, correspondant à l'énergie libérée par R1 en synthèse.

Pour le mois d'avril, la quantité d'ammoniac à évaporer durant les 9 h de nuit est de 7.8 kg. La quantité d'ammoniac cyclée servant à son propre refroidissement au début de la phase de synthèse est d'environ 20% dans le système secondaire. Cette proportion, plus faible que pour le système primaire, est due à l'écart moindre entre les températures des deux phases de fonctionnement (l'ammoniac ne doit être refroidi que de 33°C à 0°C pour le système secondaire). La masse de sel à mettre en œuvre dans R2 est de 15 kg environ et la surface de captation de 1 m<sup>2</sup>.

Par ailleurs, la puissance libérée par C2 est de 300 W environ et donc la surface d'échange nécessaire serait de 2 m<sup>2</sup>.

Le bilan des puissances mises en œuvre au sein du procédé au cours des 2 phases de fonctionnement est présenté figure 35.



## 2.3 Dimensionnement statique mois par mois

Un dimensionnement spécifique a été effectué pour chaque mois de l'année en fonction des données météorologiques et de la durée d'ensoleillement. Les figures 36 et 37 représentent les données climatiques moyennes utilisées pour Perpignan. La figure 38 donne les résultats les plus représentatifs de ces calculs.

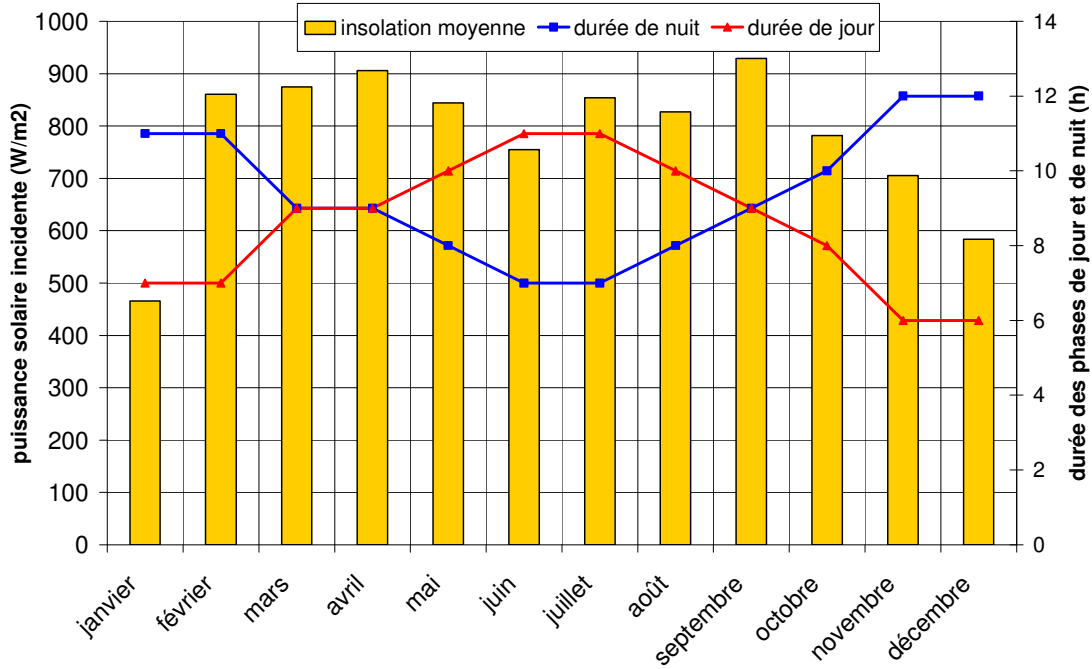


Figure 36 : Données mensuelles d'ensoleillement moyen quotidien pour le site de Perpignan (Satel-light, 2003).

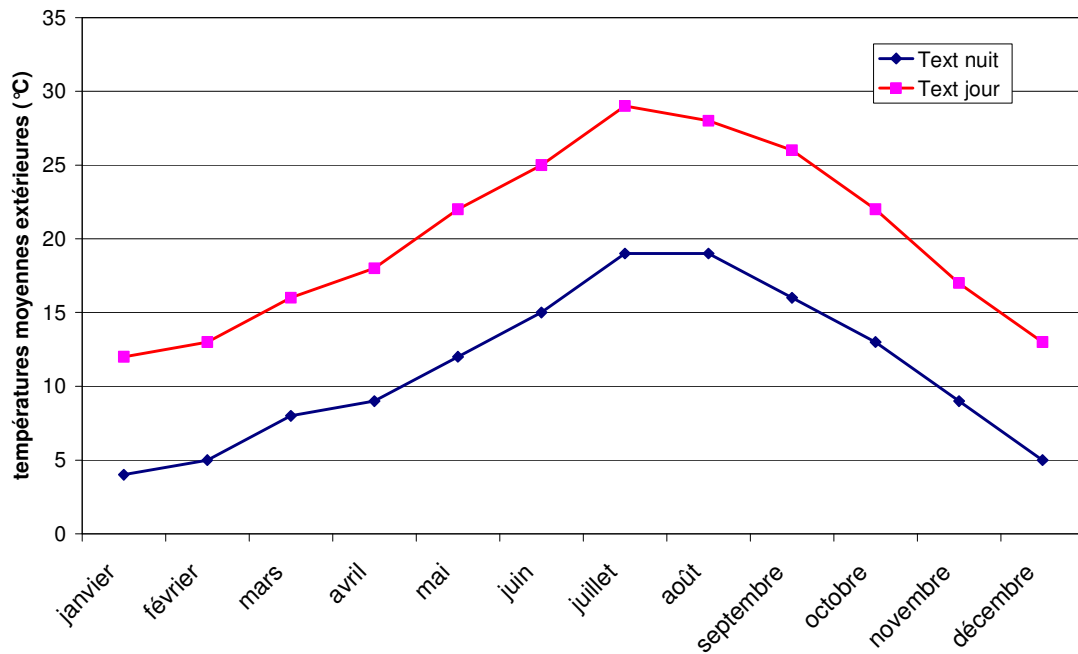


Figure 37 : Températures moyennes mensuelles pour le site de Perpignan (Infoclimat, 2003).

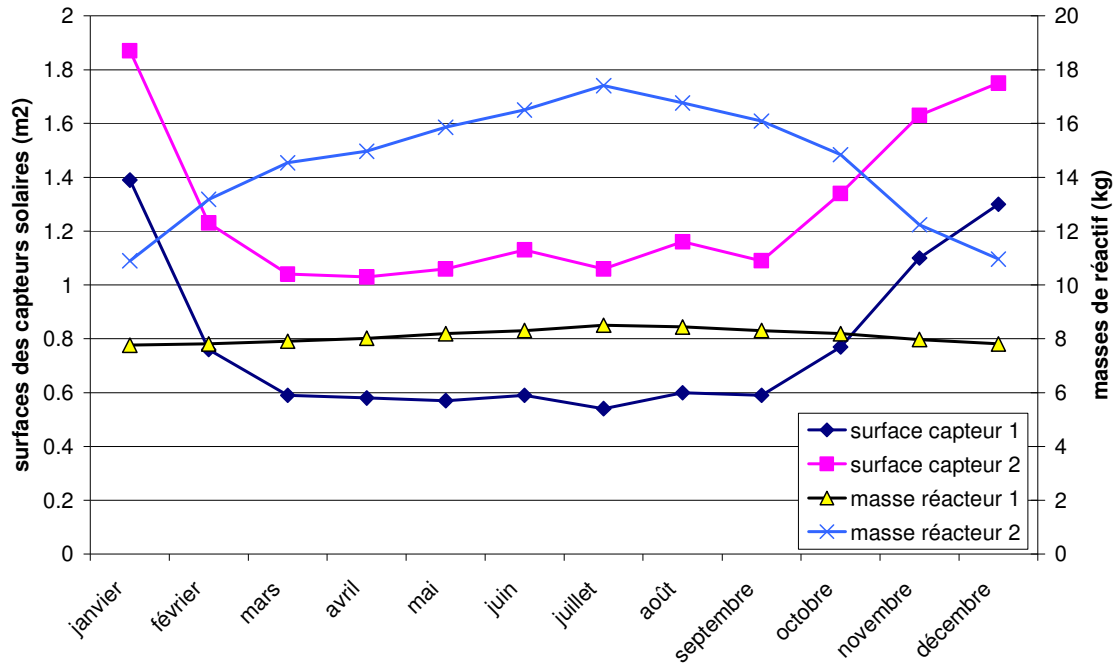


Figure 38 : Evolution de la taille des capteurs et réacteurs en fonction du mois.

La masse de sel à mettre en œuvre dans le réacteur primaire reste globalement constante à 8 kg tout au long de l'année. Cette quantité dépend en effet principalement de la quantité de froid à produire dans la chambre froide, qui est constante. De plus, l'énergie nécessaire pour refroidir le condensat de la température de condensation à la température d'évaporation varie peu, puisque les températures de condensation ne varient que de 15°C au cours de l'année.

Par contre, la masse de sel du réacteur secondaire augmente de façon importante au printemps et en été. En effet, ce réacteur secondaire est chargé de refroidir le réacteur primaire au cours de la nuit. Or ce refroidissement demande plus d'énergie en été, lorsque la température extérieure est la plus importante et que le réacteur a atteint des températures élevées au cours de la journée grâce à l'ensoleillement important. Le réacteur secondaire doit donc être dimensionné de façon à permettre cette descente en température en été et assurer le refroidissement du réacteur primaire tout au long de sa phase de synthèse.

Par ailleurs, durant les 4 mois les moins ensoleillés de l'année (d'octobre à janvier), en raison du faible rayonnement incident, les surfaces de capteurs solaires à mettre en œuvre augmentent de façon importante. Elles sont cependant inférieures à 1 m<sup>2</sup> pour le capteur primaire et 1,5 m<sup>2</sup> pour le capteur secondaire durant tous les autres mois. Le système devrait donc présenter une surface de capteurs solaires totale d'environ 2,5 m<sup>2</sup> et une masse de sel totale de 25 kg afin de permettre le maintien à une température inférieure à -20°C d'une chambre froide de 500 litres sur les 6 mois les plus ensoleillés de l'année. Ceci reste très raisonnable compte tenu de l'objectif de production de froid à ces températures.

Ce premier dimensionnement statique permet donc de valider la faisabilité du procédé. Ce procédé de congélation solaire pourrait en effet être aisément mis en œuvre au sein d'un habitat individuel ou collectif, compte tenu des masses et des surfaces impliquées.

Ce premier dimensionnement est cependant très simplifié par rapport à la réalité physique. En effet, il ne prend en compte que les phases réactives du système. Or, ce système thermochimique en cascade impose un fonctionnement cyclique et donc continuellement instationnaire. Dans le cas d'un système sans vanne et autonome soumis aux variations climatiques, le comportement lors des phases transitoires est donc particulièrement fondamental.

De plus, le procédé réel présentera, en plus de l'ammoniac et du sel, une masse importante d'acier constituant les parois du système, dont l'influence ne peut être négligée, puisqu'elle représente en moyenne 5 fois la masse des réactifs mis en jeu. Par conséquent, le dimensionnement statique présenté ne permet d'avoir qu'un ordre de grandeur des masses et surfaces à mettre en œuvre. Une modélisation plus fine doit donc être développée afin de représenter plus précisément le fonctionnement du procédé.



### 3 Modélisation dynamique du procédé

Une modélisation a été développée pour simuler le fonctionnement dynamique du système. Il convient en effet de prendre en compte, lors de l'étude du procédé, le comportement dynamique des réacteurs, les masses thermiques du système et l'évolution des conditions climatiques (température de l'air extérieur, ensoleillement et vitesse de vent).

Les objectifs du développement de cette modélisation sont donc :

- prévoir le comportement du procédé de production de froid en fonction de données climatiques réelles
- dimensionner les différents composants du procédé de façon plus fine qu'avec la modélisation statique
- prévoir les performances du système.

#### 3.1 Description générale de la modélisation

Le modèle développé est un modèle dit 'global'. Il prend en compte l'interaction de l'ensemble des éléments composant l'installation et permet de mettre en évidence les couplages existants entre ces derniers. Le modèle développé repose sur l'hypothèse que chaque élément est caractérisé par des grandeurs supposées uniformes (méthode nodale). Dans notre cas, ces grandeurs seront la température, la pression et l'avancement de la réaction.

Ce modèle ne présente pas d'étude locale du comportement du réacteur thermochimique, ces modélisations ayant fait et faisant l'objet d'autres travaux au laboratoire (Stitou et al., 1997, Jolly et Mazet, 1999, Azoumah et al., 2004). Ainsi, dans notre modèle global, les limitations au sein du matériau réactif ont été supposées uniquement d'ordre thermique. Les problèmes de transferts de masse (diffusion de l'ammoniac dans la matrice pour atteindre les sites réactifs du sel) sont en effet négligeables dans une gamme de pressions supérieures à 1 bar, comme c'est le cas dans notre procédé.

L'originalité et la difficulté de cette modélisation par rapport à d'autres modèles globaux développés précédemment pour les procédés thermochimiques (Lebrun et Spinner, 1990 ; Castaing-Lasvignottes et Neveu, 1997) réside dans le fait qu'elle représente un système sans vanne ni contrôle qui évolue de façon autonome en fonction uniquement des conditions météorologiques.

Le modèle a été développé en langage Pascal selon une méthode explicite. Il comporte plusieurs sous-programmes chargés des différentes fonctions (lecture des données, initialisation des variables, calculs...). La description de la structure de ce programme est donnée en annexe 4.

Les données utilisées par le programme sont :

- d'une part les caractéristiques des différentes parties du système (masses, surfaces, caractéristiques thermiques...), qui sont considérées constantes au cours du temps,
- et d'autre part les données météorologiques (puissance solaire reçue, température extérieure et vitesse du vent) heure par heure pour le site choisi. Ces données horaires sont linéarisées à

chaque pas de temps afin d'éviter des discontinuités lors du passage d'une heure à la suivante.

Le procédé a été séparé en 19 parties distinctes, représentées sur la figure 39 avec les couplages thermiques ou massiques les reliant entre elles. Parmi ces nœuds, 4 nœuds appelés 'volumes morts', représentent les volumes gazeux présents dans les différentes parties du système.

Dans le système primaire, le volume mort comprend l'ensemble du volume gazeux à la fois dans le réacteur, le condenseur, la partie supérieure du réservoir et dans les liaisons gazeuses entre ces composants. Le système secondaire a, par contre, été partagé en 3 volumes gazeux distincts, séparés par les deux clapets A et B et le siphon C, et donc à des pressions différentes.

Il est important d'étudier ces volumes gazeux notamment en phase transitoire, car ils imposent la pression dans les différents composants (mélange réactif, interface liquide-gaz dans les évaporateurs et dans les condenseurs) et donc influent sur l'évolution de ceux-ci au travers des cinétiques de la réaction chimique, de l'évaporation ou de la condensation, comme décrit aux paragraphes 3.2.3 à 3.2.9.

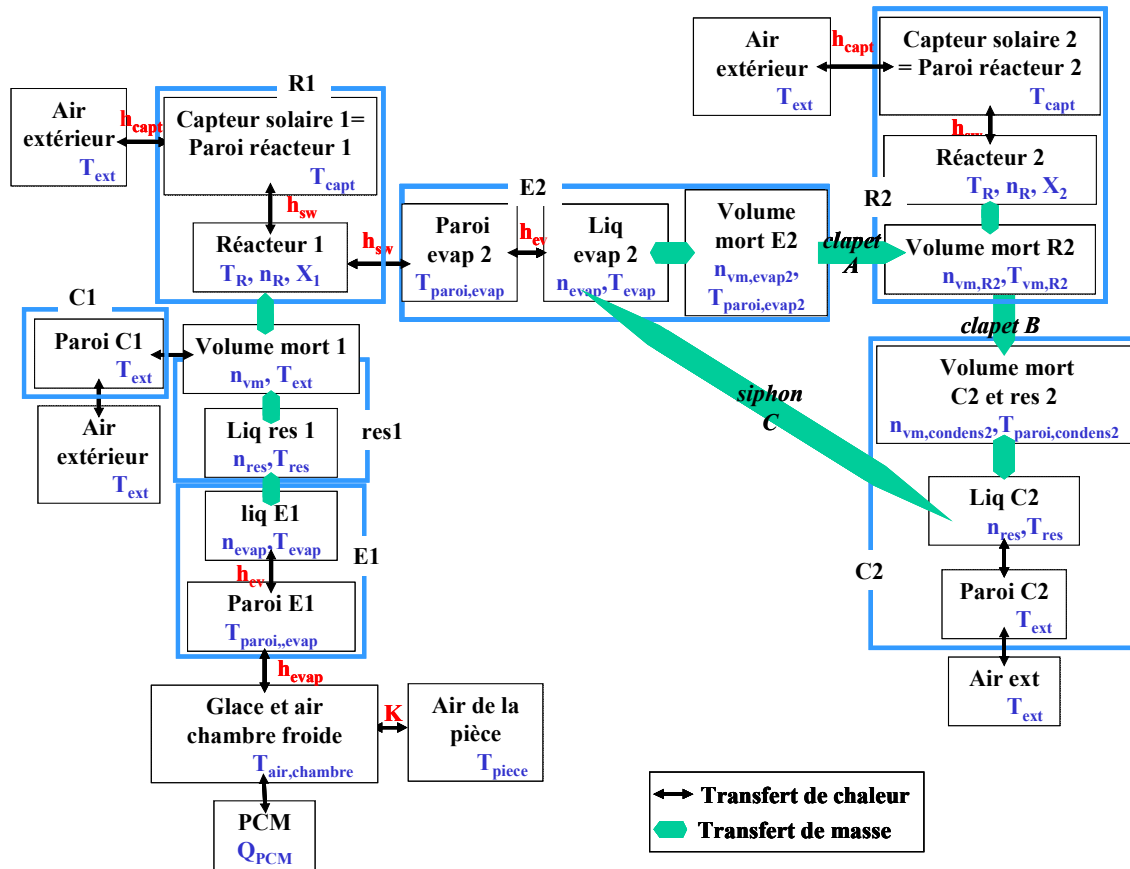


Figure 39 : Décomposition du système pour la modélisation.

### 3.2 Bilans thermiques et massiques

Un bilan dynamique a été effectué sur chacune des parties du système. Le système modélisé présenté dans la suite tient compte des évolutions de pression et des interactions complexes entre les différentes parties du système.

### 3.2.1 Parois des réacteurs et capteurs solaires

Le bilan thermique sur les parois des réacteurs soumises au rayonnement solaire est le suivant (figure 40) :

$$(m.Cp)_{\text{capt}} \frac{dT_{\text{capt}}}{dt} = \eta_{\text{capt}} \cdot I \cdot S_{\text{capt}} + \alpha \cdot h_{\text{capt}} \cdot S_{\text{capt}} \cdot (T_{\text{ext}} - T_{\text{capt}}) + h_{\text{sw}} \cdot S_{\text{capt,int}} \cdot (T_{\text{R}} - T_{\text{capt}}) \quad (36)$$

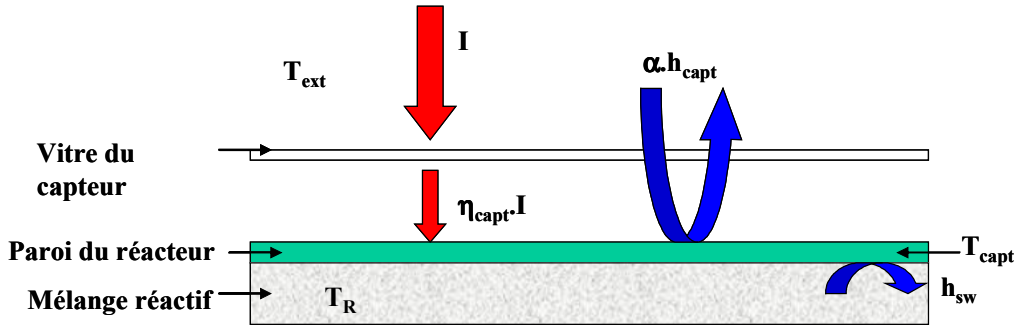


Figure 40 : Bilan thermique sur les parois des réacteurs.

Le terme  $\eta_{\text{capt}} \cdot I \cdot S_{\text{capt}}$  représente l'énergie nette reçue à la surface du capteur  $S_{\text{capt}}$  exposée au rayonnement solaire  $I$ . Ce terme prend en compte le rendement du capteur  $\eta_{\text{capt}}$  calculé linéairement à chaque pas de temps en fonction de la puissance d'insolation et de l'écart de température entre le capteur et l'air extérieur, comme représenté figure 41. Cette relation, approximation linéaire du rendement réel des capteurs, est de la forme (Bernard, 2004) :

$$\eta_{\text{capt}} = \Psi - \Theta \frac{T_{\text{capt}} - T_{\text{ext}}}{I} \quad (37)$$

où :

- $\Psi$ , le rendement optique du capteur, est le produit du coefficient de transmission solaire de la vitre par le coefficient d'absorption solaire de la surface métallique absorbante
- $\Theta$  est le coefficient de perte thermique globale du capteur en faces avant, arrière et latérale ne prenant pas en compte l'effet du vent.

La valeur de ces coefficients a été estimée grâce aux valeurs de rendement pour des capteurs solaires commerciaux présentées par des constructeurs (Outils Solaires, 2005). Pour notre application, nous avons considéré  $\Psi = 0.75$  et  $\Theta = 0.043 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

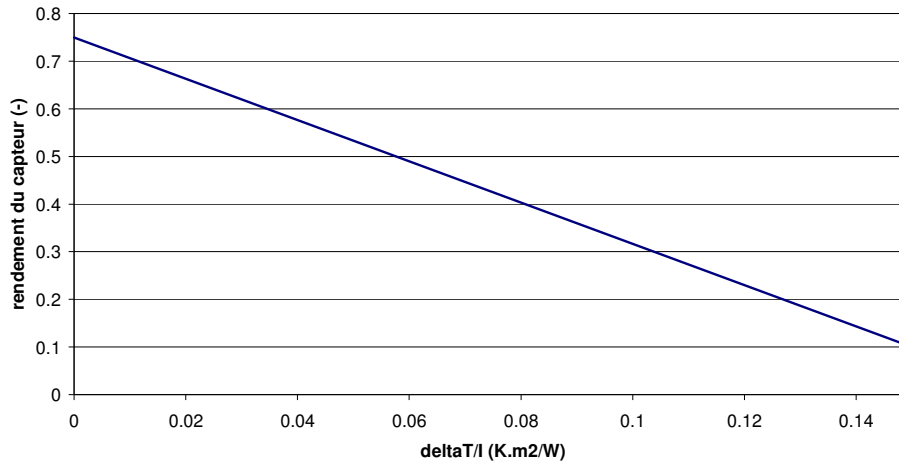


Figure 41 : Rendement des capteurs solaires  
( $\Delta T$  : écart de température entre la paroi du capteur et l'air extérieur).

Le terme  $\alpha \cdot h_{\text{capt}} \cdot S_{\text{capt}} \cdot (T_{\text{ext}} - T_{\text{capt}})$  représente les échanges convectifs du capteur avec l'air extérieur. Il permet de compenser les pertes négligées par l'approximation linéaire du rendement des capteurs à haute température. Le coefficient  $h_{\text{capt}}$  est calculé à chaque pas de temps en fonction des conditions de température et de vitesse du vent, à partir des corrélations proposées par Mills (1995) et données en annexe 5.

Le coefficient  $\alpha$  est fixé à 0.1 pour le capteur primaire. Pour le capteur secondaire, il prend en compte les différences jour/nuit : il est fixé à 0.1 le jour et à 10 la nuit. En effet :

- en phase nocturne : lorsque les volets en partie haute et basse du capteur 2 sont ouverts, ils permettent la circulation de l'air dans les ailettes situées entre la paroi arrière du réacteur R2 et l'isolation arrière du capteur solaire, pour le refroidissement de celui-ci. Ceci implique une augmentation significative de la surface d'échange convectif entre R2 et l'air extérieur en phase de nuit. La surface développée par les ailettes (qui peuvent être espacées de 1 cm et de longueur 10 cm sur une surface de capteur de plus de 3 m<sup>2</sup>) serait de l'ordre de grandeur de 50 m<sup>2</sup>, soit environ 10 fois plus que la surface du capteur  $S_{\text{capt}}$ .  $\alpha$  est donc fixé à 10 pour le capteur 2 la nuit.
- en phase de jour pour le capteur 2, la fermeture des volets bloque la majeure partie de la convection. Pour les 2 capteurs, on considère cependant un coefficient de perte convective pour représenter un phénomène qui n'est pas pris en compte par le rendement  $\eta_{\text{capt}}$  du capteur. En effet, ce rendement est applicable aux capteurs solaires classiques à circulation d'eau, donc à température plus régulée que notre type de capteur, qui peut voir sa température augmenter très fortement en fin de journée lorsque l'ensoleillement est encore important et que la réaction endothermique est achevée. Ici, on rajoute donc un coefficient de pertes convectives proportionnel à l'écart de température entre le capteur et l'air extérieur, mais le coefficient  $h_{\text{capt}}$  calculé à partir des corrélations classiques est pondéré en raison de la présence de la vitre (qui n'est pas modélisée comme un nœud du système). La valeur de  $\alpha$  en phase de jour est donc fixée à 0.1 pour les deux capteurs.

Le dernier terme  $h_{\text{sw}} \cdot S_{\text{capt,int}} \cdot (T_{\text{R}} - T_{\text{capt}})$  représente le transfert thermique entre la paroi du capteur et le mélange réactif sel/GNE. Des études du laboratoire (Lebrun, 1988 ; Castaing-Lavignottes, 1994 ; Istria, 1996 ; Wagner, 1996 ; Llobet, 1998) ont montré qu'une valeur réaliste du coefficient  $h_{\text{sw}}$  entre la paroi et le réactif était de l'ordre de 400 W/(m<sup>2</sup>.K).

### 3.2.2 Mélanges réactifs

Le bilan thermique sur le mélange réactif  $\text{BaCl}_2\text{-GNE}$  du système secondaire est le suivant (figure 42) :

$$(m.Cp)_R \cdot \frac{dT_R}{dt} = h_{sw} \cdot S_{\text{capt,int}} \cdot (T_{\text{capt}} - T_R) + \Delta H_R \cdot \frac{dn_R}{dt} \quad (38)$$

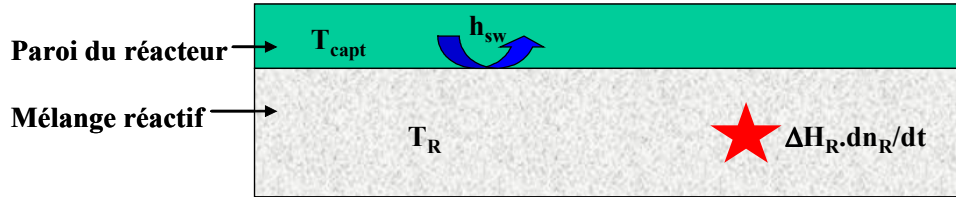


Figure 42 : Bilan thermique sur le mélange réactif  $\text{BaCl}_2\text{-GNE}$  du système secondaire.

Le dernier terme  $\Delta H_R \cdot \frac{dn_R}{dt}$  représente la source ou puit de chaleur dû(e) à la réaction chimique entre le sel réactif et l'ammoniac. Ce terme est positif en phase de synthèse (réaction exothermique) et négatif en phase de décomposition (réaction endothermique). Le signe de ce terme est défini par le signe de  $\frac{dn_R}{dt}$  qui représente le nombre de moles d'ammoniac ayant réagi dans le réacteur au cours d'un pas de temps (positif en synthèse et négatif en décomposition).  $\Delta H_R$  est la chaleur mise en jeu par la réaction chimique, dans notre cas elle est considérée comme constante à 38250 J/mol de  $\text{NH}_3$  (équation (10)).

La chaleur massique  $C_p$  du mélange réactif est variable en fonction de l'avancement  $X$  de la réaction. Elle est calculée à chaque pas de temps selon l'expression (Stitou, 1995):

$$(m.Cp)_R = m_{\text{graph}} \cdot Cp_{\text{graph}} + n_{\text{sel}} \cdot (\overline{Cp_{\text{sel}}} + \gamma \cdot X \cdot \overline{Cp_{\text{liq}}}) \quad (39)$$

Concernant le réacteur primaire, le bilan thermique est de la forme (figure 43) :

$$(m.Cp)_R \cdot \frac{dT_R}{dt} = h_{sw} \cdot S_{\text{capt,int}} \cdot (T_{\text{capt}} - T_R) + h_{sw} \cdot S_{\text{evap,ext}} \cdot (T_{\text{paroi, evap}} - T_R) + \Delta H_R \cdot \frac{dn_R}{dt} \quad (40)$$

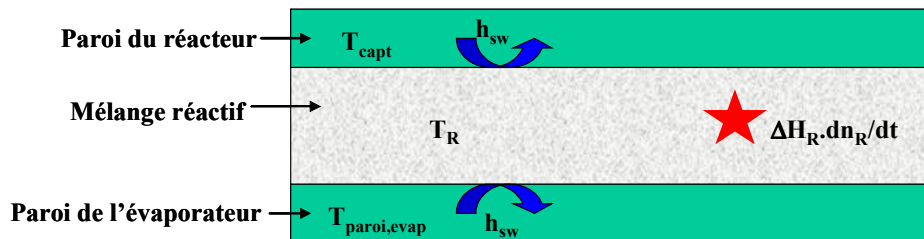


Figure 43 : Bilan thermique sur le mélange réactif  $\text{BaCl}_2\text{-GNE}$  du système primaire.

Cette équation est similaire à celle du réacteur secondaire, mais un terme supplémentaire  $h_{sw} \cdot S_{evap,ext} \cdot (T_{paroi, evap} - T_R)$  rend compte des échanges thermiques entre le mélange réactif et la paroi métallique de l'évaporateur secondaire, importants en particulier en phase de nuit.

### 3.2.3 Cinétique de la réaction

L'avancement de la réaction est calculé à chaque pas de temps selon une expression cinétique proposée par Mazet et al. (1991). Les équations de calcul de l'avancement de la réaction sont présentées en (41) pour le cas de la phase de décomposition et en (42) pour la phase de synthèse.

$$\frac{dX}{dt} = k_{cin} \cdot X \cdot \frac{P_{op} - P_{eq}}{P_{op}} \quad (41)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_{cin} \cdot (1 - X) \cdot \frac{P_{op} - P_{eq}}{P_{op}} \quad (42)$$

Ce modèle prend en compte (termes X et (1-X)) le fait que sous des contraintes données, on note une diminution de la cinétique de ces réactions entre le gaz et le solide consommable au cours de la réaction.

Le coefficient cinétique  $k_{cin}$  a été choisi à  $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  dans notre cas, cette valeur étant une valeur moyenne déterminée au laboratoire pour les systèmes sel-ammoniac (Mazet et Amouroux, 1991).

La pression opératoire  $P_{op}$  (figure 44) est la pression présente dans le volume gazeux 1 ou 2R. Elle est calculée selon la loi des gaz parfaits :

$$P_{vm} = \frac{n_{vm} \cdot R \cdot T_{vm}}{V_{vm}} = P_{op} \quad (43)$$

où  $T_{vm}$  est :

- la température extérieure pour le volume mort 1 (température moyenne entre le réservoir de la chambre froide, le réacteur et l'air extérieur)
- la température extérieure pour le volume mort 2C
- la température de paroi de l'évaporateur pour le volume mort 2E
- la température du réactif pour le volume mort 2R.

La pression d'équilibre  $P_{eq}$ , pression qu'aurait le réacteur à la température à laquelle il se trouve si l'équilibre thermodynamique solide/gaz était atteint, est déterminée par l'équation d'équilibre thermodynamique modifiée (44).

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_{ox}} = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_{ox}} \right) \quad (44)$$

avec  $P_{ox}=0.666 \text{ bar}$  et  $T_{ox}=273 \text{ K}$  dans le cas de l'équilibre solide-gaz  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$ .

Le terme  $\frac{P_{op} - P_{eq}}{P_{op}}$  représente donc l'écart des conditions opératoires par rapport aux conditions

d'équilibre, comme illustré figure 44. En effet, pour un taux d'avancement donné, la vitesse de réaction augmente fortement avec l'écart à l'équilibre (Mazet, 1988).

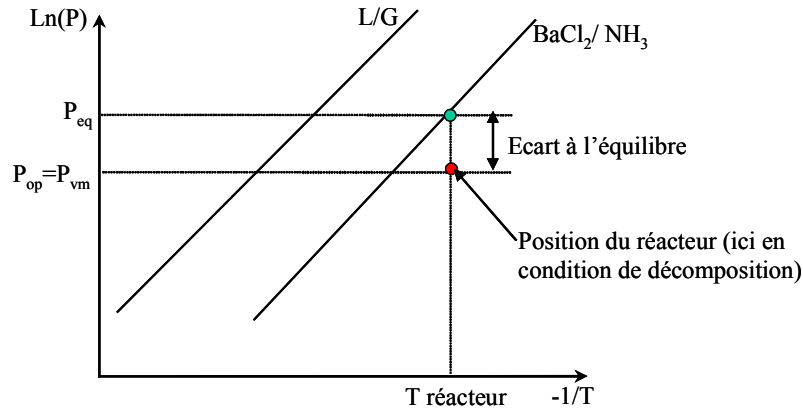


Figure 44 : Illustration dans le diagramme de Clausius-Clapeyron de l'écart à l'équilibre.

### 3.2.4 Transferts massiques entre les réacteurs et les volumes morts associés

Le gaz échangé par le réacteur avec le volume mort associé (respectivement volume mort 1 et 2R pour les réacteurs 1 et 2) est calculé par un bilan massique à chaque pas de temps d'après (45) :

$$\frac{dn_R}{dt} = \frac{dX}{dt} \cdot \gamma \cdot n_{sel} = -\frac{dn_{vm}}{dt} \quad (45)$$

avec  $n_R$  le nombre de moles de  $NH_3$  ayant réagi avec le sel et donc 'fixé' sur celui-ci,  $\gamma$  le coefficient stœchiométrique de la réaction ( $\gamma=8$  dans notre cas) et  $n_{sel}$  le nombre de moles de sel présent dans le réacteur (d'après le dimensionnement statique, environ 80 moles dans le réacteur secondaire et 40 moles dans le réacteur primaire).

En effet, l'ammoniac gazeux capté ou rejeté par le sel réactif n'est pas directement prélevé ou ajouté à la quantité de liquide présente dans le périphérique correspondant (évaporateur, réservoir ou condenseur). Cet ammoniac gazeux contribue tout d'abord à l'élévation ou la diminution de la pression dans le volume mort du réacteur, qui elle-même agit sur les conditions de condensation ou d'évaporation dans les périphériques. L'équation (45) permet ainsi de faire le lien entre le réacteur et le périphérique associé, par un bilan massique de l'ammoniac échangé. Pour les deux systèmes, ce bilan est appliqué systématiquement. Dans le cas du système secondaire, ce bilan est lié à l'ouverture ou non des différents clapets et au fonctionnement du siphon qui seront décrits paragraphes 3.2.8 et 3.2.9.

### 3.2.5 Transferts massiques entre le volume mort 1 et les périphériques associés

Le volume mort 1 est en contact thermique et massique avec 3 périphériques à températures différentes (figure 39) :

- le condenseur à la température extérieure
- le réservoir quasi-adiabatique
- et l'évaporateur.

La pression dans chacun de ces trois périphériques est déterminée à chaque pas de temps, grâce à l'équation de Clausius-Clapeyron (2), comme la pression d'équilibre liquide/gaz à la température extérieure pour le condenseur ou à la température du liquide pour le réservoir et l'évaporateur.

Les transferts de chaleur au sein des condenseurs sont ici considérés comme 'non limitants'. Ceci signifie que l'on suppose que les condenseurs ont été suffisamment dimensionnés en surface d'échange pour que la chaleur latente émise par l'ammoniac soit évacuée efficacement et donc que leurs températures restent égales à la température extérieure.

Par ailleurs, le réservoir ne peut pas être à une température inférieure à l'évaporateur auquel il est relié, sinon un mélange par différence de densité a lieu dans les canalisations jusqu'à égalisation de ces températures, comme décrit paragraphe 1.2.1. Par contre, l'évaporateur est généralement à température inférieure à celle du réservoir lors de la phase de condensation (phase diurne). Dans ce cas, les transferts thermiques entre le réservoir et l'évaporateur se font uniquement par conduction et sont relativement faibles. Ils ont été négligés ici.

Lorsque la pression du volume mort 1 est supérieure à l'une au moins des pressions d'un de ses périphériques, il y a condensation de l'ammoniac gazeux jusqu'à égalisation de la pression du volume mort et de celle du périphérique le plus froid concerné. Ce périphérique est toujours le réservoir comme expliqué ci-dessus. Dans ce cas, la quantité d'ammoniac condensé (calculée d'après (46)) s'ajoute à la quantité présente dans le réservoir pour l'égalisation des pressions  $P_{vm}$  et  $P_{liq,res}$ .

$$dn_{liq,res} = n_{vm} \cdot \left( \frac{P_{vm} - P_{liq,res}}{P_{vm}} \right) = -dn_{vm} \quad (46)$$

Si le réservoir est à une température inférieure à la température extérieure, la condensation a lieu directement à l'interface liquide-gaz du réservoir. La chaleur libérée par la condensation permet l'élévation de la température de l'ammoniac liquide présent dans le réservoir. La température de celui-ci peut donc être calculée d'après (47) :

$$n_{liq,res} \cdot \overline{Cp(T_{liq,res})} \cdot \frac{dT_{liq,res}}{dt} = \frac{dn_{liq,res}}{dt} \cdot \Delta H_{cond}(T_{liq,res}) \quad (47)$$

Si, par contre, le réservoir est à température égale à la température extérieure, la condensation a lieu dans le condenseur et la chaleur de condensation est évacuée vers l'environnement. Le liquide écoulé apporte uniquement sa chaleur sensible à l'ammoniac liquide présent dans le réservoir. Le calcul de la nouvelle température du fluide dans le réservoir est dans ce cas le suivant :

$$n_{liq,res} \cdot \overline{Cp(T_{liq,res})} \cdot \frac{dT_{liq,res}}{dt} = \frac{dn_{liq,res}}{dt} \cdot \overline{Cp(T_{ext})} \cdot (T_{ext} - T_{liq,res}) \quad (48)$$

Lorsque la pression du volume mort est plus faible que les pressions d'équilibre de l'évaporateur et du réservoir, il y a évaporation de l'ammoniac présent dans ceux-ci, et préférentiellement dans le périphérique qui présente la température la plus élevée. En effet :

- d'une part celui-ci présente la pression d'équilibre la plus élevée, donc l'écart de pression le plus important avec le volume mort,
- et d'autre part l'enthalpie de vaporisation de l'ammoniac diminue avec la température, le changement de phase est donc légèrement facilité dans le périphérique à la température la plus élevée.



La quantité d'ammoniac échangée en évaporation est calculée de façon similaire au cas de condensation (équation (46)) avec cette fois le choix du périphérique (réservoir ou évaporateur) qui impose sa pression :

$$dn_{\text{liq,periph}} = n_{\text{vm}} \cdot \left( \frac{P_{\text{vm}} - P_{\text{liq,periph}}}{P_{\text{vm}}} \right) = -dn_{\text{vm}} \quad (49)$$

où periph est le périphérique (réservoir ou évaporateur 1) présentant la plus haute température.

Dans ce cas, le calcul de la nouvelle température du périphérique est le suivant :

$$n_{\text{liq,periph}} \cdot \overline{Cp(T_{\text{liq,periph}})} \cdot \frac{dT_{\text{liq,periph}}}{dt} = \frac{dn_{\text{liq,periph}}}{dt} \cdot \Delta H_{\text{ev}}(T_{\text{liq,periph}}) \quad (50)$$

Ces transferts sont présentés schématiquement en annexe 11.

### 3.2.6 Transferts massiques entre le condenseur 2 et son volume mort associé

Les transferts entre l'ensemble condenseur 2-réservoir 2 et le volume mort 2C sont similaires à ceux présentés pour le système 1 dans le cas de la condensation. Si la pression du volume mort 2C est supérieure à la pression d'équilibre liquide-gaz à la température extérieure (équation (2)), il y a condensation de la quantité d'ammoniac déterminée d'après l'équation (46) appliquée à C2. La température du fluide dans le réservoir 2 est calculée à l'aide de l'équation (48). La température de ce fluide suit donc l'évolution de la température extérieure.

Il n'y a pas d'évaporation possible dans C2. L'ammoniac accumulé dans le réservoir 2 s'écoule en fin de phase de décomposition vers E2 pour le refroidissement du réacteur R1 comme décrit paragraphe 1.2.3.

### 3.2.7 Transferts massiques entre l'évaporateur 2 et son volume mort associé

L'évaporateur E2 est la partie du procédé qui fait le lien entre les deux systèmes (figure 39). Il est donc soumis aux influences des deux systèmes à la fois :

- transferts thermiques avec le réacteur 1 dans lequel il est placé,
- transferts d'ammoniac liquide avec le condenseur 2 par l'intermédiaire du siphon C
- et transferts d'ammoniac gazeux avec le réacteur 2 par l'intermédiaire du clapet A.

La modélisation de cette partie est particulièrement délicate. E2 présente 3 parties distinctes (figure 45) :

- la paroi métallique en contact avec le mélange réactif de R1 et l'ammoniac liquide dans E2
- l'ammoniac liquide dans E2
- l'ammoniac gazeux dans le volume mort E2.

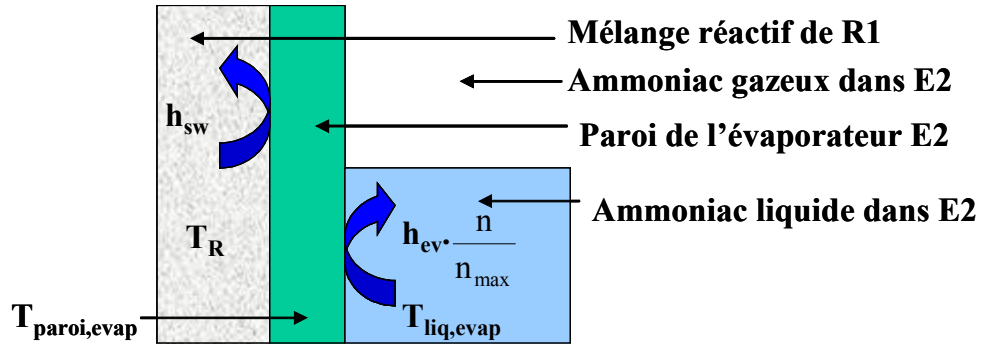


Figure 45 : Bilan thermique sur la paroi de E2.

Ainsi, le bilan thermique de la paroi de E2 est le suivant :

$$\begin{aligned}
 (m.Cp)_{\text{paroi, evap}} \frac{dT_{\text{paroi, evap}}}{dt} \\
 = h_{\text{sw}} \cdot S_{\text{evap, ext}} \cdot (T_R - T_{\text{paroi, evap}}) + h_{\text{ev}} \cdot S_{\text{evap, int}} \cdot \frac{n_{\text{liq, evap}}}{n_{\text{liq, evap, max}}} \cdot (T_{\text{liq, evap}} - T_{\text{paroi, evap}}) \quad (51)
 \end{aligned}$$

Le premier terme  $h_{\text{sw}} \cdot S_{\text{evap, ext}} \cdot (T_R - T_{\text{paroi, evap}})$  représente le transfert thermique entre la paroi de E2 et le mélange réactif sel/GNE de R1.

Le second terme  $h_{\text{ev}} \cdot S_{\text{evap, int}} \cdot \frac{n_{\text{liq, evap}}}{n_{\text{liq, evap, max}}} \cdot (T_{\text{liq, evap}} - T_{\text{paroi, evap}})$  représente le transfert thermique entre la paroi de l'évaporateur et le liquide présent dans celui-ci.  $S_{\text{evap, int}}$  est la surface d'échange maximum entre la paroi de l'évaporateur et le liquide, corrigée par le coefficient de remplissage en liquide  $\frac{n_{\text{liq, evap}}}{n_{\text{liq, evap, max}}}$ .

$h_{\text{ev}}$  est le coefficient de transfert thermique entre la paroi et l'ammoniac liquide en phase d'évaporation. Sa valeur a été fixée à  $1000 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m}^2)$ , valeur moyenne pour un film d'ammoniac en phase d'évaporation (Mills, 1995). Les transferts convectifs entre le fluide sous forme gazeuse et la paroi de l'évaporateur ont été négligés par rapport aux transferts mis en jeu par l'ébullition.

Afin de calculer la quantité d'ammoniac gazeux, la quantité de liquide et la température correspondante du liquide, un système de 4 équations couplées est utilisé :

- Bilan massique appliqué au fluide dans l'évaporateur:

$$\frac{dn_{\text{vm, evap}}}{dt} = - \frac{dn_{\text{liq, evap}}}{dt} \quad (52)$$

- Loi des gaz parfaits en supposant que la température du fluide liquide et gazeux dans l'évaporateur sont égales  $T_{\text{liq, evap}} = T_{\text{vm, evap}}$  :

$$n_{\text{vm, evap}} = \frac{P_{\text{vm, evap}} \cdot V_{\text{vm, evap}}}{R \cdot T_{\text{liq, evap}}} \quad (53)$$

- Bilan thermique appliqué au liquide dans l'évaporateur :

$$n_{\text{liq, evap}} \cdot \overline{\text{Cp}(T_{\text{liq, evap}})} \cdot \frac{dT_{\text{liq, evap}}}{dt} = \Delta H_{\text{ev}}(T_{\text{liq, evap}}) \cdot \frac{dn_{\text{liq, evap}}}{dt} + h_{\text{ev}} \cdot S_{\text{evap, int}} \cdot \frac{n_{\text{liq, evap}}}{n_{\text{liq, evap, max}}} \cdot (T_{\text{paroi, evap}} - T_{\text{liq, evap}}) \quad (54)$$

- Equation d'équilibre thermodynamique liquide/gaz :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{vm, evap}}}{P_{\text{ox}}}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{ev}}(T_{\text{ox}})}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{liq, evap}}} - \frac{1}{T_{\text{ox}}}\right) \quad (55)$$

Dans l'équation (54), le premier terme de droite représente la chaleur prélevée au liquide pour l'évaporation de la quantité de fluide  $\frac{dn_{\text{liq, evap}}}{dt}$ . Le dernier terme représente les échanges thermiques entre le liquide dans l'évaporateur et sa paroi.

Les équations (52) et (53) sont combinées afin d'obtenir un système non linéaire de trois équations et trois inconnues,  $n_{\text{liq, evap}}$ ,  $n_{\text{vm, evap}}$  et  $T_{\text{liq, evap}}$ . Ces trois équations sont ensuite réarrangées pour obtenir une seule équation non linéaire d'inconnue  $T_{\text{liq, evap}}$ . Celle-ci est résolue par une méthode itérative jusqu'à la convergence sur la valeur de température. Les deux autres variables du système de 3 équations sont ensuite déduites de cette valeur.

### 3.2.8 Fonctionnement des clapets

La pression dans E2 est imposée :

- soit par la pression d'équilibre liquide/gaz à la température  $T_{\text{liq, evap}}$  du liquide lorsque l'évaporateur en contient. Cette pression  $P_{\text{evap}}$  est déterminée par l'équation d'équilibre thermodynamique (56).

$$\ln\left(\frac{P_{\text{evap}}}{P_{\text{ox}}}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{ev}}(T_{\text{ox}})}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{liq, evap}}} - \frac{1}{T_{\text{ox}}}\right) \quad (56)$$

avec  $P_{\text{ox}}=4.294$  bar et  $T_{\text{ox}}=273$  K pour l'équilibre liquide/gaz de l'ammoniac.

- soit par la pression  $P_{\text{vm}}$  du gaz dans l'évaporateur, si l'évaporateur est sec. Cette pression est déterminée par la loi des gaz parfaits (57) à la température  $T_{\text{paroi, evap}}$  de l'évaporateur.

$$P_{\text{vm, evap}} \cdot V_{\text{vm, evap}} = n_{\text{vm, evap}} \cdot R \cdot T_{\text{paroi, evap}} \quad (57)$$

La pression dans le réservoir du condenseur 2 est, de même, imposée :

- soit par la pression d'équilibre liquide/gaz à la température du liquide lorsque le réservoir en contient.
- soit par la pression dans le volume mort 2C, si le condenseur est sec.

Enfin, la pression dans le réacteur 2 est la pression du volume mort R2, calculée selon la loi des gaz parfaits (58) :

$$P_{vm,R2} = \frac{n_{vm,R2} \cdot R \cdot T_{vm,R2}}{V_{vm,R2}} \quad (58)$$

Le choix du clapet est déterminé par l'écart de pression nécessaire entre ses bornes pour son ouverture (raideur du ressort de fermeture). La quantité de gaz écoulée lors de l'ouverture du clapet, calculée à chaque pas de temps, correspond à la quantité de gaz nécessaire à l'établissement d'une pression uniforme de part et d'autre du clapet. Cette pression est supposée être une pression moyenne, comme illustré figure 46 pour l'exemple du clapet B. La quantité d'ammoniac échangée, calculée grâce à la loi des gaz parfaits appliquée aux instants  $t$  et  $t+dt$ , est :

$$dn_{vm,C2} = n_{vm,R2} \cdot \frac{P_{vm,R2} - (P_{vm,C2} + \frac{\Delta P_{clap}}{2})}{P_{vm,R2}} \quad (59)$$

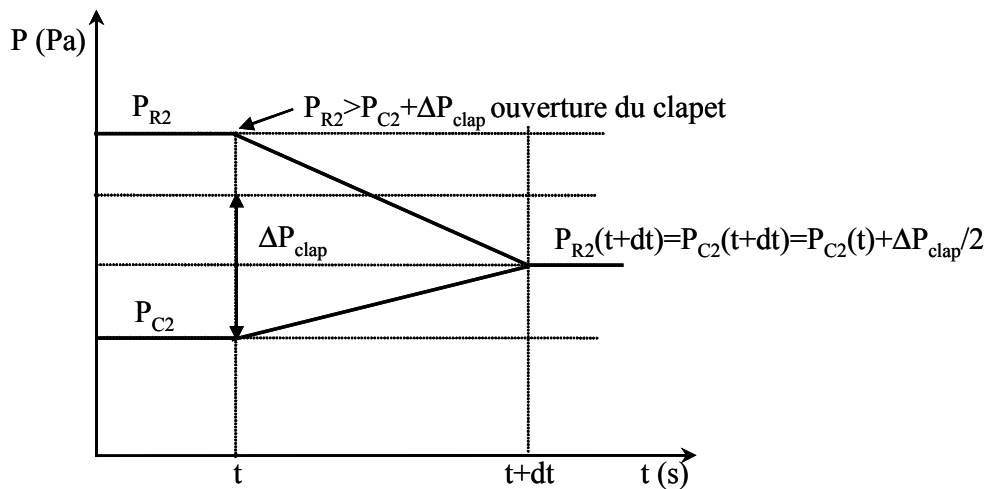


Figure 46 : Fonctionnement du clapet B situé entre le réacteur R2 et le condenseur C2.

### 3.2.9 Siphon

La hauteur d'un siphon détermine l'écart en pression  $|\Delta P_{\text{écoul/refoul}}|$  nécessaire entre les deux éléments pour le passage du liquide d'un côté à l'autre du siphon. Dans notre cas, l'écart de pression à vaincre a été introduit directement dans le programme comme un paramètre de dimensionnement.

La quantité de liquide écoulée ou refoulée lorsque les conditions de pression sont favorables est calculée selon la loi de Hagen-Poiseuille :

$$\frac{dn_{\text{écoul/refoul}}}{dt} = \frac{D^4 \cdot \pi \cdot \Delta P_{\text{écoul/refoul}}}{128 \cdot M_{\text{liq}} \cdot l_{\text{écoul/refoul}} \cdot \nu_{\text{liq}}} \quad (60)$$

où  $D$  est le diamètre du tube du siphon,  $l$  sa longueur,  $M$  la masse molaire de l'ammoniac (17 g/mol) et  $\nu$  la viscosité cinématique de l'ammoniac liquide à la température de celui-ci.

### 3.2.10 Bilan sur la paroi de l'évaporateur primaire

Le bilan sur la paroi de l'évaporateur primaire s'exprime comme suit (figure 47):

$$(m.Cp)_{\text{paroi, evap}} \frac{dT_{\text{paroi, evap}}}{dt} = h_{\text{evap}} \cdot S_{\text{evap, ext}} \cdot (T_{\text{chambre}} - T_{\text{paroi, evap}}) + h_{\text{ev}} \cdot S_{\text{evap, int}} \cdot (T_{\text{liq, evap}} - T_{\text{paroi, evap}}) \quad (61)$$

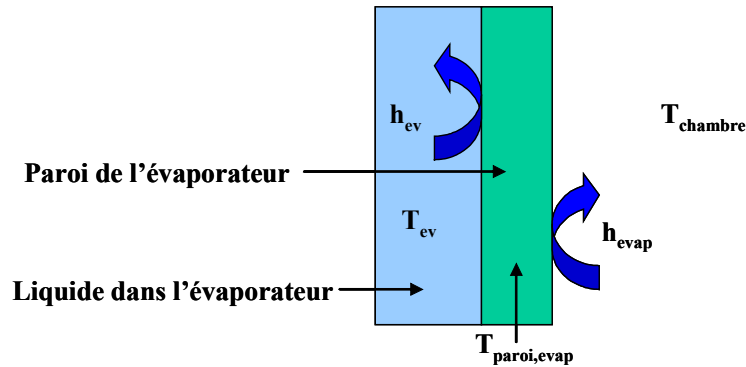


Figure 47 : Bilan thermique sur la paroi de l'évaporateur E1.

Le terme  $h_{\text{evap}} \cdot S_{\text{evap, ext}} \cdot (T_{\text{chambre}} - T_{\text{paroi, evap}})$  représente les échanges convectifs de la paroi de l'évaporateur avec l'air à l'intérieur de la chambre froide. Le coefficient  $h_{\text{evap}}$  est calculé à chaque pas de temps par des corrélations classiques (annexe 5).

Le second terme  $h_{\text{ev}} \cdot S_{\text{evap, int}} \cdot (T_{\text{liq, evap}} - T_{\text{paroi, evap}})$  représente le transfert thermique entre la paroi de l'évaporateur 1 et l'ammoniac dans celui-ci. Le coefficient  $h_{\text{ev}}$  a été supposé constant, avec une valeur de  $1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  (Mills, 1995).

### 3.2.11 Chambre froide

Au sein de la chambre froide, seule une faible convection naturelle est établie, entraînant des inhomogénéités dans les températures des différents points de la chambre. Cela a été étudié par ailleurs (PRI 6.1, 2002-2004). Cependant, dans ce modèle global, l'air de la chambre froide a été considéré comme un nœud et est donc caractérisé par une température uniforme. De plus, il a été supposé qu'elle pouvait contenir des denrées, représentées ici par une masse de glace équivalente. La température de cette glace est supposée égale à celle de l'air de la chambre froide. Au cours des simulations préliminaires, ce volume de glace remplissait 70% du volume de la chambre froide, soit 390 litres. Elle contenait également du PCM pour stockage du froid produit (jusqu'à 8MJ).

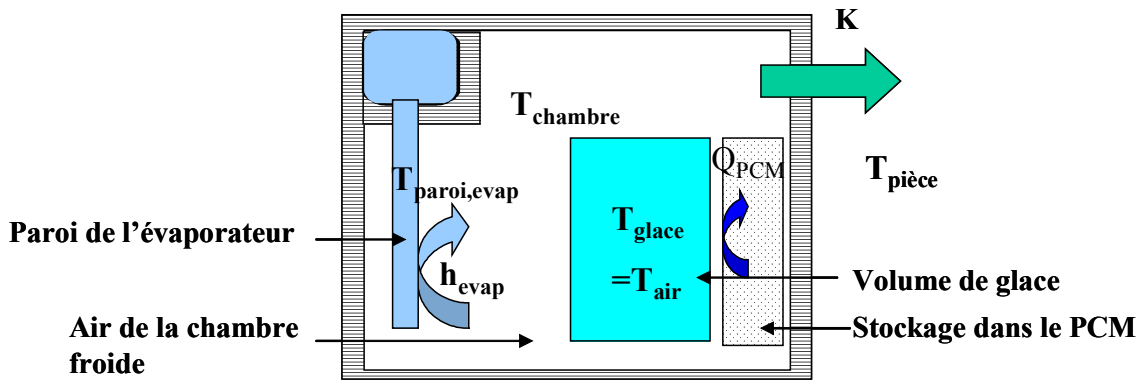


Figure 48 : Bilan thermique sur l'air de la chambre froide.

La détermination de la température de l'air de la chambre s'effectue par le bilan suivant (figure 48):

$$\begin{aligned} & (V_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{air}} \cdot C_{p_{\text{air}}} + V_{\text{glace}} \cdot \rho_{\text{glace}} \cdot C_{p_{\text{glace}}}) \cdot \frac{dT_{\text{chambre}}}{dt} \\ & = K \cdot (T_{\text{pièce}} - T_{\text{chambre}}) + h_{\text{evap}} \cdot S_{\text{evap,ext}} \cdot (T_{\text{paroi,evap}} - T_{\text{chambre}}) + \Delta Q_{\text{PCM}} \end{aligned} \quad (62)$$

La chambre froide utilisée est caractérisée par un coefficient de déperditions thermiques continues  $K$  (égal à 0.87 W/K environ d'après les mesures présentées annexe 7, soit une perte d'environ 40 W en continu) avec l'air de la pièce dans laquelle elle est placée. La température de cette pièce,  $T_{\text{pièce}}$ , est considérée comme constante, à 20°C.

Le PCM choisi a une température de solidification théorique de -21°C. En pratique, l'existence fréquente de surfusion ainsi que des problèmes de transfert de chaleur au sein du matériau obligent à considérer un écart à l'équilibre de l'ordre de 2 à 5°C pour ce changement de phase (Patry, 1981 ; Okawa et al., 2001 ; Ehmimed et al., 2003 ; Stritih, 2004). L'hypothèse considérée dans la modélisation est donc que la température de la chambre froide doit être inférieure à -25°C pour que le matériau se solidifie, et supérieure à -18°C pour que le PCM commence à fondre (figure 49). Entre ces limites, le matériau n'est sujet à aucun changement de phase et reste dans son état précédemment calculé (totalement solide, totalement liquide ou en partie solidifié). Dans ce cas,  $\Delta Q_{\text{PCM}} = 0$ .

Lorsque la température atteint ces limites (-18 et -25°C), le changement de phase est supposé immédiat et l'énergie stockée ou déstockée  $\Delta Q_{\text{PCM}}$  correspond à l'énergie nécessaire pour faire remonter la température de la chambre froide à -25°C ou descendre à -18°C respectivement. Lorsque le PCM est entièrement solide ( $Q_{\text{PCM}}=8$  MJ), la température de la chambre froide peut descendre en dessous de -25°C. De même lorsque le PCM est entièrement fondu ( $Q_{\text{PCM}}=0$ ), la température de la chambre peut monter au dessus de -18°C (figure 49).

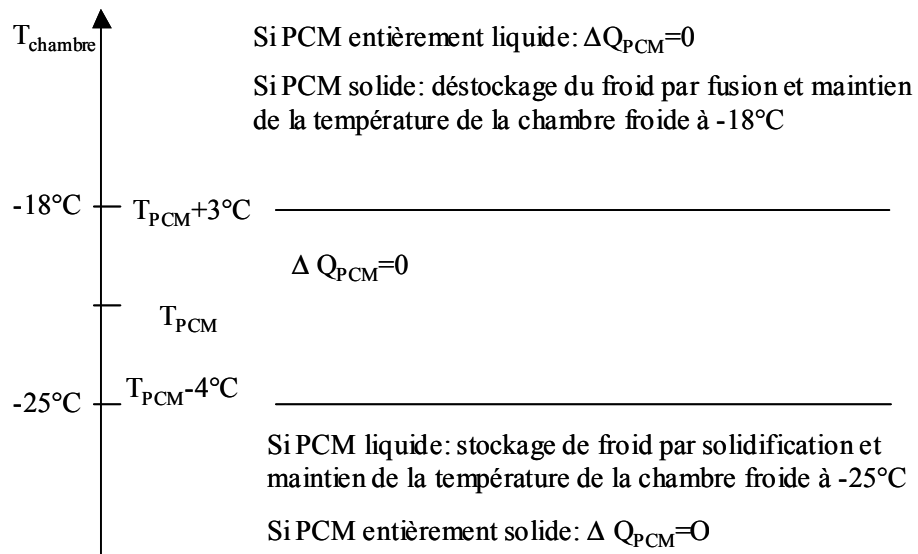


Figure 49 : Evolution du stockage de froid dans le PCM en fonction de la température de la chambre froide par rapport à la température de changement de phase du PCM.

## 4 Simulations et dimensionnement dynamique

### 4.1 Analyse des résultats

Un exemple de résultats obtenus par simulations est donné figures 51 à 54 et 56 à 59 pour des journées types des mois d'avril et de juillet. Les données météorologiques correspondantes sont présentées figures 50 et 55. Les observations heure par heure fournies par Météo-France sur deux ans (1996 et 1997) ont été moyennées mois par mois afin de disposer de 'journées-type' représentant les conditions météorologiques moyennes de chaque mois.

Cette journée-type est répétée plusieurs fois de suite et les résultats présentés correspondent aux valeurs obtenues pour la troisième journée, le système étant stabilisé et les résultats ne dépendant plus des conditions initiales. Une répétabilité excellente est en effet obtenue dès la seconde journée, et à partir de la troisième journée, les résultats sont stables. Le pas de temps utilisé lors des simulations est de 0.1 s, pas de temps maximum déterminé pour une bonne stabilité des résultats.

La simulation de l'évolution du système débute à 7 h du matin en avril et à 5 h en juillet, lors du début du chauffage du capteur par ensoleillement. Ceci permet de présenter successivement les deux phases de fonctionnement du procédé : la phase de régénération suivie de la phase de production de froid.

Les données de dimensionnement introduites dans le programme (masses de métal, de réactifs, surfaces d'échange...) sont issues du dimensionnement statique décrit dans le paragraphe 2. Cependant, ces valeurs ont été adaptées grâce à la simulation pour permettre un meilleur fonctionnement du système sur les 6 mois les plus ensoleillés (d'avril à septembre). La méthode utilisée pour ce dimensionnement est décrite paragraphe 4.2. Les principaux résultats de ce dimensionnement, qui ont été utilisés pour les simulations présentées, sont rassemblés tableau 2. Le détail de tous les paramètres de dimensionnement est donné en annexe 6.

Masse SOLDEX (BaCl <sub>2</sub> +GNE) système 1	12.7 kg
Nombre de moles de BaCl <sub>2</sub> système 1	50
Surface capteur solaire 1	2 m <sup>2</sup>
Masse de métal réacteur 1	45 kg
Surface condenseur 1	9 m <sup>2</sup>
Surface évaporateur 1	5 m <sup>2</sup>
Masse SOLDEX (BaCl <sub>2</sub> +GNE) système 2	25.4 kg
Nombre de moles de BaCl <sub>2</sub> système 1	100
Surface capteur solaire 2	3.8 m <sup>2</sup>
Masse de métal réacteur 2	85 kg
Surface condenseur 2	22 m <sup>2</sup>
Surface évaporateur 2 (à l'intérieur de R1)	1 m <sup>2</sup>
Ecart de pression pour l'ouverture des clapets A et B	0.3 bar
Ecart de pression pour l'écoulement et le refoulement dans le siphon	0.02 bar
Volume de la chambre froide	566 litres
Volume occupé par la glace dans la chambre froide	396 litres
Quantité de froid stockable dans le PCM	8 MJ

Tableau 2 : Valeurs de dimensionnement utilisées dans les simulations présentées.



### 4.1.1 Journée-type du mois d'avril

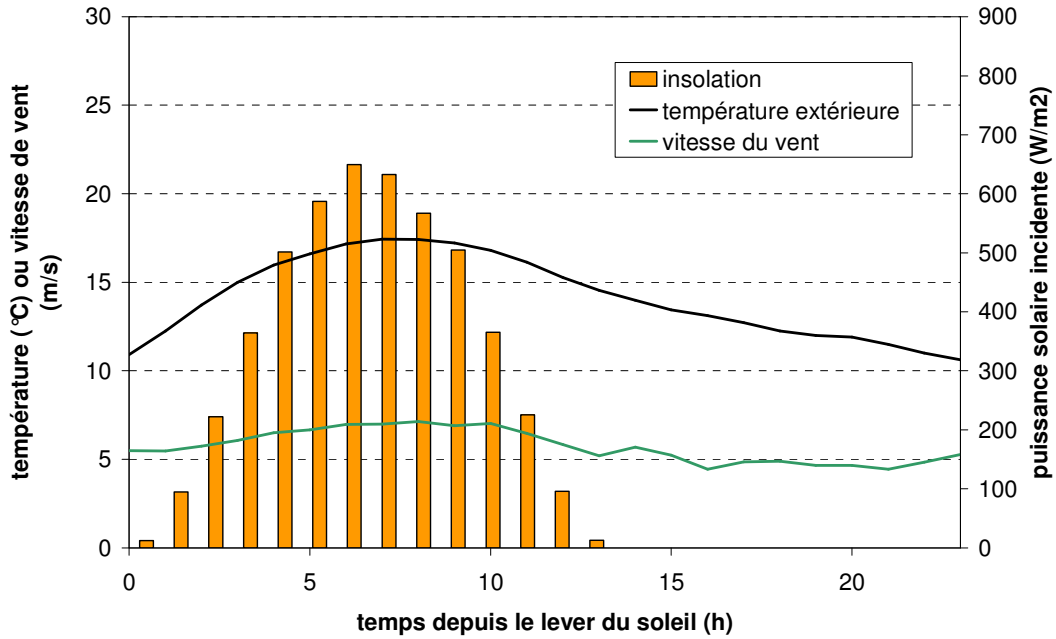


Figure 50 : Données météorologiques utilisées pour le mois d'avril.

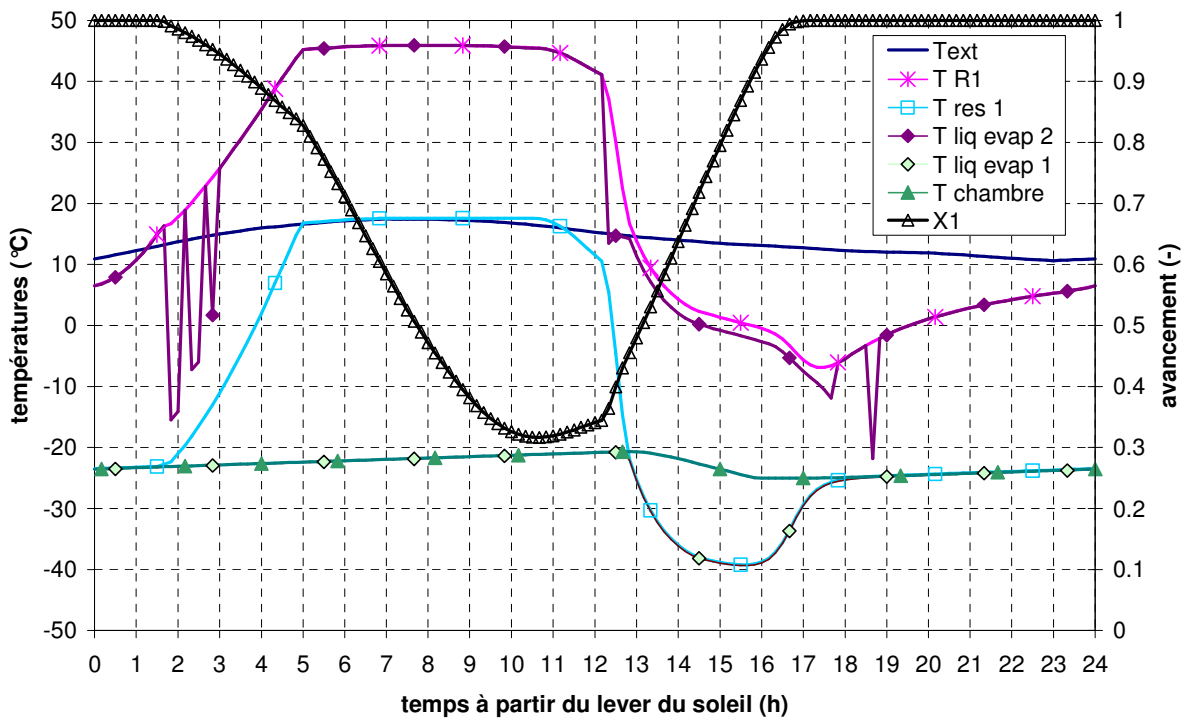


Figure 51 : Evolution des températures simulées du système primaire pour une journée-type d'avril.

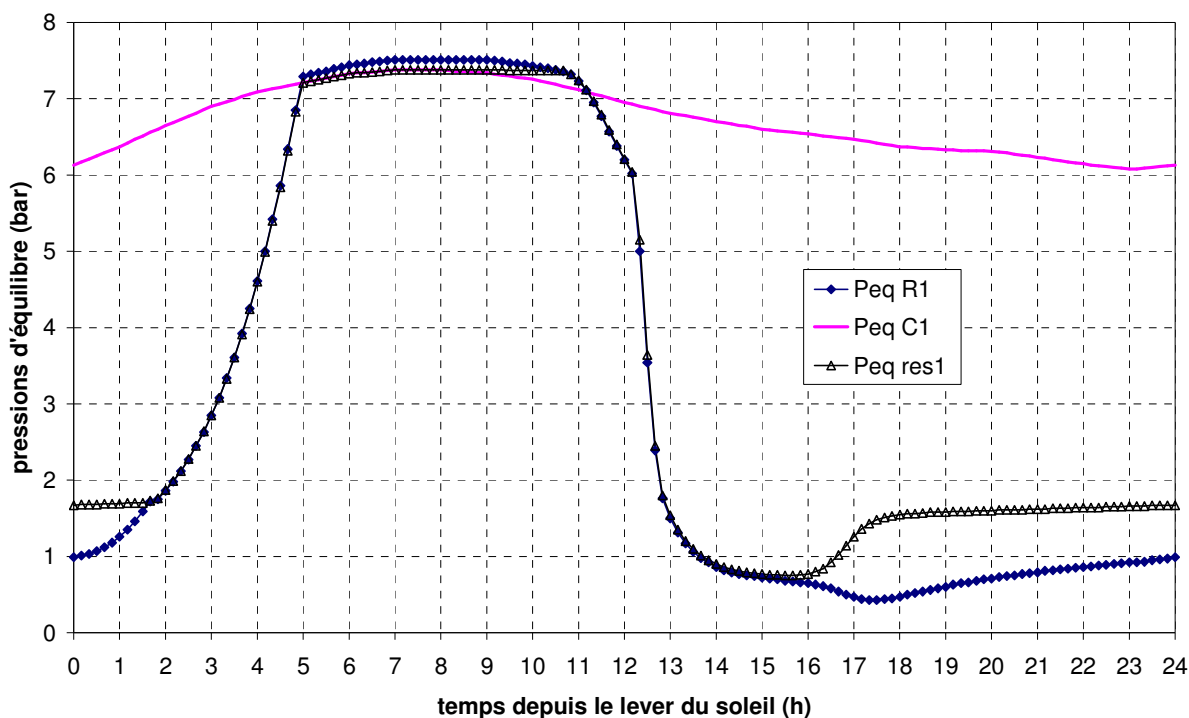


Figure 52 : Evolution des pressions d'équilibre du système primaire pour une journée-type d'avril.

Les figures 51 et 52 présentent les principaux résultats de température et de pression pour le système primaire au cours d'une journée d'avril type.

En début de journée, la température du réacteur R1 augmente progressivement grâce à l'apport d'énergie solaire. Au cours de cette phase de montée en température, on observe trois descentes en température brutales du fluide dans l'évaporateur secondaire E2 (heure 2 à 3). Ceci est dû au fonctionnement du siphon en refoulement puis écoulement : durant cette phase, les pressions dans le système 2 augmentent fortement (figure 54), l'ouverture et la fermeture des clapets A et C entraînent alors des déséquilibres ponctuels de pression au sein du système et des échanges de liquide par l'intermédiaire du siphon pour compenser ces déséquilibres. Les passages du fluide de E2 au réservoir 2 entraînent des refroidissements puis réchauffements du fluide, et par conséquent une 'oscillation' d'une partie du fluide entre les deux composants jusqu'à ce que les écarts de pression dans le système soient suffisamment faibles pour assurer un équilibre du fluide liquide entre les deux composants.

La chute à très basse température du fluide (jusqu'à  $-15^{\circ}\text{C}$ ) au cours de cette phase est due au fait que seulement une faible quantité d'ammoniac est alors présente dans E2. Par conséquent, l'évaporation d'une partie de ce fluide entraîne une diminution importante de la température du liquide restant.

Dès que la température de R1 atteint  $25^{\circ}\text{C}$  environ (heure 3), l'évaporateur se vide complètement et la température de E2 suit la température de sa paroi et celle de R1. Au cours de cette phase de montée en température, on observe une diminution de l'avancement X1. La décomposition de R1 a débuté, l'ammoniac ainsi dégagé assure d'une part la montée en pression du volume mort du système 1 (figure 52) et d'autre part se condense dans le réservoir à basse température. Le réacteur

1 est ici en équilibre non pas face au condenseur, mais face au liquide dans le réservoir 1. Les pressions d'équilibre de ces deux organes sont quasi égales (figure 52).

Lorsque la température de R1 atteint environ 45°C (heure 5), un palier est observé : la réaction de décomposition endothermique a lieu quasiment à l'équilibre thermodynamique face à C1 à la température extérieure d'environ 17°C. La pression d'équilibre de R1 est légèrement supérieure à celle de C1 (figure 52). On observe sur la courbe d'avancement (figure 51) que la vitesse de réaction augmente. Cette partie de la décomposition, durant laquelle la majeure partie de l'énergie reçue par le système est utilisée par la réaction chimique et une partie moindre est utilisée sous forme sensible, dure jusqu'à l'heure 11 environ.

Ensuite (heure 11), on observe une descente en température de R1, faible tout d'abord (ici due à la diminution progressive de l'ensoleillement), puis plus brutale à partir de l'heure 12. Cette rupture de pente est due à l'écoulement vers E2 de l'ammoniac à température extérieure contenu dans le réservoir 2. La température du fluide de l'évaporateur est ainsi très rapidement descendue à température extérieure. Elle est ensuite maintenue constante à cette température pendant le refroidissement de R1, par l'action simultanée de :

- l'écoulement d'une grande quantité d'ammoniac à température extérieure du réservoir 2
- l'évaporation de l'ammoniac dans E2: R2 est en effet en phase de synthèse (figure 53) et entraîne l'évaporation de l'ammoniac dans E2 et donc son refroidissement.
- le transfert thermique vers R1, qui tend à réchauffer E2.

A l'heure 13, une fois que R1 atteint une température proche de la température extérieure, la température du fluide dans E2 et celle de R1 descendent parallèlement et progressivement, grâce à l'action du réacteur 2. R1 est bien descendu en température grâce au transfert thermique avec E2, jusqu'à 0°C environ à l'heure 16. Au cours de cette phase, la vitesse de réaction (pente de la courbe X1) est importante et quasi constante. Pendant cette phase, la pression d'équilibre de R1 est très légèrement inférieure à celle du réservoir (figure 52).

A l'heure 17, l'avancement X1 atteint 1. Par conséquent, la réaction exothermique dans R1 est terminée. On observe alors une descente en température plus rapide de R1 et E2 de 0 à -8°C et de -3 à -12°C respectivement. En effet, la chaleur latente d'évaporation de l'ammoniac dans E2 sert uniquement alors à la descente en température de R1. La réaction de synthèse dans R1 étant terminée, la pression d'équilibre théorique du réacteur n'est plus celle réellement observée dans le système, et elle n'est donc plus liée à celle du réservoir (figure 52).

A partir de l'heure 18, le réacteur 1 n'est plus ni chauffé par sa réaction chimique ni refroidi par l'évaporation dans E2. Par conséquent, sa température remonte lentement vers la température extérieure, par transferts convectifs avec l'air extérieur. On observe avant l'heure 19 une descente brutale de la température du liquide de E2. Ceci est dû à l'écoulement d'une très faible quantité d'ammoniac résiduel de C2 vers E2, qui est immédiatement évaporée.

Jusqu'à l'heure 13, les températures de la chambre froide et de l'évaporateur E1 sont égales, et augmentent en raison des pertes thermiques de la chambre froide. Cette montée est lente, du fait de la bonne isolation de la chambre froide et de son remplissage, supposé à 70% en volume par de la glace. La capacité calorifique de la chambre est alors élevée. Par contre, dès l'heure 2, la température du réservoir augmente rapidement jusqu'à atteindre la température extérieure. En effet, au cours du début de la décomposition, la condensation de l'ammoniac a lieu au point le plus froid du volume mort du système primaire, qui est alors l'interface liquide-gaz du réservoir 1. Une fois que le réservoir 1 a atteint la température extérieure, la condensation a lieu dans C1 et l'ammoniac

liquide s'écoule dans le réservoir. La température de celui-ci reste alors égale à la température extérieure.

Le réservoir 1 a donc une variation de température importante en cours de journée (de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $+15^{\circ}\text{C}$ , soit entre la température la plus basse d'évaporation et la température extérieure). Ceci prouve bien son importance primordiale dans le fonctionnement procédé comme décrit paragraphe 1.2.1 et la nécessité qu'il soit bien isolé de l'évaporateur afin que celui-ci ne réchauffe pas la chambre froide en phase de jour.

Au début de la phase de synthèse, la température du réservoir 1 descend rapidement, grâce à l'évaporation de l'ammoniac en son sein. En effet, l'évaporation se fait préférentiellement là où le liquide est le plus chaud, comme décrit au paragraphe 3.2.5. Une fois que la température du réservoir 1 atteint celle de E1, ces deux composants évoluent à la même température. Ils sont refroidis au cours de la nuit jusqu'à  $-40^{\circ}\text{C}$  environ, cette descente en température étant parallèle à celle du réacteur qui est refroidi jusqu'à  $-2^{\circ}\text{C}$  à l'heure 17.

Au cours de la phase de synthèse, la température de la chambre froide descend jusqu'à  $-25^{\circ}\text{C}$  puis se stabilise. L'écart de température entre l'air de la chambre et l'évaporateur atteint  $15^{\circ}\text{C}$  environ. Ceci est une conséquence d'un échange convectif limitant entre la paroi de E1 et l'air de la chambre, malgré une surface d'échange importante de  $5\text{ m}^2$  : le coefficient convectif est de 2 à  $4\text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$  sur l'ensemble des simulations.

La température de la chambre froide se stabilise à  $-25^{\circ}\text{C}$  grâce à l'action du PCM : à partir de  $-25^{\circ}\text{C}$ , le PCM se solidifie et tant qu'il n'est pas intégralement solidifié, le froid produit dans la chambre froide sert à son changement de phase.

A partir de l'heure 17, la réaction dans R1 et donc l'évaporation dans E1 sont terminés. La température de E1 remonte jusqu'à celle de l'air de la chambre froide, puis leurs évolutions sont parallèles, comme décrit pour les heures 0 à 12.

Les figures 53 et 54 présentent l'évolution du système secondaire au cours de cette même journée moyenne d'avril. En phase de jour, les deux systèmes évoluent sans interaction thermique (une fois que le système de pressions s'est stabilisé dans E2 et C2), et leur fonctionnement est parallèle. La température de R2 augmente aussi progressivement jusqu'à  $45^{\circ}\text{C}$  environ (heure 4), puis un pallier est observé pendant la décomposition. On note cependant un retard d'environ 1 h dans l'accroissement de température de R1 par rapport à celle de R2 en phase de chauffage. Ceci est dû à sa plus grande inertie thermique. En effet, R1 contient à la fois le mélange réactif et le système de refroidissement secondaire de E2, où comme on l'a vu, des échanges de liquide ont lieu jusqu'à l'heure 3. Au cours de la phase de jour, la pression de E2 présente une évolution hachée (figure 54). Ceci est dû au fonctionnement des clapets, qui s'ouvrent et se ferment pour des écarts de pression de 0.02 et 0.3 bar et qui créent les instabilités évoquées pour le liquide dans E2.

En phase de nuit, les deux systèmes sont liés thermiquement et interagissent. Ainsi, le début de la synthèse dans R2 a lieu lorsque l'ammoniac s'écoule de C2 dans E2. Jusqu'à ce que la température de R1 atteigne la température extérieure et que E2 commence à descendre en température (heure 13), la température de R2 stagne à environ  $42^{\circ}\text{C}$ . Puis, elle descend parallèlement à la température de E2 jusqu'à environ  $30^{\circ}\text{C}$  où l'on observe un pallier (heure 14). En effet, R2 est uniquement refroidi par convection avec l'air extérieur. Une fois que l'écart de température entre le réactif et l'air extérieur atteint  $15^{\circ}\text{C}$ , l'échange convectif se stabilise et la chaleur émise par la synthèse exothermique est rejetée à puissance quasi constante vers l'environnement. Pendant toute cette

phase de nuit (figure 54), la pression de E2 est maintenue, par l'action du clapet A, à une pression légèrement supérieure à 0.3 bar de plus que R2.

A partir de l'heure 17 (figure 53), lorsque l'avancement X2 atteint 1 et que la synthèse est terminée, le réacteur n'est plus réchauffé par la réaction et la convection vers l'air extérieur permet la descente progressive de R2 jusqu'à la température extérieure.

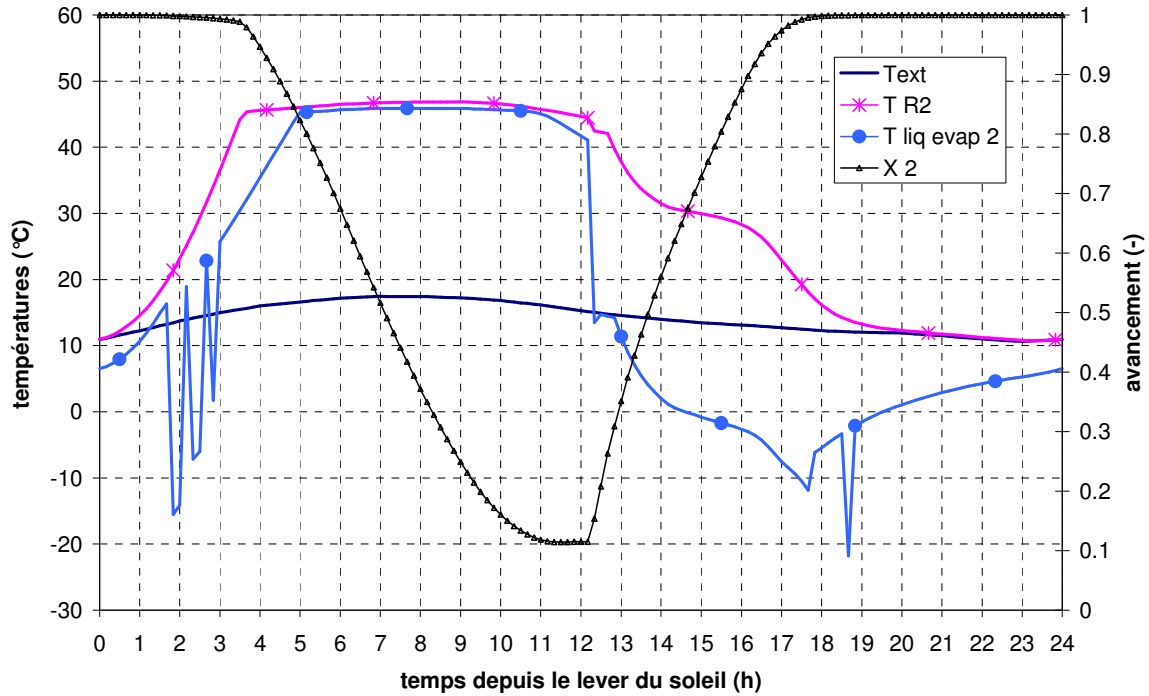


Figure 53 : Evolution des températures du système secondaire pour une journée-type d'avril.

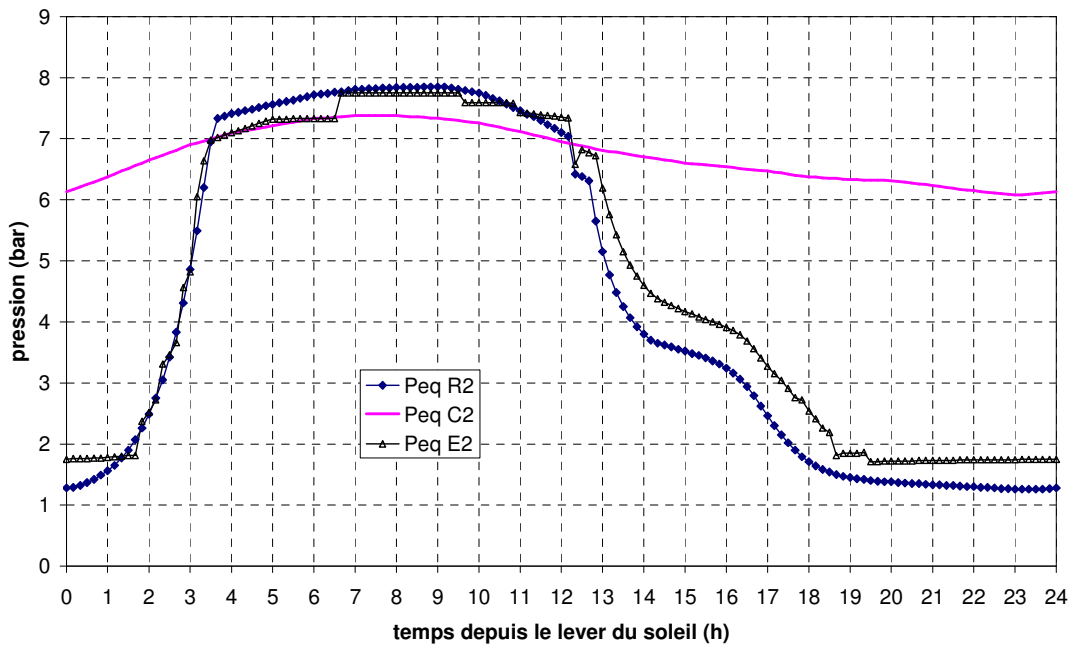


Figure 54 : Evolution des pressions du système secondaire pour une journée-type d'avril.

### 4.1.2 Journée-type du mois de Juillet

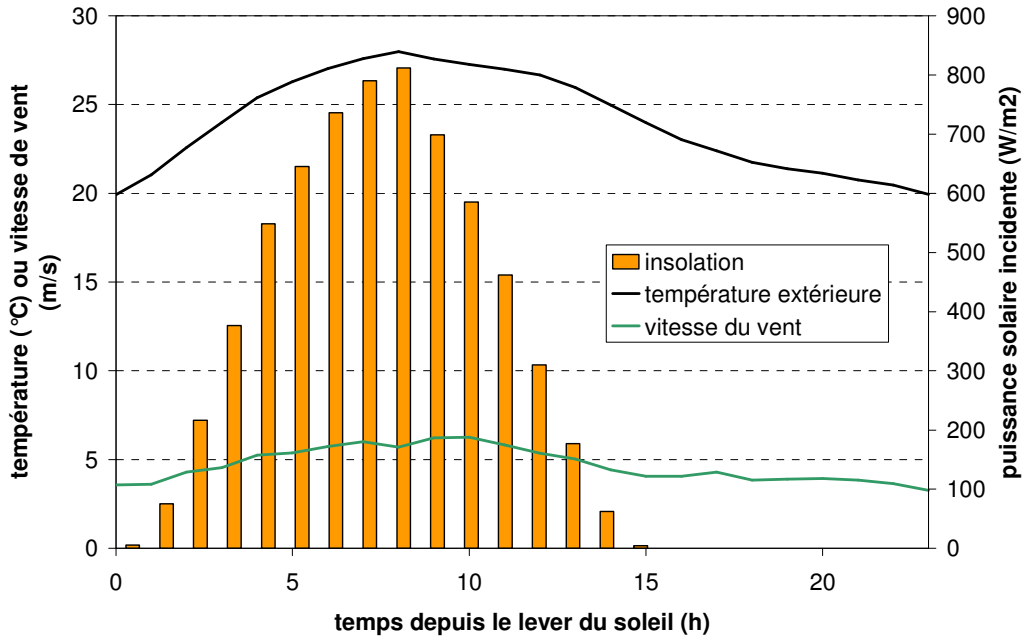


Figure 55 : Données météorologiques utilisées pour le mois de juillet.

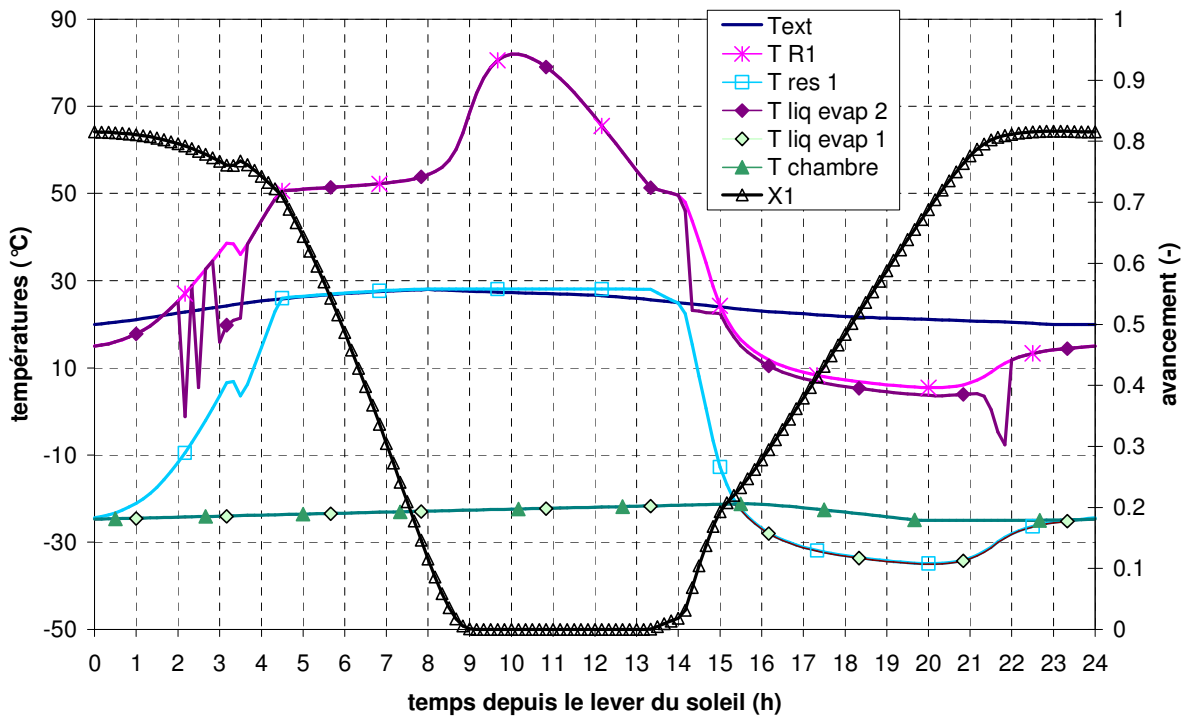


Figure 56 : Evolution des températures du système primaire pour une journée-type de juillet.

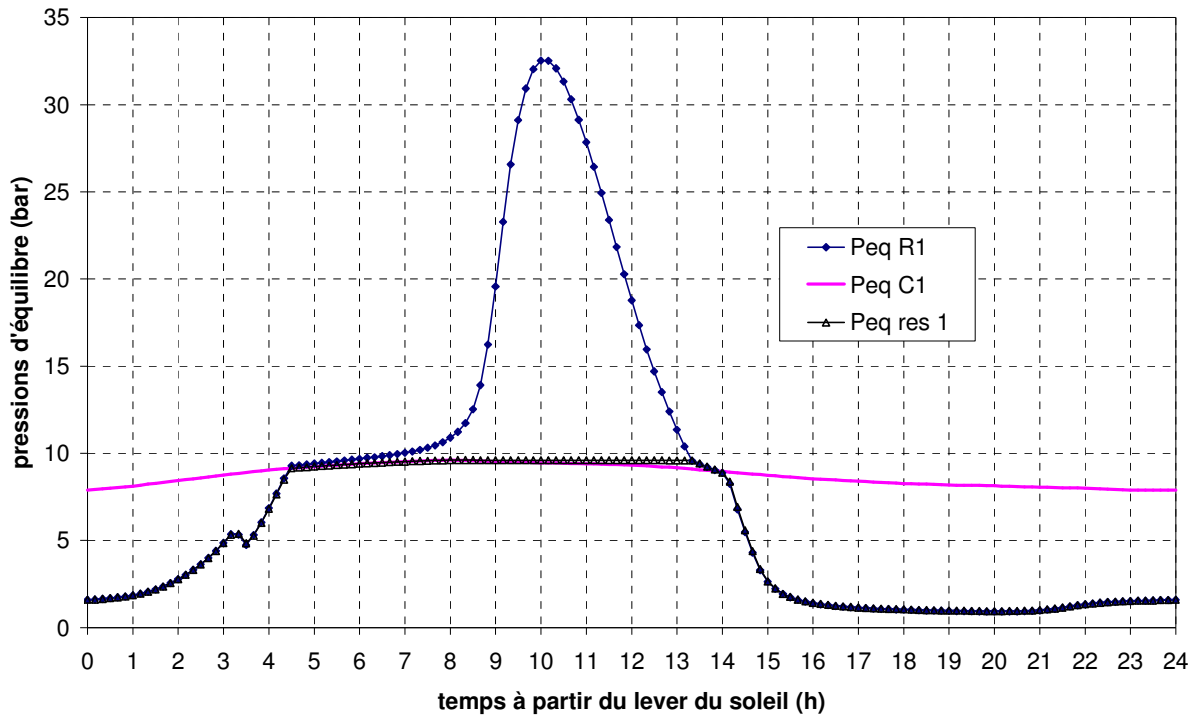


Figure 57 : Evolution des pressions d'équilibre du système primaire pour une journée-type de juillet.

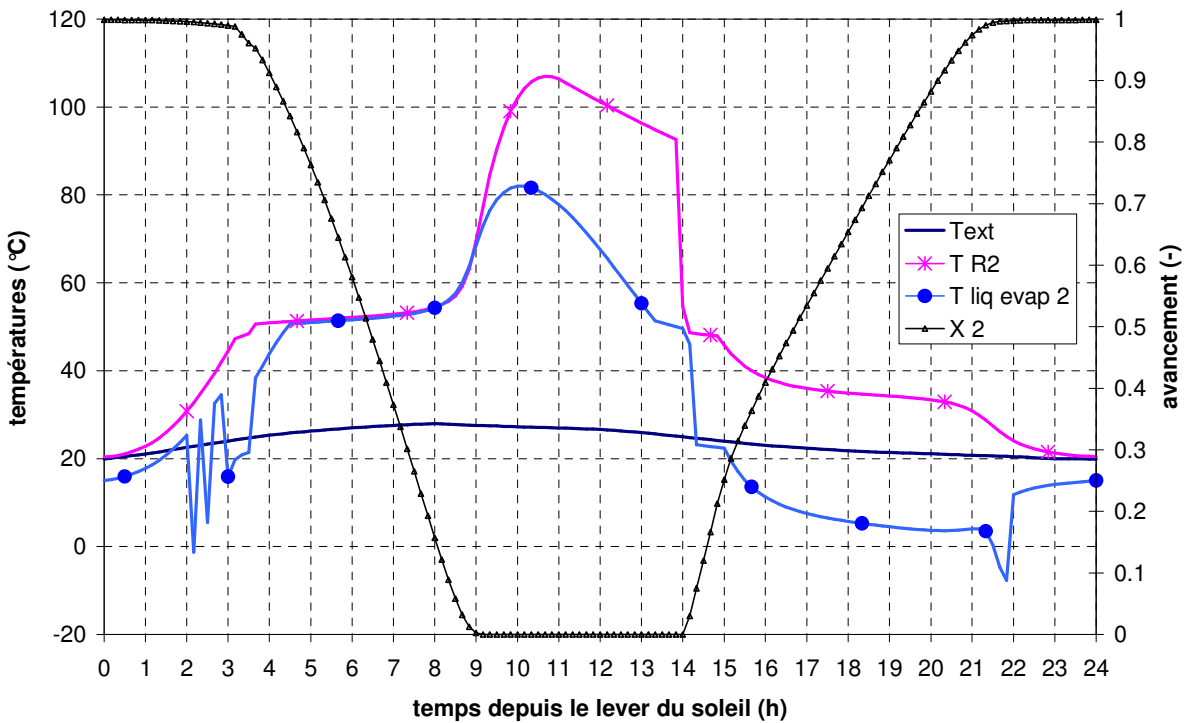


Figure 58 : Evolution des températures du système secondaire pour une journée-type de juillet.

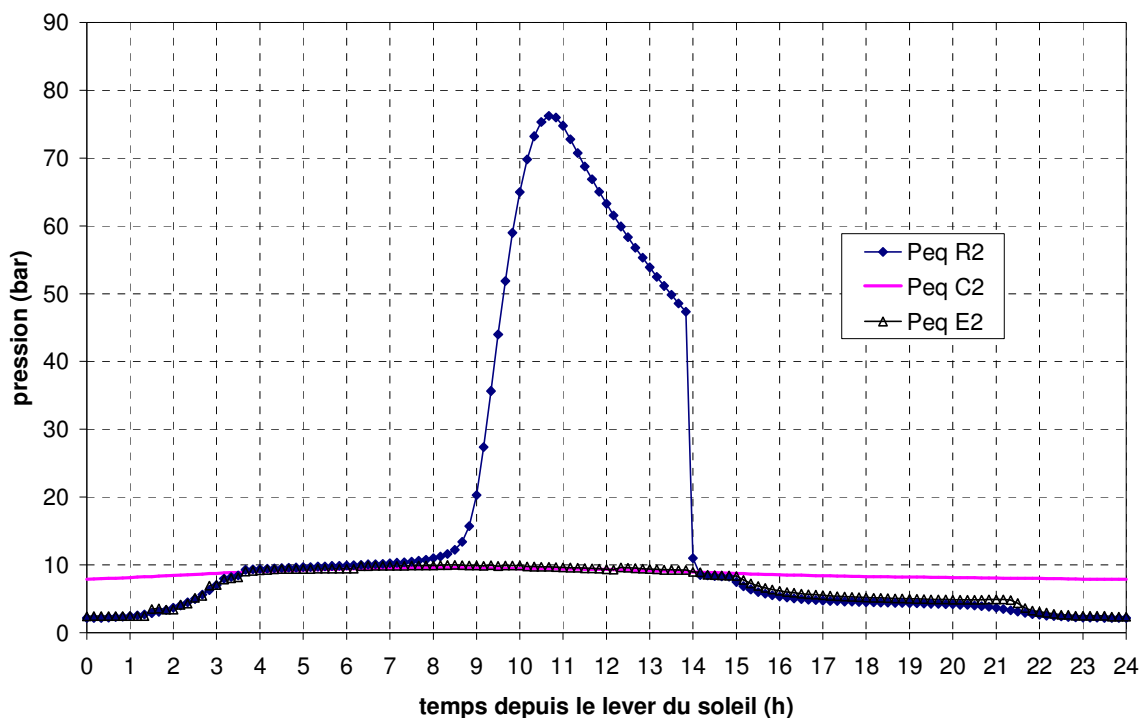


Figure 59 : Evolution des pressions d'équilibre du système secondaire pour une journée-type de juillet.

Pour le mois de juillet (figures 56 à 59), l'évolution des deux systèmes est similaire à celle décrite pour le mois d'avril. Cependant, les températures des deux réacteurs se stabilisent à 52 à 55°C environ pendant la décomposition. En effet, la température extérieure et donc de condensation étant plus élevée qu'en avril, la pression d'équilibre (Peq C1 figures 57 et 52) et donc la température de décomposition correspondante sont plus élevées.

De plus, à partir de l'heure 8 environ, les deux réacteurs montent rapidement en température, jusqu'à 80°C pour R1 et même 105°C pour R2. Ceci est dû au fait que la réaction de décomposition dans les deux systèmes est terminée (les avancements correspondants X1 et X2 sont nuls), l'énergie solaire reçue par les capteurs entre l'heure 0 et l'heure 8 (figure 55) ayant été suffisante. L'ensoleillement reçu ensuite ne sert alors qu'au réchauffement des réacteurs. Ainsi, la pression d'équilibre théorique des réacteurs n'est plus liée au fonctionnement réel des systèmes (le réacteur est hors équilibre thermodynamique) et augmente fortement (figure 57 et 59).

Par ailleurs, on remarque une diminution rapide et brutale de la température de R2 à l'heure 14. Ce changement brutal de température est dû à l'ouverture des volets situés en partie basse et haute du capteur 2 lorsque la puissance d'ensoleillement reçue devient inférieure à 20 W/m<sup>2</sup>. Cela entraîne le début de la réaction de synthèse de R2, l'écoulement de l'ammoniac vers E2 par dépression et le refroidissement consécutif de R1. La fermeture des volets à la fin de la phase nocturne permet un bon rendement de captation au cours de la journée.

#### 4.1.3 Avancements de réaction pour les mois d'avril et de juillet

Globalement, la différence d'avancement de réaction  $\Delta X$  au cours d'un cycle pour les deux systèmes varie entre 0.7 et 1 en fonction de la saison et du réacteur considéré.



En avril, les synthèses des réacteurs sont complètes : l'avancement X atteint 1 en phase de nuit. Le refroidissement nocturne est efficace et le rejet de la chaleur de synthèse est aisé, grâce aux faibles températures extérieures en phase de nuit. Par contre, la décomposition est incomplète, puisque l'avancement en fin de décomposition est respectivement de 0.3 et 0.1 pour les deux réacteurs. La quantité de chaleur captée par les réacteurs en phase de jour n'est pas suffisante.

En juillet, on observe une évolution différente : la décomposition des réacteurs est complète ( $X=0$  à la fin de la phase de jour), mais la synthèse de R2 est plus lente (elle dure jusqu'à l'heure 22 alors qu'en avril elle est terminée à l'heure 18) et celle de R1 est incomplète ( $X= 0.82$  au maximum). Ici, le système secondaire semble sous-dimensionné par rapport au système primaire en phase de nuit, puisque le refroidissement de R1 n'est pas suffisant pour assurer une synthèse complète.

Ces évolutions différentes en fonction des conditions extérieures ont été prises en compte dans la phase de dimensionnement du procédé, décrite dans le paragraphe suivant.

## **4.2 Dimensionnement dynamique du système**

### **4.2.1 Dimensionnement à partir d'évolutions climatiques moyennes**

Le dimensionnement dynamique du système est basé, comme celui réalisé par les calculs en statique, sur la couverture des besoins en froid de la chambre froide. Les quantités de réactifs et les masses des composants du système ont été dimensionnées sur les journées moyennes mois par mois. Ce dimensionnement représente donc un dimensionnement moyen mensuel. L'objectif est d'assurer, avec un écart d'avancement des réactions  $\Delta X$  de l'ordre de 0.8, la couverture des besoins de froid de la chambre froide. Une fois R1 dimensionné, le même type d'adaptations a été appliqué à R2 afin d'assurer cette fois un refroidissement suffisant du système primaire en phase de nuit. Ce dimensionnement a été mené de façon itérative pour un système puis l'autre. Les surfaces de captation ont été adaptées pour chaque mois. L'objectif est ici d'assurer une captation d'énergie solaire suffisante tout en évitant au maximum une forte élévation en température à la fin de la décomposition comme présenté sur les figures 56 et 58. Les résultats concernant les surfaces de captation nécessaires pour le fonctionnement du système pendant les 8 mois les plus ensoleillés sont donnés figure 60.

Comme dans le cas du dimensionnement statique, la surface de captation solaire du système 2 est environ 2 fois plus importante que pour le système primaire. Les quantités de sel présent dans les réacteurs suivent les mêmes proportions. De plus, le rapport des dimensions des deux systèmes augmente au cours des mois les plus chauds ( $S2/S1$  figure 60). En effet, la chaleur à évacuer pour refroidir R1 et le maintenir à une température suffisamment basse pour assurer une synthèse efficace est plus importante en été qu'en mars ou octobre. En effet, en été :

- la température de R1 en phase de jour doit être plus importante pour permettre une bonne condensation à température extérieure, son refroidissement en début de nuit est donc plus important
- la température plus élevée de l'air extérieur à cette saison gêne le refroidissement du capteur 1 en cours de nuit, le réacteur étant alors légèrement réchauffé par la convection extérieure

- enfin, la température extérieure élevée grève aussi le refroidissement du réacteur 2, qui est maintenu à température plus haute qu'en début et fin de saison et la température d'équilibre correspondante de l'ammoniac dans E2 est également plus élevée.

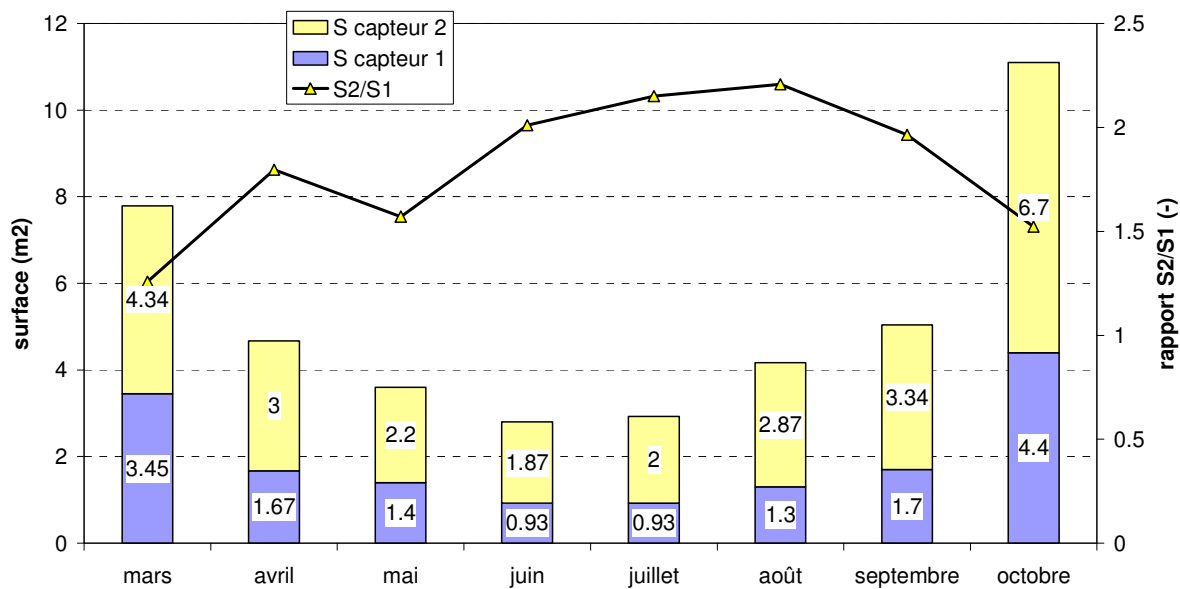


Figure 60 : Dimensionnement optimal moyen des surfaces de captation solaire pour les 8 mois les plus ensoleillés à Perpignan.

Par contre, les surfaces totales nécessaires sont bien sûr plus faibles en été qu'en début et fin de saison, grâce au fort ensoleillement. On remarque une forte augmentation des surfaces nécessaires durant les mois de mars et octobre. Les 4 mois les moins ensoleillés ne sont pas représentés ici, mais nécessitent des surfaces de captation très importantes si l'objectif est de couvrir 100% des besoins de la chambre froide. Par conséquent, le choix a été fait de dimensionner le prototype à construire afin qu'il fournisse 100% des besoins de la chambre froide seulement sur les 6 mois les plus ensoleillés. Ce dimensionnement correspond approximativement à celui du mois de septembre. Un système d'appoint sera alors nécessaire pour couvrir les déficits de production de froid du procédé en hiver notamment et en cas de période de mauvais temps pendant plusieurs jours successifs.

#### 4.2.2 Prise en compte de l'évolution météorologique réelle

Le dimensionnement pour couvrir 100% des besoins de froid sur 6 mois de l'année (figure 60) représente le dimensionnement minimum du procédé, car il est réalisé à partir de données météorologiques moyennes et ne prend donc pas en compte le besoin de stockage de froid pour les journées moins ensoleillées. Des simulations menées grâce aux données météorologiques réelles heure par heure pour le site de Perpignan pendant l'année 1997 ont montré (figure 61) que le prototype envisagé permet de couvrir les besoins en froid de la chambre sur la majorité des 6 mois les plus ensoleillés.

Cependant, on observe un certain nombre de journées présentant un déficit de production de froid, correspondant à des épisodes de mauvais temps durant lesquels l'ensoleillement n'a pas été suffisant pour assurer la régénération du procédé. Ces journées de déficit ne sont en général pas

groupées, on trouve au maximum 2 journées de déficit successives, sauf aux environs du 20 avril, où 4 journées successives de déficit ont été observées. Un stockage de froid pour au moins 3 jours est donc validé. Par ailleurs, au mois d'Août (journées 120 à 150), on observe que pour le dimensionnement envisagé, la couverture des besoins, même en cas de journée de production de froid efficace, est minimale : il n'y a pas possibilité de stocker de froid pour les journées de déficit. Par conséquent, il a été choisi de sur-dimensionner le procédé par rapport aux dimensions minimales obtenues lors des simulations effectuées sur des journées moyennes mois par mois.

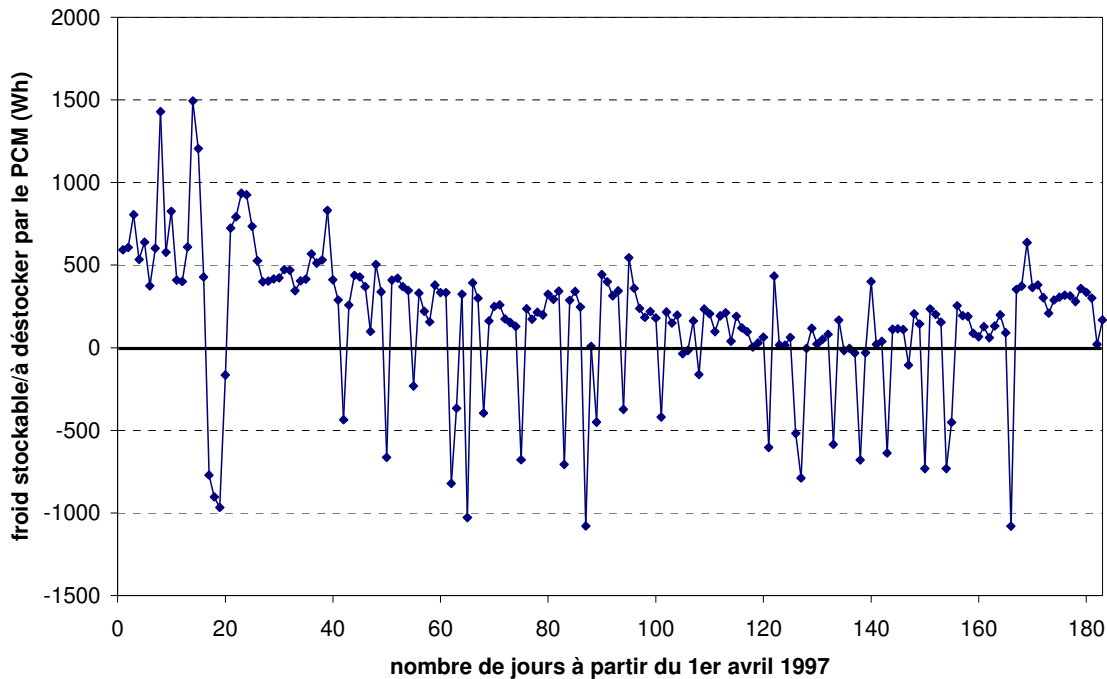


Figure 61 : Production de froid en surplus (valeurs positives) ou déficit en froid (valeurs négatives) jour par jour à partir du 1<sup>er</sup> avril 1997 pendant 6 mois.

### 4.2.3 Bilan sur le dimensionnement choisi

Par conséquent, afin d'assurer un refroidissement suffisant sur 6 mois de l'année de la chambre froide, le système proposé présentera un compromis entre

- une surface de captation sur-évaluée au cours des mois les plus ensoleillés et donc des élévations de température au cours des journées les plus chaudes (figures 56 et 58)
- et une surface sous-évaluée pour la décomposition totale du sel en avril et septembre (figures 51 et 53).

Par ailleurs, lors de la construction du prototype (décrite chapitre 3), des compromis ont dû être réalisés entre les valeurs optimales théoriques et les possibilités de réalisation. Les dimensions finales du prototype sont données au paragraphe 4.1 et développées en annexe 6. Elles restent modestes, et tout à fait compatibles avec une intégration dans le domaine de l'habitat. En effet, la chambre froide mise en oeuvre présente un volume de 500 litres, soit environ 2 fois la taille habituelle d'un congélateur domestique. La taille des capteurs solaires présentés (de l'ordre de 6 m<sup>2</sup> au total) est donc également surévaluée par rapport à celles qui seraient nécessaires à une famille moyenne pour couvrir ses besoins de congélation en été.

### 4.3 Couverture des besoins de la chambre froide au cours de l'année

Suite au dimensionnement du prototype, la simulation permet d'évaluer les performances attendues du système sur l'ensemble de l'année. Des simulations ont été réalisées à partir des valeurs moyennes de données climatiques pour la ville de Perpignan, prises mois par mois comme décrit précédemment. La production de froid moyenne en phase nocturne est comparée aux besoins de la chambre froide, de 960 Wh par jour (données obtenues à partir de la caractérisation de la chambre froide, décrite en annexe 7).

Le système envisagé couvre plus de 100% des besoins de froid pour la chambre froide considérée pendant 6 mois de l'année (d'avril à septembre, figure 62). Il présente un déficit énergétique durant les 6 mois les moins ensoleillés, pendant lesquels il couvre néanmoins en moyenne 44% des besoins de production de froid de la chambre (figure 63). Le bilan global du système sur l'ensemble de l'année montre une couverture en moyenne de 72% des besoins de la chambre froide.

D'autre part, au cours des mois d'avril à septembre, on note une production d'un surplus de froid (figure 62) en moyenne de 1000 Wh/jour. Ceci représente la capacité de stockage de froid correspondant à 24 h environ des besoins de la chambre. Ainsi, après deux jours de production de froid en surplus, grâce à la présence de PCM, on peut subvenir aux besoins de la chambre froide pour 2 jours d'absence d'ensoleillement.

Par ailleurs, les mois de mai à juillet présentent un surplus encore plus important d'énergie produite: la régénération du système est rapide en cas de forte insolation. A la fin de la décomposition, par contre, de la chaleur inutilisée par la réaction est reçue par les capteurs, qui voient alors leur température augmenter fortement (figures 56 et 58). Ces mois sont également ceux présentant un plus grand besoin de rafraîchissement des locaux d'habitation. Il est donc envisageable de coupler ce concept de production de froid à très basse température avec un procédé de production d'eau chaude sanitaire ou de rafraîchissement de l'habitat (climatisation) au cours de ces mois d'été (Dieng and Wang , 2001 ; Papadopoulos et al, 2003). Ceci permet de produire simultanément du froid pour la chambre froide et pour l'habitation (à des niveaux de température différents) et/ou de diminuer la consommation énergétique du chauffe-eau. Une autre utilisation possible du froid produit en surplus serait la congélation d'au maximum 10 kg de glace par jour.

La figure 64 représente le froid stocké jour par jour sous forme d'enthalpie de solidification au sein du PCM de la chambre froide. Ces performances ont été simulées pour les données climatiques réelles mesurées heure par heure du 1<sup>er</sup> avril au 30 septembre 1997. Le fonctionnement du procédé permet de maintenir la chambre froide à une température inférieure à -18°C sur les 163 jours allant du jour 20 (le 20 avril) au jour 183 (le 30 septembre), ce qui confirme la couverture de 100% des besoins obtenue sur les simulations moyennes mois par mois.

Par ailleurs, on retrouve ici l'épisode de mauvais temps autour du 20 avril, déjà relevé sur la figure 61 : on a ici 4 jours successifs de déficit de production de froid, circonstance pour laquelle le PCM n'a pas été suffisamment dimensionné. On a par conséquent une augmentation de la température de la chambre froide au dessus de -18°C. Des simulations heure par heure sur les 6 mois les plus ensoleillés de 1996 présentent les même types de résultats de déficits ponctuellement observés, mais de couverture globale des besoins sur environ 6 mois.

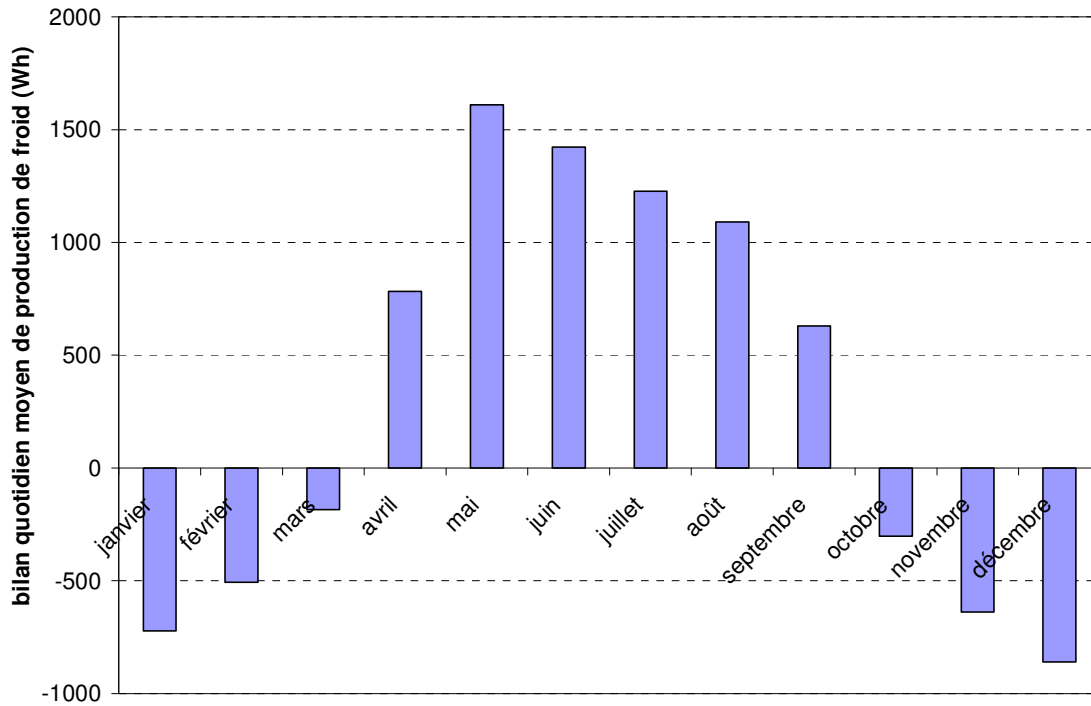


Figure 62 : Bilan énergétique quotidien moyen simulé du système de production de froid sur les 12 mois de l'année.

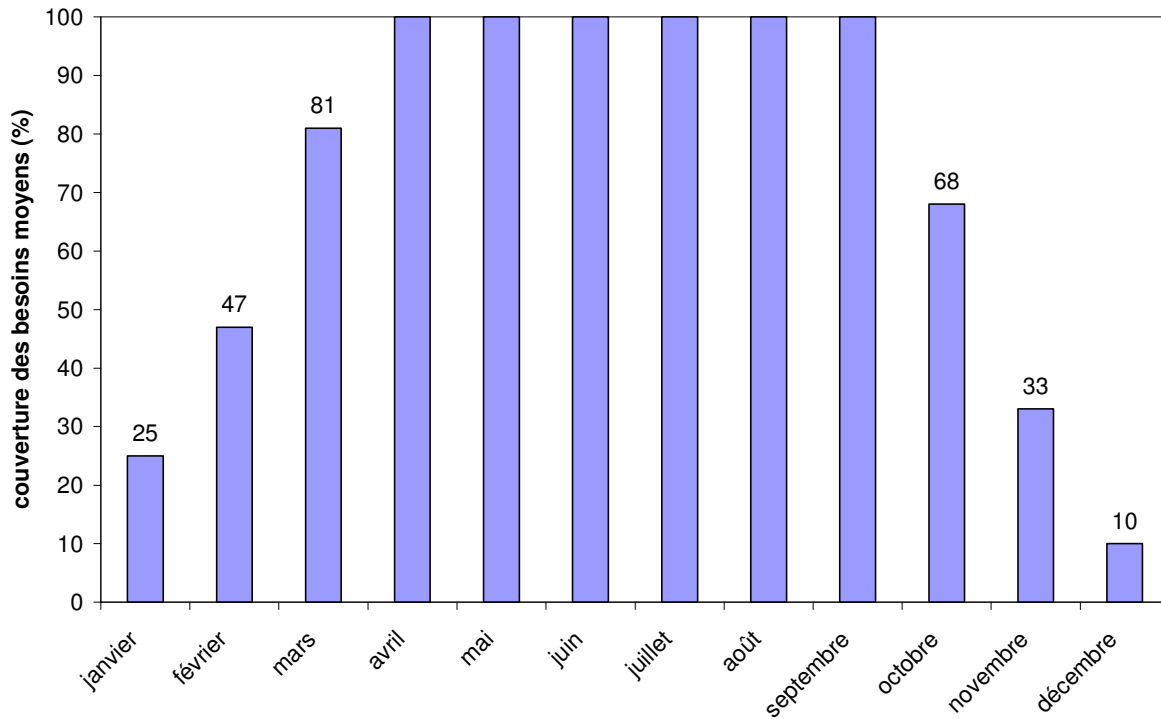


Figure 63 : Couverture moyenne simulée des besoins de froid de la chambre froide.

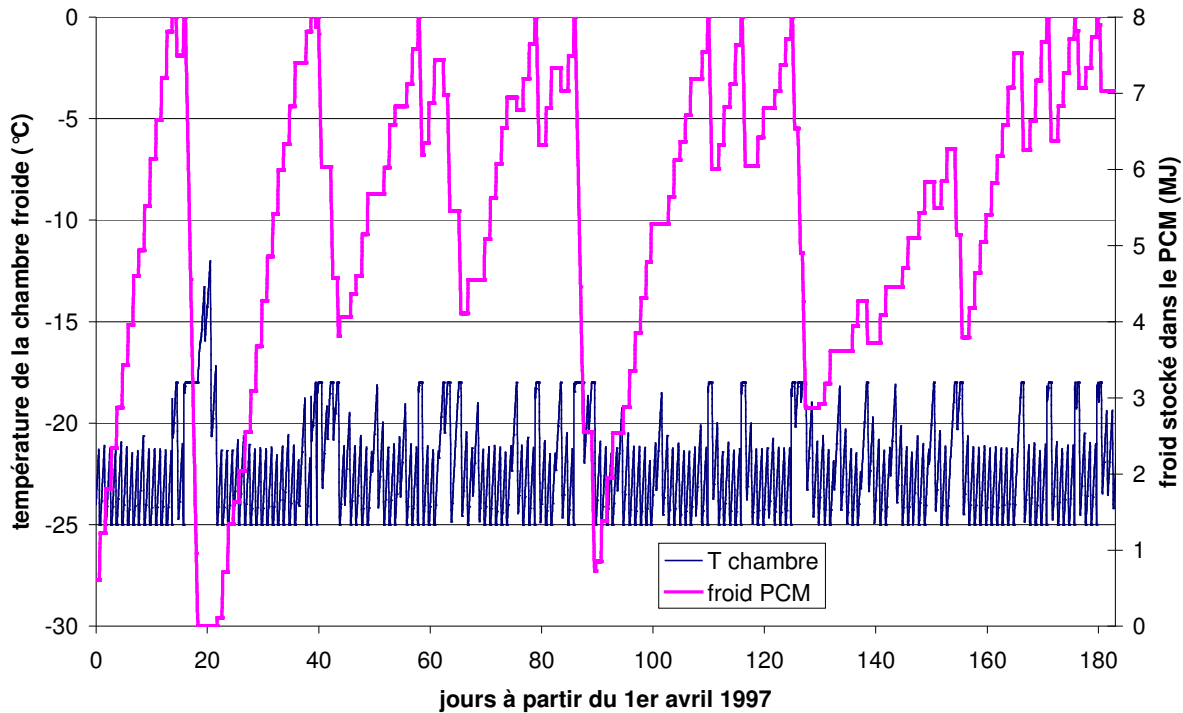


Figure 64 : Evolution simulée de l'énergie frigorifique stockée dans le PCM et de la température de la chambre froide pour les conditions météorologiques réelles mesurées d'avril à septembre 1997.

#### 4.4 Performances énergétiques simulées du système

Afin de quantifier les performances énergétiques du système, son COP (coefficient de performance) doit être déterminé. Le COP d'un système de production de froid, défini dans le cas général au chapitre 1 (équation (3)) est le rapport entre la quantité de froid produit et la chaleur apportée au système. Dans le cas des procédés solaires, on a distingué 2 types de COP (paragraphe 2.3 chapitre 1) : le COP dit 'COP système' du procédé de production de froid en tant que tel, hors qualité du système de captation solaire (équation (6)) et le COP dit 'COP solaire' du procédé global prenant en compte le rendement du système de captation de l'énergie solaire incidente (équation (7)).

L'énergie solaire captée pour le calcul du COP système est obtenue d'après (63) :

$$E_{\text{captée}} = Q_{\text{sol}} \cdot \eta_{\text{capt}} \cdot (S_{\text{capt1}} + S_{\text{capt2}}) \quad (63)$$

où  $\eta_{\text{capt}}$  est le rendement énergétique du capteur solaire, déterminé par la relation linéaire décrite figure 41 et  $Q_{\text{sol}}$  l'ensoleillement mesuré pendant le temps considéré (en  $\text{J}/\text{m}^2$ ).

Le COP système calculé mois par mois par la simulation dynamique appliquée aux données météorologiques moyennes est présenté figure 65.

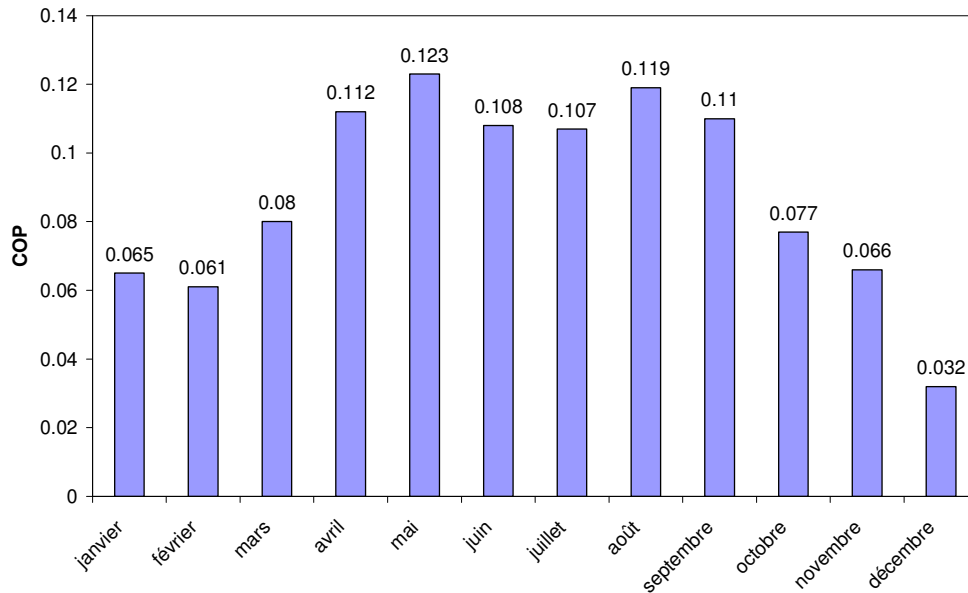


Figure 65 : COP système moyen simulé au cours des 12 mois de l'année.

Le COP système moyen simulé varie entre 0.032 et 0.123 au cours de l'année et est de 0.088 en moyenne, avec une augmentation nette au cours des 6 mois les plus ensoleillés qui ont été considérés lors du dimensionnement. Sur ces 6 mois, le rendement moyen du procédé est de 0.113. En effet, le rendement du système dépend de l'ensoleillement reçu. En hiver, l'énergie reçue par les capteurs est faible. Elle sert donc principalement au chauffage des masses métalliques inertes du réacteur, mais est insuffisante pour permettre une bonne décomposition des réactifs. Par contre, en été, la décomposition peut être optimale grâce au fort ensoleillement.

On observe, de plus, une faible variation du COP au cours des 6 mois proposés. En juin et juillet, mois durant lesquels la durée de jour est la plus longue, on note une légère diminution du rendement du procédé par rapport aux autres mois. En effet, au milieu de l'été, le rendement prévu des capteurs solaires est excellent, grâce au fort ensoleillement, mais les performances du système sont limitées par:

- la haute température de l'air extérieur, qui grève d'une part la condensation de l'ammoniac dans les condenseurs (l'ensemble du système doit donc être porté à plus haute pression en phase de jour) et d'autre part pénalise le refroidissement nocturne des capteurs solaires.
- la durée de nuit plus courte, qui ne permet pas de réaliser complètement la synthèse.

De plus, on a vu (figures 56 et 58) qu'une partie importante de la chaleur reçue par les capteurs au cours des mois les plus chauds était utilisée après la fin de la réaction pour le chauffage sous forme sensible des capteurs. Cette énergie est de la chaleur non seulement inutilisée par le système de production de froid, mais qui diminue, de plus, ses performances, en augmentant la durée de refroidissement des capteurs en début de phase de nuit.

Les COP solaires calculés mois par mois sont présentés figure 66. Ils varient entre 0.014 et 0.069, soit 42 à 58% du COP système, la différence représentant le rendement du capteur solaire. En considérant le COP solaire du système, on cumule donc deux types de limitations lors des mois d'hivers :

- d'une part un plus mauvais rendement de capteur solaire dû à la plus faible température extérieure
- d'autre part la plus forte part de l'énergie captée utilisée uniquement pour le chauffage des masses thermiques du système avant que le procédé ne puisse fonctionner.

En considérant les 6 mois les plus ensoleillés, le COP système moyen est de 0.113 et solaire de 0.063 ce qui est comparable aux performances des systèmes de réfrigération solaire existants mais pour des températures de froid produit de -10°C minimum (Dieng and Wang, 2001; Srihirin et al., 2001).

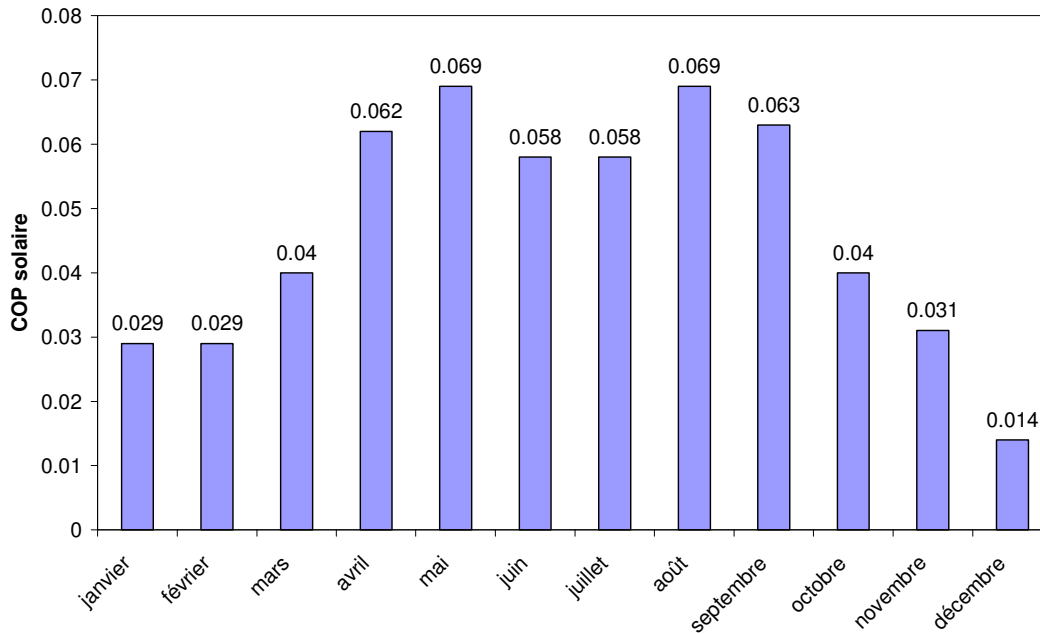


Figure 66 : COP solaire moyen simulé au cours des 12 mois de l'année.



## Références

Anyanwu E.E., Review of solid adsorption solar refrigerator I: an overview of the refrigeration cycle, *Energy Conversion and Management* 44, 301-312, 2003.

Anyanwu E.E., Review of solid adsorption solar refrigeration II: an overview of the principle and theory, *Energy Conversion and Management* 45, 1279-1295, 2004.

Azoumah Y., Mazet N., Neveu P., Constructal network for heat and mass transfer in a solid-gas reactive porous medium, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 2961-2970, 2004.

Bernard J., *Energie Solaire : Calculs et optimisation*, Technosup, ed. Ellipses, Paris, 2004.

Castaing-Lavignottes J., *Transformateur thermochimique solide-gaz: analyse système, performances expérimentales et simulées en production de froid et/ou de chaleur*, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 11 juillet 1994.

Castaing-Lavignottes J., Neveu P., Development of a numerical sizing tool applied to a solid-gas thermochemical transformer—II. Influence of external couplings on the dynamic behaviour of a solid-gas thermochemical transformer, *Applied Thermal Engineering*, 17 (6), 519-536, 1997.

Dieng A.O., Wang R.Z., Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 313-342, 2001.

Ehmimed J.A., Zeraouli Y., Dumas J.P., Mimet A., Modèle de transferts thermiques lors de la cristallisation d'une solution binaire dispersée, *International Journal of Thermal Sciences*, 42, 33-46, 2003.

Infoclimat : site internet <http://www.infoclimat.fr/climatologie/perpignan.php> données climatiques moyennes pour le site de Perpignan, mars 2003.

Istria S., *Transformateurs thermochimiques solide/gaz intégrant des réacteurs multisels : analyse des cycles thermodynamiques, modélisation, performances en production de froid et de chaleur*, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 13 septembre 1996.

Jolly P., Mazet N., Optimisation de la diffusion du gaz dans les matériaux réactifs, siège de transferts de chaleur, de masse et d'une réaction chimique, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42, 302-321, 1999.

Lebrun M., *Conception d'un pilote de pompe à chaleur chimique solide-gaz : simulation et dimensionnement à partir de résultats de maquette*, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 21 décembre 1988.

Lebrun M., Spinner B., Models of heat and mass transfers in solid-gas reactors used as chemical heat pumps, *Chemical Engineering Science*, 45 (7), 1743-1753, 1990.

Li M., Sun C.J., Wang R.Z., Cai W.D., Development of no valve solar ice maker, *Applied Thermal Engineering*, 24, 865-872, 2004.

Llobet J., Procédés de production de froid à sorption solide multi-effet : analyse système, modélisation et expérimentation, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 10 décembre 1998.

Mazet N., Etude de la transformation et des transferts de chaleur en milieu réactionnel solide-gaz : modélisation et identifications. Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 1988.

Mazet N., Amouroux M., Analysis of heat transfer in a non-isothermal solid-gas reacting medium, *Chemical Engineering Communication*, 99, 175-200, 1991.

Mazet N., Amouroux M., Spinner B., Analysis and experimental study of the transformation of an isothermal solid/gas reacting medium, *Chemical Engineering Communication*, 99, 155-174, 1991.

Mills F., Heat and mass transfer, ed. Irwin, Chicago, 1995.

Okawa S., Saito A., Minami R., The solidification phenomenon of the supercooled water containing solid particles, *International Journal of Refrigeration*, 24, 108-117, 2001.

Outils Solaires, site Internet (information sur l'énergie solaire thermique. Comparaison de la productivité théorique de certains capteurs): <http://www.outilssolaires.com/Fabricants/default.htm> mai 2005

Papadopoulos A.M., Oxizidis S. and Kyriakis N., Perspectives of solar cooling in view of the development in the air-conditioning sector, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7, 419-438, 2003.

Patry J., Stockage par chaleur latente, ed. pyc, Paris, 1981.

PRI 6.1 : Froid solaire, Action Concertée 'Energie', Congélation solaire (-30°C) par procédé thermochimique à partir d'une source thermique solaire basse température (70°C), Rapport Final d'activité 2002/2004, [http://energie.insa-lyon.fr/rapport/PRI/PRI\\_6-1.pdf](http://energie.insa-lyon.fr/rapport/PRI/PRI_6-1.pdf).

Satel-light, site internet : <http://www.satel-light.com/core.htm> (Données d'ensoleillement mesurées par satellite), janvier 2003.

Srikhirin P., Aphornratana S., Chungpaibulpatana S., A review of absorption refrigeration technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 343-372, 2001.

Stitou D., Couplage de procédés à sorption solide-gaz et à absorption liquide-gaz : analyse système et modèle de dimensionnement du réacteur thermochimique, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 13 septembre 1995.

Stitou D., Goetz V., Spinner B., A new analytical model for solid-gas thermochemical reactors based on thermophysical properties of the reactive medium, *Chemical Engineering and Processing*, 36, 29-43, 1997.

Stritih U., An experimental study of enhanced heat transfer in rectangular PCM thermal storage, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 2841-2847, 2004.

Wagner A.P., Systèmes thermochimiques à sorption solide-gaz à multiples effets, gérés par caloducs, these de doctorat de l'Université de Perpignan, 31 octobre 1996.

Wang R.Z., Adsorption refrigeration research in Shangai Jiao Tong University, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 5, 1-37, 2001.



# **Chapitre III :**

# **Expérimentations**

# **et analyses**



# 1 Construction du prototype

Le procédé dimensionné (et rappelé figure 67) a été construit sur le site du laboratoire PROMES. Cette mise en œuvre pratique a pour but d'analyser le fonctionnement réel de ce type de procédé, et de démontrer la faisabilité d'une production de froid à des températures de l'ordre de  $-25^{\circ}\text{C}$  à partir de chaleur basse température. Elle a également pour but de valider les hypothèses formulées lors du développement du modèle dynamique et d'apporter les améliorations nécessaires à la précision des simulations.

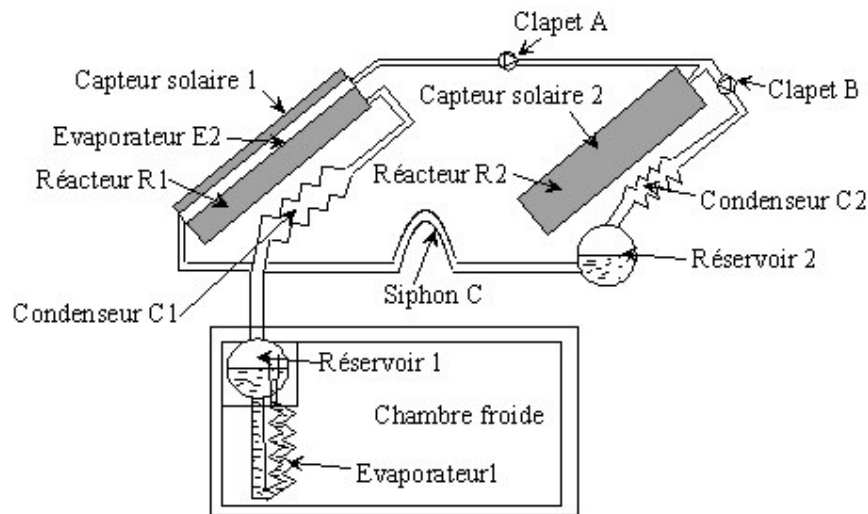


Figure 67 : Schéma du procédé global.

La mise en place du prototype a nécessité un nombre d'adaptations important entre la conception théorique décrite chapitre 2 et la construction pratique. Ces adaptations sont décrites dans les paragraphes suivants et le montage du prototype est illustré en annexe 10.

## 1.1 Capteur solaire 1

Les capteurs solaires sont construits selon le même concept que les capteurs solaires plans simples disponibles dans le commerce pour le chauffage de l'eau sanitaire. Cependant, les tubes de cuivre dans lesquels circule l'eau pour ces capteurs commerciaux sont ici remplacés par des réacteurs tubulaires en inox contenant le mélange réactif  $\text{BaCl}_2\text{-GNE}$  (annexe 1). Le mélange est ici de densité  $420 \text{ kg/m}^3$  et la proportion en masse de GNE est de 20 %. Ces réacteurs de longueur 1 m sont reliés entre eux par un collecteur de gaz qui permet aussi le transfert de l'ammoniac vers le condenseur 1 (figure 68 et annexe 9).

Les réacteurs sont de diamètre 88.9 mm, qui a été déterminé comme le meilleur compromis entre surface de captation, transfert thermique à la surface des capteurs solaires et puissance transmise au sein du mélange réactif, validé grâce à l'utilisation des nomogrammes déterminés par Stitou (1995). Le mélange réactif SOLDEX a été comprimé in-situ afin d'assurer un bon contact avec la paroi des réacteurs. Les réacteurs sont munis de 3 diffuseurs de diamètre 8 mm (figure 69) protégés par une grille métallique et permettant un bon transfert du gaz sur toute la longueur des tubes.

L'optimisation de la configuration de ces diffuseurs a déjà été étudiée précédemment (Jolly et Mazet, 1999).

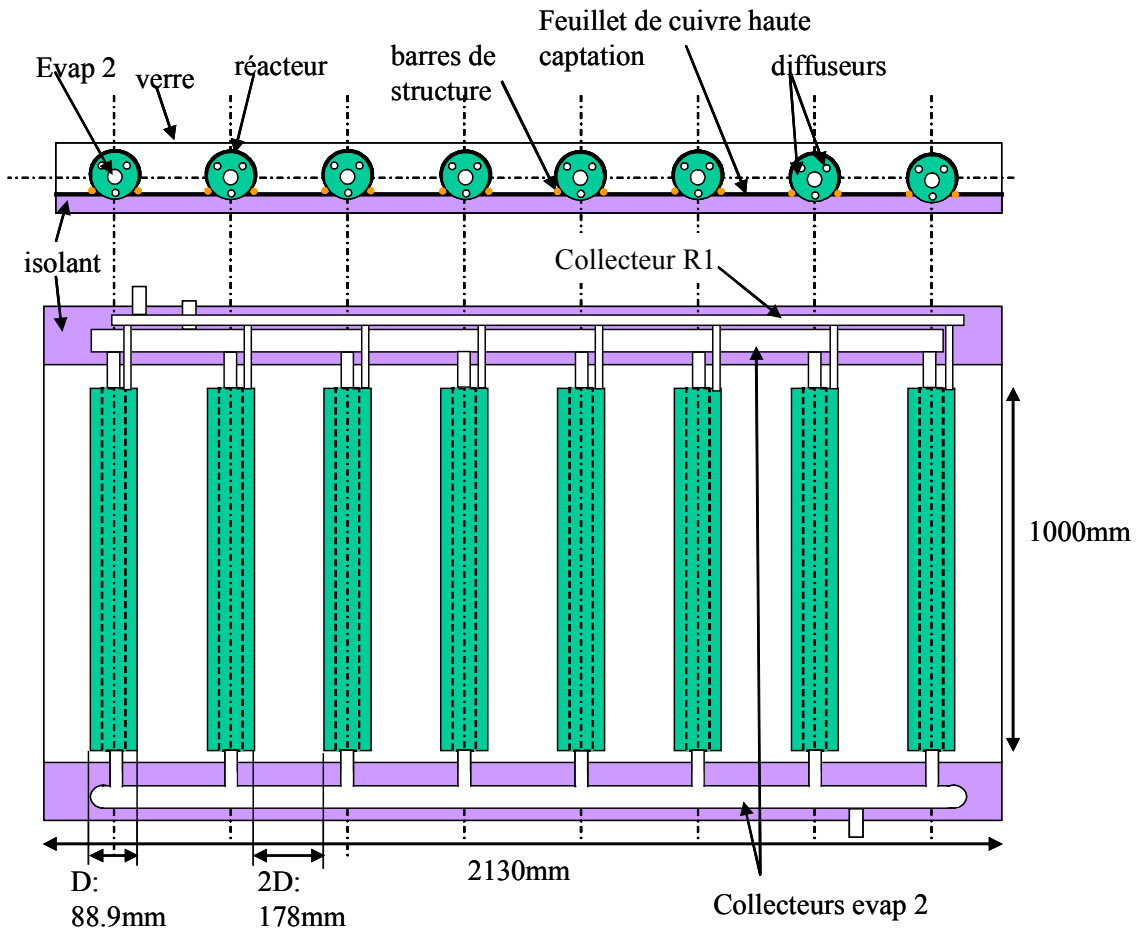


Figure 68 : Plan simplifié du capteur et réacteur primaire.

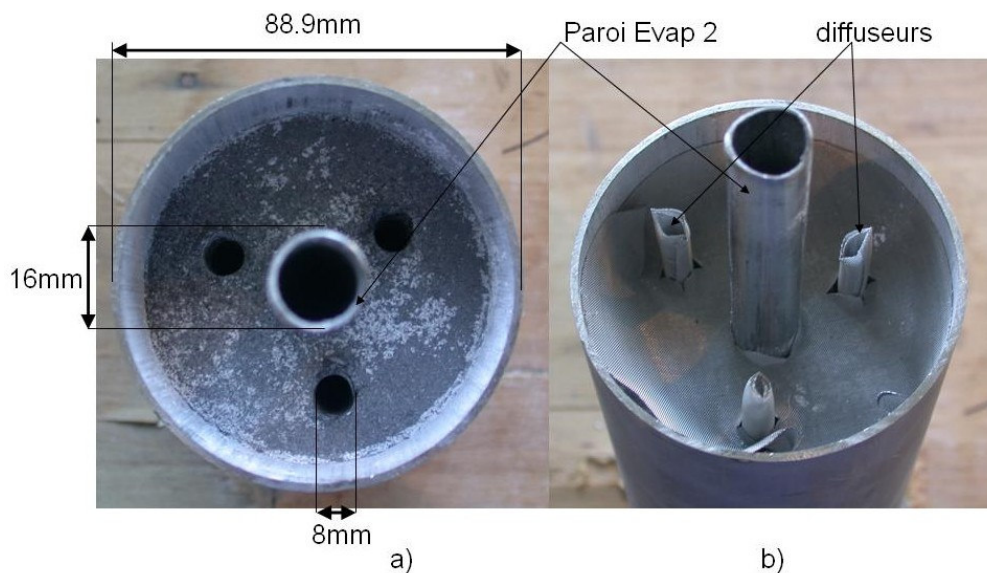


Figure 69 : Configuration des tubes de réacteur primaire, a) perçage des diffuseurs dans le mélange SOLDEX et b) mise en place des grilles de diffuseurs.



Le capteur solaire contenant le réacteur 1 est constitué d'un cadre métallique entouré de parois en inox (annexe 9). L'arrière du réacteur est isolé par de la laine de verre. Les parois latérales du carter et les collecteurs gazeux sont isolés par de l'isolant haute température en mousse. Les réacteurs sont couverts et reliés par une fine paroi de cuivre Sunselect de haute absorptivité (95%) (figures 68 et 70).

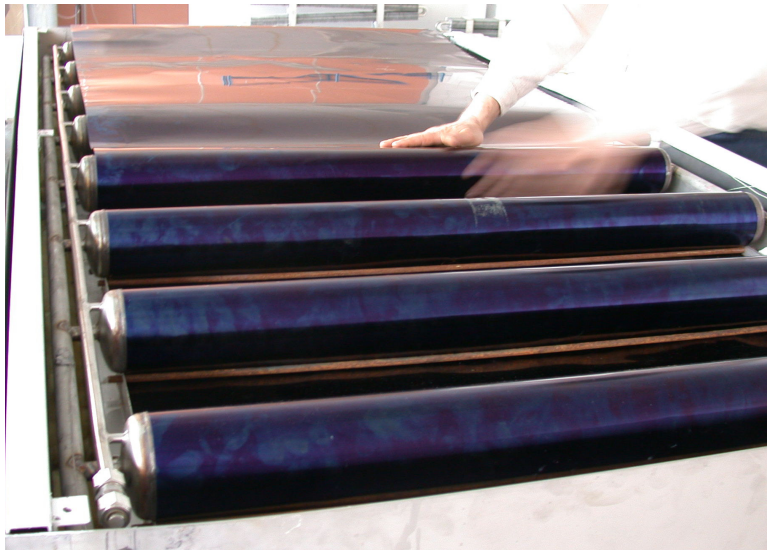


Figure 70 : Mise en place de la paroi de cuivre absorbant sur le réacteur 1.

Le verre utilisé à l'avant des capteurs est un verre ultra-blanc de Saint-Gobain de 6 mm d'épaisseur et de coefficient de transmission 90%. Par conséquent, la valeur théorique du rendement optique du capteur construit est  $\psi=0.85$ . La valeur choisie précédemment pour le dimensionnement (paragraphe 3.2.1 du chapitre 2) est donc légèrement sous-évaluée.

## 1.2 Capteur solaire 2

Le réacteur 2 est constitué de la même façon que le primaire, avec néanmoins une plus grande simplicité de conception, puisqu'il ne présente pas de tube interne d'évaporateur (figure 71). Le mélange réactif et sa mise en œuvre ainsi que la configuration des diffuseurs sont identiques à ceux du système 1. De même, le verre et le cuivre absorbant utilisés sont identiques à ceux du capteur 1.

Le capteur secondaire comporte cependant une originalité lui permettant un bon refroidissement en phase nocturne. Les réacteurs sont positionnés sur une plaque munie d'ailettes. Cette méthode de refroidissement a été étudiée par ailleurs (PRI 6.1, 2002/2004). La convection naturelle de l'air extérieur rentrant dans le capteur en phase de nuit (après ouverture des volets) devrait améliorer le coefficient d'échange du réacteur d'un facteur 10. Une étude numérique a montré que la dimension optimale des ailettes à utiliser était de longueur 10 cm, épaisseur 4 mm et écartement 16 mm. Il n'a pas été possible de construire exactement ce type de configuration. La solution retenue est donc l'utilisation de barres creuses en aluminium, soudées sur la plaque des réacteurs et sur une plaque inférieure (figure 72). Ceci est équivalent à des ailettes de longueur 10 cm, épaisseur 1 mm et écartement 16 mm. La plaque arrière en dessous des ailettes est isolée par le même isolant haute température en mousse que le capteur 1. Cet isolant reste performant même en cas d'humidité (en effet, l'eau peut pénétrer dans le capteur 2 lors de l'ouverture des volets).

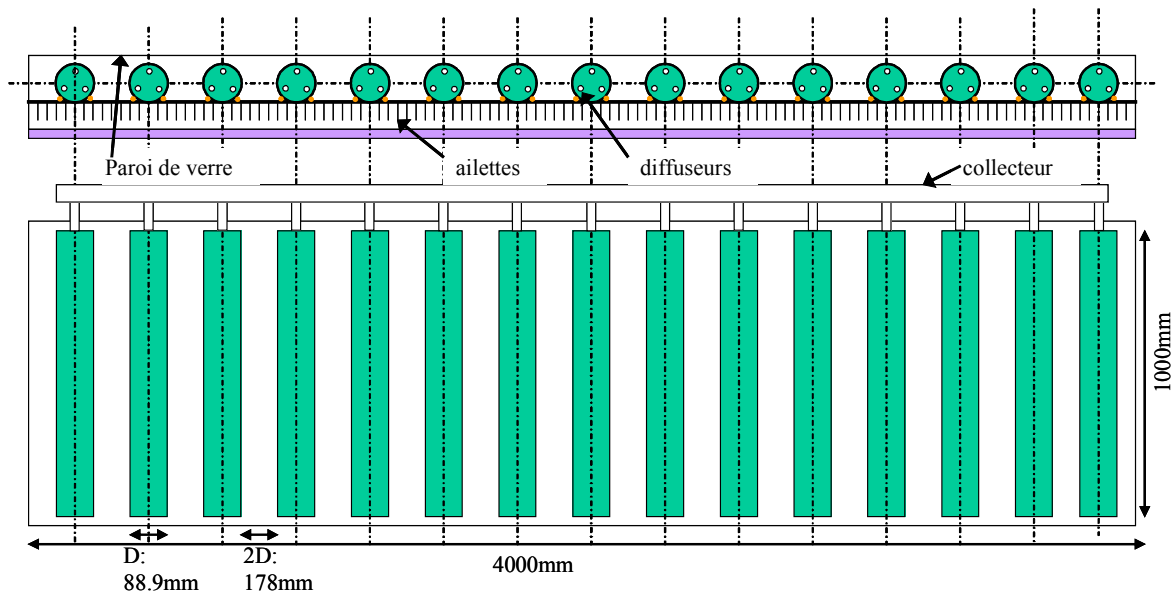


Figure 71 : Capteur et réacteur secondaire.



Figure 72 : Configuration des ailettes installées sur le capteur 2.

Afin de permettre le passage de l'air à travers les ailettes en phase de nuit et permettre par contre un bon échauffement des réacteurs en phase de jour, des ouvertures ont été réalisées dans les parois du carter du capteur secondaire, en faces basse et haute (annexe 9). Des volets permettent de fermer ces ouvertures en phase de jour pour assurer un bon chauffage des réacteurs, et s'ouvrent en phase de nuit pour une convection efficace.

Ils sont positionnés grâce à deux moteurs de part et d'autre du capteur solaire et à un système de contrepoids d'un volet à l'autre, afin de diminuer la puissance à fournir par les moteurs (figure 73). Les moteurs nécessaires ont une puissance de 2 W chacun. Comme le positionnement des volets ne

demande qu'une ouverture et fermeture par jour, d'une durée inférieure à 10 s, l'énergie nécessaire au fonctionnement des volets est inférieure à 40 J. Dans le cas de notre prototype, cette énergie est fournie par un câblage vers le secteur, mais en cas d'application autonome cette énergie peut facilement être produite par un capteur photovoltaïque de taille inférieure à 10 cm<sup>2</sup>.

Les réacteurs sont positionnés sur le toit du laboratoire, au dessus de la pièce contenant la chambre froide (description paragraphe 1.5) et côte à côte. Ils sont orientés vers le Sud et inclinés à 40° par rapport à l'horizontale (figure 74).

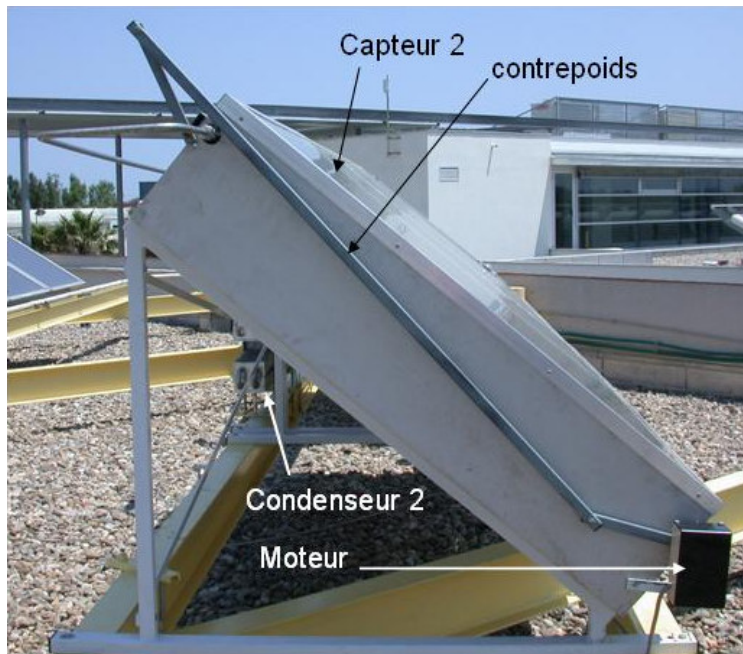


Figure 73 : Système de positionnement des volets du capteur secondaire.



Figure 74 : Capteurs solaires secondaire (à gauche) et primaire (à droite) séparés par le pyranomètre.



### 1.3 Périphériques du système 1

Le système 1 comporte un condenseur, situé à l'arrière du capteur solaire 1 (figure 67). Il a été dimensionné en supposant un coefficient d'échange convectif de  $5 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$  et pour limiter l'écart de température avec l'air extérieur à  $3^\circ\text{C}$  maximum. Il est constitué de tube ailetés coudés en deux rangs parallèles, pour une surface d'échange totale de  $9 \text{ m}^2$  (figure 75).

De même, afin de permettre un transfert suffisant au sein de la chambre froide, la surface d'échange nécessaire entre l'évaporateur 1 et l'air de la chambre a été estimée à  $5 \text{ m}^2$ , du fait de la faiblesse du coefficient d'échange convectif  $h_{\text{evap}}$ , entre 2 et  $4 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$  sur l'ensemble des simulations réalisées. Cet évaporateur présente la même technologie que le condenseur 1, avec une série de tubes ailetés coudés, en deux rangs parallèles. Les dimensions ont été adaptées à la taille de la chambre froide, afin de couvrir au mieux une des parois (annexes 7 et 9).

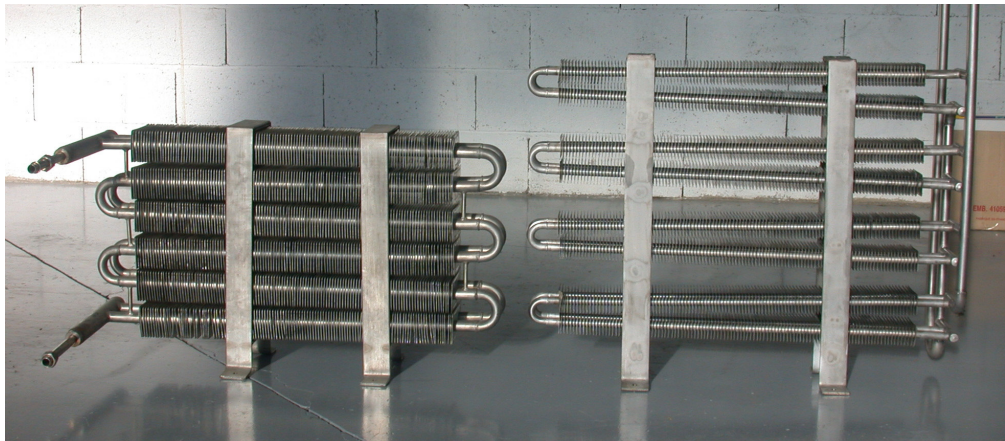


Figure 75 : Condenseur 1 (à gauche) et évaporateur 1 (à droite).

### 1.4 Périphériques du système 2

Le système 2 comporte également un condenseur situé à l'arrière du capteur solaire 2 (figure 67 et annexe 10) et présentant la même technologie que pour le système 1. Cependant, comme le réacteur secondaire est deux fois plus important que le réacteur primaire, la puissance à évacuer en condensation l'est également et la surface d'échange du condenseur 2 est de  $22 \text{ m}^2$ .

L'évaporateur 2 est inclus dans le réacteur primaire (figures 68 et 69). Il est constitué de tubes concentriques aux tubes du réacteur 1 et de diamètre extérieur 16 mm et reliés en partie basse et haute par deux collecteurs. Par conséquent, le volume total d'évaporateur étant de 1.8 litres, cela ne permet pas de contenir tout l'ammoniac cyclé chaque jour dans le système secondaire (environ 18 litres en fonction de la température du fluide). Il a donc fallu rajouter un réservoir relié au collecteur de l'évaporateur en parties haute et basse (figure 76). Ce réservoir a été positionné au niveau du collecteur haut, afin d'assurer un remplissage de l'évaporateur 2 le plus important possible tout au long de la phase de nuit. Ce réservoir ainsi que les connexions entre celui-ci et l'évaporateur doivent être bien isolés afin de limiter toute déperdition thermique et donc toute évaporation en leur sein, qui réduirait l'évaporation utile au sein de E2.

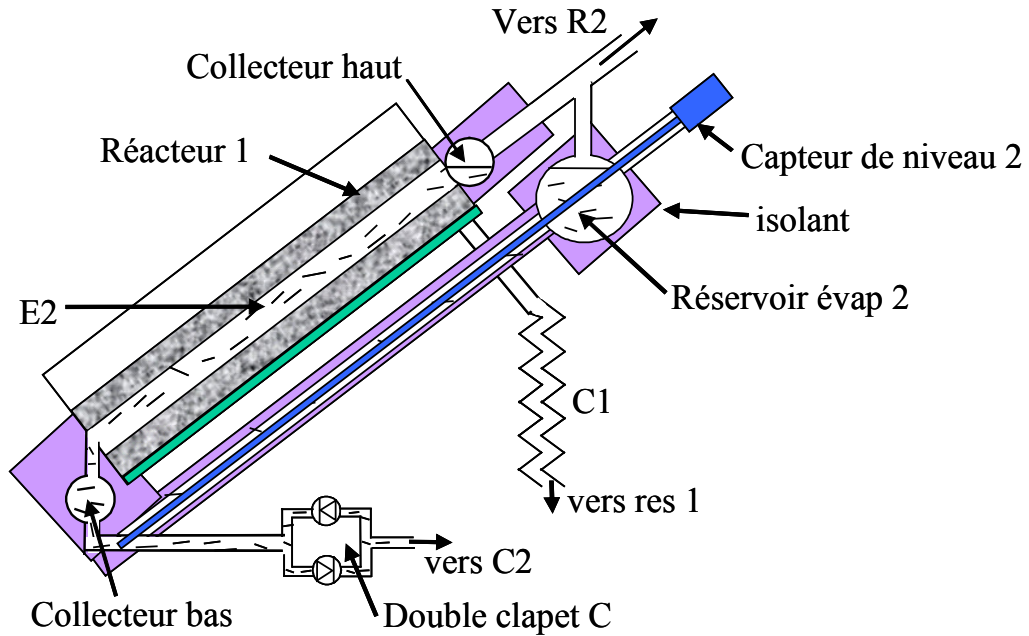


Figure 76 : Positionnement du réservoir de l'évaporateur 2.

Le système 2 comporte deux clapets et un siphon permettant de réguler de façon autonome la circulation de l'ammoniac dans le système et décrits chapitre 2 paragraphe 1.2. La simulation du procédé a permis de dimensionner l'écart de pressions d'ouverture nécessaire pour ces clapets à 0.3 bar. La pression d'écoulement ou de refoulement du siphon a été dimensionnée à 0.02 bar. Ceci correspondrait à environ 30 cm de hauteur du siphon. Pour plus de facilité de mise en œuvre, il a été décidé d'utiliser un double clapet, schématisé figures 76 et 77. Lorsque les pressions de part et d'autre du double clapet sont égales, à 0.02 bar près, les deux clapets sont fermés et aucune circulation de liquide n'a lieu. Par contre, lorsque l'écart de pression dépasse cette limite, le liquide s'écoule vers le composant à pression la plus basse. Dans la suite, ce système de double clapets sera nommé 'double clapet C'.

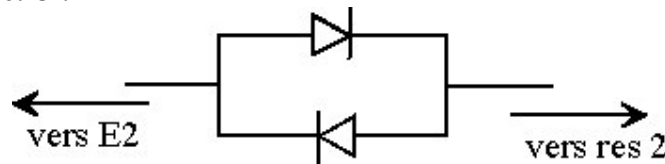


Figure 77 : Mise en place du siphon par l'utilisation de 2 clapets.

## 1.5 Chambre froide

La chambre froide a été construite afin de quantifier les performances du système de production de froid. Elle a été conçue pour limiter les pertes thermiques vers l'air de la pièce dans laquelle elle est située, et présente un volume de 560 litres. Sa description précise est présentée en annexe 7.

Avant d'y introduire les composants du système de production de froid, la chambre froide a été caractérisée thermiquement par chauffage (annexe 7). Une résistance dissipant une puissance fixée de l'ordre de 40 W est placée au sein de la chambre fermée. Les températures sont mesurées en différents points de la chambre et sur les parois extérieures lors de son chauffage par la résistance et lorsque le chauffage est arrêté.

Ainsi, le coefficient de pertes de la chambre en régime stationnaire est déterminé précisément à 0.87 W/K (+/- 0.6%), et la capacité calorifique de la chambre froide à 14000 J/K (+/-28.5%). Il a été supposé que ce coefficient obtenu à haute température était identique à celui présenté par la chambre à basse température.

## 1.6 Instrumentation

L'instrumentation utilisée pour quantifier le comportement du prototype est présentée en annexe 8. Elle compte :

- 57 thermocouples répartis sur les différents organes du système, dans l'air extérieur, la pièce où est située la chambre froide et en différents points de la chambre froide (localisation présentée annexe 8),
- un capteur de pression pour le système primaire (l'ensemble du système est à pression uniforme),
- deux capteurs de pression pour le système secondaire (mesurant la pression dans le condenseur et dans l'évaporateur 2),
- un capteur de niveau de l'ammoniac liquide dans le réservoir de la chambre froide pour quantifier l'avancement de la réaction dans le système 1 (figure 82 et annexe 8)
- un capteur de niveau de l'ammoniac liquide dans le réservoir de l'évaporateur 2 pour quantifier l'avancement de la réaction dans le système 2 et le remplissage de l'évaporateur 2 en phase de nuit (figure 76)
- un pyranomètre mesurant l'énergie solaire incidente (figure 74).

La vitesse du vent n'est pas mesurée directement, mais relevée chaque jour sur les données proposées par Météo-France (Météo-France, 2005). Les données de températures retenues pour l'analyse expérimentale du prototype sont soit directement les données lues lorsque les organes concernés sont de taille limitée, soit des moyennes de températures lorsque les organes sont étendus (réacteurs, air de la chambre froide...).

## 2 Résultats expérimentaux

Le prototype a été mis en fonctionnement à partir du 13 avril 2005, par le chargement successif des deux systèmes en ammoniac. Des améliorations ont ensuite été apportées au montage, afin d'éliminer les fuites, d'assurer un bon remplissage de l'évaporateur 2 en phase de nuit, de valider le tarage des capteurs de niveau ou d'assurer une fermeture et ouverture optimale des volets du capteur 2 ou une bonne circulation du fluide dans le système 2. Le prototype a été finalisé le 31 mai. Les résultats obtenus et présentés dans la suite sont donc issus des relevés obtenus au cours du mois de juin 2005 et sont représentatifs d'une évolution du système en été.

### 2.1 Résultats pour 3 jours de temps ensoleillé

Les températures obtenues pour la période du 5 au 7 juin 2005 sont présentées figure 79 et 80 respectivement pour les systèmes 1 et 2. Ces trois journées ont présenté des ensoleillements élevés (figure 78) et donc un fonctionnement efficace du prototype. Ces résultats ont été obtenus avec la chambre froide 'vide', donc sans PCM ni volume de glace.

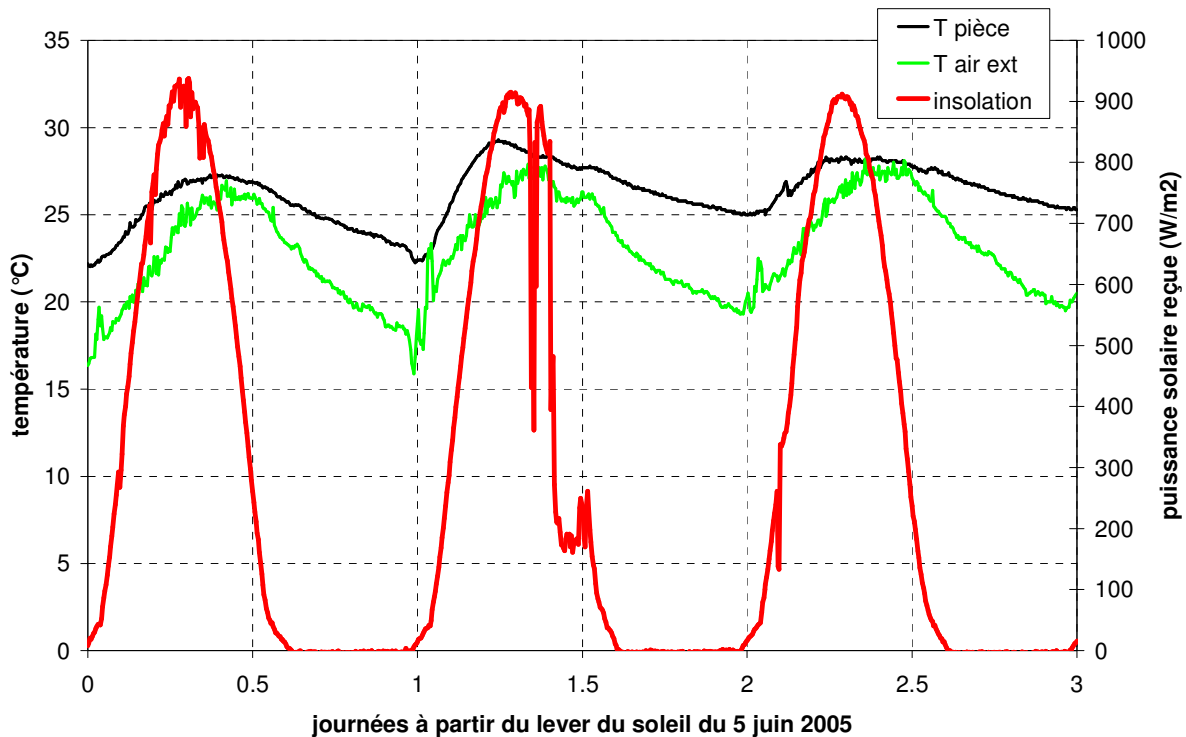


Figure 78 : Données météorologiques mesurées pour les journées du 5 au 7 juin 2005.

#### 2.1.1 Comportement thermique

Les températures du système primaire suivent les tendances prévues par la modélisation. Au cours de ces 3 jours ensoleillés, la température moyenne de la paroi des réacteurs s'est élevée au dessus de 120°C, montrant donc une décomposition efficace. On observe, par ailleurs, une rupture de pente de

la température du réacteur à environ 55°C lors de son échauffement, marquant le début de la décomposition face au condenseur (repères A). Ici, le plateau indiquant la décomposition est très peu marqué, en raison de la forte puissance solaire reçue par les capteurs qui entraîne une décomposition rapide.

Au cours des phases de jour, on note des variations brusques de la température de l'évaporateur 2. Cette température est mesurée en un seul point, la paroi du collecteur bas de E2 (thermocouple 209 annexe 8). Ces variations sont dues à un léger disfonctionnement du double clapet C, qui laisse l'ammoniac liquide passer du réservoir 2 à E2 et inversement. De l'ammoniac à température extérieure arrive donc dans le collecteur bas de E2, il s'évapore alors au contact de la paroi de ce collecteur à haute température, la pression dans l'évaporateur augmente et l'ammoniac est refoulé dans le réservoir 2. Cependant, on note que l'ammoniac ne monte pas dans E2 (phases C figure 81). Le collecteur étant isolé thermiquement du réacteur R1, l'évaporation d'ammoniac dans ce collecteur ne perturbe pas la montée en température de R1 et n'empêche donc pas une bonne décomposition.

Enfin, au cours des phases de jour, comme prévu par la simulation, la température du réservoir 1 augmente rapidement jusqu'à la température extérieure, par condensation de l'ammoniac à sa surface. Ensuite, cette température reste approximativement égale à la température extérieure, par écoulement de l'ammoniac liquide venant de C1. Les températures de E1 et de l'air de la chambre froide s'égalisent et augmentent progressivement, en raison des pertes thermiques de la chambre froide et de sa faible inertie (chambre froide vide).

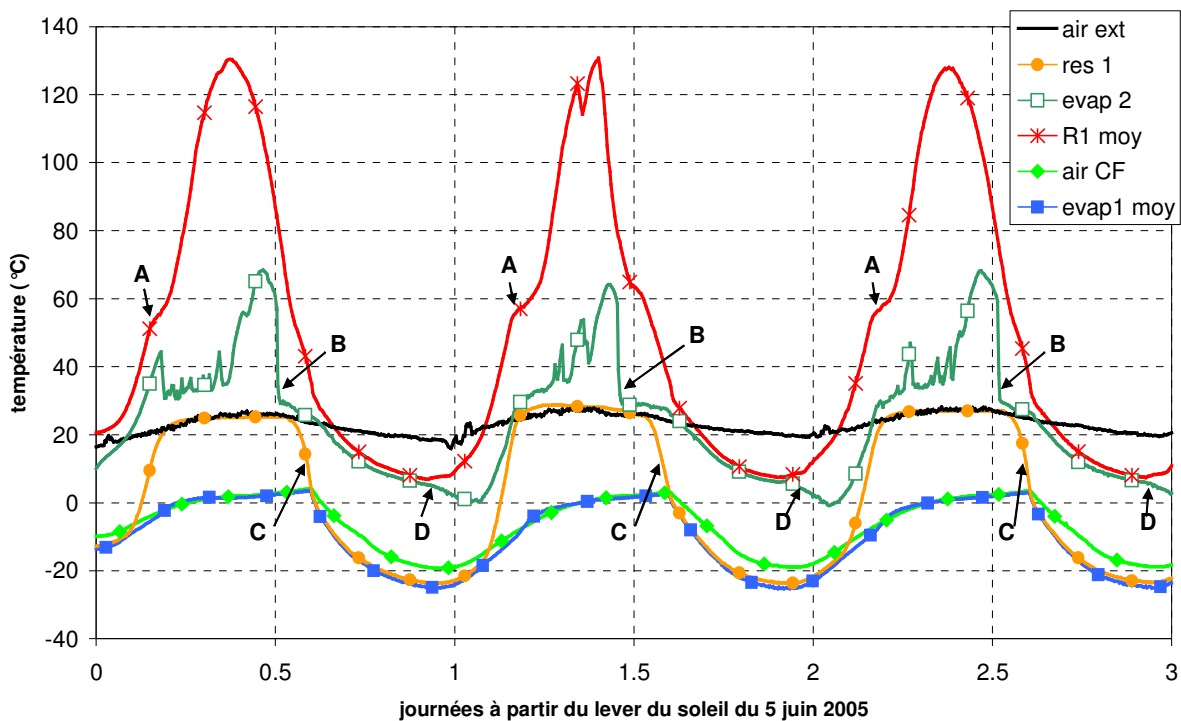


Figure 79 : Données expérimentales du système primaire du 5 au 7 juin 2005.



En fin de journée, R1 est tout d'abord refroidi par convection avec l'air extérieur. Puis, on note une diminution de la température de E2 jusqu'à la température extérieure (repères B) : à partir de ces instants, l'ammoniac liquide du réservoir 2 s'écoule de façon importante dans E2 et le remplit progressivement. R1 est donc alors refroidi par l'évaporation de l'ammoniac au sein de E2 et la température du réacteur diminue jusqu'à environ 5°C au cours des trois nuits, soit environ à 15°C de moins que la température extérieure.

Au début des phases de nuit, la température du réservoir 1 descend rapidement jusqu'à la température de E1 (repères C), par évaporation de l'ammoniac en son sein, puis les températures de l'évaporateur 1 et du réservoir restent quasi égales. La température de E1 descend jusqu'à -25°C dans la chambre froide au cours de ces 3 nuits. L'air de la chambre descend au minimum jusqu'à -20°C, et garde un écart en moyenne de 5°C par rapport à la paroi de l'évaporateur. Cet écart est légèrement inférieur à ce qui avait été prédit par les modélisations.

A la fin des phases de nuit, on observe une rupture de pente dans la température de E2 (repères D). Ceci est, une fois de plus, dû à la position du thermocouple mesurant cette température, sur le collecteur bas de E2. A la fin de la nuit, l'évaporateur se vide progressivement (fin des phases B figure 81). Cependant, le collecteur horizontal de E2 ne se vide pas complètement et le liquide restant, en s'évaporant dans un tube isolé, descend en température. Ceci a lieu tant que R1 n'est pas chauffé par le rayonnement solaire ou que le collecteur de E2 n'est pas vide.

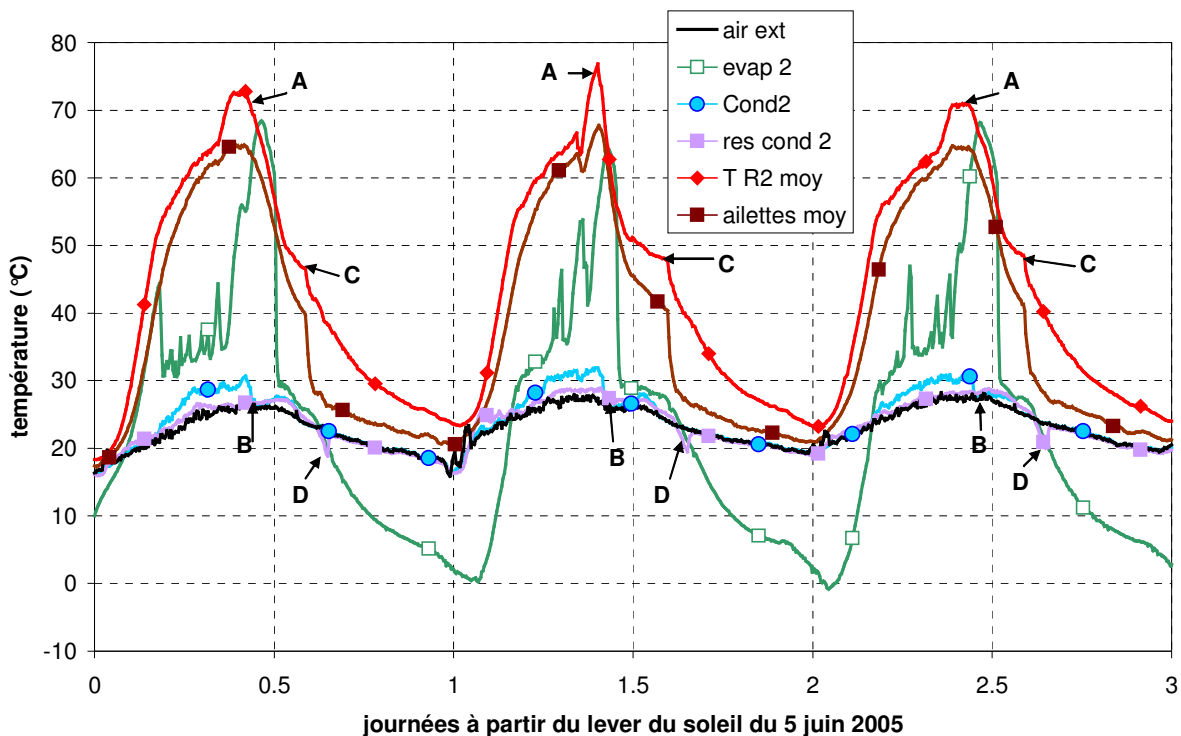


Figure 80 : Données expérimentales du système secondaire du 5 au 7 juin 2005.

Le système secondaire présente l'évolution décrite figure 80. La température des réacteurs n'augmente en journée que jusqu'à 75°C au maximum. Ceci est dû à la plus grande masse thermique du réacteur 2 (masse importante des ailettes dont la température atteint 65°C au maximum) et à la différence d'isolation entre les deux capteurs. En effet, le capteur secondaire doit être muni de volets pour le refroidissement nocturne (paragraphe 1.2). Par conséquent, les parois supérieures et inférieures du capteur ne sont pas isolées, pour permettre leur ouverture. De plus, la

fermeture des volets n'est pas parfaite et un léger passage d'air est possible au cours de la journée. Par conséquent, R2 n'atteint pas une température aussi importante que R1 en fin de journée.

Cependant, l'allure des courbes permet de dire que la décomposition a été quasi complète aussi dans R2 au cours de ces 3 jours. En effet, on observe un pic de la température de paroi du réacteur (repères A) à la fin de la journée, avant que le capteur ne refroidisse. De plus, ceci correspond à une baisse de température du condenseur C2 jusqu'à la température extérieure (repères B). En effet, pendant toute la phase de décomposition et donc de condensation, la température de C2 augmente et se stabilise à environ 5°C au dessus de la température extérieure. Ceci est dû au rejet de chaleur de l'ammoniac gazeux se condensant en son sein. Une fois que la réaction endothermique est terminée dans R2, la température de celui-ci peut augmenter, et simultanément la fin de la condensation correspondante dans C2 permet au condenseur de se refroidir et d'atteindre la température extérieure.

Au cours des phases de jour, la température de E2, qui présente des variations brusques, n'est pas reliée à l'évolution de température de R2, mais à celle de R1. En effet, comme présenté au chapitre 2 (figure 28), au cours de cette phase, les deux dipôles sont découplés thermiquement. E2 est ici un organe inactif, qui représente uniquement une masse thermique supplémentaire reliée à R1.

A la fin des trois journées, de la même façon que pour R1 figure 79, R2 est refroidi d'abord par convection de l'air extérieur sur la paroi métallique et sur la surface vitrée du capteur solaire. Sa température descend ainsi jusqu'à 50°C environ, entraînant le début de la synthèse dans le réactif et donc l'écoulement de l'ammoniac du réservoir 2 vers E2 par dépression (phases A figure 81).

Ensuite, lorsque l'ensoleillement devient inférieur à 20 W/m<sup>2</sup>, les volets s'ouvrent (repères C figure 80), entraînant une descente rapide de la température des ailettes jusqu'à environ 5°C au dessus de la température extérieure, puis le transfert conductif entre le réacteur et ses ailettes entraîne la descente en température de R2. La synthèse se poursuit.

On remarque que lorsque la température de E2 descend en dessous de la température extérieure, la température du réservoir 2 la suit, pendant environ 1 h (repères D), puis 'décroche' pour rejoindre la température extérieure. Ceci est dû au fonctionnement du siphon. Lorsque l'ammoniac s'écoule du réservoir 2 vers E2, avant que l'équilibre ne soit atteint, une oscillation dans l'écoulement de l'ammoniac liquide entre ces deux organes a lieu jusqu'à ce que les pressions soient équilibrées de part et d'autre. Ceci jusqu'à ce que le réservoir 2 soit complètement vidé pour la nuit, et que la température de sa paroi retrouve la température extérieure.

Le condenseur C2 en phase de nuit n'est donc plus lié à l'évolution de R2, le dipôle 2 pendant cette phase étant le dipôle R2-E2. E2 suit alors l'évolution de la température de R2. Il descend progressivement jusqu'à 0°C lorsque R2 atteint 25°C.

### **2.1.2 Avancement**

Les figures 81 et 83 présentent les niveaux d'ammoniac liquide mesurés dans les réservoirs 1 et 2, ainsi que les avancements de réactions calculés à partir de ces niveaux.

Le niveau 1 présente de fortes irrégularités en phases de nuit (phase B figure 81). En effet, au cours de ces phases, l'évaporation est intense au sein de E1. Des bulles d'ammoniac gazeux se forment et remontent rapidement dans les tubes de l'évaporateur, entraînant également de l'ammoniac liquide. Les instabilités ainsi formées sont enregistrées par le capteur de niveau, du fait de son

positionnement (figure 82). Le niveau mesuré au cours de cette phase ne représente donc pas le niveau moyen dans le réservoir 1, mais illustre l'intensité de l'évaporation. Pour recalculer l'avancement X1, nous avons donc dû linéariser les valeurs obtenues (figure 83).

Les valeurs obtenues pour X1 représentent (à la linéarisation près) les valeurs réelles. Cependant, les valeurs obtenues pour X2 ne représentent pas vraiment la réalité. En effet, elles sont calculées à partir de la quantité d'ammoniac liquide contenue dans E2. Cela ne représente pas toujours la totalité de l'ammoniac liquide contenue dans le système, puisque le réservoir 2 en contient également dans certaines phases. La courbe obtenue pour X2 est donc décalée dans le temps par rapport à la réalité, puisque pendant la phase de jour, X2 diminue, mais l'ammoniac qui se condense et s'accumule dans le réservoir 2 n'est pas mesuré. On ne se rend compte de cet avancement qu'au cours de la nuit suivante, lorsque l'ammoniac est écoulé du réservoir 2 dans E2 (phases A figure 81).

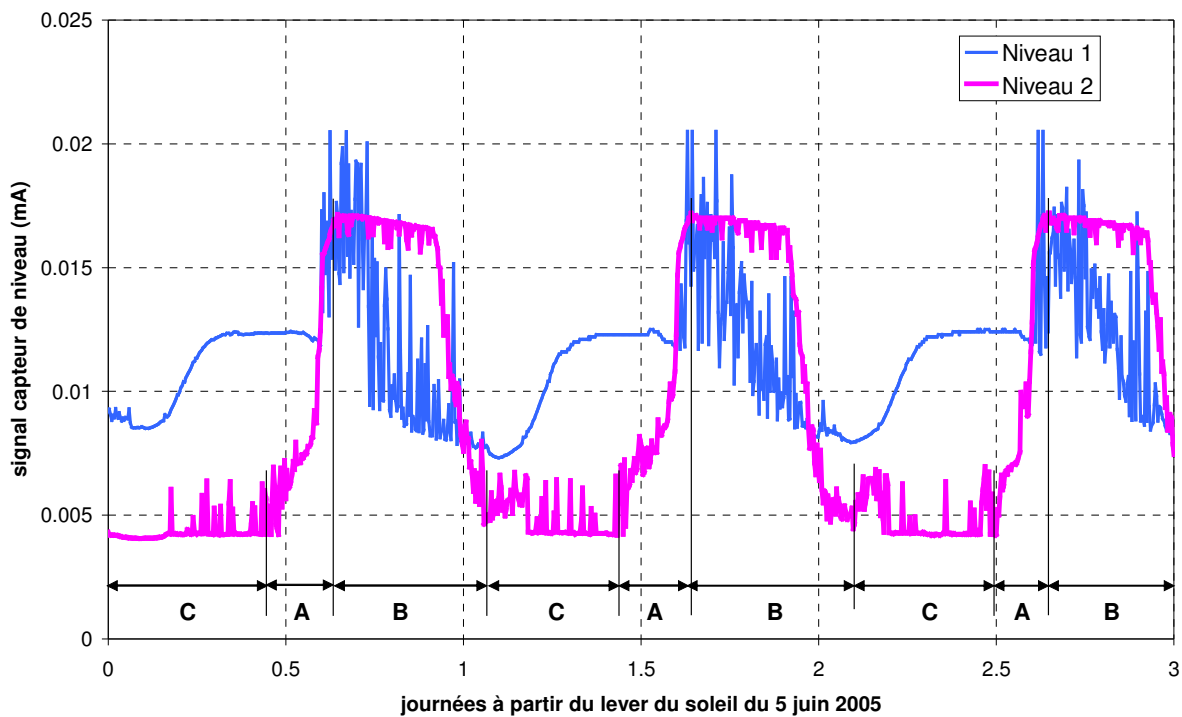


Figure 81 : Niveaux relevés dans le réservoir 1 et dans l'évaporateur 2 (en mA) entre le 5 et le 7 juin 2005.

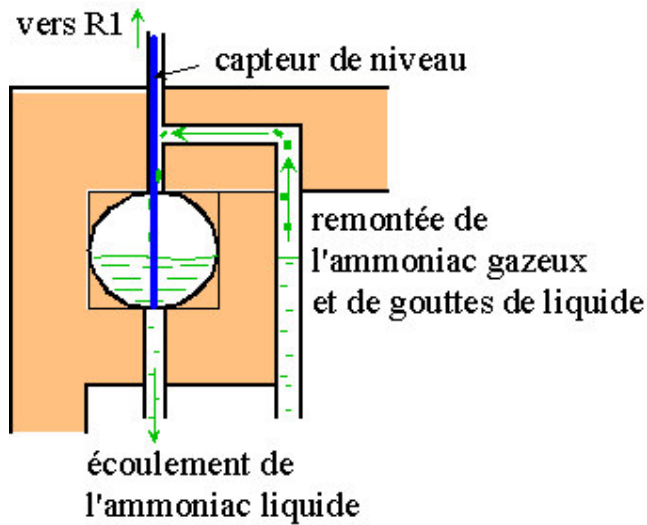


Figure 82 : Connexions de l'évaporateur 1 au réservoir 1 et position du capteur de niveau 1.

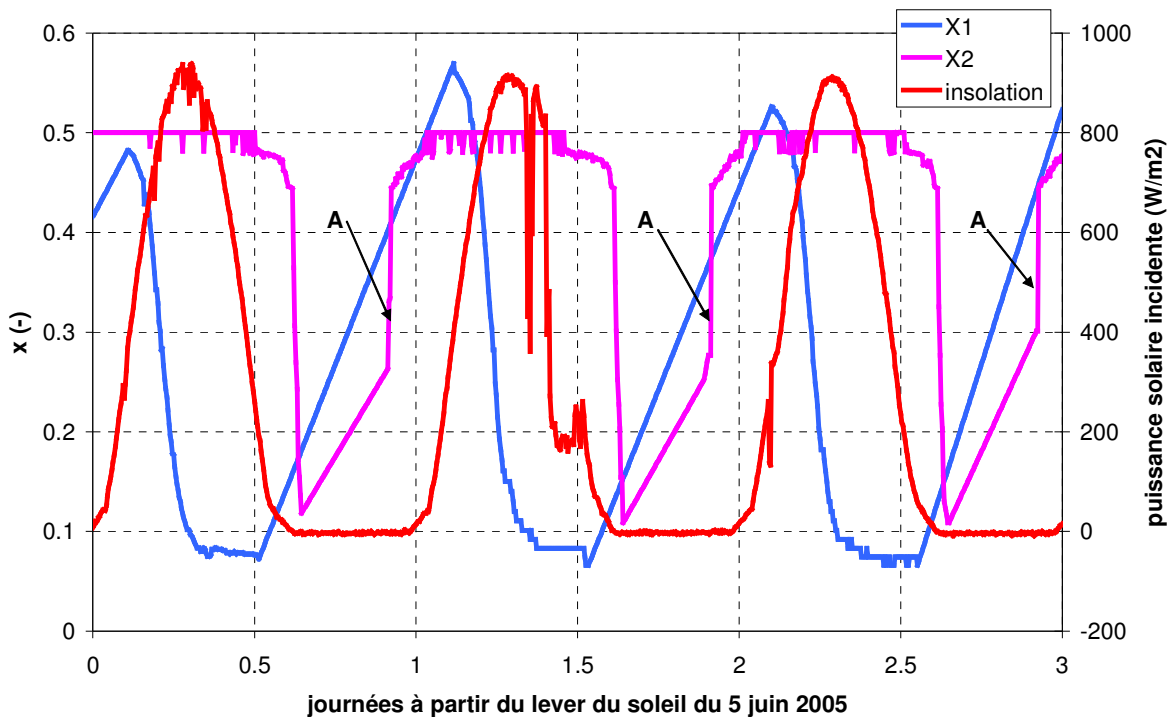


Figure 83 : Evolution des avancements  $X1$  et  $X2$  et insolation reçue entre le 5 et le 7 juin 2005.

De plus, une question se pose en fin de synthèse de R2 lorsque l'évaporateur 2 se vide rapidement et donc que l'avancement calculé augmente brutalement (fin des phases B figure 81 et repères A figure 83). L'ammoniac est alors soit absorbé par R2, soit refoulé dans C2. Pour trancher, il faut considérer d'autres paramètres, comme l'ensoleillement incident ou la température de l'ammoniac dans le réservoir 2. En effet :

- on voit figure 83 que l'augmentation brutale de  $X2$  (repères A) est antérieure au lever du soleil. Par conséquent, ce n'est pas le réchauffement de E2 qui entraînerait un refoulement de l'ammoniac dans C2.

- la figure 80 montre une température du réservoir 2 parfaitement égale à la température extérieure une fois que le réservoir s'est vidé en début de nuit (repères D) et jusqu'au début de la condensation. Or, un refoulement de l'ammoniac de E2 vers le réservoir 2 ferait baisser brutalement la température de celui-ci, puisque le liquide contenu dans E2 est à une température de l'ordre de 5°C en fin de nuit.

Par conséquent, la vidange de E2 en fin de nuit sur les 3 jours présentés est bien due à la synthèse dans R2 et non pas à un refoulement par le double clapet C. La raison de la diminution brutale du remplissage est la configuration de l'évaporateur 2. La majorité de l'ammoniac liquide est en effet contenue dans le réservoir de l'évaporateur (figure 76) et une faible partie dans les tubes de l'évaporateur lui-même. Par conséquent, une très faible variation de hauteur dans le réservoir représente une variation importante de l'avancement, alors que lorsque le réservoir est vide, une même variation de hauteur dans les tubes de l'évaporateur représente une faible variation de X2 (figure 84). Le niveau mesuré par le capteur ne présente donc pas une précision suffisante pour déterminer l'avancement exact. La valeur obtenue ici ne peut donc donner qu'un ordre de grandeur pour la variation totale  $\Delta X2$  au cours de chaque journée (entre la valeur la plus faible et la plus importante mesurées), et pas l'allure réelle de la courbe d'avancement.

De plus, on néglige dans le calcul de  $\Delta X2$  l'évaporation qui a lieu au cours de la montée de l'ammoniac dans l'évaporateur (phase A figure 81). On suppose que l'évaporation de l'ammoniac ne commence que lorsque le réservoir 2 est vidé (fin de la phase A), ce qui n'est pas vrai dans le cas pratique. Or, la phase de remplissage de E2 se déroule pendant 3.5 à 4.5 h (phase A) sur les 3 jours présentés, et l'évaporation une fois que le réservoir 2 est vide (phase B) se déroule sur 9 à 9.5 h. L'évaporation au cours du remplissage n'est donc pas négligeable.

Par conséquent la précision obtenue sur la valeur de X2 n'est pas satisfaisante. Cette valeur est sous-évaluée par rapport à la réalité, avec une précision de l'ordre de 50%. Pour résoudre ce problème et pouvoir connaître plus précisément l'avancement de R2, il faudrait mesurer également le niveau de l'ammoniac liquide dans le réservoir 2.

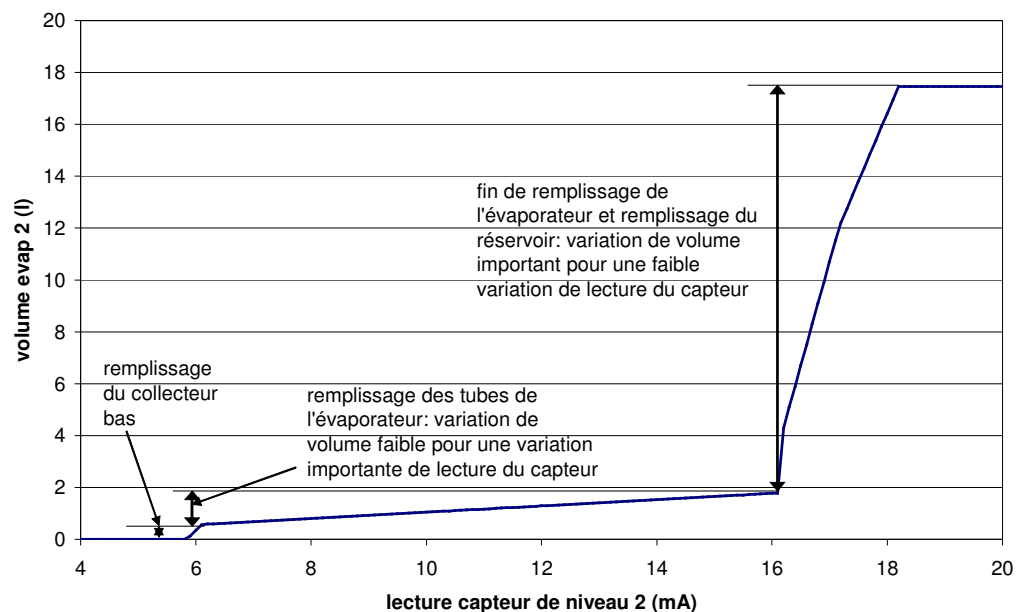


Figure 84 : Evolution de la quantité d'ammoniac liquide contenue dans l'évaporateur 2 en fonction du niveau donné par le capteur de niveau 2.

Le calcul des COP solaires expérimentaux est immédiat. Le  $COP_{sol}$  expérimental pour ces trois jours favorables varie entre 0.038 et 0.043, ce qui est inférieur aux valeurs attendues et sera expliqué paragraphe 4.1. Pour le calcul des COP système, il a été supposé que la valeur donnée par le programme à chaque instant pour le rendement du capteur solaire pouvait être appliquée (nous avons utilisé les valeurs obtenues grâce à la modélisation corrigée, qui sera présentée paragraphe 3). La valeur de  $COP_{sys}$  obtenue pour ces trois journées varie entre 0.056 et 0.064.

## 2.2 Résultats en conditions météorologiques défavorables

Les températures obtenues pour la période du 10 au 12 juin sont présentées figure 86 et 87. La figure 85 montre les données météorologiques relevées. Ces trois journées ont présenté des ensoleillements décroissants. La troisième journée présente un ciel presque entièrement couvert et la puissance solaire moyenne reçue est de  $280 \text{ W/m}^2$  sur les 12 h d'ensoleillement au lieu de  $550 \text{ W/m}^2$  pour la première journée, qui n'a présenté que quelques passages nuageux au cours de la matinée. Ces résultats ont également été obtenus avec la chambre froide 'vide', donc sans PCM ni glace.

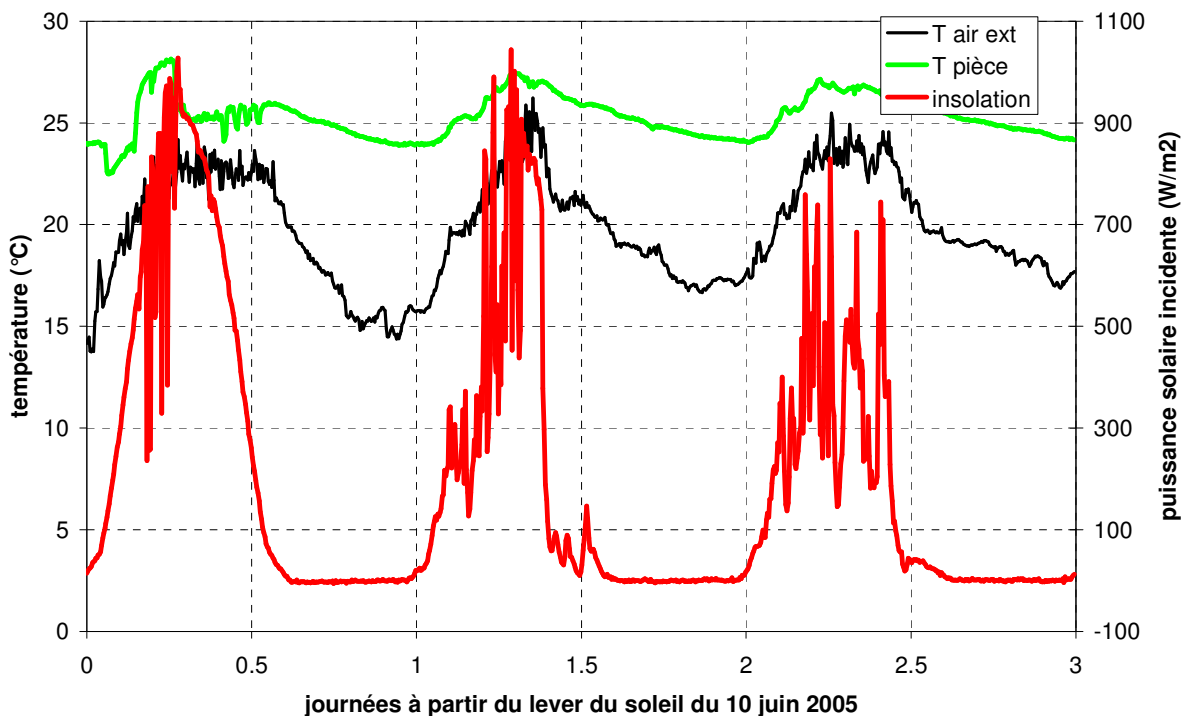


Figure 85 : Données météorologiques mesurées pour les journées du 10 au 12 juin 2005.

Les températures diurnes du système 1 (figure 86) sont similaires à celles présentées paragraphe 2.1 pour le 10 juin. Pour le 11 juin (repère A), les températures sont moins importantes, en raison d'un ensoleillement moins régulier surtout en première partie de journée, mais qui globalement a été suffisant pour quasiment terminer la décomposition, puisque la température de paroi augmente jusqu'à  $105^\circ\text{C}$  en fin de journée. Ceci est confirmé figure 88, avec un avancement de  $\Delta X1=0.43$  au cours de cette journée au lieu de  $\Delta X1=0.50$  pour le 10 juin, soit une diminution de l'efficacité de la décomposition de 15% seulement.

Par contre, pour le 12 juin (repère B figure 86), le faible ensoleillement entraîne une croissance de la température de R1 plus lente en début de journée, et l'on n'observe pas de pic de température marquant une décomposition quasi finie : la température stagne aux alentours de la température d'équilibre (environ 55 à 60°C) jusqu'au coucher du soleil. Ceci indique que la décomposition n'a pas été complète. En effet (figure 88), l'avancement au cours de cette journée a varié de  $\Delta X1=0.32$ , soit 35% de moins que lors d'une journée ensoleillée.

Pour le système secondaire (figure 87), on observe les mêmes tendances pour le 10 juin que pour les journées ensoleillées présentées figure 80. Cependant, dès le 11 juin (repère A), l'ensoleillement est insuffisant à une bonne décomposition, puisqu'on n'observe pas de pic de température de R2 en fin de journée. Ceci est amplifié par rapport à R1 à cause de la moins bonne isolation du capteur secondaire par rapport au capteur primaire. De même pour le 12 juin (repère B), la température stagne aux alentours de la température d'équilibre. Ici, les différences des avancements de réaction sont également surtout notables pour le 12 juin : on a une diminution de l'avancement  $\Delta X2$  de 20% environ entre le 10 et le 11 juin, mais une diminution de 87% de  $\Delta X2$  entre le 10 et le 12 juin.

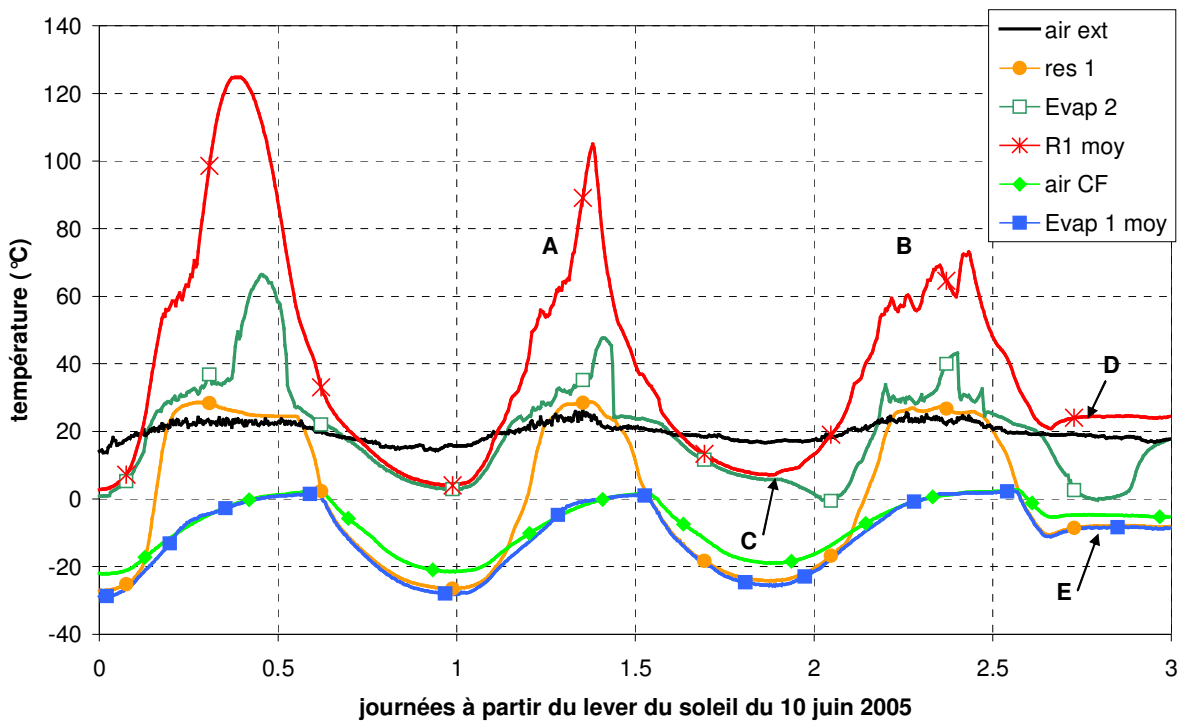


Figure 86 : Données expérimentales du système primaire du 10 au 12 juin 2005.

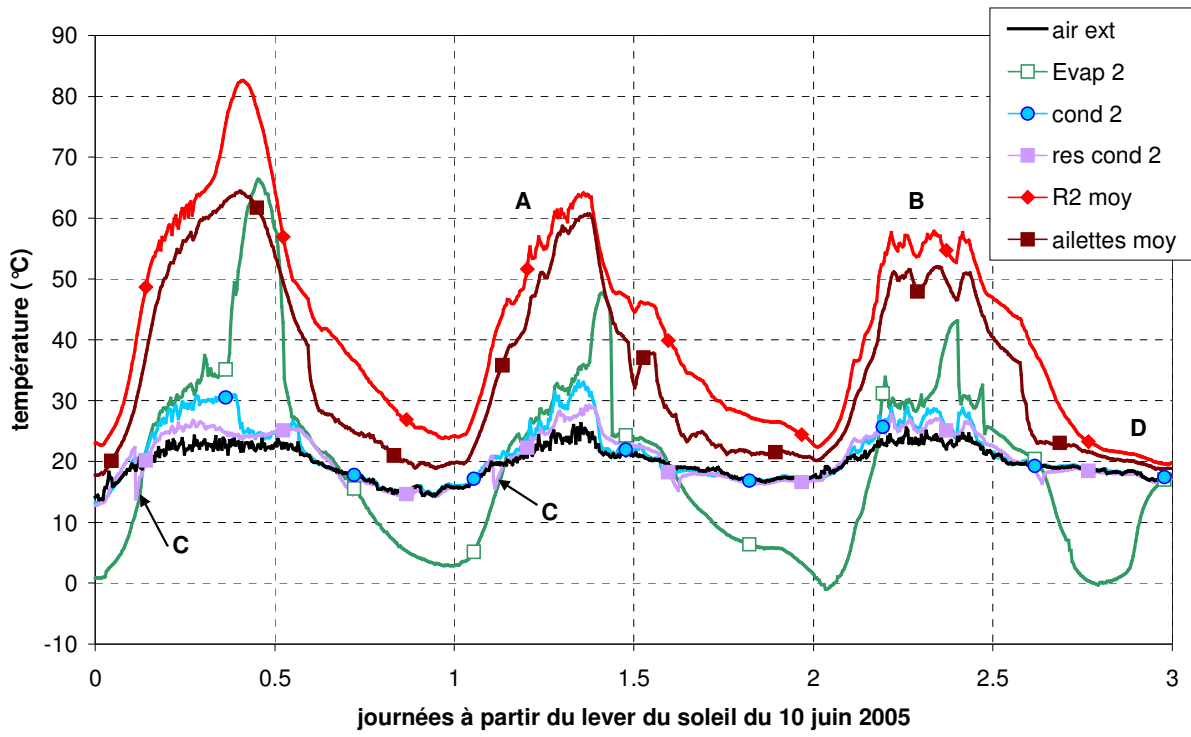


Figure 87 : Données expérimentales du système secondaire du 10 au 12 juin 2005.

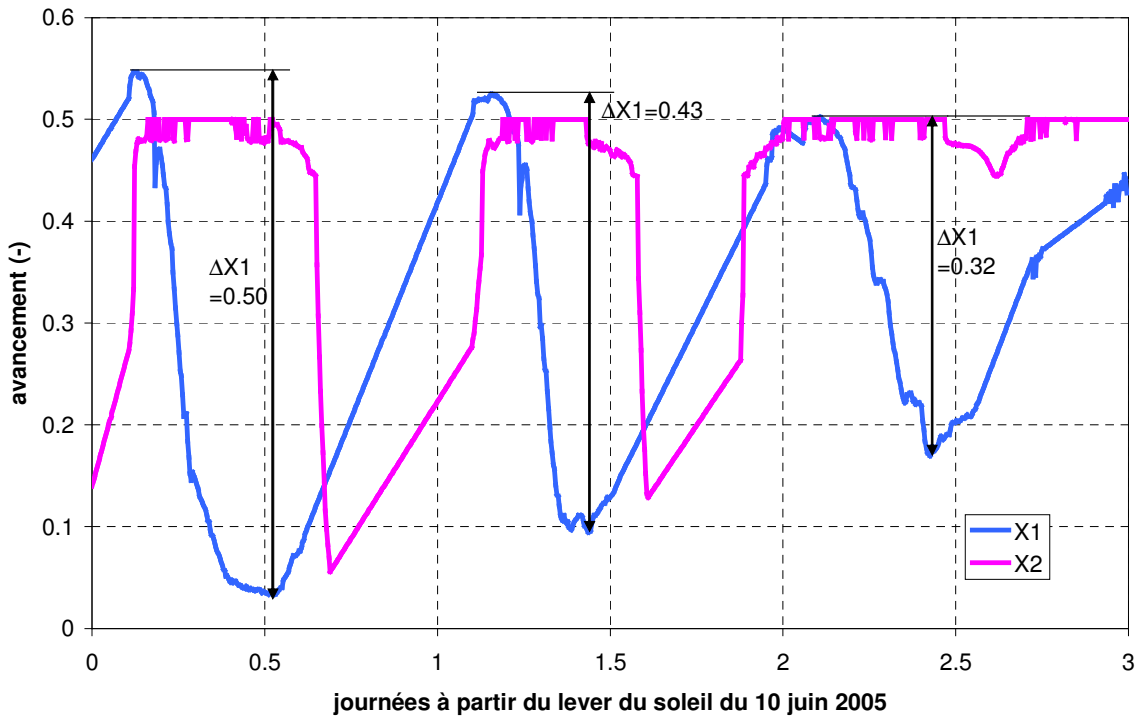


Figure 88 : Evolution des avancements X1 et X2 entre le 10 et le 12 juin 2005.



On remarque figure 87, au début des deux premières journées, une chute de la température du réservoir 2 en dessous de la température extérieure (repères C). Ceci montre un refoulement de l'ammoniac restant dans E2 à la fin de la nuit précédente vers le réservoir 2 par l'intermédiaire du double clapet C. Ceci est prouvé par les évolutions présentées figure 89, avec un vidage très rapide de E2 à la fin de ces deux nuits (repères A), et surtout le fait que ce vidage s'effectue après le début de l'ensoleillement. On n'observe pas de tel pic pour le 12 juin, en effet E2 est alors vidé avant la fin de la nuit précédente (repère B figure 89). Par conséquent, on peut penser que l'avancement mesuré pour le 11 juin ne représente pas le résultat réel de la décomposition, mais la somme de cette décomposition diurne et de l'ammoniac qui avait été refoulé vers le réservoir 2 en fin de nuit au cours des jours précédents. Par conséquent, la diminution de  $\Delta X_2$  de 20% déterminée pour le 11 juin doit être en fait plus importante.

Concernant les températures nocturnes, elles sont similaires pour le système 1 (figure 86) à celles présentées paragraphe 2.1 pour les 2 premières journées. La différence principale est l'absence de décrochage des températures de R1 et E2 au cours de la première nuit. Ceci est dû au bon remplissage de E2 jusqu'au refoulement de l'ammoniac vers le réservoir 2. On observe cependant un 'décrochage' (repère C) de la température de R1 par rapport à celle de E2 au cours de la 2<sup>ème</sup> nuit. Ceci est dû à un vidage plus rapide de E2 au cours de cette seconde nuit, en raison de la plus faible quantité d'ammoniac désorbée au cours de la journée précédente (repère B figure 89).

Le 12 juin, la très faible quantité d'ammoniac désorbée dans le système 2 (figure 88) ne permet pas un bon refroidissement de R1 au cours de la nuit suivante (figure 86). On observe une forte diminution de la température de E2, jusqu'à 0°C au cours de la 3<sup>ème</sup> nuit. Cependant, une fois la température extérieure atteinte par R1, la descente en température ne se poursuit pas et cette température se stabilise à environ 7°C au dessus de la température extérieure (repère D). Ceci est dû à un très faible remplissage de E2 (repère C figure 89). Ainsi, le collecteur bas où est positionné le thermocouple donnant la température de E2, est rempli d'ammoniac liquide et reste à basse température toute la nuit, mais le reste de l'évaporateur se vide très rapidement et n'est plus refroidi. Au cours de cette nuit, le réacteur 1 est uniquement refroidi par convection vers l'air extérieur, et cette convection ne permet de dissiper qu'une faible puissance, R1 étant d'un côté isolé par de la laine de verre, de l'autre par une vitre.

Par conséquent, la température de E1 (repère E figure 86) stagne à environ -10°C au cours de cette nuit, ceci correspondant à la température d'équilibre de l'ammoniac à la pression de 3 bar, qui elle-même est la pression d'équilibre de la réaction  $\text{BaCl}_2\text{-NH}_3$  à 25°C (annexe 3). La quantité d'ammoniac réagissant avec le sel du réacteur 1 au cours de cette nuit est faible (figure 88), en raison de la difficulté pour le réacteur à évacuer la chaleur de synthèse vers son environnement. La température de R2 chute par contre très rapidement vers la température extérieure, puisque ce réacteur n'est pas placé en phase de synthèse (repère D figure 87).

Ici, le COP solaire expérimental est de 0.043 et 0.044 pour les 10 et 12 juin, mais de 0.058 pour le 11 juin. De même, le COP système est de 0.063 pour le 10, 0.087 pour le 11 et 0.070 pour le 12 juin. Ainsi, les COP obtenus sont plus favorables en cas de journée légèrement nuageuse qu'en cas de très beau temps. En effet, comme il a déjà été développé paragraphe 4.4 chapitre 2, en cas de décomposition rapide, la chaleur reçue par le système après la fin de la décomposition (pics de température observés) n'est pas utilisée par le système, ce qui diminue les valeurs de COP obtenues. De même, en cas de météorologie très défavorable (12 juin), le COP est faible en raison des masses thermiques du système qui grèvent le chauffage des réacteurs. Le cas le plus favorable est présenté le 11 juin, avec un ensoleillement juste suffisant à la décomposition mais aussi suffisamment faible pour que le système ne présente pas de très forts pics de température des réacteurs à la fin de la phase de jour.

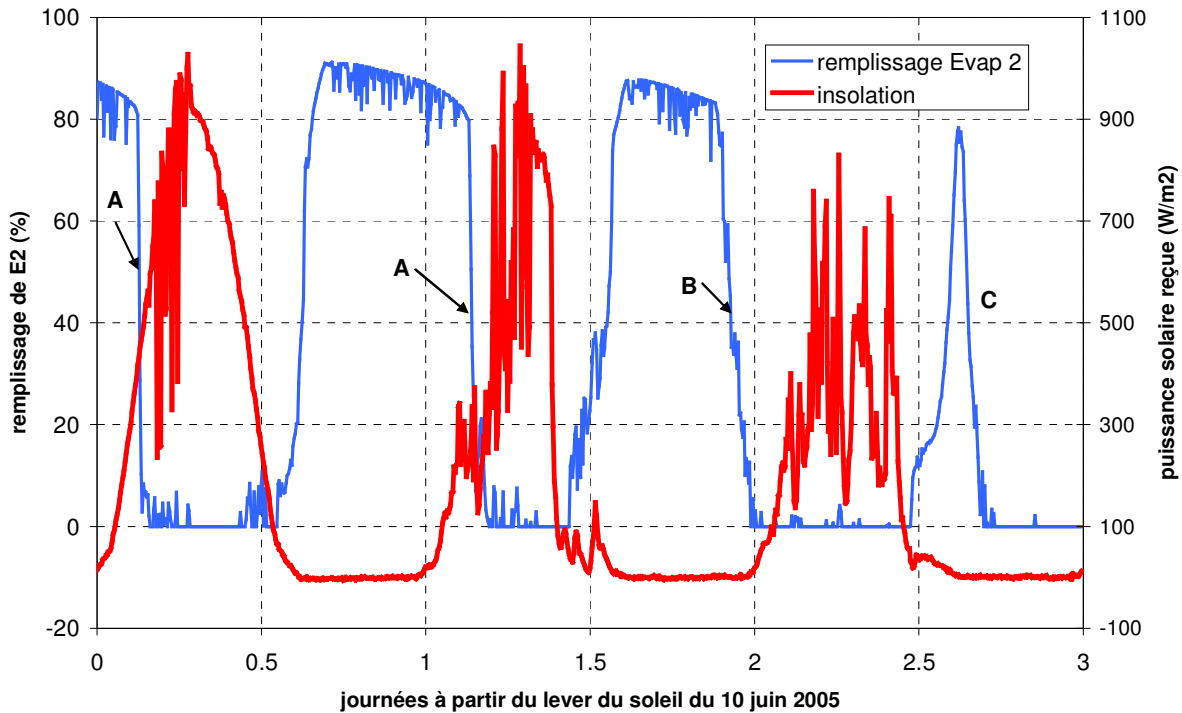


Figure 89 : Evolution du remplissage de E2 (hauteur de l'ammoniac par rapport à la hauteur totale) et puissance solaire incidente entre le 10 et le 12 juin 2005.

### 2.3 Influence de la présence de PCM

Le procédé permet donc de refroidir efficacement la chambre froide lorsque l'insolation a été suffisante au cours de la journée précédant la phase de production de froid. En cas de conditions favorables, le procédé atteint des températures inférieures à  $-25^{\circ}\text{C}$  pour la paroi de l'évaporateur 1 (figure 90), entraînant des températures de chambre froide inférieures à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Cependant, ces températures ne sont produites que pendant une courte phase de nuit : l'évaporateur reste de l'ordre de 5 h en dessous de  $-25^{\circ}\text{C}$  par exemple pour les journées 4, 5 et 6 figure 90. Donc une grande partie du froid produit sert chaque nuit à redescendre la température de la chambre froide, puisque celle-ci remonte au cours de la journée jusqu'à 2 à  $10^{\circ}\text{C}$ .

Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un stockage de froid afin de stabiliser la température de la chambre froide à des valeurs inférieures à  $-18^{\circ}\text{C}$ . Le fait de remplir la chambre de glace permettrait d'augmenter sa capacité calorifique et de stabiliser ses températures. Ici, nous avons utilisé un PCM dont la température de changement de phase est de  $-21^{\circ}\text{C}$ . Les résultats obtenus pour la période du 25 au 29 Juin 2005, avec la chambre chargée avec 4 MJ de PCM préalablement solidifié, sont présentés figure 91.

L'influence de la présence de PCM sur l'évolution des températures de la chambre froide est notable, puisque la variation quotidienne de température est de  $10^{\circ}\text{C}$  pour l'air de la chambre froide et de  $15^{\circ}\text{C}$  pour la paroi de l'évaporateur, au lieu de 25 et  $30^{\circ}\text{C}$  respectivement en l'absence de PCM. Cependant, la température de la chambre froide augmente progressivement au cours des 5 journées présentées. En effet, comme il sera détaillé paragraphe 4.2, le procédé de production de froid ne permet pas de répondre aux besoins de la chambre froide. Il conviendrait donc de mettre en

place ce système ainsi dimensionné dans une chambre froide plus petite et de pertes thermiques inférieures afin de quantifier réellement les performances du procédé en présence de PCM.

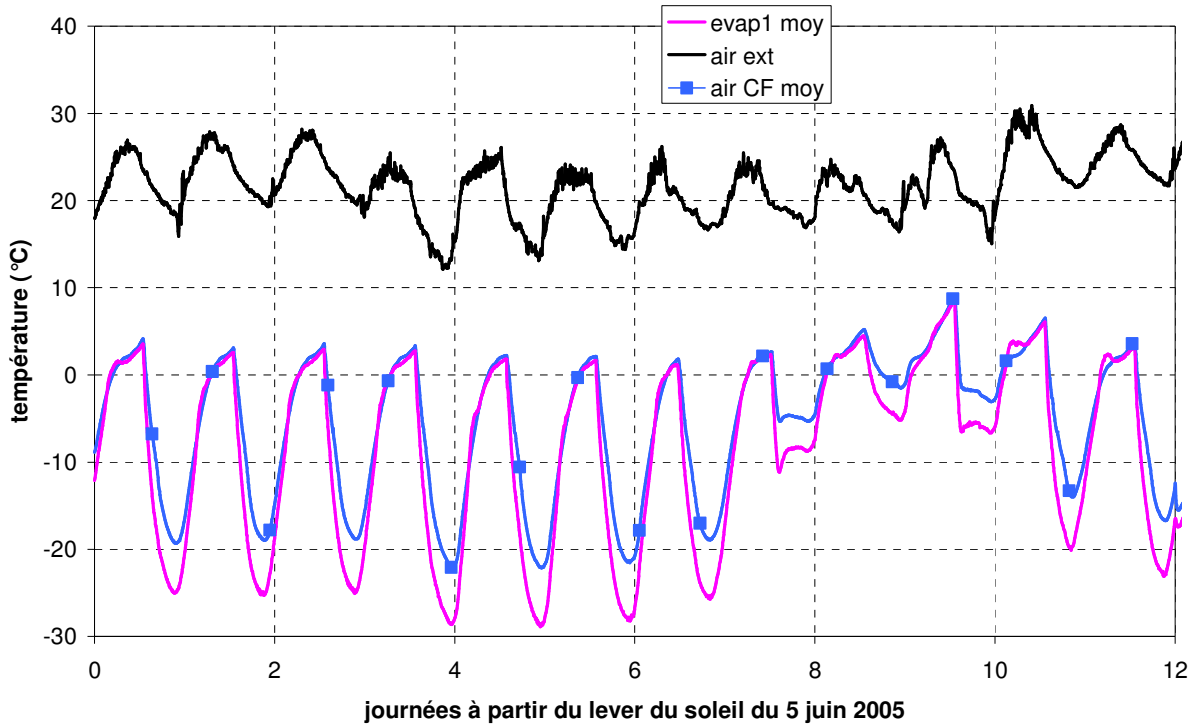


Figure 90 : Evolution des températures de la chambre froide du 5 au 17 juin 2005 (sans PCM).

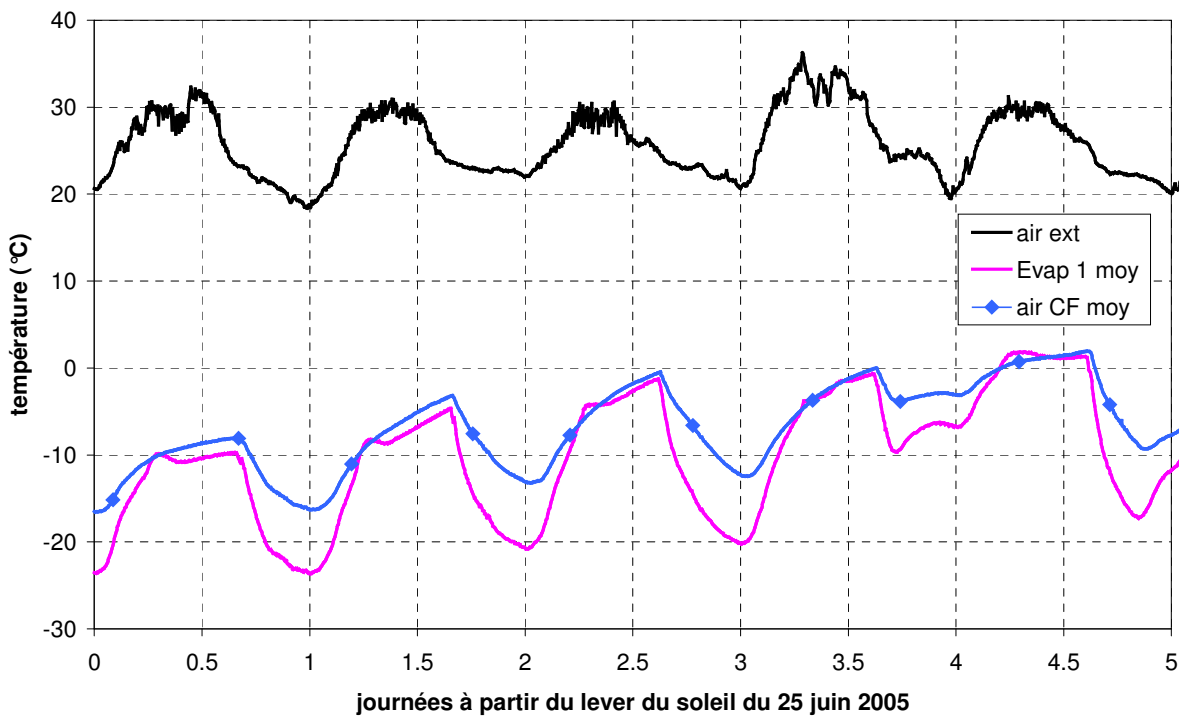


Figure 91 : Evolution des températures de la chambre froide du 25 au 29 juin 2005 (avec PCM).

## 3 Amélioration et validation du modèle dynamique

Comme on l'a vu, le modèle permettait bien de représenter le fonctionnement qualitatif du procédé, puisque les données obtenues expérimentalement présentent les mêmes allures que celles simulées. Cependant, des différences ont été observées au niveau quantitatif. Des améliorations dans la modélisation des condenseurs ainsi qu'une étude paramétrique croisée de plusieurs données de simulation ont donc été menées pour représenter au mieux la réalité.

### 3.1 Amélioration du modèle

#### 3.1.1 Rendement des capteurs

Une étude paramétrique a été menée portant sur les valeurs de rendement des capteurs, et en particulier sur les valeurs de  $\psi$ , le rendement optique du capteur et de  $\Theta$ , le coefficient de perte thermique globale du capteur, présentés équation (37) au chapitre 2. La valeur optimale déterminée par simulations pour le rendement optique est de 0.85. Ceci est en accord avec la valeur déterminée pour les matériaux utilisés, calculée paragraphe 1.1. Le coefficient de pertes thermiques optimal déterminé par simulations est de 2. Le rendement des capteurs est donc supérieur à celui prévu.

Le coefficient multiplicateur  $\alpha$  du coefficient de perte convective présenté équation (36) a également été optimisé. La valeur optimale obtenue est :

- de 1 pour le capteur primaire
- de 2 pour le capteur secondaire en phase de jour. Cette valeur est supérieure à celle du capteur 1 du fait de la moindre isolation du capteur 2.
- de 6 pour le capteur secondaire en phase de nuit. Cette valeur est inférieure à celle prévue, en raison du mauvais contact entre les tubes de réacteurs et la plaque sur laquelle les ailettes sont soudées. Ce contact pourrait être amélioré facilement par mise en place d'un matériau conducteur entre les tubes et la plaque.

#### 3.1.2 Bilan thermique des condenseurs

Expérimentalement, les températures de condenseur augmentent, parfois de façon importante, au cours des phases de jour (figure 87). L'écart de température par rapport à l'air extérieur est en moyenne de 5°C et peut atteindre 10°C. Les condenseurs, qui avaient été supposés non limitants lors du développement du modèle ne le sont donc effectivement pas. Il a donc été mis en place une modélisation de l'évolution des condenseurs en phase de décomposition.

Pour le condenseur 1, nous avons supposé que lorsque le réacteur est en phase de décomposition, la chaleur de condensation de l'ammoniac est transférée directement à la paroi du condenseur. Le bilan thermique sur cette paroi est donc :

$$(m.Cp)_{\text{condens}} \frac{dT_{\text{condens}}}{dt} = -dn_R \cdot \Delta H_{\text{cond}} + h_{\text{condens}} \cdot S_{\text{condens}} \cdot (T_{\text{ext}} - T_{\text{condens}}) \quad (64)$$

Lorsque le réacteur est en phase de synthèse, le terme  $-dn_R \cdot \Delta H_{\text{cond}}$  est annulé et la paroi du condenseur est uniquement sujette à la convection avec l'air extérieur. Il n'y a pas de bilan sur la température de liquide contenu dans le condenseur 1, puisque celui-ci est continuellement écoulé dans le réservoir 1.

Lors des calculs sur le système 1 (présentés chapitre 2), la température du volume mort est alors prise égale à la température de paroi du condenseur 1 et non plus à la température extérieure.

Concernant le condenseur 2, comme il peut y avoir un stockage du liquide dans le réservoir 2, un bilan est effectué à la fois sur la température de liquide (équation 65) et celle de la paroi (équation 66).

$$(n \cdot \overline{Cp})_{\text{liq,condens}} \frac{dT_{\text{liq,condens}}}{dt} = -dn_R \cdot \Delta H_{\text{cond}} + h_{\text{cond}} \cdot S_{\text{cond}} \cdot (T_{\text{paroi,condens}} - T_{\text{liq,condens}}) \quad (65)$$

$$(m \cdot Cp)_{\text{condens}} \frac{dT_{\text{paroi,condens}}}{dt} = h_{\text{cond}} \cdot S_{\text{cond}} \cdot (T_{\text{liq,condens}} - T_{\text{paroi,condens}}) + h_{\text{condens,ext}} \cdot S_{\text{condens,ext}} \cdot (T_{\text{ext}} - T_{\text{paroi,condens}}) \quad (66)$$

Comme pour le condenseur 1, en phase de synthèse, le terme ' $-dn_R \cdot \Delta H_{\text{cond}}$ ' de (65) est annulé.

Lors des calculs sur le condenseur 2, la température du volume mort 2C est prise égale à la température de paroi du condenseur 2 et non plus à la température extérieure. De plus, lors du fonctionnement du siphon, la température réelle du fluide dans le condenseur est prise en compte dans le calcul de la nouvelle température du liquide dans le condenseur et l'évaporateur en cas d'écoulement ou de refoulement.

### 3.1.3 Coefficient d'échange mélange réactif-paroi de réacteur $h_{\text{sw}}$

Comme pour le rendement des capteurs, une étude paramétrique a été menée sur la valeur du coefficient de conduction entre la paroi des réacteurs et le mélange SOLDEX. Cette valeur avait été supposée à  $400 \text{ W/m}^2$  pour les simulations de dimensionnement. Cependant, à la fois en phase de jour pour la simulation de la montée en température des réacteurs et en phase de nuit pour le refroidissement de R2 par les ailettes et de R1 par l'évaporateur 2, cette valeur était surestimée. Une valeur optimale obtenue à partir des simulations est de  $200 \text{ W/m}^2$  pour le réacteur 1, et de  $100 \text{ W/m}^2$  pour le réacteur 2. Ceci est dans la gamme de valeurs obtenues lors d'études précédentes au laboratoire (Castaing-Lavignottes, 1994 ; Llobet, 1998).

### 3.1.4 Remplissage de l'évaporateur 2

Lors des simulations initiales, le niveau de remplissage de l'évaporateur 2 avait été pris en compte pour quantifier les transferts thermiques entre le liquide qu'il contient et la paroi de E2, dans les équations (51) et (54). Ce remplissage avait été supposé linéaire en fonction de la quantité d'ammoniac dans l'évaporateur. Or, comme on l'a vu figure 84, ce remplissage n'est pas linéaire en

raison de la présence du réservoir de l'évaporateur. Par conséquent, une correction de la simulation du remplissage a été apportée en fonction des données obtenues expérimentalement.

### 3.1.5 Coefficient cinétique $k_{cin}$

La simulation des avancements de réaction était en désaccord quantitativement avec les données obtenues expérimentalement (valeurs expérimentales de l'ordre de  $\Delta X=0.5$  et simulées de  $\Delta X=0.8$  voir figures 51, 53 et 83 par exemple). Une étude paramétrique a donc été menée sur la valeur du coefficient cinétique  $k_{cin}$  utilisé dans le calcul de l'avancement de la réaction dans (41) et (42). La valeur optimale obtenue est de  $0.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ceci est nettement plus faible que prévu, mais une grande plage de valeurs a été déterminée expérimentalement lors d'études antérieures. Cette valeur est en accord avec les valeurs obtenues par Mazet (1988) pour des chlorures.

### 3.1.6 Chambre froide

Les températures au sein de la chambre froide et de l'évaporateur 1 obtenues avec la modélisation initiale étaient sous-évaluées par rapport aux valeurs expérimentales (figures 51 et 56 pour la simulation figures 90 et 91 pour les valeurs expérimentales). Une correction des paramètres de simulation de la chambre froide a donc été effectuée.

Tout d'abord, les valeurs de température de l'air extérieur et de la pièce dans laquelle la chambre froide est placée diffèrent sensiblement (figures 78 et 85), en particulier en phase de nuit, mais également en phase de jour au cours du mois de juillet, en raison de la climatisation de cette pièce. Les données expérimentales de température de la pièce ont donc été utilisées dans les calculs.

Les valeurs du coefficient de pertes thermiques de la chambre K ainsi que le chargement de la chambre en glace présentés équation (62) ont été adaptés afin de simuler au mieux les évolutions observées. L'effet du PCM a été annulé puisque les résultats d'expérimentation utilisés pour la validation des simulations ont été pris sur des journées où la chambre froide était vide. La valeur de K optimale obtenue par étude paramétrique est de  $1.4 \text{ W/K}$  au lieu de  $0.87 \text{ W/K}$  d'après les caractérisations initiales (annexe 7). Cette valeur plus importante que prévu est liée à de nombreux facteurs :

- d'une part, les caractérisations ont été effectuées avec la chambre complètement fermée et avant le découpage de la paroi supérieure permettant l'ouverture de l'enceinte. En effet, lors de la mise en place de l'évaporateur et du réservoir 1, on a dû découper la plaque supérieure pour permettre son ouverture ultérieure, entraînant une légère perte thermique supplémentaire.
- d'autre part, lors de la mise en place de l'évaporateur 1, pour permettre l'arrivée et la sortie de l'ammoniac, un passage pour un tube métallique de  $1/2''$  a dû être percé dans la paroi supérieure de la chambre et entre le réservoir et l'évaporateur 1 (figure 82), entraînant la création d'un pont thermique non caractérisé initialement.
- par ailleurs, la chambre froide a été caractérisée à haute température et une légère variation des caractéristiques thermiques mesurées peut être observée à basse température.
- enfin, au cours de son fonctionnement (depuis le début de la production de froid au milieu du mois d'avril), la paroi isolante de la chambre froide a été l'objet de condensation et de givrage malgré la présence d'un pare-vapeur sur la surface extérieure de la chambre. De

l'eau s'est infiltrée et solidifiée au sein du matériau isolant en mousse (annexe 10), ce qui a pu diminuer ses performances.

La chambre froide, sur les journées présentées, n'était pas chargée ni en glace ni en PCM, comme expliqué précédemment. Cependant, les modélisations ont montré une évolution de température de la chambre équivalente à la présence de 50 litres de glace en son sein. Ceci peut être dû au fait que la chambre froide s'est peu à peu givrée (observations réalisées in-situ au cours des semaines, annexe 10). 50 litres de glace représenteraient une couche d'environ 1.2 cm sur l'ensemble de la surface intérieure de la chambre. Ceci est très plausible, compte tenu également du givrage de l'évaporateur.

## 3.2 Validation de la modélisation

### 3.2.1 Comportement thermique

Suite à ces améliorations apportées au modèle, les évolutions de températures obtenues pour les 6 jours présentés précédemment (du 5 au 7 juin et 10 au 12 juin 2005) sont données figures 92 et 93.

L'allure des courbes simulées reflète bien les données observées. Les écarts moyens sur les 6 jours présentés sont de 7.8°C pour R1 et 4.3°C seulement pour R2, et l'écart de température maximum entre les valeurs expérimentales et simulées est de 32°C pour le capteur 1 et 18°C pour le capteur 2 (écarts maxima obtenus ponctuellement lors des pics de température à la fin des phases de jour).

Pour les données présentées figure 93 en cas de mauvaises conditions climatiques, on note cependant une différence pour R1, notable à la fois dans les valeurs obtenues et l'allure des courbes simulées et expérimentales en phase de nuit (repères A). Ceci est dû à une difficulté dans la modélisation de l'avancement du système secondaire, qui sera expliquée paragraphe 3.2.2.

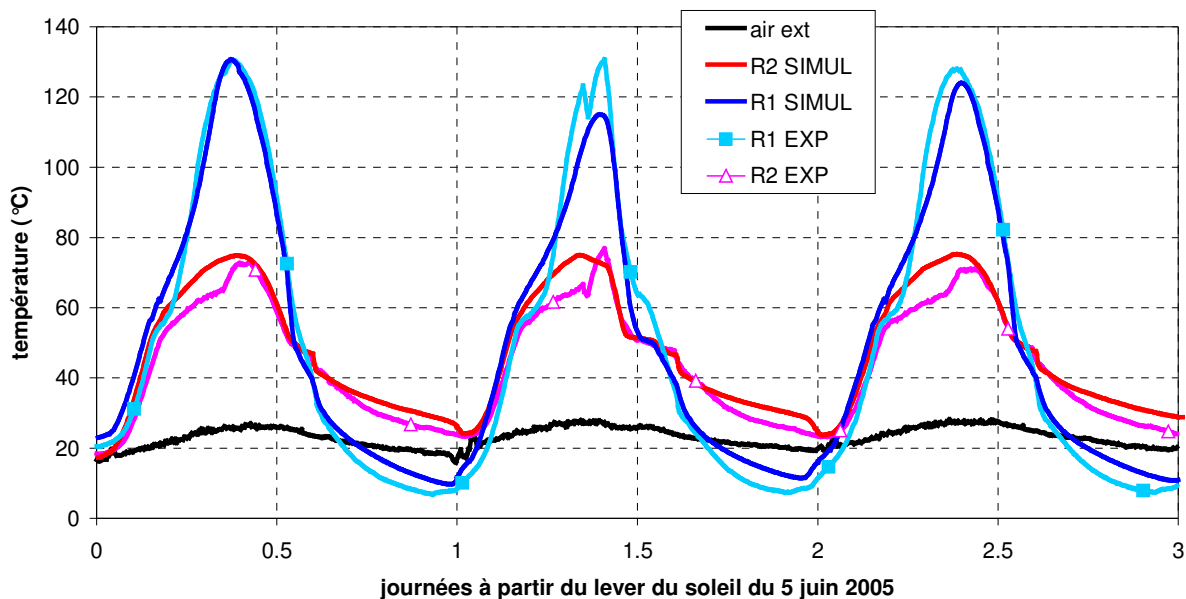


Figure 92 : Valeurs simulées (SIMUL) et expérimentales (EXP) pour les journées du 5 au 7 juin 2005.

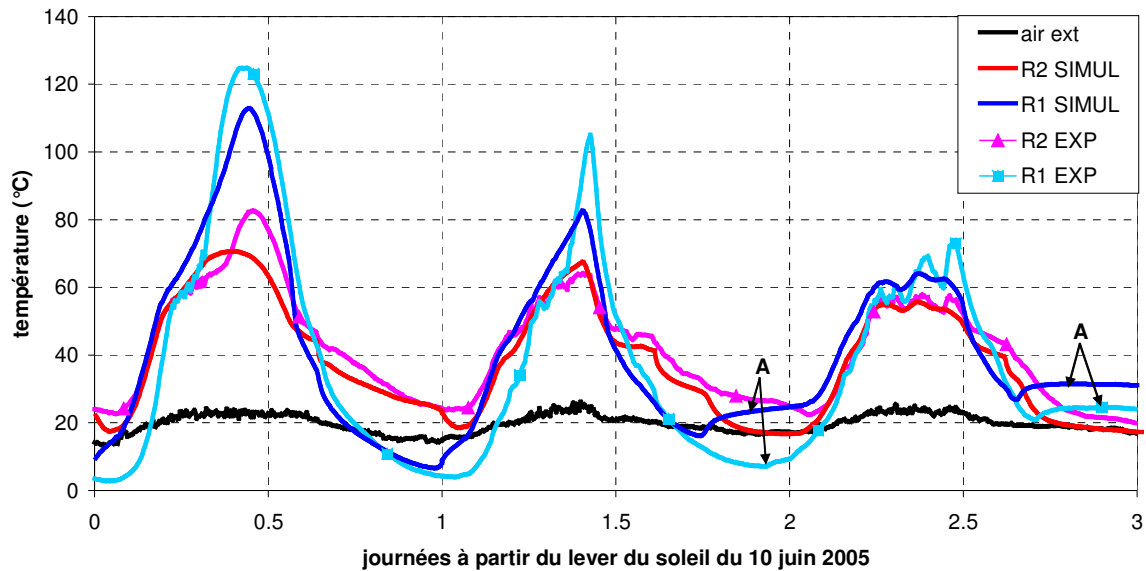


Figure 93 : Valeurs simulées et expérimentales pour les journées du 10 au 12 juin 2005.

Les données obtenues pour la chambre froide sur les 6 journées proposées sont présentées figures 94 et 95. Ces résultats sont satisfaisants, sauf pour les 2 derniers jours à conditions climatiques défavorables figure 95 (repères A). Pour le 11 juin, la différence est due à la simulation de X2 ce jour-là et donc au refroidissement plus faible induit la nuit suivante, qui seront expliqués paragraphe 3.2.2. Pour le 12 juin également, la production de froid est faible et la température de la chambre remonte rapidement au dessus de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Ensuite, on observe expérimentalement une stagnation de cette température alors que la simulation présente une augmentation de température au dessus de  $0^{\circ}\text{C}$ , qui se répercute sur la variation de la nuit suivante. Ceci est dû dans la pratique à la chaleur latente de la glace présente dans la chambre froide (environ 50 litres comme décrit paragraphe 3.1.6). Le modèle ne prend pas en compte cette possibilité de fonte de la glace, et la température simulée peut donc s'élever plus rapidement que la température réelle.

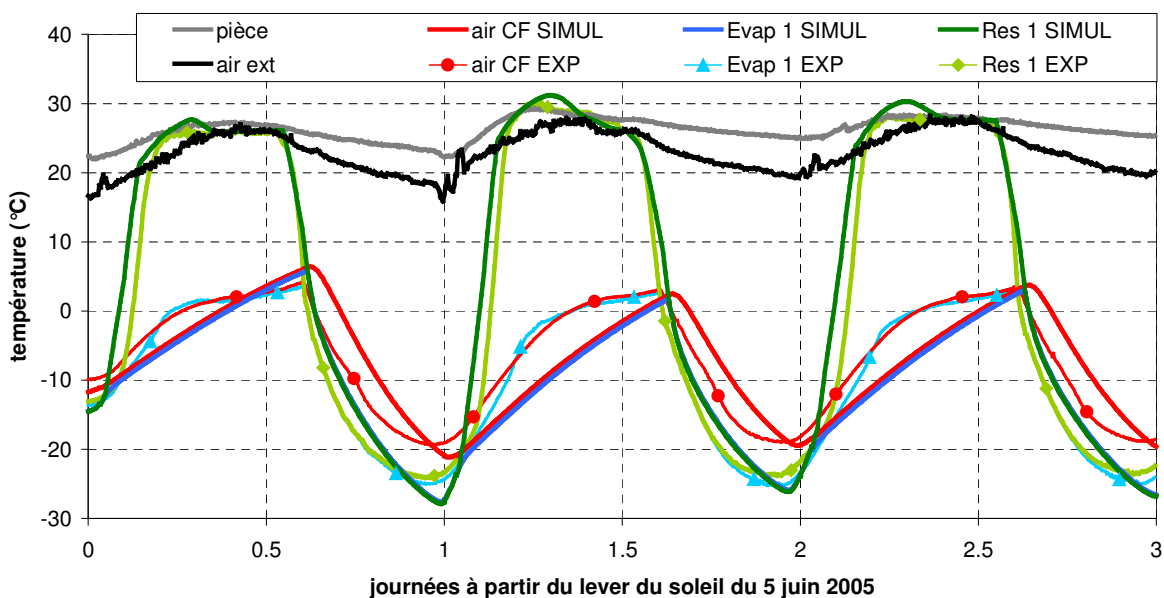


Figure 94 : Résultats obtenus pour la chambre froide pour les journées du 5 au 7 juin 2005.



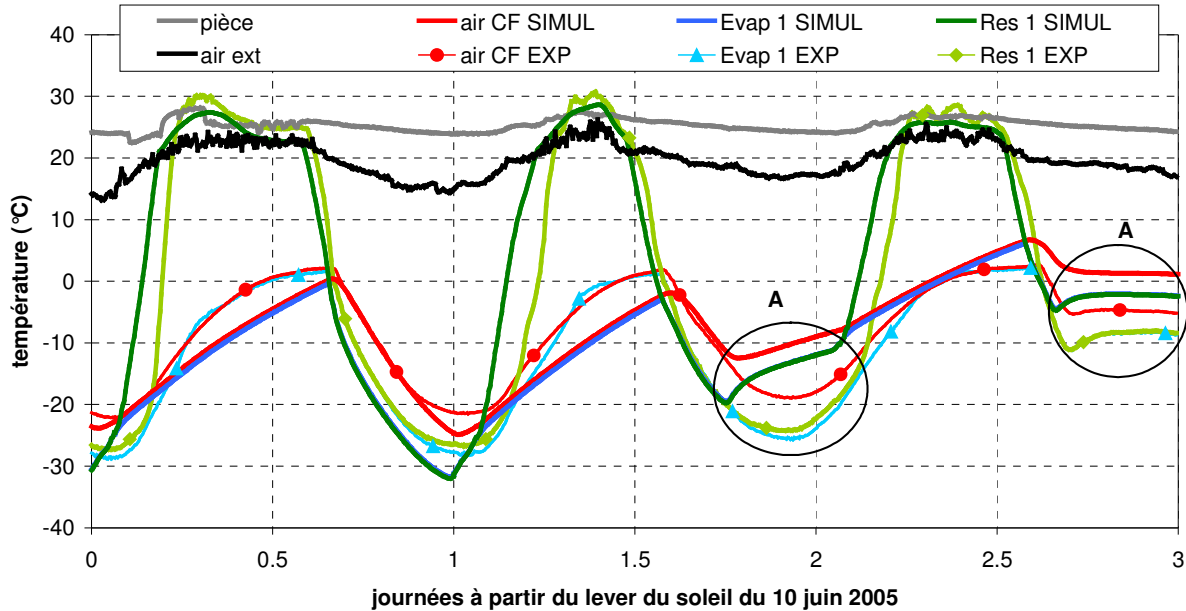


Figure 95 : Résultats obtenus pour la chambre froide pour les journées du 10 au 12 juin 2005.

### 3.2.2 Avancements

Les avancements de réaction sont présentés figures 96 et 97 pour les journées du 5 au 7 juin et du 10 au 12 juin 2005. Pour X1, les courbes simulées représentent bien les valeurs obtenues expérimentalement, à la linéarisation du X expérimental près. Les écarts entre les valeurs expérimentales et simulées sont en moyenne de 0.05 et au maximum de 0.17 sur les 6 jours présentés (écarts maximum obtenus lors des réactions de décomposition, lorsqu'un léger décalage des courbes est présent, figure 97).

Concernant X2, les données expérimentales étant peu précises et ne représentant pas vraiment l'avancement 'en temps réel' (comme décrit paragraphe 2.1.2), les valeurs obtenues par simulation semblent plus réalistes que les valeurs recalculées à partir des données expérimentales. Globalement, les valeurs calculées par simulation de  $\Delta X2$  sont les valeurs mesurées +50%. Cela est plausible, comme décrit paragraphe 2.1.2.

Cependant, pour la 2<sup>ème</sup> journée figure 97, l'avancement  $\Delta X2$  simulé égale l'avancement réel (repère A). On peut donc penser que ce calcul est sous-évalué. Par conséquent, au cours de la nuit suivante, le modèle prévoit un refroidissement faible du réacteur 1 par E2 et donc un réchauffement rapide de R1 jusqu'à la température extérieure comme présenté figure 93 (repère A). Dans la pratique, cette quantité importante d'ammoniac qui semble avoir été désorbée au cours de la journée du 11 juillet, avait été stockée dans le réservoir 2. En effet, comme présenté figure 88, au cours des nuits précédentes, de l'ammoniac avait été refoulé dans le réservoir 2 en fin de phase de nuit.

La modélisation de l'avancement dans le système secondaire n'est donc pas optimale. Mais compte tenu des incertitudes importantes concernant ces données expérimentales, la simulation a été jugée satisfaisante.

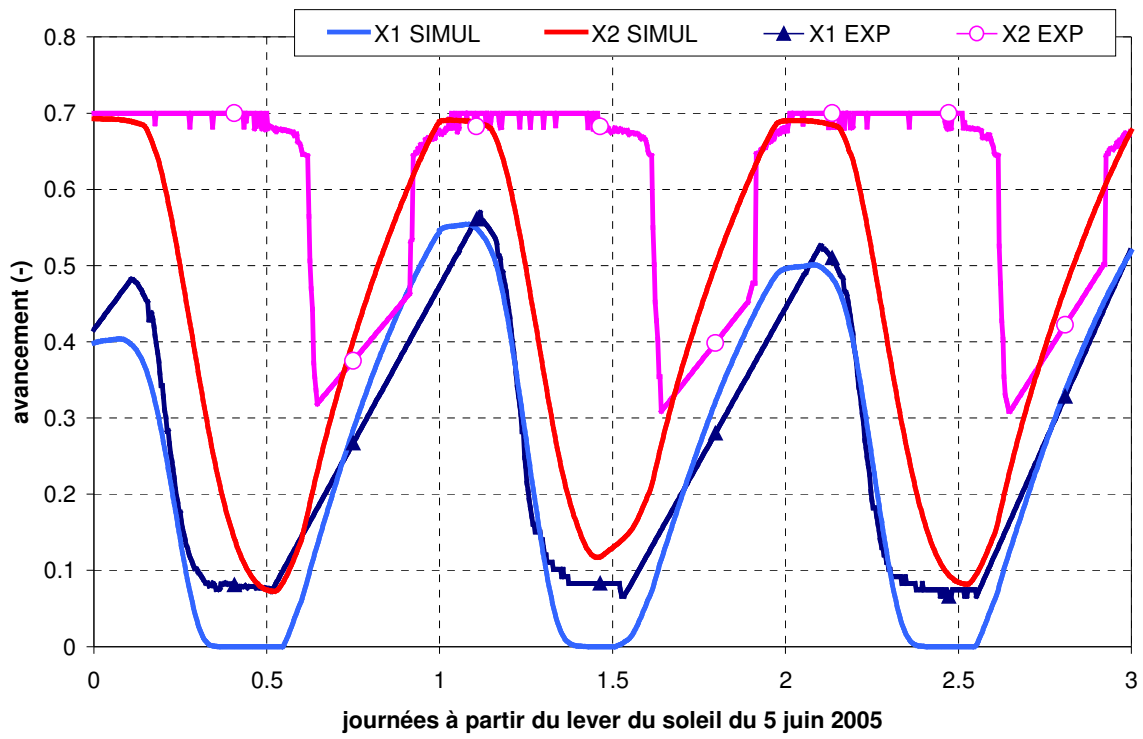


Figure 96 : Avancements pour les journées du 5 au 7 juin 2005.

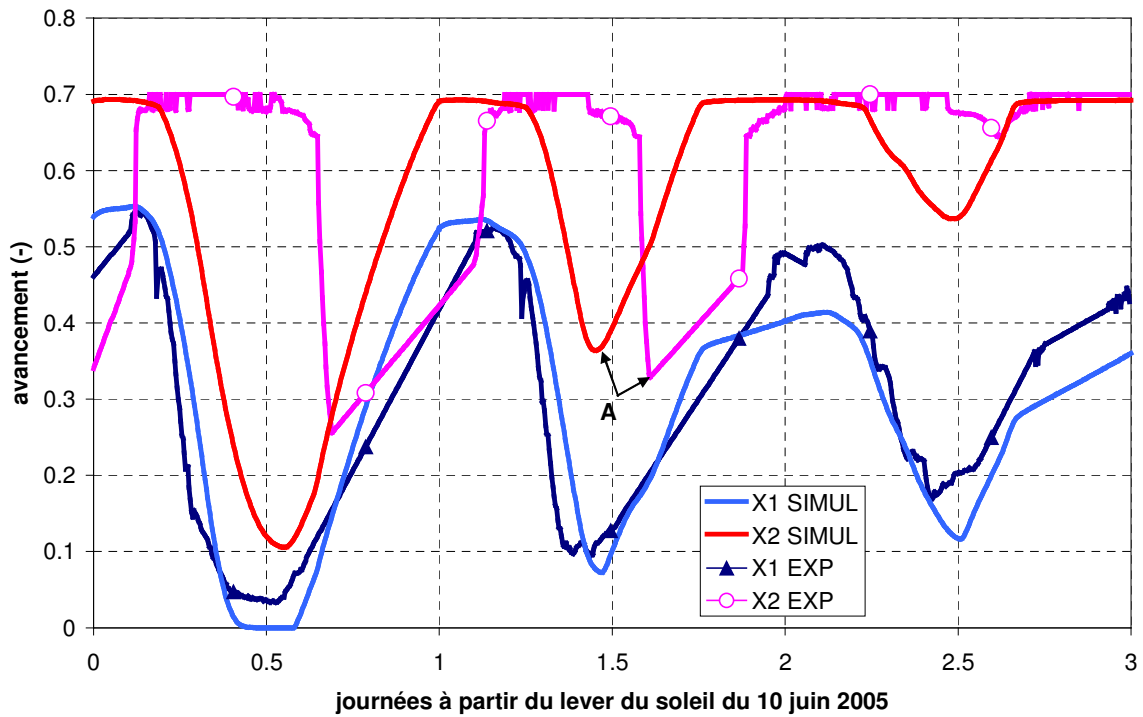


Figure 97 : Avancements pour les journées du 10 au 12 juin 2005.

# 4 Analyse des performances simulées

## 4.1 COP

La modélisation validée a été utilisée pour quantifier les performances du procédé sur l'ensemble de l'année. Le COP système a été calculé pour une journée type de chaque mois, comme présenté au chapitre 2. L'analyse des performances porte d'une part sur les COP de chaque système, puis sur le COP global.

Le COP de chaque système est défini par la quantité de froid produite à l'évaporateur sur la quantité de chaleur reçue par le réacteur correspondant. Le COP du système global représente le COP réel du procédé de production de froid basse température, puisqu'il s'agit du rapport du froid produit par l'évaporateur 1 sur la chaleur reçue par l'ensemble des deux réacteurs. Les valeurs obtenues pour le COP global (figures 98 et 99) reflètent bien les valeurs obtenues expérimentalement paragraphes 2.1 et 2.2, avec des valeurs de l'ordre de 0.05 à 0.09 pour le  $COP_{sys}$  et de 0.04 à 0.06 pour le  $COP_{sol}$ .

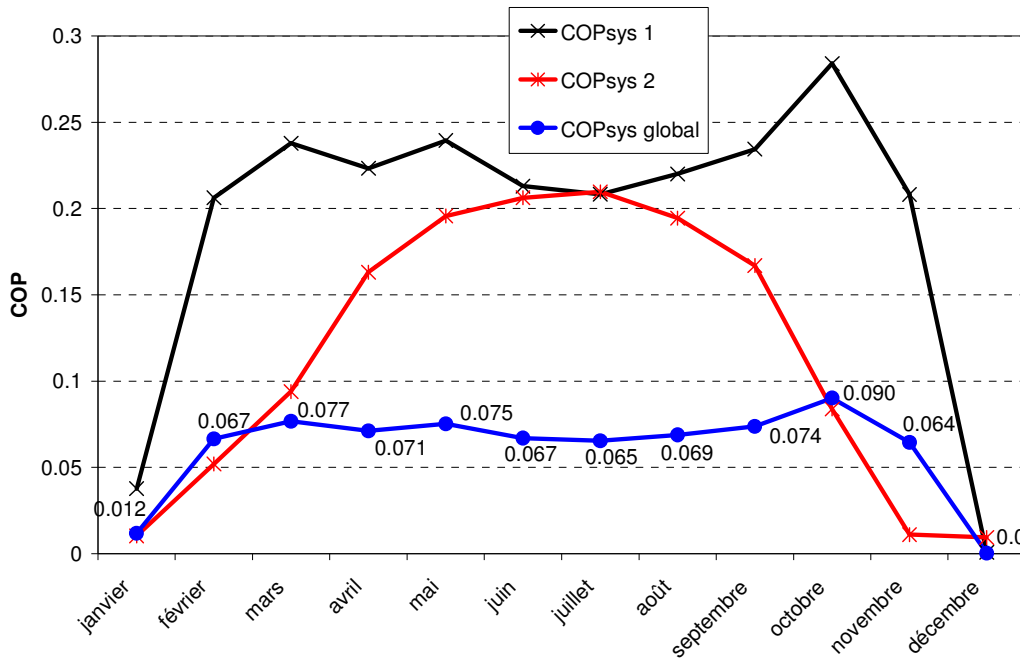


Figure 98 : COP système moyen pour les 12 mois de l'année.

Le COP du système 2 suit une courbe classique en cloche, analogue à la courbe d'insolation annuelle. En effet, le système secondaire est contrôlé principalement par le chauffage solaire et peu par le système primaire, qui n'intervient qu'en influençant légèrement l'évaporateur 2 en phase de nuit, par l'intermédiaire de la paroi de E2. Le COP du système 2 ne dépend donc que de la capacité de ce système à utiliser l'énergie solaire incidente pour décomposer le mélange réactif plutôt que sous forme sensible, pour chauffer les composants du procédé, comme expliqué chapitre 2.

Le COP du système 1, par contre, présente une stagnation entre les mois de mars et d'octobre. Comme décrit paragraphe 4.4 chapitre 2, ceci est dû au refroidissement du système 1 par le système 2 en phase de nuit, plus difficile en été qu'en période plus froide. Le système 1 ne dépend en effet

pas seulement du chauffage solaire mais également de l'efficacité du fonctionnement du système secondaire pour le refroidissement.

Le COP du système global présente donc les mêmes caractéristiques que le COP<sub>sys</sub> 1, avec un plateau entre février en novembre et une forte diminution du COP pendant les deux mois les moins ensoleillés. Les raisons pour lesquelles ce plateau obtenu est beaucoup plus étendu que celui prédit par les simulations initiales (figure 65) sont :

- des pertes convectives du capteur 2 plus importantes que prévu initialement qui ne permettent pas une bonne captation solaire en 'intersaison', et ne favorisent donc pas le refroidissement du système primaire
- la non idéalité des condenseurs, qui rend plus difficile la décomposition des mélanges réactifs en imposant une pression plus importante que prévue dans les systèmes en phase de jour
- un transfert thermique moins important que prévu entre les deux systèmes (valeur de  $h_{sw}$ ), cependant compensé par un remplissage plus efficace que prévu de l'évaporateur 2
- et surtout une cinétique de réaction beaucoup moins importante que prévu, qui diminue les quantités d'ammoniac cyclées chaque jour.

Le COP moyen du système sur les 10 mois les plus ensoleillés est de 0.071, et de 0.061 sur l'année. Ceci correspond à 70% de la performance attendue du système, puisque le COP simulé prévu était de 0.088. De plus, ceci est comparable aux performances des systèmes de réfrigération solaire à sorption existants mais pour des températures de froid produit de -10°C minimum (Dieng and Wang, 2001; Srihirin et al., 2001).

Les COP solaires obtenus sont présentés figure 99. Ils suivent les variations observées pour les COP systèmes, en prenant en compte le rendement des capteurs solaires. Le rapport entre le COP solaire et le COP système est d'environ 60 à 70% en fonction du mois (correspondant à la valeur du rendement de captation), rapport qui est supérieur à la valeur prévue initialement, puisque le rendement des capteurs avait été largement sous-évalué.

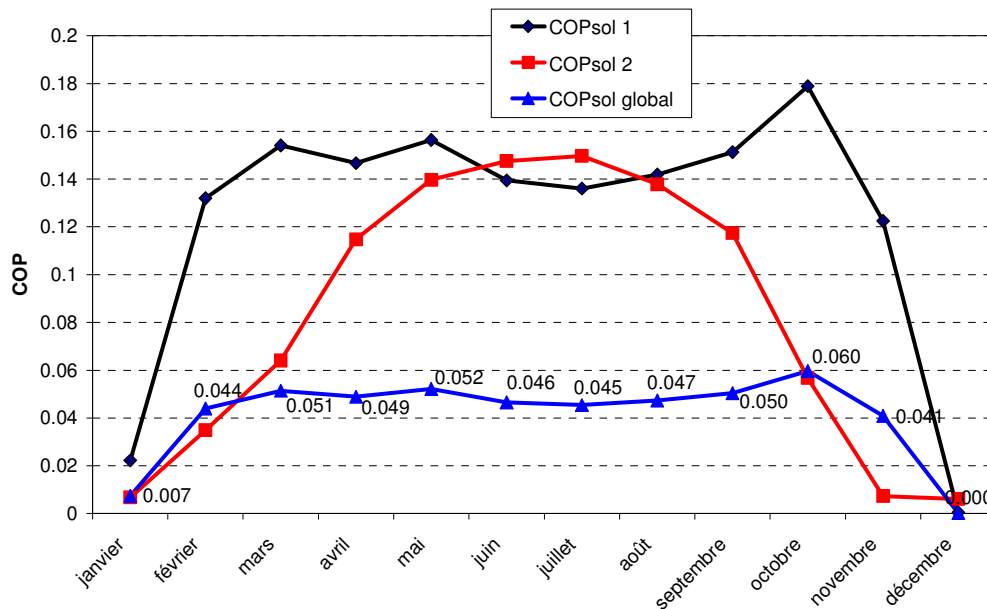


Figure 99 : COP solaire moyen pour les 12 mois de l'année.

## 4.2 Couverture des besoins

La couverture des besoins expérimentale est inférieure à celle prévue initialement : en effet à la fois le système et la chambre froide ont des performances moindres par rapport à celles prévues. Les besoins de froid sont plus importants que ceux considérés pour le dimensionnement, passant de 40 W à 65 W environ en continu pour la chambre froide. Le bilan énergétique du système de production de froid calculé mois par mois est présenté figure 100, la couverture des besoins figure 101.

Ainsi le système de production de froid ne permet en moyenne de couvrir les besoins de la chambre froide que sur 2 mois de l'année. Cependant, si la chambre froide avait conservé ses performances initiales, la couverture aurait été de 7 mois, comme illustré figure 101, puisque la différence de froid nécessaire est de 600 Wh par jour. La couverture moyenne au cours de l'année des besoins de la chambre froide expérimentale est de 60.9%, et de 87.8% des besoins sur les 6 mois les plus ensoleillés.

Cette couverture ne prend pas en compte les variations journalières et la nécessité de stocker du froid pour compenser les risques de mauvais temps, comme décrit chapitre 2 paragraphe 4.3. La courbe simulée de couverture des besoins pour les 6 mois les plus ensoleillés de 1997 (du 1<sup>er</sup> avril au 30 septembre) est présentée figure 102, et à comparer à la figure 61. Le bilan est bien entendu moins positif que prévu. Cependant, comme décrit ci-dessus, avec une chambre froide plus efficace, ce bilan pourrait être globalement suffisant.

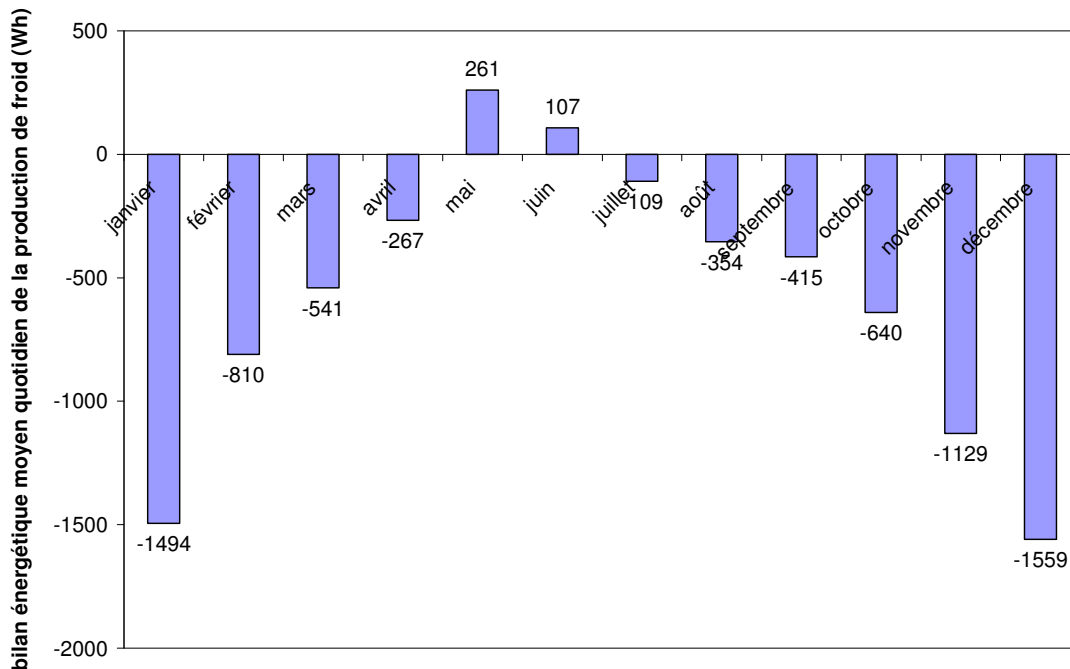


Figure 100 : Bilan énergétique moyen simulé pour une journée moyenne sur les 12 mois de l'année.

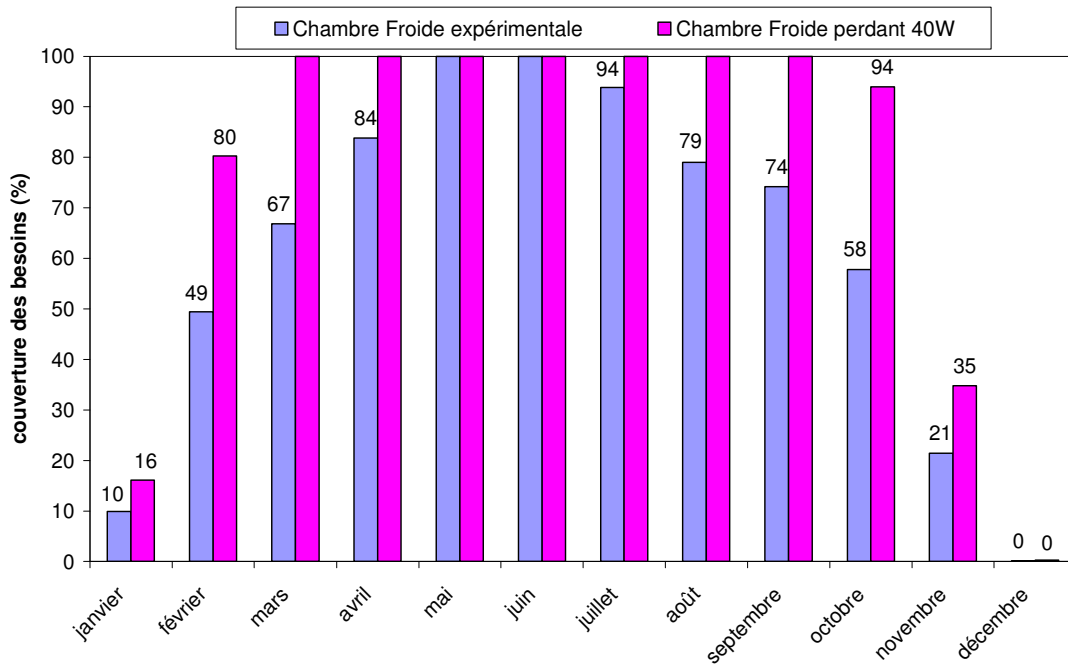


Figure 101 : Couverture moyenne des besoins en froid de la chambre froide expérimentale et d'une chambre froide perdant 40 W en continu (dimensionnement).

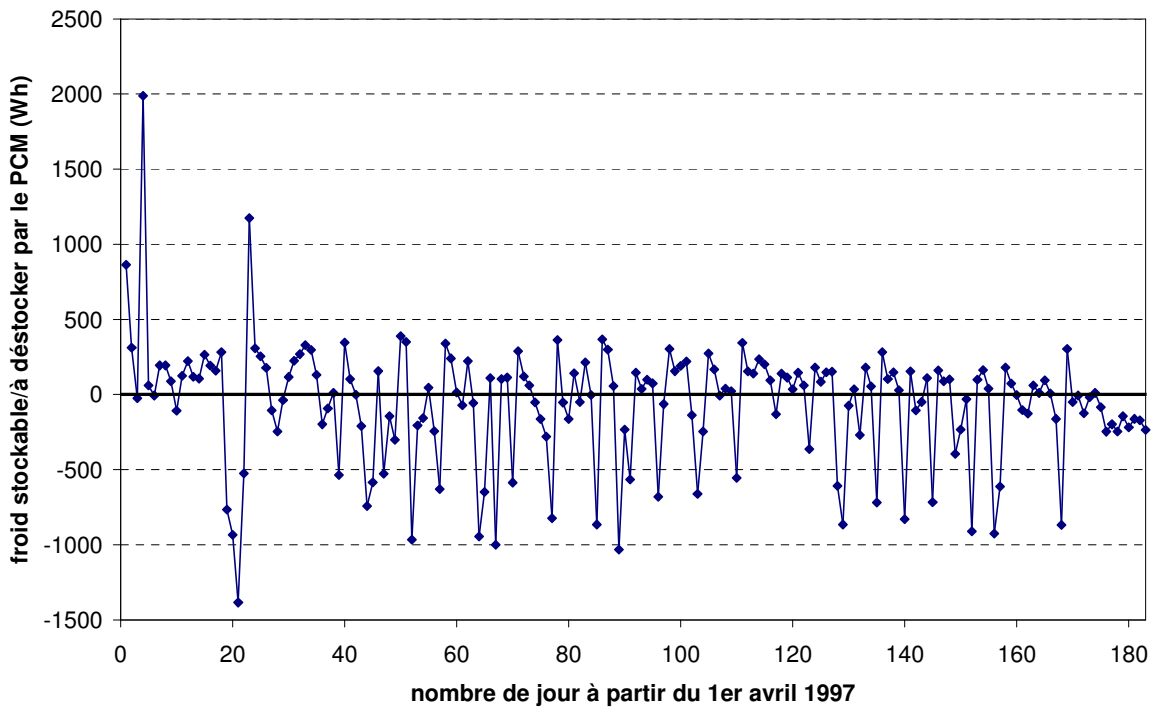


Figure 102 : Production de froid en surplus (valeurs positives) ou déficit en froid (valeurs négatives) jour par jour à partir du 1<sup>er</sup> avril 1997 pendant 6 mois pour la chambre froide expérimentale.

### 4.3 Analyse exergetique

Le procede developpe et teste est issu d'une analyse exergetique des systemes ideaux. Une etude successive de differents ordres de non idealite a permis de passer du systeme ideal de COP 0.5 :

- au COP<sub>sys</sub> theorique de 0.23 prenant en compte la valeur reelle des enthalpies des processus engages,
- puis au COP<sub>sys</sub> thermodynamique de 0.17 prenant en compte les chaleurs sensibles du fluide et du sel,
- puis au COP<sub>sys</sub> issu de la simulation dynamique pour le site de Perpignan, de 0.088,
- et enfin au COP<sub>sys</sub> experimental de 0.061.

La mise en oeuvre du procede envisage a donc entraine la diminution de 72% de la valeur du COP theorique. Cependant, en raison de la nature de la ressource energetique, de la chaleur basse temperature, ces faibles valeurs de COP ne sont pas rehedibitoires, contrairement au cas de systemes utilisant comme ressource des energies a fort contenu exergetique. L'energie necessaire au fonctionnement du procede est en effet ici souvent une energie gratuite, soit d'origine renouvelable soit issue de rejets thermiques.

Il est interessant de caracteriser exergetiquement le procede congu pour quantifier les irreversibilites mises en jeu par sa realisation pratique. Parallelement a la degradation du COP, l'effectivite exergetique ideale de 1 (definie equation (19)) du procede envisage devient :

- une effectivite theorique de 0.25, prenant en compte les valeurs reelles d'enthalpie des processus choisis et les ecart a l'equilibre (chapitre 1 paragraphe 4.4 et figure 25)
- une effectivite thermodynamique de 0.19, prenant en compte en plus des limitations precedentes les masses thermiques du reactif et du fluide (chapitre 1 paragraphe 4.5).

Pour le systeme experimente, on peut calculer le rendement exergetique, le rendement intrinseque et l'effectivite exergetique du procede developpe, defines chapitre 1 paragraphe 4.1.1 par les equations (17), (18) et (19) :

$$\eta_G = \frac{E''}{E'} = 1 - \frac{D}{E'} \quad (17)$$

$$\eta_{int} = \frac{E'' - E_{tr}}{E' - E_{tr}} \quad (18)$$

$$\eta = \frac{E''_u}{E'} \quad (19)$$

Le rendement exergetique de Grassman (equation (17)) est defini comme le rapport de l'exergie produite par le procede sur l'exergie de la chaleur apportee aux capteurs solaires a haute temperature. Ainsi, ce rendement exergetique pour notre procede prend en compte notamment les pics de temperature du procede en fin de journee, la chaleur rejetee par le systeme lors du refroidissement des reacteurs ou la chaleur rejetee par les condenseurs, puisque ceux-ci sont a temperature superieure a l'ambiance en phase de condensation. Ces differentes chaleurs capturees ou rejetees par le systeme representent de l'exergie en transit ou inexploitee (figure 103).

Le rendement intrinseque (equation (18)) est defini comme le rapport de l'exergie produite par le procede hors exergie en transit sur l'exergie necessaire au procede pour la decomposition. Ainsi, le

pic de température observé parfois en fin de journée ou la chaleur rejetée par les condenseurs, par exemple, ne sont pas comptabilisés dans le bilan. Cependant, le bilan prend toujours en compte l'exergie rejetée par le procédé en phase de synthèse si le réacteur 2 est à température supérieure à l'ambiance (exergie inexploitée), ainsi que l'exergie produite en excès à température inférieure à  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Par conséquent, il convient de calculer également l'effectivité ou yield exergétique (équation (19)), qui est défini comme l'exergie du froid produit à  $-18^{\circ}\text{C}$  (exergie vraiment utile) divisée par l'exergie de la chaleur reçue par le procédé.

Les différentes exergies définies ci-dessus sont représentées figure 103 pour notre procédé. Pour simplification de la figure nous avons supposé que les enthalpies des processus étaient égales, ce qui n'est pas le cas en pratique. Ici, l'exergie détruite  $D$  est notamment issue du transfert interne entre les deux dipôles en phase de nuit. Une autre source importante de destruction d'exergie (non représentée ici) est la différence d'enthalpie des différents phénomènes.

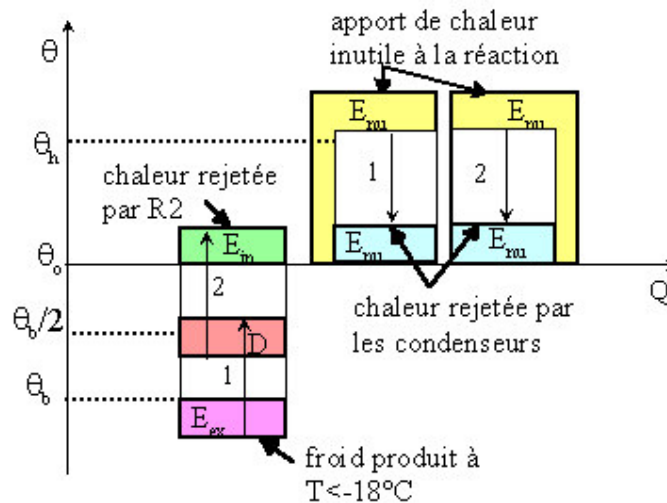


Figure 103 : Représentation dans le diagramme  $\theta-Q$  des exergies non utilisées, inexploitées et en excès dans le cas du procédé de production de froid (B).

Pour une journée moyenne du mois d'avril, les exergies utilisées et produites par le système sont représentées figure 104. Pour le calcul de l'exergie instantanée, la température  $T_0$  extérieure à l'instant considéré a été utilisée, comme proposé par Le Goff et al. (2000) ou Serova et Brodianski (2004).

Pour un mois d'avril, la température de production de froid n'est jamais inférieure à  $-18^{\circ}\text{C}$ , l'exergie produite en excès est donc nulle. Par ailleurs, la température des condenseurs reste très proche de la température extérieure, l'exergie en transit rejetée par les condenseurs  $E''_{tr,cond}$  est donc faible. Cependant, pour les deux systèmes, la différence entre l'exergie solaire reçue par le système et celle réellement utilisée pour les réactions de décomposition (exergie en transit  $E''_{tr,1}$  et  $E''_{tr,2}$ ) est importante. Ceci est dû aux importantes masses inertes à chauffer au cours de la journée. De plus, comme la température du réacteur 2 reste assez élevée au cours de la nuit, l'exergie inexploitée  $E''_{in}$  est importante également.



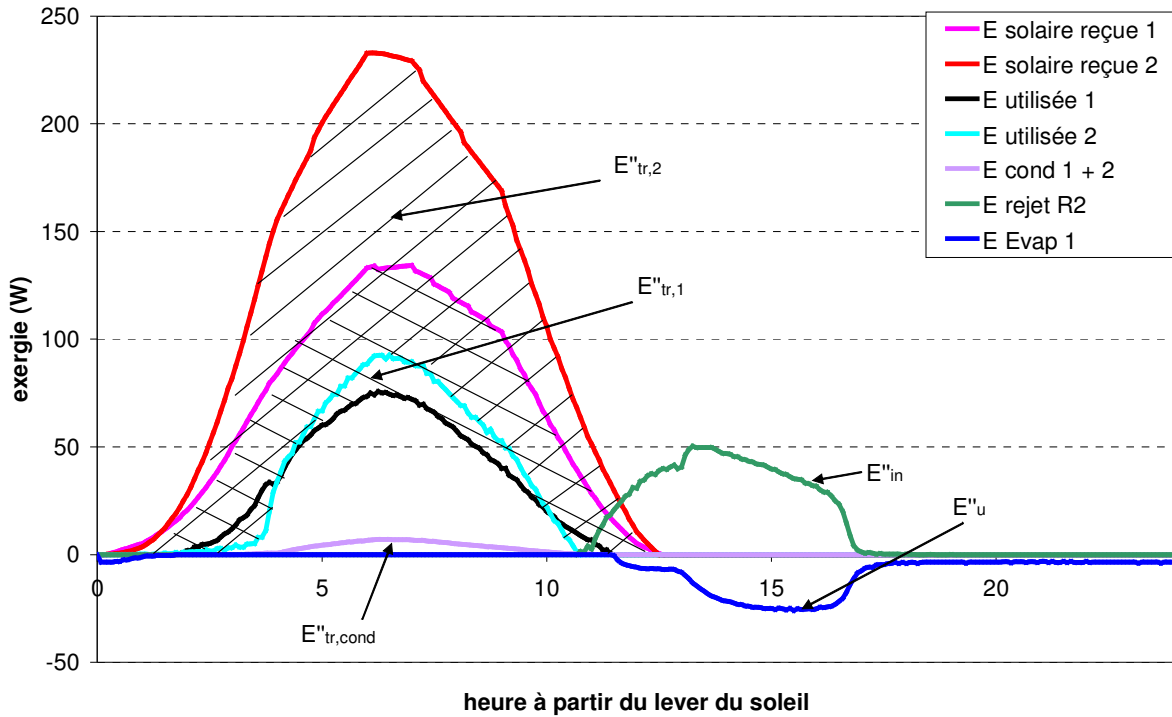


Figure 104 : Utilisation et rejet d'exergie par le système au cours d'une journée moyenne du mois d'avril.

Pour cette journée d'avril et l'ensemble des journées-types de chaque mois, les rendements présentés par les équations (17) à (19) ainsi que le coefficient de conversion  $x_e$  et la sélectivité  $e_w$  du système (définis équations (20) et (21) chapitre 1) sont calculés et présentés figure 105.

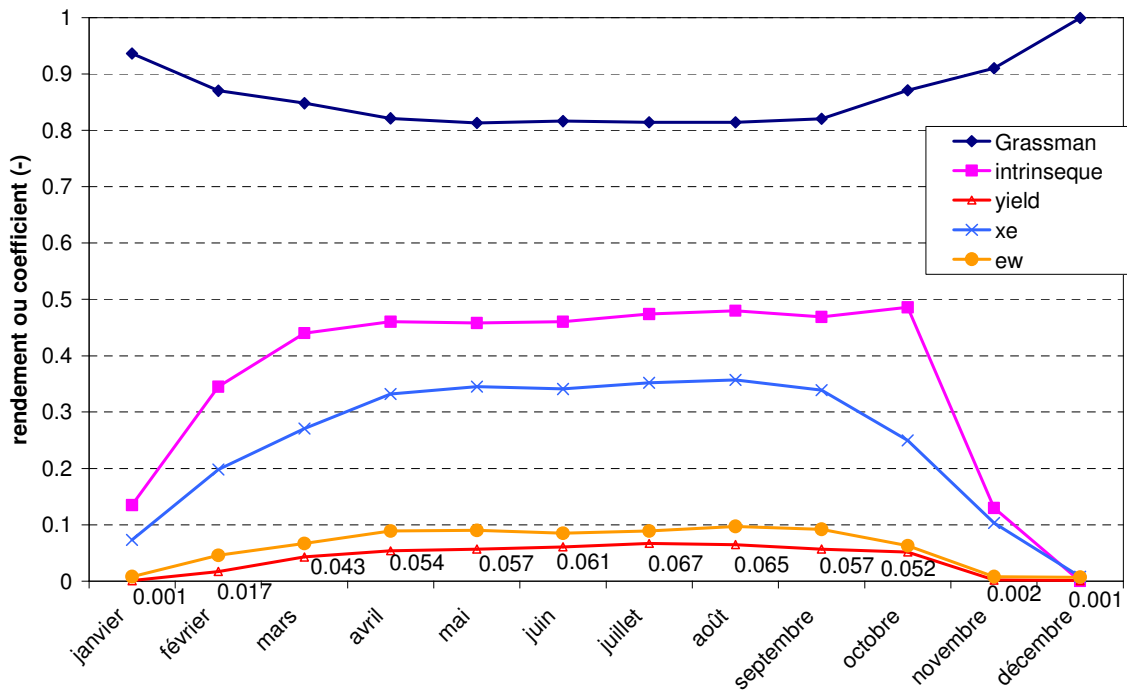


Figure 105 : Valeurs des différents rendements exergetiques, de  $x_e$  et  $e_w$  pour les journées moyennes de chaque mois à Perpignan.

L'effectivité exergetique reste faible, de l'ordre de 0.05 à 0.06 pendant les huit mois les plus ensoleillés, avec une moyenne de 0.057 pour ces huit mois et de 0.04 pour l'ensemble de l'année. Ces valeurs d'effectivité sont cependant très supérieures à celles obtenues pour des systèmes de production d'eau chaude sanitaire (de l'ordre de 0.008) (Xiaowu et Ben, 2005) ou des systèmes de réfrigération (de l'ordre de 0.007) (Pridawas et Lundqvist, 2004) et comparable à celles obtenues pour des systèmes de pompe à chaleur qui remontent le potentiel thermique d'un fluide frigorigène évaporé dans un capteur solaire grâce au fonctionnement d'un compresseur et qui produisent de la chaleur à 60°C environ (de l'ordre de 0.02 à 0.03) (Torres Reyes et al., 1998).

$x_e$  devant être optimisé à 1 et  $e_w$  à 0 on voit clairement que le problème repose sur le coefficient de conversion, comme expliqué chapitre 2 (paragraphe 4.3) :

- le chauffage des masses thermiques inertes, et en particulier des masses thermiques des réacteurs, qui représentent ici quatre fois la masse du mélange réactif, est très pénalisante
- de plus, la non utilisation de l'énergie en surplus reçue par les capteurs en fin de journée lorsque la décomposition est terminée entraîne à la fois une pénalisation du système au niveau énergétique, en augmentant notamment la quantité de chaleur à évacuer en début de nuit, et au niveau exergetique, en augmentant de façon importante l'exergie en transit au sein du système.

Ici, l'effectivité exergetique peut être assimilée au rendement exergetique 'solaire' (en négligeant l'exergie produite par les condenseurs, qui est très faible) et le rendement intrinsèque au rendement exergetique 'système', de même que l'on a défini le COP solaire et le COP système. L'effectivité exergetique intègre les irréversibilités dues au fonctionnement du capteur solaire alors que le rendement intrinsèque caractérise le système hors organes de captation. Le rendement intrinsèque est excellent, avec une valeur moyenne sur l'année de 0.36 et de 0.47 entre mars et octobre. La majorité des irréversibilités est donc due au caractère transitoire, aléatoire et variable au cours de l'année de la source de chaleur utilisée. Le procédé en tant que tel, hors système de captation, présente donc une bonne efficacité exergetique, comme cela avait été prévu dès sa conception théorique.

## 5 Potentialités du procédé

### 5.1 Simulations sous différents climats

La modélisation validée pour le climat de Perpignan permet de déterminer les performances du procédé soumis à différents climats. Des simulations basées sur le dimensionnement du prototype défini précédemment pour le site de Perpignan ont été développées à l'aide des données météorologiques (US department of Energy, 2005) de :

- Accra (Ghana) de latitude 5.4°
- Casablanca (Maroc) de latitude 33.3°
- Los Angeles (Californie) de latitude 34°
- Pékin (Chine) de latitude 40.5°
- Munich (Allemagne) de latitude 48.1°

Les COP systèmes obtenus pour les journées moyennes de chaque mois sont présentés figure 106. Pour les 5 villes choisies, ainsi que celle de Perpignan (latitude 42.5°), le COP varie en fonction des conditions climatiques, mais reste globalement entre 0.07 et 0.1 pour des conditions climatiques favorables. Pour les situations de faible latitude, le COP du système reste relativement constant au cours de l'année.

Seules pour les stations présentant des ensoleillements très faibles en hiver (Perpignan et Munich), le COP du système chute fortement au cours de cette saison. En effet (figure 107), jusqu'à une valeur d'environ 1200 Wh/jour reçu par le système, toute la chaleur incidente est utilisée pour le chauffage des parois métalliques, et l'énergie reçue n'est pas suffisante pour permettre la décomposition du réactif. Entre 1200 et 2000 Wh/jour, la part de l'énergie nécessaire au chauffage des masses inertes reste prépondérante mais le COP augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur de 0.07 à 0.1, en fonction également de la température extérieure et de la durée des phases (comme décrit chapitre 2).

Ces résultats montrent l'importance des masses inertes dans le fonctionnement du procédé. Comme la décomposition face au condenseur ne peut avoir lieu en dessous d'une température donnée de réacteur, c'est le chauffage de ces masses jusqu'à la température de décomposition qui grève les performances du système global lors des journées les moins ensoleillées. Par contre, ces masses inertes jouent également un rôle de 'tampon thermique' en cas de passage nuageux ponctuel, et stabilisent les performances du système, puisqu'à partir d'une certaine quantité d'énergie reçue par cycle, le COP garde une valeur au dessus de 0.07, quelque soit la répartition de cette énergie sur la phase de jour. Les autres facteurs influant sur l'efficacité du système (durée des phases, température extérieure...), varient dans des gammes limitées et ont un impact plus faible sur le procédé.

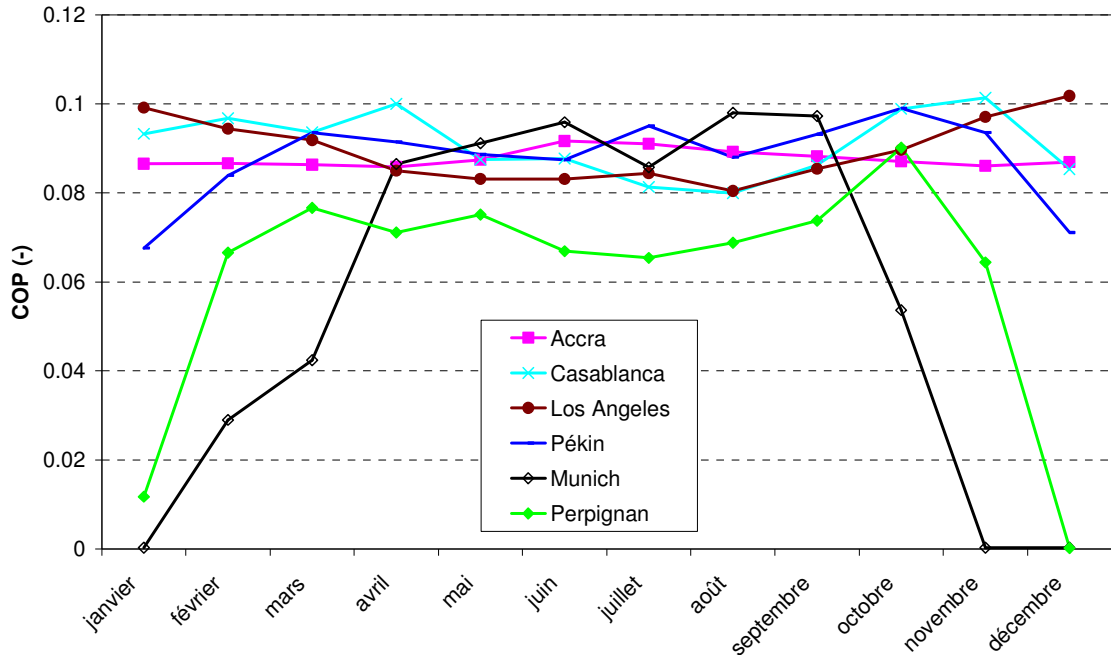


Figure 106 : COP du système selon son implantation géographique.

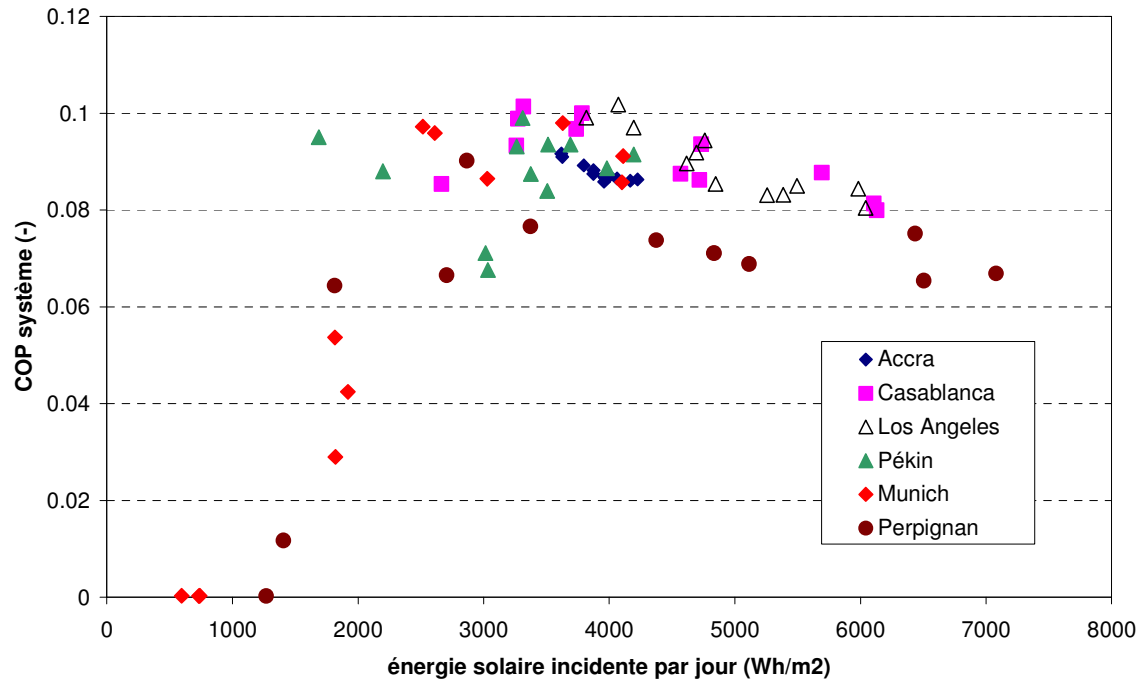


Figure 107 : COP système en fonction de l'énergie solaire incidente

La couverture des besoins de la chambre froide construite a également été étudiée et est présentée figure 108. Globalement, les besoins ne sont pas couverts. Cependant, si la chambre froide avait une perte continue de 40 W de froid comme prévu initialement, le bilan serait positif toute l'année sur plusieurs sites, puisque la différence de besoins est de 600 Wh/jour. Les deux sites européens présentent cependant dans tous les cas des déficits en hivers, pour la raison évoquée ci-dessus, et le

site de Pékin qui subit des mois d'été pluvieux présente également un déficit au cours de cette période. Les 3 autres sites ont des potentiels importants d'utilisations de ce procédé, puisque les résultats présentés ici sont ceux obtenus avec le dimensionnement optimal de Perpignan, et qu'une amélioration des résultats pourrait facilement être obtenue en adaptant au mieux les dimensions du procédé aux caractéristiques climatiques du lieu (selon les critères développés chapitre 2, paragraphe 4.2).

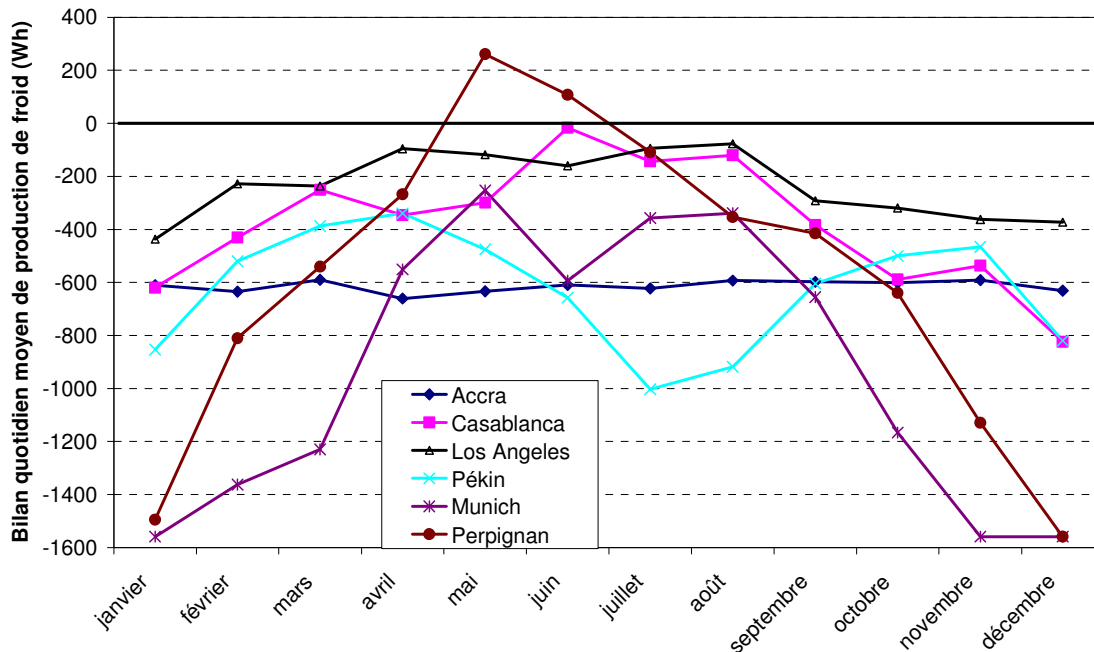


Figure 108 : Bilan quotidien mensuel du système de production de froid pour la chambre froide expérimentale.

## 5.2 Utilisation de chaleur géothermale ou de rejet de chaleur

Ce procédé, développé pour une application solaire, peut également fonctionner à partir de n'importe quelle source de chaleur basse température. De plus, on a vu paragraphe 4 que l'origine d'une grande partie des pertes exergétiques était l'utilisation de l'énergie solaire. Par conséquent, l'utilisation du procédé à partir d'une source de chaleur géothermale ou issue de rejets thermiques basse température est envisagée. La différence majeure par rapport au procédé solaire est alors la possible gestion du fonctionnement du procédé. En effet, par un système de vannes, on peut réguler à la fois l'apport de chaleur au système (par circulation d'eau chaude autour des réacteurs) et son refroidissement (par circulation d'eau froide), et ainsi gérer son fonctionnement de façon optimale.

### 5.2.1 Modification du modèle

Le modèle a été adapté afin de simuler le chauffage et le refroidissement des réacteurs par circulation d'eau. Nous avons conservé le principe de fonctionnement du prototype solaire développé, mais supposé que les capteurs solaires étaient remplacés par des cuves dans lesquelles de l'eau peut circuler (figure 109).

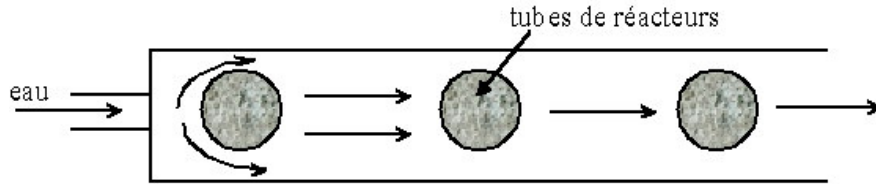


Figure 109 : Chauffage et refroidissement des réacteurs dans des cuves

Pour le réacteur 1, le chauffage est assuré de jour par une circulation d'eau chaude. La nuit, la cuve est vidée et le réacteur est supposé en contact convectif avec l'air extérieur. Le refroidissement de ce réacteur est assuré par l'évaporateur 2, comme pour le procédé solaire. Pour le réacteur 2, son chauffage est similaire à celui du réacteur 1 et son refroidissement se fait par circulation d'eau froide à température de l'air extérieur. La circulation du fluide sur les tubes est supposée à vitesse de 0.5 m/s. Le calcul des coefficients d'échange est issu des corrélations proposées par Mills (1995).

Le reste du procédé n'a pas été transformé. Les condenseurs sont toujours supposés refroidis par l'air extérieur. Cette hypothèse est limitante pour le procédé, car un refroidissement à eau serait plus efficace et ne nécessiterait qu'une surface d'échange considérablement réduite par rapport au cas du refroidissement à air.

De plus, nous avons ici imposé au système que :

- lorsque les avancements des deux systèmes atteignent 0.1 au plus, le refroidissement du réacteur 2 est enclenché et la cuve du réacteur 1 est vidée
- lorsque les avancements des deux systèmes atteignent 0.9 au moins, le chauffage des deux réacteurs est enclenché par circulation d'eau chaude.

La durée des phases n'est donc pas imposée par les conditions extérieures au système, mais dépend maintenant uniquement de son fonctionnement.

Le système a, de plus, été redimensionné pour s'adapter à la nouvelle source de chaleur : en effet, les transferts de chaleur entre l'eau et les parois des réacteurs sont beaucoup plus efficaces que dans le cas d'une source chaude solaire. De plus, le système étant commandé et la source prévisible, il n'est plus nécessaire de sur-dimensionner le procédé pour pallier aux risques de journées de non-production de froid. Par conséquent, les systèmes ont pu être réduits et les nouvelles dimensions du procédé sont présentées tableau 3.

Masse SOLDEX ( $\text{BaCl}_2$ +GNE) système 1	8 kg
Nombre de moles de $\text{BaCl}_2$ système 1	40
Surface d'échange réacteur-eau 1	2.2 m <sup>2</sup>
Masse de métal réacteur 1	21 kg
Surface évaporateur 1	5 m <sup>2</sup>
Masse SOLDEX ( $\text{BaCl}_2$ +GNE) système 2	20 kg
Nombre de moles de $\text{BaCl}_2$ système 1	100
Surface d'échange réacteur-eau 2	3.5 m <sup>2</sup>
Masse de métal réacteur 2	70 kg
Surface évaporateur 2 (à l'intérieur de R1)	0.3 m <sup>2</sup>
Ecart de pression pour l'ouverture des clapets A et B	0.3 bar
Ecart de pression pour l'écoulement et le refoulement dans le siphon	0.02 bar

Tableau 3 : Valeurs de dimensionnement utilisées dans le cas de chaleur géothermale.

## 5.2.2 Evolutions du système avec source chaude géothermale

Les résultats obtenus pour 2 cycles successifs, avec une température d'eau chaude de 60°C en moyenne dans les cuves et une température extérieure de 15°C, sont présentés figure 110.

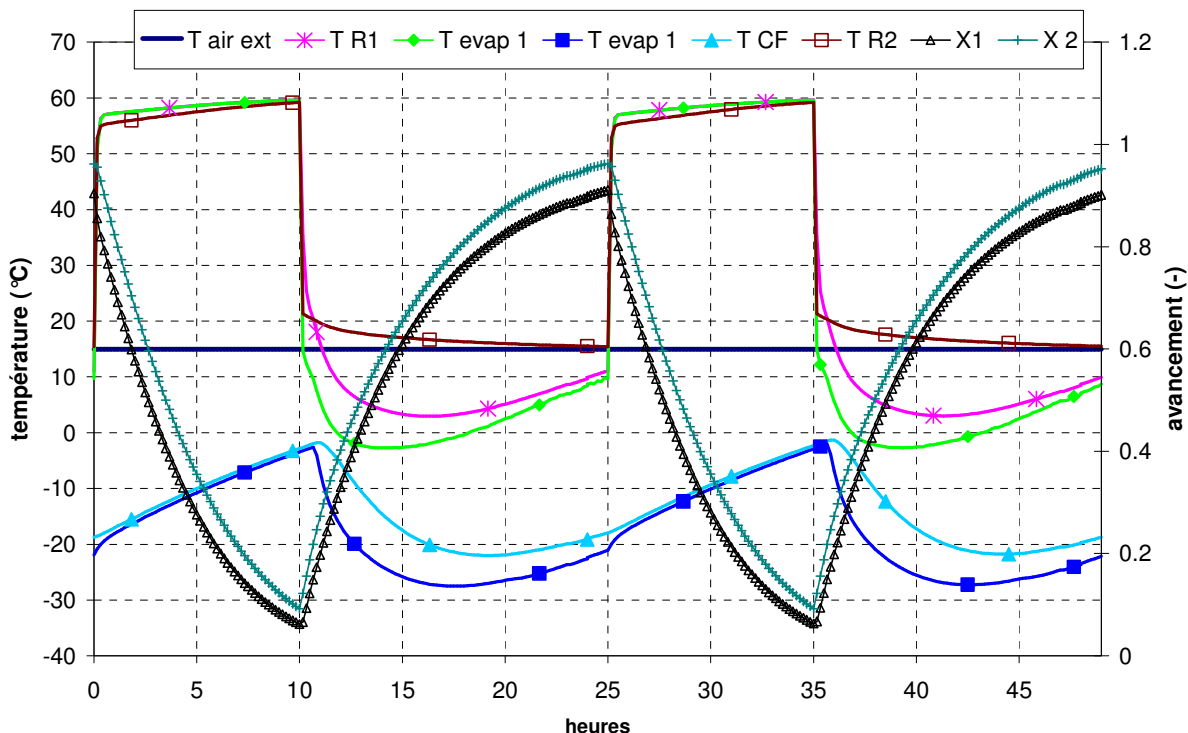


Figure 110 : Fonctionnement du procédé avec source de chaleur géothermale à  $T=60^{\circ}\text{C}$  (2 cycles).

Le fonctionnement du procédé en mode 'commandé' présente des caractéristiques différentes par rapport au fonctionnement autonome lors des cycles avec source solaire. Ici, les transferts thermiques sont très efficaces, et le réchauffement et refroidissement des réacteurs par l'eau est très rapide. En phase de jour, les réacteurs atteignent quasi immédiatement la température de décomposition, et le facteur limitant du procédé est alors la cinétique de réaction, plutôt que le transfert thermique dans le cas solaire. Par conséquent, le fonctionnement est beaucoup plus stable, avec des écoulements notamment dans le système 2 qui se font sans oscillations importantes.

Le cycle figure 110 se déroule sur une période de 25h, avec des durées de phases quasi équilibrées. Cette durée dépend principalement des températures des sources chaude et froide, comme présenté figure 111 pour une source chaude à température moyenne augmentée à 70°C. Dans ce cas, la durée du cycle est de 22h30, et la phase de décomposition est nettement plus courte que la synthèse. En effet, au cours de cette phase, les écarts à l'équilibre sont plus faibles qu'en cas de décomposition. En phase de jour, l'écart entre la température des 2 pôles de chaque dipôle est de 45°C environ (en prenant en compte le réchauffement des condenseurs) alors qu'en synthèse, l'écart pour chaque système est d'environ 30°C. Par conséquent, pour chaque pôle, l'écart à l'équilibre est également plus faible et la réaction beaucoup moins rapide.

Par contre, si au lieu d'augmenter la température de source chaude, c'est la température extérieure qui est augmentée, l'évolution du système est différente. En effet, on diminue alors l'écart à l'équilibre en phase de jour (différence entre la température extérieure présente aux condenseurs et la température des réacteurs), et on l'augmente en phase de nuit (différence entre la température extérieure appliquée aux réacteurs et la température des évaporateurs). Ainsi, la durée de la synthèse diminue relativement à la durée de décomposition.

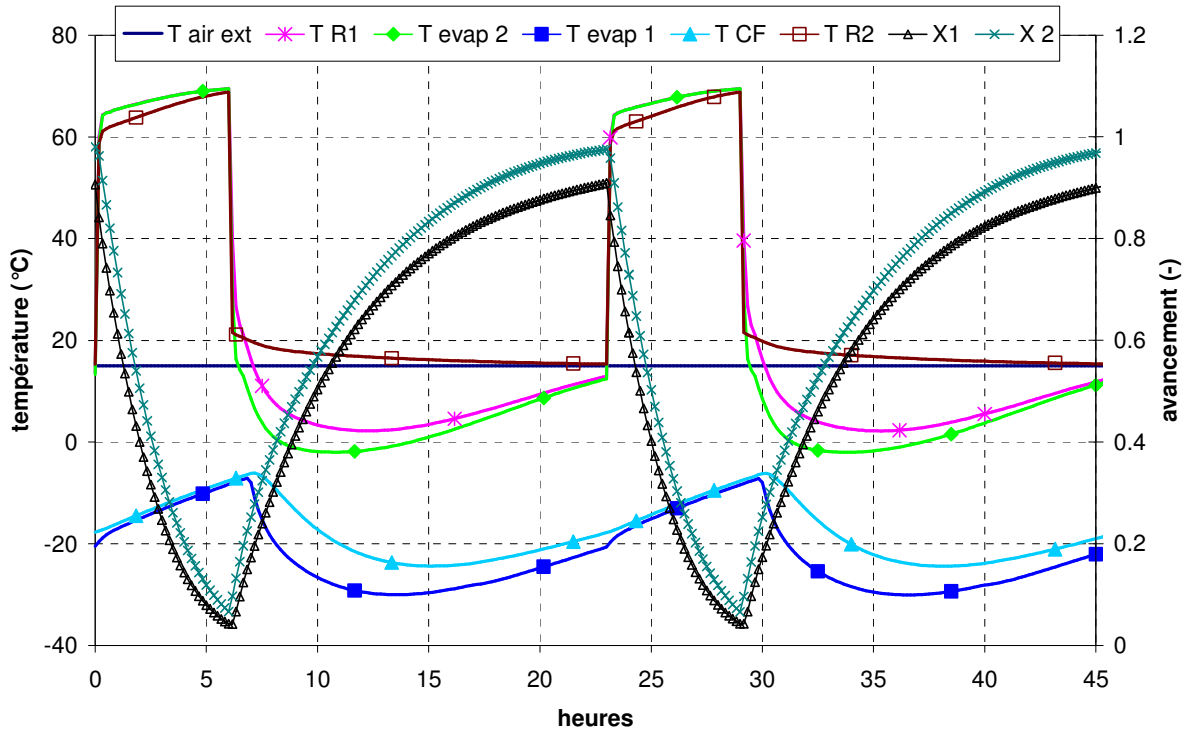


Figure 111 : Fonctionnement du procédé avec source de chaleur géothermale à  $T=70^{\circ}\text{C}$  (2 cycles).

### 5.2.3 Analyse des performances

Le COP du système fonctionnant avec une source géothermale a été déterminé comme :

$$\text{COP} = \frac{\text{froid produit par l'évaporateur 1}}{\text{chaleur fournie aux réacteurs 1 et 2 en phase de chauffage}} \quad (67)$$

Ce COP a été déterminé à 0.152 par simulation dynamique du procédé utilisant une source chaude de température  $70^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur est nettement supérieure à la valeur de 0.07 environ pour le système solaire. En effet, comme souligné précédemment, le caractère commandé permet d'adapter au mieux les masses de réactifs nécessaires à la couverture des besoins en froid de la chambre froide, et donc de limiter celles-ci. Par conséquent, les masses thermiques inertes diminuent de façon importante. De plus, le refroidissement du réacteur 2 par une circulation d'eau permet de s'affranchir du système d'ailettes, qui représente une masse thermique importante également dans le capteur solaire 2. Par ailleurs, la température de la source chaude étant donnée, il n'y a pas d'augmentation possible de la température de paroi des réacteurs au-delà de celle-ci, comme ça peut être le cas pour une source solaire. Enfin, la gestion de la durée des cycles permet d'annuler la



quantité de chaleur reçue par le système dès que la décomposition est terminée dans les deux systèmes, alors que ce paramètre n'était pas maîtrisé pour le procédé solaire.

L'analyse exergetique du procédé géothermal présente également des résultats très différents du procédé solaire. La figure 112 présente les exergies reçues et produites par le procédé au cours d'un cycle. L'exergie reçue par le système l'est principalement pendant la courte période de chauffage des réacteurs. Ensuite, l'exergie reçue par chaque système égale l'exergie réellement utilisée par la réaction, puisque les températures de capteurs sont quasi-constantes et toute la puissance reçue sert à la décomposition du sel. De même que pour le procédé solaire, l'exergie émise par les condenseurs reste faible puisque leur température est très proche de la température extérieure. Par conséquent, l'exergie en transit (exergie émise par les condenseurs et différence entre l'exergie reçue et exergie utilisée par les réacteurs) est très faible pour ce procédé géothermal.

En phase de nuit, le refroidissement du réacteur 2 par l'eau est très rapide et efficace. Par conséquent, la température de celui-ci reste très proche de la température extérieure, par rapport au cas d'un refroidissement par air pour le procédé solaire. Par conséquent, l'exergie produite par ce réacteur (exergie inexploitée) est très faible. L'exergie utile produite par l'évaporateur est également faible à un instant donné, mais elle est produite pendant une longue période.

Par conséquent, les valeurs de rendement obtenues pour ce procédé sont :

- $\eta_G=0.300$
- $\eta_{int}=0.187$
- $\eta=0.116$

et les coefficients de conversion  $x_c=0.86$  et l'effectivité  $e_w=0.01$ .

Ces valeurs, comme celle du COP, sont très supérieures à celles obtenues dans le cas solaire, et la valeur de l'effectivité exergetique de 0.116 est proche du yield thermodynamique de 0.192. La valeur de la sélectivité est proche de la valeur idéale de 0 et le coefficient de conversion est nettement plus proche de 1 que dans le cas solaire, ceci en raison principalement du caractère maîtrisable de la source chaude qui limite l'exergie en transit.

De plus, on pourrait augmenter ces valeurs en diminuant la température de source chaude jusqu'à la limite de la température théorique d'équilibre solide/gaz, mais dans ce cas, la puissance de décomposition serait réduite et le temps de cycle augmenté proportionnellement.

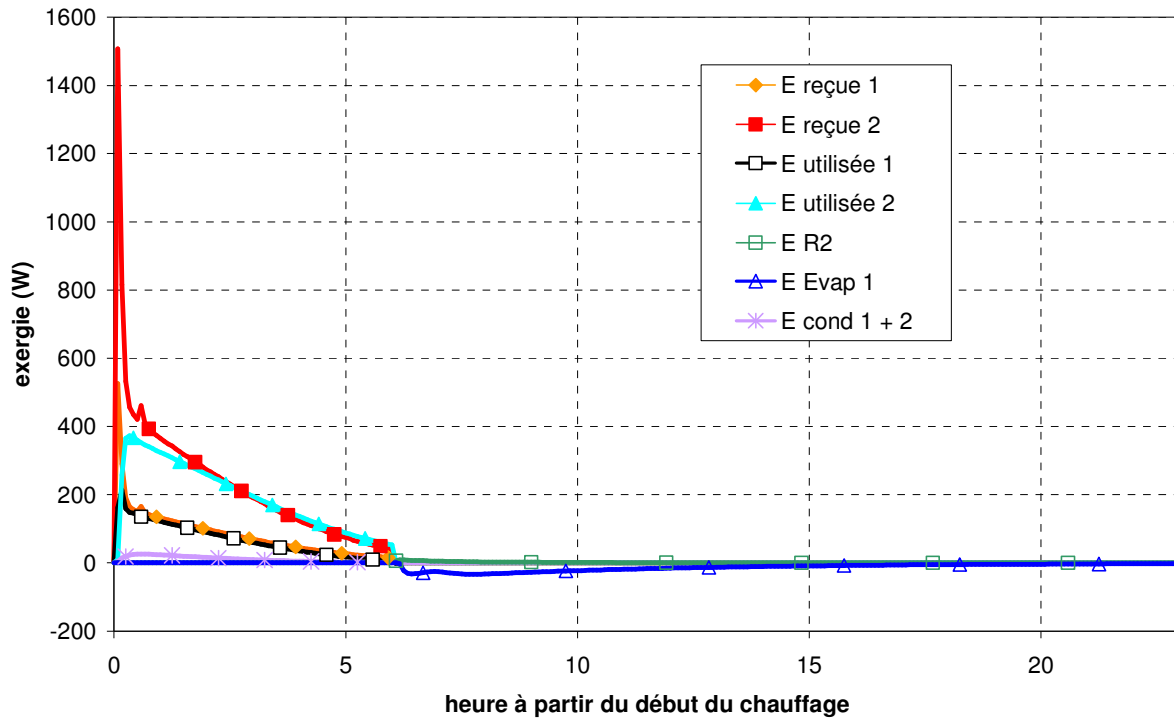


Figure 112 : Utilisation et rejet d'exergie par le système avec source géothermale.

Par conséquent, les performances présentées par le système solaire et définies paragraphe 4 dépendent bien principalement du caractère aléatoire de la source utilisée. Le procédé de production de froid en cascade proposé, lorsqu'il est utilisé à partir d'une source de chaleur basse température maîtrisée présente des performances beaucoup plus intéressantes. Son utilisation pourra donc être envisagée également dans ce cadre.

## Références

Castaing-Lavignottes J., Transformateur thermochimique solide-gaz: analyse système, performances expérimentales et simulées en production de froid et/ou de chaleur, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 11 juillet 1994.

Dieng A.O., Wang R.Z., Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 313-342, 2001.

Jolly P., Mazet N., Optimisation de la diffusion du gaz dans les matériaux réactifs, siège de transferts de chaleur, de masse et d'une réaction chimique, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42, 302-321, 1999.

Le Goff P., Laouir, A., Cachot T., Hornut J.M., What is the reference temperature to be chosen for the exergy calculation?, *Entropie*, 229, 58-62, 2000.

Llobet J., Procédés de production de froid à sorption solide multi-effet : analyse système, modélisation et expérimentation, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 10 décembre 1998.

Mazet N., Etude de la transformation et des transferts de chaleur en milieu réactionnel solide-gaz : modélisations et identifications, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 21 décembre 1988.

Météo-France, site Internet de prévisions météorologiques, <http://www.meteofrance.com/FR/mameteo/prevReg.jsp?LIEUID=REG16>, avril à juillet 2005.

Mills F., *Heat and mass transfer*, ed. Irwin, Chicago, 1995.

PRI 6.1 : Froid solaire, Action Concertée 'Energie', Congélation solaire (-30°C) par procédé thermochimique à partir d'une source thermique solaire basse température (70°C), Rapport Final d'activité 2002/2004, [http://energie.insa-lyon.fr/rapport/PRI/PRI\\_6-1.pdf](http://energie.insa-lyon.fr/rapport/PRI/PRI_6-1.pdf).

Pridasawas W., Lundqvist P., An exergy analysis of a solar-driven ejector refrigeration system, *Solar Energy*, 76, 369-379, 2004.

Serova E.N., Brodianski V.M., The concept 'environment' in exergy analysis, Some special cases, *Energy*, 29, 2397-2401, 2004.

Stitou D., Couplage de procédés à sorption solide-gaz et à absorption liquide-gaz : analyse système et modèle de dimensionnement du réacteur thermochimique, Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 13 septembre 1995.

Srikhirin P., Aphornratana S., Chungpaibulpatana S., A review of absorption refrigeration technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 343-372, 2001.

Torres Reyes E., Picon Nunez M., Cervantes de G. J., Exergy analysis and optimisation of a solar-assisted heat pump, *Energy*, 23 (4), 337-344, 1998.

US department of Energy, Energyplus Energy Simulation Software (données climatiques mondiales): [http://www.eere.energy.gov/buildings/energyplus/cfm/weather\\_data.cfm](http://www.eere.energy.gov/buildings/energyplus/cfm/weather_data.cfm) , juillet 2005.

Xiaowu W., Ben H., Exergy analysis of domestic-scale solar water heater, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 9, 638-645, 2005.

# **Conclusion générale**



L'utilisation de machines à sorption pour la climatisation, la réfrigération ou la congélation est particulièrement intéressante, puisque ces machines, qui ont été développées depuis les années 1850 notamment pour la production de froid, peuvent fonctionner à partir uniquement de sources de chaleur. En effet, dans le cadre du développement durable et de la limitation des émissions de gaz à effet de serre et nocifs pour la couche d'ozone, il convient, préalablement à la conception de nouveaux procédés, de prendre en compte non seulement les quantités d'énergie mises en œuvre, mais également la qualité de ces énergies. Ainsi, on peut adapter la ressource énergétique utilisée à la production d'énergie utile souhaitée.

Cependant, ces systèmes, dans leur configuration de base simple effet, nécessitent une source de chaleur à température d'autant plus élevée que la température de production de froid est basse. Pour des applications solaires, les systèmes développés précédemment permettaient donc de produire du froid à des températures de climatisation (de 5 à 10°C) à partir de chaleur à une température supérieure à 80°C et du froid pour la réfrigération (0 à 5°C) à partir d'une source à une température supérieure à 90°C. Ainsi, aucun système de production de froid à des températures de congélation inférieures à -18°C et utilisant de la chaleur solaire à bas niveau de température n'avait été développé. Or, ce bas niveau de température (de 60 à 80°C maximum) est nécessaire pour envisager l'intégration du système dans l'habitat, puisque les capteurs solaires nécessaires à la production de chaleur haute température (supérieure à 100°C) restent aujourd'hui complexes et coûteux.

Ce travail, basé sur l'analyse exergétique des dipôles thermochimiques, a permis de concevoir une gamme de configurations idéales de couplages de dipôles présentant un  $COP_i$  de 0.5 et une effectivité exergétique idéale de 1 et permettant de produire du froid à des températures inférieures à -20°C à partir de chaleur à température de l'ordre de 70 à 80°C. Ces couplages idéaux ont ensuite été évalués en considérant différents niveaux de non idéalité, et la configuration la plus intéressante a été sélectionnée pour notre application solaire. Deux dipôles distincts sont mis en oeuvre, sans couplage au cours de la phase de régénération diurne et avec un couplage thermique au cours de la phase de production de froid de nuit. Ce couplage nocturne constitue une cascade thermique permettant au système de produire du froid à très basse température. Cette configuration de dipôles utilise deux processus, ici la réaction chimique BaCl<sub>2</sub>-ammoniac et la transformation liquide-gaz de l'ammoniac. La valeur théorique du COP pour cette configuration et ce couple réactif est de 0.23, et l'effectivité exergétique correspondante de 0.25.

Une modélisation dynamique du procédé a permis de simuler son évolution en fonction des conditions météorologiques extérieures et de dimensionner ses organes afin de couvrir les besoins d'une chambre froide donnée sur les 6 mois les plus ensoleillés à Perpignan. Cette simulation a également permis de valider le fonctionnement autonome et sans vanne du procédé, ce système ne comptant en effet que 4 clapets. La faisabilité du concept a été démontrée, puisque la surface de captation nécessaire à la couverture des besoins d'une chambre froide de 500 litres serait de l'ordre de 6 m<sup>2</sup>, et mettrait en œuvre environ 45 kg de BaCl<sub>2</sub>.

A partir de ce dimensionnement, un prototype de congélation solaire a été construit sur le site du laboratoire PROMES à Perpignan. L'expérimentation de ce procédé a prouvé la possibilité de production de froid solaire à des températures inférieures à -20°C, puisque au cours de son premier mois de fonctionnement, la température minimale atteinte par le procédé a été de -30.5°C. Les résultats expérimentaux ont permis d'améliorer et de valider la modélisation dynamique développée précédemment. A partir des simulations alors obtenues, les performances du système ont été calculées pour l'ensemble de l'année pour le site de Perpignan. Les besoins de la chambre froide ne seraient couverts que sur 2 mois de l'année. Ceci est dû d'une part à des pertes de chambre froide nettement plus importantes que prévues et d'autre part à une moindre efficacité de certains éléments du procédé. Pour une chambre froide perdant 40 W de froid en continu, la couverture des besoins

serait effectivement de 7 mois. Le COP du système obtenu est de 0.061, ce qui est comparable aux performances présentées par d'autres systèmes de production de froid solaire à sorption, mais à des températures de  $-10^{\circ}\text{C}$  minimum. L'effectivité exergetique du système est de 0.057 sur les huit mois les plus ensoleillés.

Enfin, le système a été évalué pour différentes conditions climatiques et dans le cas d'une source chaude géothermale. La simulation a montré les potentialités importantes du procédé pour plusieurs situations géographiques, et en particulier pour des sites de latitudes faibles, mais également des sites européens, si l'objectif est de diminuer les pics de demandes d'électricité au cours des mois d'été. L'application du procédé à une source de chaleur géothermale ou issue de rejets thermiques industriels est également très prometteuse. Le COP du système ainsi conçu serait de l'ordre de 0.15 pour une source d'eau chaude à  $70^{\circ}\text{C}$  et l'effectivité exergetique correspondante de 0.12. En effet, une cause majeure d'irréversibilité du procédé solaire est le système de captation de la ressource. De plus, le système a dû être sur-dimensionné pour s'adapter au caractère transitoire et aléatoire de la ressource solaire, ce qui n'est pas le cas pour la chaleur géothermale ou issue de rejets industriels.

Ce procédé a donc démontré ses potentialités. Cependant, les résultats expérimentaux n'ont pour le moment été représentatifs que du fonctionnement du système sur les mois d'été. Une étude va suivre pour permettre de valider le fonctionnement du système sur l'ensemble de l'année et pour des conditions météorologiques diverses. De plus, une chambre froide plus performante devra être utilisée pour valider la possibilité de stockage de froid sur 24 h par des PCM pour maintenir la chambre froide à température toujours inférieure à  $-18^{\circ}\text{C}$  à partir d'une production de froid seulement nocturne. Enfin, le modèle développé, validé expérimentalement, pourra être utilisé à l'avenir pour le dimensionnement optimal du procédé en fonction des conditions climatiques du lieu d'implantation désiré.



# **Annexes**



## Annexe 1 : Mise en œuvre des sels réactifs sous forme d'IMPEX et SOLDEX

La limitation principale des procédés de sorption solide est la mauvaise qualité des transferts massiques et thermiques au sein du milieu réactif. De plus, l'évolution du volume molaire du sorbant au cours de la réaction pose un problème supplémentaire (possibilité de décollement du réactif des parois du réacteur, contraintes mécaniques variables au sein du bloc réactif...).

Le laboratoire IMP puis PROMES a développé depuis 1983 deux procédés de mise en œuvre original (brevet Coste et al., 1983 ; Wagner, 1996) des sels utilisés dans les réacteurs thermochimiques, appelés IMPEX et SOLDEX :

- le mélange réactif de type SOLDEX est issu d'un mélange en phase solide de vermicules de graphite naturel expansé (GNE) avec le sel réactif. Ce mélange est ensuite comprimé dans un moule ou directement in-situ dans les réacteurs, jusqu'à la densité désirée
- le mélange de type IMPEX est issu de l'imprégnation de réactifs en phase liquide dans des matrices de GNE préalablement recomprimées. Cette imprégnation est suivie d'un séchage du bloc.

Le milieu réactif obtenu dans les deux cas est composé de grains de sel dispersés dans une matrice de GNE (figure 1.1). En effet, les matrices de graphite consolidées présentent des caractéristiques intéressantes pour ces procédés thermochimiques (Olivès, 1999) :

- une forte porosité qui implique a priori une bonne accessibilité du gaz aux grains de sel dispersés
- une très bonne conductivité thermique, celle-ci permettant un transfert efficace de la chaleur produite par ou nécessaire à la réaction chimique
- une bonne élasticité et déformabilité de la matrice pour absorber les changements de volume des grains au cours des absorptions et désorptions.

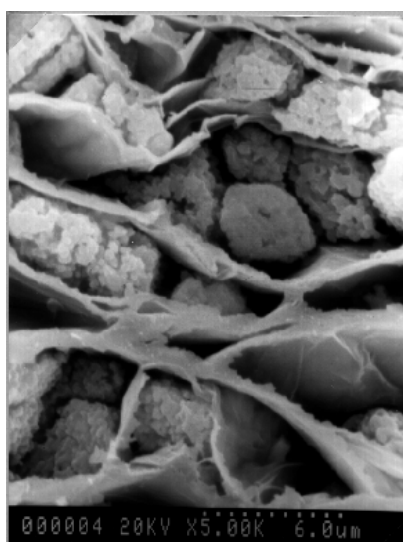


Figure 1.1 : Structure d'un IMPEX : les feuillets de graphite encadrent les grains de sel (photo MEB, l'échelle indiquée par les points est de 6 µm) (Olivès, 1999)

Ce procédé a permis d'améliorer la conductance des matériaux, de l'ordre de grandeur de 0.1 W/(m.K) pour les sels réactifs seuls à 10 W/(m.K) pour les mélanges graphités. De plus les contacts à la paroi entre les lits de sels et les parois des réacteurs ont pu être augmentés de 10 W/(m<sup>2</sup>.K) pour les sels réactifs seuls à 500 à 1200 W/(m<sup>2</sup>.K). Enfin, ces mélanges graphités présentent une bonne perméabilité (10<sup>-14</sup> à 10<sup>-11</sup> m<sup>-2</sup>) et une porosité de l'ordre de 0.5 à 0.8.

En fonction de la densité du mélange composite, on peut favoriser soit les transferts massiques soit thermiques au sein du lit. Ces évolutions sont antagonistes (figure 1.2), la détermination de la densité optimale est donc un compromis dépendant de l'application développée et des conditions opératoires spécifiques.

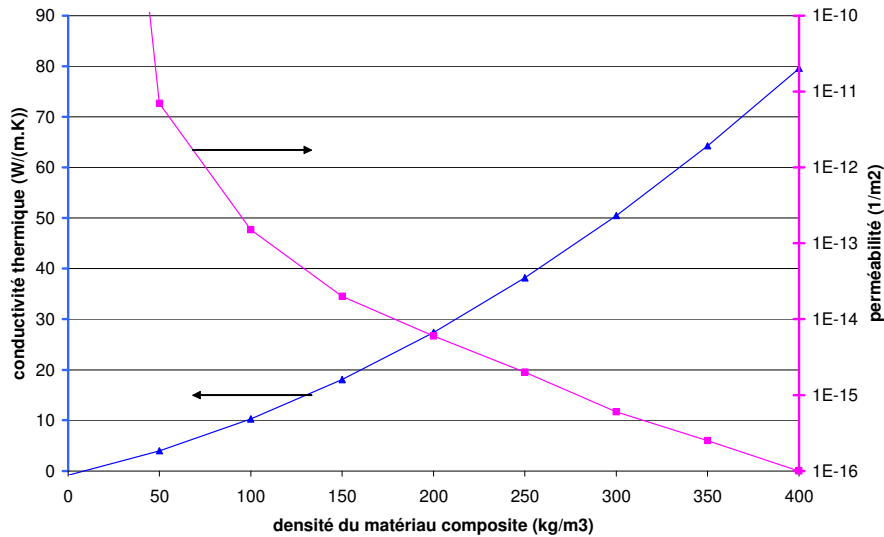


Figure 1.2 : Influence de la densité du matériau sur la perméabilité et la conductivité (Azoumah, 2004)

### Références:

Azoumah Y., Mazet N., Neveu P., Constructal network for heat and mass transfer in a solid-gas reactive porous medium, International Journal of Heat and Mass Transfer, 47, 2961–2970, 2004.

Coste C., Crozat G. et Mauran S., Procédé de mise en œuvre et réaction solide-gaz, brevet FR 8,309,885, extension US patent 4,595,774, 1983.

Olivès R., Transfert thermique dans une matrice de graphite poreuse, consolidée et anisotrope, support d'un solide actif pour procédés énergétiques, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 22 décembre 1999.

Wagner, A.P., Systèmes thermochimiques à sorption solide-gaz à multiples effets, gérés par caloducs, thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 31 octobre 1996.

## Annexe 2 : Choix du couple sorbant/fluide de travail

Le premier choix se porte sur le fluide de travail utilisé. Dans notre cas, pour une application de production de froid basse température à partir de capteur solaire plan simple, le fluide choisi devra être stable entre  $-50$  et  $200^{\circ}\text{C}$ . Par conséquent, considérant les fluides relevés dans la littérature et utilisés précédemment, l'ammoniac semble être le seul fluide frigorigène utilisable. La courbe d'équilibre de l'ammoniac (fluide frigorigère R717) est présentée figure 2.1.

L'ammoniac présente une bonne densité énergétique, puisque son enthalpie d'évaporation est de l'ordre de  $20\text{ kJ/mol}$ , comme présenté figure 2.2. Il est stable sur la plage de température considérée pour notre application de congélation solaire (il a été utilisé de nombreuses fois pour des applications de sorption à basse et haute température, (Mazet et Spinner, 1993)) et ne solidifie qu'à  $-77^{\circ}\text{C}$ . De plus, il est abondant et de coût modéré. Il est non inflammable, non explosif (Legin, 2004). Enfin, son impact sur l'effet de serre comme sur la couche d'ozone est nul : son ODP (Ozone Depletion Potential) et son GWP (Global Warming Potential) sont nuls, à comparer par exemple aux HFC dont le GWP varie entre 150 et 11700. Cependant, l'ammoniac est toxique (Auburtin, 1999) et corrosif en particulier vis-à-vis du cuivre, ce qui impose des installations en métaux résistants comme l'acier inoxydable.

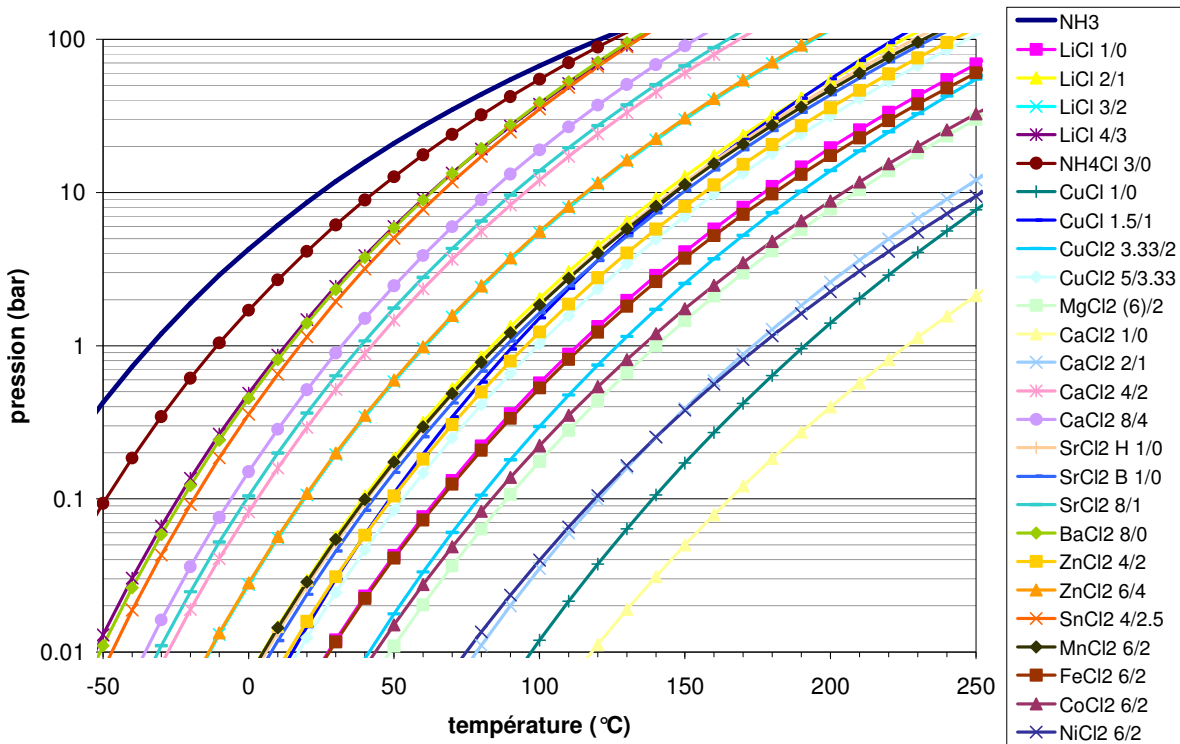


Figure 2.1 : Palette des chlorures ammoniacates dans le diagramme de Clausius-Clapeyron

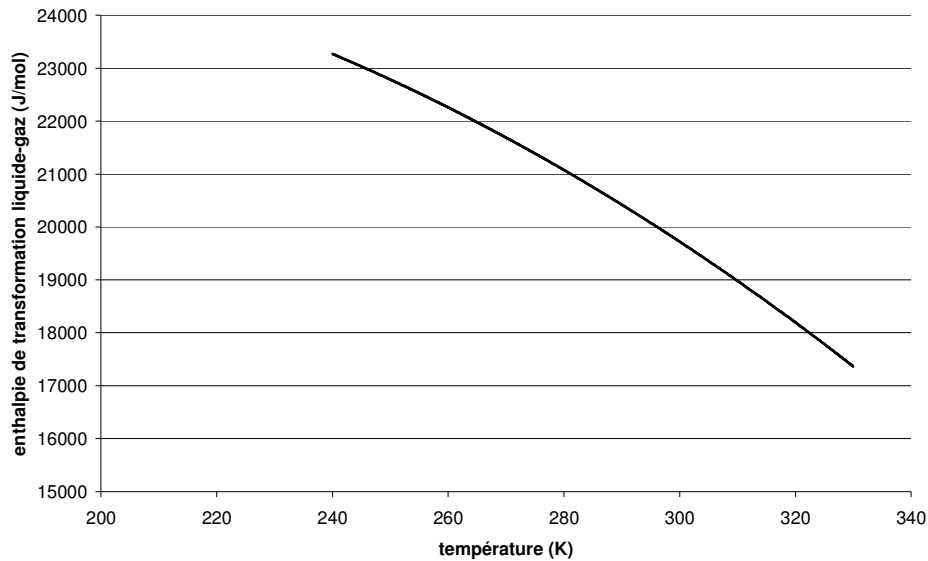
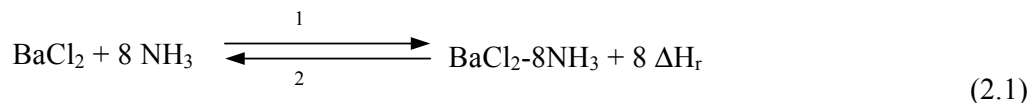


Figure 2.2 : Enthalpie d'évaporation de l'ammoniac entre 240 et 330 K (Mills, 1995).

L'ammoniac peut être utilisé dans les trois types de systèmes à sorption, par absorption, adsorption ou réaction chimique. Cependant, pour une application solaire, donc en présence de source chaude discontinue, il semble plus judicieux d'utiliser un système fonctionnant également de façon discontinue (adsorption et chimisorption), pour éviter les pertes thermiques et le volume important que nécessiterait le stockage de la chaleur nécessaire. De plus, les procédés d'absorption nécessitent des organes de circulation des fluides qui, même s'ils ont des consommations énergétiques négligeable par rapport aux quantités de chaleur engagées, nécessitent l'utilisation d'électricité, ce qui ne correspond pas à nos objectifs d'autonomie énergétique.

Par ailleurs, dans le cas de l'adsorption, le couple possible ammoniac-charbon actif nécessite des températures de régénération du sorbant supérieures à 100°C. Pour une utilisation à partir d'un capteur solaire plan simple, ces températures sont excessives.

Comme présenté figure 2.1, dans le cas de la sorption par réaction chimique solide-gaz, une gamme importante de sels, principalement des chlorures, peut réagir avec l'ammoniac dans différentes gammes de température et de pression. Le choix du sel est cependant limité par la faible température de source chaude en phase de décomposition. En effet, la température de décomposition du sel doit être inférieure à 60-70°C pour des pressions correspondant à la pression d'équilibre de l'ammoniac aux températures extérieures, de 35°C maximum sous nos climats, c'est-à-dire jusqu'à 14 bar environ. Par conséquent, la température de décomposition du sel doit être inférieure à 60-70°C à 14 bar, ce qui exclu un nombre important de sorbants. De plus, en considérant les critères de choix énoncés chapitre 1 paragraphe 3.2 et en particulier la capacité du sel à réagir avec une importante quantité d'ammoniac, afin de limiter la taille du réacteur, un seul sel reste possible : le chlorure de baryum, qui réagit avec l'ammoniac selon la réaction chimique réversible :



Ce couple est particulièrement intéressant, puisque pour chaque mole de sel, 8 moles de NH<sub>3</sub> réagissent et sont cyclées. Ainsi, la densité énergétique des réacteurs est élevée, induisant une masse de réactif limitée pour une application donnée.

**Références :**

Auburtin G., Toxicité aiguë de l'ammoniac, Rapport Final, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), mai 1999.

Legin L., Evolution de la réglementation sur les fluides frigorigènes, Proceedings du Colloque 'Transport et logistique – Le froid efficace!', Perpignan, 20-21 octobre 2004.

Mazet N., Spinner B., Analyse système des machines à froid à sorption chimique solide-gaz, Revue Générale du Froid, 39-45, mars 1993.

Mills F., Heat and mass transfer, ed. Irwin, Chicago, 1995.

## Annexe 3 : Etude de l'équilibre thermodynamique du couple BaCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>

Une étude des données de la littérature concernant le couple BaCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> a montré que ce sel avait déjà été utilisé dans des procédés de production de froid et a permis d'apporter des informations sur la position d'équilibre exacte de sa réaction d'équilibre.

Hüttig et Martin, dès 1922, ont décrit des expériences portant sur la pression de décomposition de ce sel et de l'ammoniac pour des températures comprises entre -15,5 et 0°C. Ces valeurs expérimentales furent reprises par Gillespie et Lurie (1931) et complétées pour une série de températures comprises entre 0 et 50°C. A l'aide de ces valeurs expérimentales, ces auteurs ont alors proposé comme équation de Clapeyron de décomposition pour ce couple :

$$\log(P) = \frac{-1998,04}{T} + 7,13333 \quad (2.1)$$

avec P en atmosphères et T en K.

D'autres expérimentations ont été effectuées plus récemment et présentées par Moutaabbid (1986) et Dufour et al. (1988) entre 26 et 46°C. Suite à ces expérimentations, les auteurs proposent comme équation d'équilibre :

$$\ln(P) = \frac{-38209}{T} + 136,5 \quad (2.2)$$

avec P en Pa et T en K. Ces auteurs mettent en évidence l'existence d'une zone de ralentissement des cinétiques de décomposition dans un domaine limité de pression de 1 à 3 bars.

Boumaraf (1989) a également proposé une expression pour l'équation de Clapeyron d'équilibre du couple BaCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>, suite à une série de mesures expérimentales entre 34,6 et 52°C :

$$\log(P) = \frac{-4422}{T} + 15,80 \quad (2.3)$$

avec P en atm et T en K.

Par ailleurs, des expérimentations ont été effectuées au laboratoire PROMES entre -23 et 55°C et ces expérimentations ont montré qu'à ce niveau de température, la droite d'équilibre thermodynamique réelle de la réaction sel-gaz était bordée par deux droites délimitant une zone dite de pseudo-équilibre (Lepinasse et Spinner, 1994). Les équations d'équilibre correspondantes proposées (Goetz et al., 1997) sont :

$$\text{En synthèse : } P_{\text{syn}}(T) = 4,68 \cdot \exp\left[\frac{-36903}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{308}\right)\right] \quad (2.4)$$

$$\text{En décomposition : } P_{\text{dec}}(T) = 4 \cdot \exp\left[\frac{-49496}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{308}\right)\right] \quad (2.5)$$

avec P en Pa et T en K.

Une représentation de ces différentes équations et des points expérimentaux obtenus par les différents auteurs est donnée figure 3.1. On note une bonne concordance des différentes données sur



la gamme de températures. A l'aide de ces différentes données, l'équation de Clapeyron moyenne pour le couple  $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$  a retenue est :

$$\ln(P) = \frac{-38250}{RT} + \frac{232.4}{R} \quad (2.6)$$

avec P en Pa et T en K.

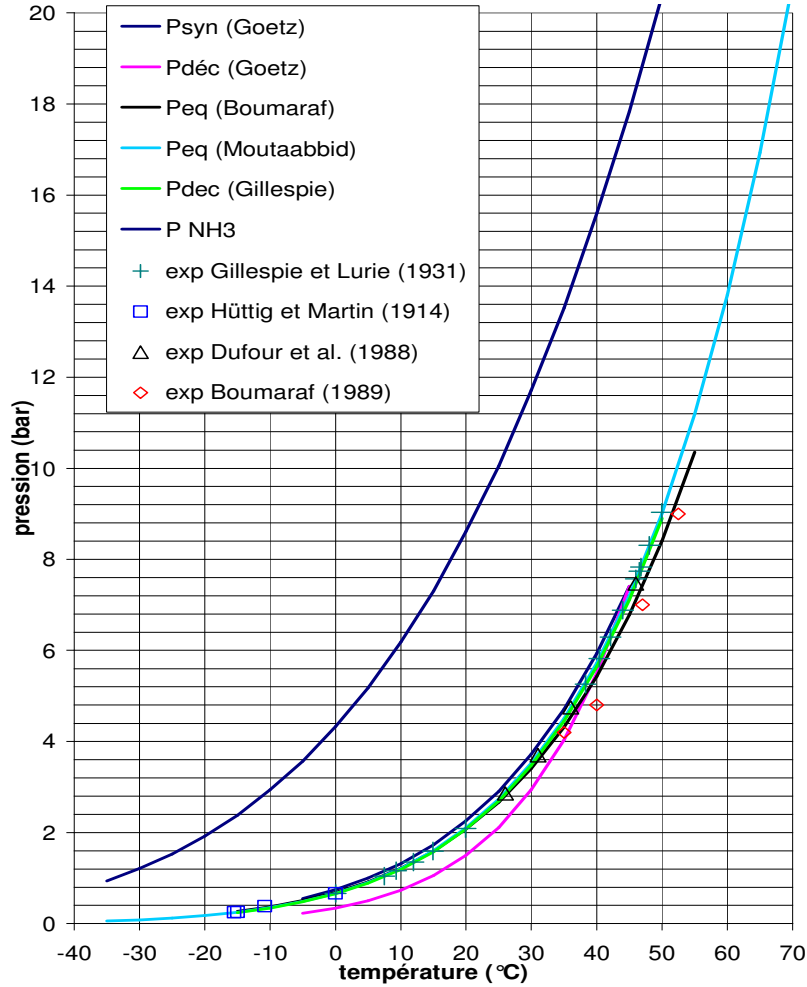


Figure 3.1 : Positionnement des courbes d'équilibre de l'ammoniac et du sel  $\text{BaCl}_2$  dans le diagramme p-T

### Références :

Boumaraf L., Etude des réactions chimiques dans les ammoniacates solides. Application du  $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$  à la réfrigération solaire, thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Grenoble, 15 mars 1989.

Dufour L.-C., de Hartoulari R., Moutaabbid M., Solid-Ammonia systems and solar refrigeration : a kinetic study of the baryum chloride/ammonia system, *Reactivity of Solids*, 5, 205-218, 1988.

Gillespie L.J., Lurie E., Vapor pressures and latent heats for the system:  $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ - $\text{BaCl}_2$ - $\text{NH}_3$ , *Journal of the American Chemical Society*, 53 (8), 2978-2983, 1931.

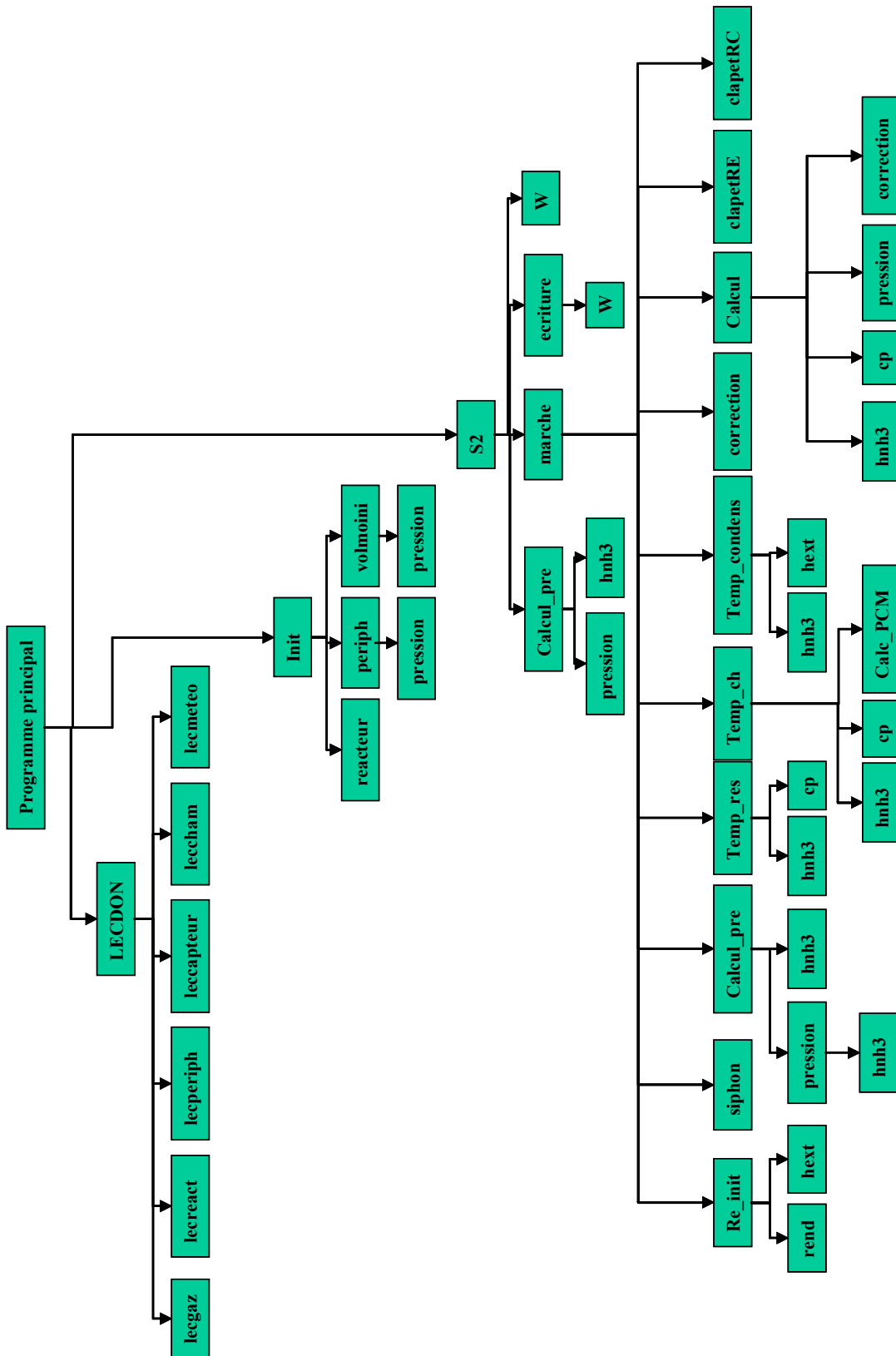
Goetz V., Spinner B., Lepinasse E., A solid-gas thermochemical cooling system using BaCl<sub>2</sub> and NiCl<sub>2</sub>, Energy, 22 (1), 49-58, 1997.

Hüttig G.F., Martin W., Über die Ammoniakate des Baryumhalogenide, Zeitung Anorganische und Allgemeine Chemie, 125, 269-280, 1922.

Lepinasse E., Spinner B., Production de froid par couplage de réacteurs solide-gaz II : performance d'un pilote de 1 à 25 kW, Revue Internationale du Froid, 17 (5), 323-328, 1994.

Moutaabbid M., Pompes à chaleur chimiques et réfrigération solaire. Etude des systèmes solide-gaz : BaCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub>.8NH<sub>3</sub> et Zéolithe 13X-Fréon R22, thèse de doctorat de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Bourgogne, 11 juillet 1986.

# Annexe 4 : Structure du programme



Le programme lire est chargé de lire dans les fichiers correspondants les données voulues pour les affecter aux variables du programme

Les programmes **lecreact**, **leceperiph**, **leccapteur**, **leccham**, **lecmeteo** et **lecgaz** sont chargés de gérer la lecture correspondant aux différentes parties du système, soit respectivement les réacteurs, périphériques (condenseurs, réservoirs et évaporateurs), capteurs solaires, chambre froide, gaz utilisé et données météorologiques.

**LECDON** coordonne la lecture de l'ensemble des données

Le programme **Init** est chargé d'initialiser l'ensemble des variables du programme, soit directement soit en coordonnant l'utilisation des sous-programmes **reacteur**, **periph** et **volmoini**. Ceux-ci sont chargés respectivement de l'initialisation des données des réacteurs, périphériques et des volumes morts.

Le programme de calcul est celui appelé **S2**. Il est réalisé autant de fois que de jours d'évolution simulés.

Le programme **ecriture** est chargé d'écrire à intervalle de temps déterminé les données voulues dans un programme exploitable ensuite par l'utilisateur.

**W** est le programme d'écriture en lui-même, géré par **ecriture**.

**Calcul\_pre** est le programme chargé de calculer la pression dans les différentes parties du système 1 ou 2.

**Pression** est un programme de calcul de la pression d'équilibre liquide/gaz ou solide gaz en fonction de la température.

**Hnh3** est un programme de calcul de l'enthalpie d'évaporation/ condensation de l'ammoniac en fonction de la température.

**Marche** est le programme de gestion du calcul.

**Re\_init** est chargé de réinitialiser les données de l'ensemble des variables du système à chaque pas de temps.

**Rend** permet de calculer le rendement du capteur solaire en fonction de la température extérieure, de la température de la paroi du capteur et de la vitesse du vent à l'instant donné.

**Hext** permet de calculer le coefficient de transfert convectif d'une paroi vers l'air en fonction de la température extérieure, de la température de la paroi, de l'inclinaison de celle-ci et de la vitesse du vent.

**Temp\_res** est chargé du calcul des températures dans le réservoir 1 en fonction de la quantité d'ammoniac condensé ou évaporé.

**Cp** est le programme chargé de calculer la capacité calorifique de l'ammoniac liquide en fonction de sa température.

**Temp\_ch** est chargé du calcul de la température dans la chambre froide en fonction de la quantité d'ammoniac évaporé.

**Temp\_condens** est chargé du calcul de la températures dans les condenseurs en fonction des transferts d'ammoniac effectués et de la température extérieure.

**ClapetRE** est chargé de modéliser le fonctionnement du clapet situé entre le réacteur et l'évaporateur 2 et les échanges de masse lors de son ouverture.

**ClapetRC** est chargé de modéliser le fonctionnement du clapet situé entre le réacteur et le condenseur 2 et les échanges de masse lors de son ouverture.

**Siphon** est chargé de modéliser le fonctionnement du siphon du système 2 et les échanges de masse lors de l'écoulement ou du refoulement de l'ammoniac.

**Calcul** est chargé des calculs de transferts thermiques et massiques dans le cœur du système (réacteurs 1 et 2 et leurs parois, volumes morts 1, 2E et 2R, évaporateur 2, paroi de l'évaporateur 2, capteurs solaires 1 et 2).

**Correction** permet de conserver la valeur de l'avancement X entre 0 et 1 en cas de léger dépassement.

## Annexe 5: Calcul des coefficients de transfert convectif

Corrélations issues de Mills (1995) pour des plaques non horizontales pour le calcul du nombre de Nusselt :

Cas d'un écoulement naturel

- écoulement laminaire (avec  $Ra \leq 10^5$ ) :

$$Nu = 0.68 + 0.67(Ra\psi)^{1/4} \quad (5.1)$$

- écoulement turbulent (avec  $10^5 \leq Ra \leq 10^{12}$ ) :

$$Nu = 0.68 + 0.67(Ra\psi)^{1/4} (1 + 1.6 \cdot 10^8 Ra\psi)^{1/12} \quad (5.2)$$

où Ra est le nombre de Rayleigh de l'écoulement (définition usuelle) et  $\psi$  une fonction de son nombre de Prandtl Pr (définition usuelle), définie par :

$$\psi = \left[ 1 + \left( \frac{0.492}{Pr} \right)^{9/16} \right]^{-16/9} \quad (5.3)$$

Cas d'un écoulement forcé

- écoulement laminaire (avec  $Re \leq 2500$ ) :

$$Nu = 0.664 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (5.4)$$

- écoulement turbulent

$$Nu = 0.029 Re^{0.8} Pr^{0.43} \quad (5.5)$$

où Re est le nombre de Reynolds de l'écoulement et Pr son nombre de Prandtl (définitions usuelles)

Le calcul du coefficient de transfert convectif se fait ensuite grâce à la corrélation  $h = k.Nu$  où k est le coefficient de transfert conductif de la plaque considérée.

### Référence :

Mills F., Heat and mass transfer, ed. Irwin, Chicago, 1995.

## Annexe 6 : Paramètres de dimensionnement introduits dans la modélisation

### Fluide réactif (NH<sub>3</sub>)

masse\_molaire\_de\_NH3\_(Kg/mole)------(Mmol)-----: 0.017  
pression\_de\_reference\_de\_l'equilibre\_L-G\_(bars)------(PM)-----: 4.294  
temperature\_de\_reference\_de\_l'equilibre\_L-G\_(K)------(TM)-----: 273

### Capteur solaire 1

surface\_du\_capteur\_tubes\_(m2)------(Scapteurint)-----: 2  
surface\_du\_capteur\_expose\_soleil\_(m2)------(Scapteurext)-----: 1.9  
masse\_metal\_capteur\_(Kg)------(mcapteur)-----: 45  
angle\_du\_capteur\_avec\_la\_verticale\_(°)------(angle)-----: 50

### Capteur solaire 2

surface\_du\_capteur\_tubes\_(m2)------(Scapteurint)-----: 3.8  
surface\_du\_capteur\_expose\_soleil\_(m2)------(Scapteurext)-----: 3.7  
masse\_metal\_capteur\_(Kg)------(mcapteur)-----: 85  
angle\_du\_capteur\_avec\_la\_verticale\_(°)------(angle)-----: 50

### réacteur 1

(\* cinétique chimique \*)

enthalpie\_de\_reaction\_BaCl2-NH3\_(J/mole\_de\_gaz)------(Dhr)-----: 38250  
pression\_de\_reference\_de\_l'equilibre\_4-6\_(bars)------(Pox)-----: 0.666  
temperature\_de\_reference\_de\_l'equilibre\_4-6\_(k)------(Tox)-----: 273  
coefficient\_stoechiometrique------(stoechio)--: 8

(\* mélange réactif \*)

nombre\_de\_mole\_de\_sel------(nSel)-----: 50  
capacite\_calorifique\_de\_BaCl2(NH3)8\_(J/mole)------(cpsel)-----: 370  
masse\_molaire\_de\_BaCl2\_(Kg/mole)------(Msel)-----: 0.208  
capacite\_calorifique\_du\_graphite\_(j/Kg/K)------(cpgraph)-----: 840  
masse\_de\_graphite(Kg)------(mgraph)-----: 2.3  
porosite\_(-)------(poros)-----: 0.8

(\* géométrie \*)

coef\_d'echange\_thermique\_(W/m2.K)------(Up1)-----: 400  
coef\_d'echange\_thermique\_(W/m2.K)------(Up2)-----: 400  
volume\_libre\_dans\_le\_reacteur(m3)------(Vreact)-----: 0.026

### réacteur 2

(\* cinétique chimique \*)

enthalpie\_de\_reaction\_BaCl2-NH3\_(J/mole\_de\_gaz)------(Dhr)-----: 38250  
pression\_de\_reference\_de\_l'equilibre\_4-6\_(bars)------(Pox)-----: 0.666  
temperature\_de\_reference\_de\_l'equilibre\_4-6\_(k)------(Tox)-----: 273  
coefficient\_stoechiometrique------(stoechio)-: 8

(\* melange reactif \*)

nombre\_de\_mole\_de\_sel------(nse1)-----: 100  
capacite\_calorifique\_de\_BaCl2(NH3)8\_(J/mole)------(cpsel)-----: 370  
masse\_molaire\_de\_BaCl2\_(Kg/mole)------(Msel)-----: 0.208  
capacite\_calorifique\_du\_graphite\_(j/Kg/K)------(cpgraph)-----: 840  
masse\_de\_graphite(Kg)------(mgraph)-----: 4.6  
porosite\_(-)------(poros)-----: 0.8

(\* geometrie \*)

coef\_d'echange\_thermique\_(W/m2.K)------(Up1)-----: 400  
coef\_d'echange\_thermique\_(W/m2.K)------(Up2)-----: 400  
volume\_libre\_dans\_le\_reacteur(m3)------(Vreact)-----: 0.05

#### condenseur 1

surface\_d'echange-(m2)------(sech)-----: 9  
coef\_d'echange-(W/m2.K)------(hint)-----: 1000  
masse\_NH3\_liq\_initialement\_dans\_cond\_(kg)------(mNH3init)-----: 0  
volume\_libre\_condenseur\_(m3)------(Vlperiph)-----: 0.0017  
masse\_d\_acier\_parois\_(kg)------(macier)-----: 22

#### condenseur 2

surface\_d'echange-(m2)------(sech)-----: 22  
coef\_d'echange-(W/m2.K)------(hint)-----: 1000  
masse\_NH3\_liq\_initialement\_dans\_cond\_(kg)------(mNH3init)-----: 0  
volume\_condenseur\_(m3)------(Vlperiph)-----: 0.0043  
masse\_d\_acier\_parois\_(kg)------(macier)-----: 49

#### évaporateur 1

surface\_d'echange-(m2)------(sech)-----: 5  
coef\_d'echange-(W/m2.K)------(hint)-----: 1000  
masse\_NH3\_liq\_initialement\_dans\_evap\_(kg)------(mNH3init)-----: 5  
volume\_libre\_evaporateur\_(m3)------(Vlperiph)-----: 0.001  
masse\_d\_acier\_parois\_(kg)------(macier)-----: 14.3

#### évaporateur 2

surface\_d'echange-(m2)------(sech)-----: 1  
coef\_d'echange-(W/m2.K)------(hint)-----: 1000  
masse\_NH3\_liq\_initialement\_dans\_evap\_(kg)------(mNH3init)-----: 1.5  
volume\_libre\_evaporateur\_(m3)------(Vlperiph)-----: 0.001  
masse\_d\_acier\_parois\_(kg)------(macier)-----: 8.2

#### chambre froide

volume\_chambre\_(m3)------(Vcham)-----: 0.566  
volume\_vide\_(m3)------(Vair)-----: 0.17  
capacite\_calorifique\_air\_(J/Kg.K)------(cpair)-----: 1009  
densite\_air\_(kg/m3)------(roair)-----: 1.4  
capacite\_calorifique\_glace\_273K\_(J/kg.K)------(cpice)-----: 1930  
densite\_glace\_373K\_(kg/m3)------(roice)-----: 910  
coef\_d'echange-(W/m2.K)------(hcham)-----: 10  
temperature\_initiale\_de\_la\_chambre\_(K)------(T)-----: 250  
pertes\_surfaciques\_et\_ouvertures\_(W/K)------(coef)-----: 0.87

PCM

energie\_(froid)\_stockable\_dans\_le\_PCM\_(J)-----(energmax)-----: 8000000  
temperature\_de\_changement\_de\_phase\_PCM\_(K)----(temp)-----: 250.15  
capacite\_calorifique\_PCM\_(J/Kg.K)----- (cpPCM)-----: 4000  
densite\_PCM\_(kg/m3)----- (roPCM)-----: 1000

divers

increment\_de\_temps\_(s)----- (dt)-----: 0.1  
difference\_de\_pression\_clapets\_(bar)----- (deltaclap)-----: 0.3  
difference\_de\_pression\_siphon\_ecoulement\_(bar)----- (deltasipecoul)-----: 0.02  
difference\_de\_pression\_siphon\_refoulement\_(bar)----- (deltasipref)-----: 0.02  
diametre\_des\_tubes\_de\_raccordement\_(m)----- (diamtube)-----: 0.01  
longueur\_des\_tubes\_volume\_mort\_1\_(m)----- (longtube1)-----: 10  
longueur\_des\_tubes\_volume\_mort\_2R\_(m)----- (longtube2R)-----: 0.5  
longueur\_des\_tubes\_volume\_mort\_2C\_(m)----- (longtube2C)-----: 1  
diametre\_du\_tube\_du\_siphon\_(m)----- (diansip)-----: 0.002  
longueur\_du\_tube\_du\_siphon\_(m)----- (longsip)-----: 1



## Annexe 7 : Caractérisation de la chambre froide

La chambre froide utilisée présente un volume à vide de 566 litres. Le volume final utile de la chambre est légèrement inférieur, puisque l'évaporateur primaire est placé à l'intérieur de celle-ci. Le plan de la chambre froide est présenté Figure 7.1. L'isolant choisi est l'Isopirflam, mousse de polystyrène extrudé, présentant une conductivité thermique théorique de  $0.022 \text{ W}/(\text{m.K})$  à  $10^\circ\text{C}$ . L'épaisseur de cet isolant est de 15 cm. Il a été revêtu d'Armacal, calorifuge pare-vapeur qui assure l'étanchéité extérieure de la chambre froide et sa protection. Le jointurage entre les plaques d'isolant est assuré par un mastic spécifique. La chambre froide s'ouvre par le dessus, la paroi supérieure a été séparée en deux parties et munie d'une charnière permettant l'ouverture. Elle a été recouverte dans un but de protection et de consolidation, d'une coque en contreplaqué de 8 mm d'épaisseur.

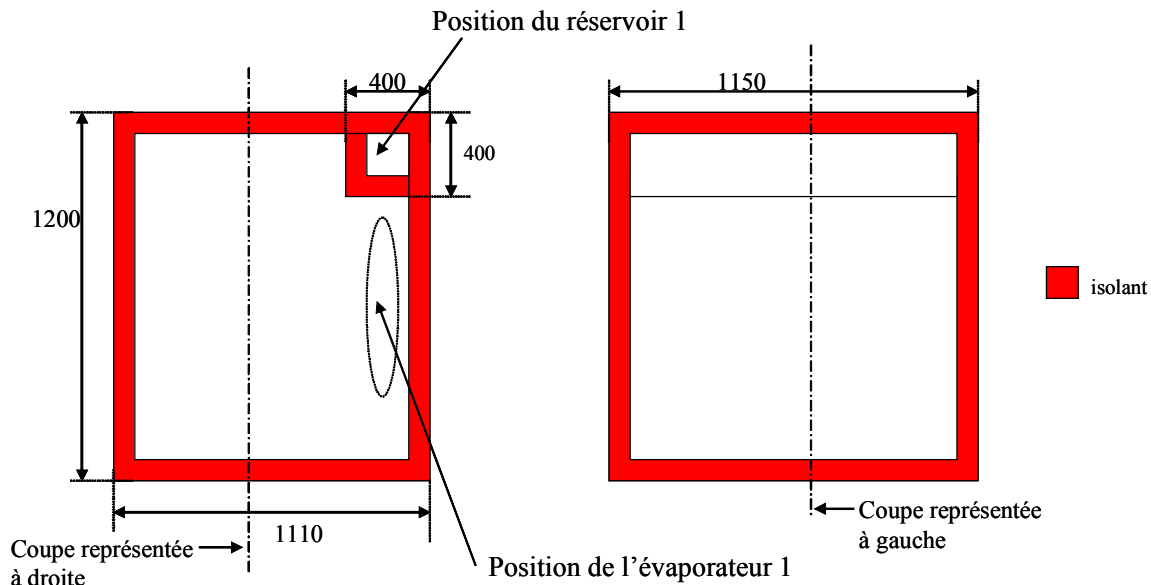


Figure 7.1 : Plan de la chambre froide

Suite à la construction de la chambre froide, celle-ci a été caractérisée thermiquement afin de s'assurer de la bonne mise en œuvre des matériaux ainsi que des performances de l'isolant. La caractérisation permet ainsi de quantifier plus précisément le froid à produire quotidiennement par l'évaporateur primaire afin de conserver une température inférieure à  $-18^\circ\text{C}$  en continu dans la chambre froide.

Par soucis de simplification, la caractérisation de la chambre a été effectuée en chauffage et non en refroidissement. Une résistance chauffante délivrant une puissance variable a été placée à l'intérieur de la chambre et la montée en température puis le refroidissement de la chambre ont été mesurés et enregistrés à l'aide de thermocouples placés à l'intérieur et sur ses parois. Le positionnement des thermocouples est présenté sur la figure 7.2 et dans le tableau 7.1.

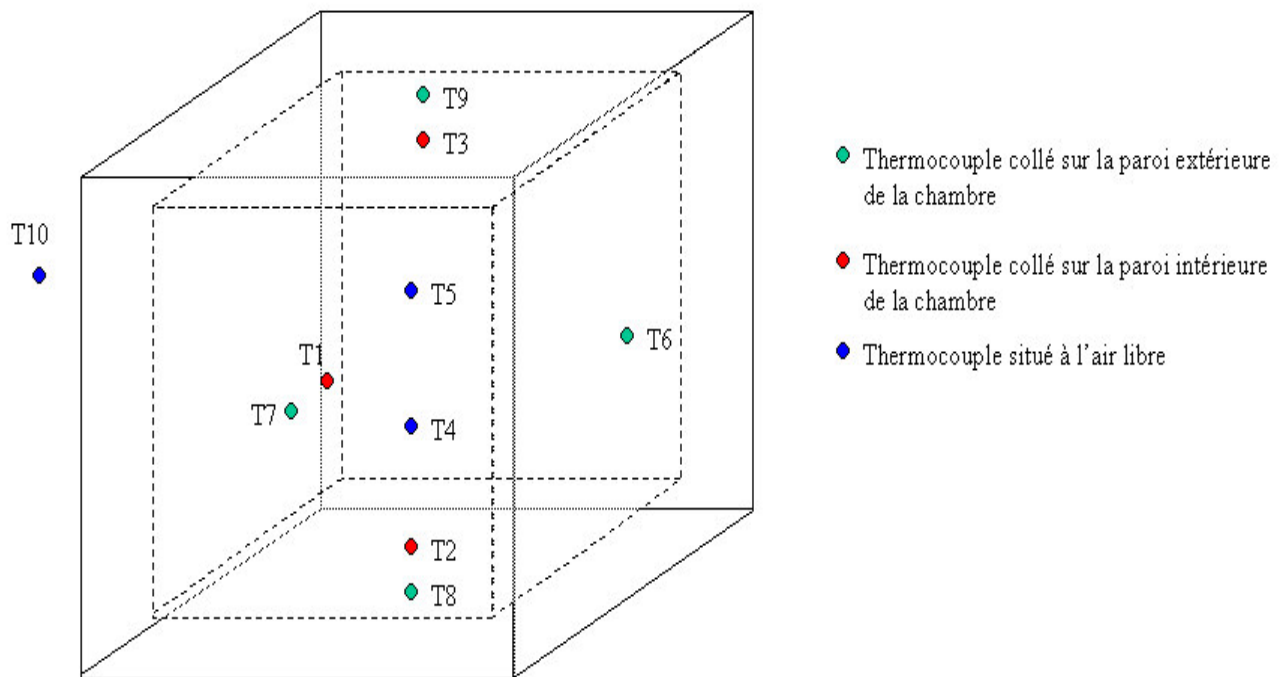


Figure 7.2 : Répartition des thermocouples lors de la caractérisation de la chambre froide

Thermocouple n° :	positionnement
1	Collé sur la face interne de l'isolant, paroi avant
2	Collé sur la face interne de l'isolant, paroi inférieure
3	Collé sur la face interne de l'isolant, paroi supérieure
4	Suspendu dans l'air à l'intérieur de la chambre, à 30 cm du fond
5	Suspendu dans l'air à l'intérieur de la chambre, à 60 cm du fond
6	Collé sur la face externe du contreplaqué, paroi latérale
7	Collé sur la face externe du contreplaqué, paroi avant
8	Collé sur la face externe du contreplaqué, paroi inférieure
9	Collé sur la face externe du contreplaqué, paroi supérieure
10	Suspendu dans l'air extérieur de la chambre

Tableau 7.1 : Positionnement des thermocouples de caractérisation de la chambre froide

La figure 7.3 donne un exemple de résultat brut obtenu lors de la caractérisation de la chambre, lors d'une montée en température de la chambre froide. La puissance émise par la résistance lors de cette caractérisation est de 39.15 W. Cette valeur a été choisie après calcul théorique de la résistance thermique de la chambre pour que la température à l'intérieure de celle-ci ne dépasse pas 100°C, température maximum supportée par le mastic.

Les températures à l'intérieur de la chambre augmentent pour se stabiliser après environ 35 heures. La température T3 monte très rapidement et se stabilise à environ 110°C. Cela s'explique par le positionnement du thermocouple correspondant, à la verticale de la résistance chauffante. La haute température lue par ce thermocouple est due à la convection circulaire qui s'établit très rapidement dans la chambre.

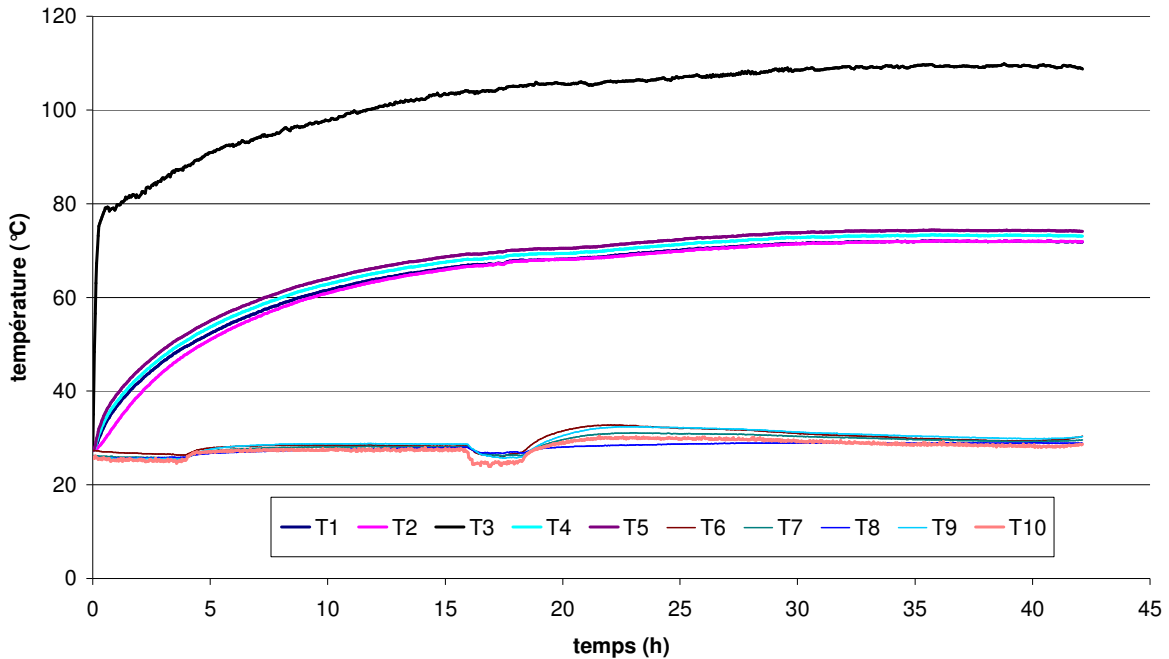


Figure 7.3 : Résultats de caractérisation

Les thermocouples T1, T2, T4 et T5 présentent par contre des valeurs de température relativement proches (écart maximum de 4°C entre ces valeurs). La caractérisation de la chambre a donc été effectuée sur la base d'une moyenne de température sur ces 4 thermocouples. La température de référence (température de la pièce où se situait la chambre froide, T10) varie également au cours de la mesure, en fonctionnement de la marche ou de l'arrêt du système de climatisation dans la pièce. Ces variations relativement limitées (+ ou - 2.5°C autour de 27°C) ont également été négligées lors des calculs des performances de la chambre froide.

Enfin, les écarts de température entre l'air de la pièce et les thermocouples collés sur la paroi extérieure de la chambre froide ont été considérés comme négligeables. En effet, ces écarts ne dépassaient pas 2°C, soit un écart plus faible que la variation de la température de référence. De plus, la différence entre les températures était explicable par la position du thermocouple dans la pièce (proximité d'une ouverture vers l'extérieur, d'une bouche de climatisation ou du sol) plus que par sa position sur la chambre froide elle-même.

Deux montées et deux descentes successives de température de la chambre ont été mesurées. L'équation différentielle régissant l'évolution de la température de la chambre est établie :

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT_{\text{chambre}}}{dt} = \dot{q} - K \cdot S \cdot (T_{\text{chambre}} - T_{\text{pièce}}) \quad (7.1)$$

où  $m \cdot C_p \cdot \frac{dT_{\text{chambre}}}{dt}$  représente l'échauffement de l'intérieur de la chambre froide (air intérieur et isolant),  $\dot{q}$  représente la puissance de chaleur produite par la résistance chauffante et  $K \cdot S \cdot (T_{\text{chambre}} - T_{\text{pièce}})$  le transfert de chaleur à travers les parois.

La solution analytique à l'équation (7.1) est calculée simplement :

$$T_{\text{chambre}} - T_{\text{pièce}} = \frac{\dot{q}}{K \cdot S} \left(1 - e^{-\frac{K \cdot S \cdot t}{m \cdot C_p}}\right) \quad (7.2)$$

L'étude du régime stationnaire des courbes de caractérisation permet de calculer la valeur du coefficient de transfert thermique  $K \cdot S$ . Une fois cette valeur déterminée, l'étude du régime transitoire permet de déterminer une valeur approchée de la capacité calorifique de l'ensemble {air intérieur+isolant},  $m \cdot C_p$ .

Le tableau 7.2 donne les résultats des calculs de ces différentes valeurs pour les deux montées et les deux descentes en température.

	$\dot{q}$ (W)	$K \cdot S$ (W/K)	$m \cdot C_p$ (J/K)
Montée 1	39.4	0.875	13400
Descente 1			18000
Montée 2	39.5	0.864	12500
Descente 2			12100

*Tableau 7.2 : Résultats de caractérisation de la chambre froide*

La valeur de coefficient de transfert thermique  $K \cdot S$  retenue est donc de 0.87 W/K (+/- 0.6%), soit pour une surface moyenne de la chambre froide de 6 m<sup>2</sup> un coefficient de transfert  $K$  de 0.145 W/(K.m<sup>2</sup>). La valeur de la capacité calorifique de la chambre froide est calculé avec une incertitude beaucoup plus importante, compte tenu de la valeur très différente des autres obtenue lors de la première descente en température. Ce coefficient aurait une valeur moyenne de 14000 J/K (+/- 28.5%).

La valeur du coefficient de transfert thermique obtenue permet de déterminer la puissance de froid à produire en continu dans la chambre froide pour garantir son maintien à température inférieure à -18°C : en supposant une pièce à 25°C, la puissance de froid dissipée est de 37.4 W. Ce calcul suppose que la valeur du coefficient de transfert calculé en chauffage est conservé en refroidissement.

## Annexe 8 : Instrumentation

L'instrumentation utilisée pour quantifier le comportement du prototype est présentée sur les figures pages suivantes. Elle compte :

- 57 thermocouples répartis sur les différents organes du système, dans l'air extérieur, la pièce où est située la chambre froide et en différents points de la chambre froide. Les capteurs de température sélectionnés sont des thermocouples de type K.
- un capteur de pression pour le système primaire (l'ensemble du système est à pression uniforme) et deux capteurs de pression pour le système secondaire (mesurant la pression dans le condenseur et dans l'évaporateur 2). Les trois capteurs de pression choisis sont les « Transmetteurs de pression E10 » Bourdon Heanni. Leur plage de mesure se situe entre 0 et 25 bars. Ils renvoient un signal de 4-20 mA.
- un capteur de niveau de l'ammoniac liquide dans le réservoir de la chambre froide pour quantifier l'avancement de la réaction dans le système 1 et un capteur de niveau l'ammoniac liquide dans le réservoir de l'évaporateur 2 pour quantifier l'avancement de la réaction dans le système 2 et le remplissage de l'évaporateur 2 en phase de nuit. Les sonde de niveau utilisées sont des « Multicap T DC » Endress & Hauser. Elles sont munies d'une tige capacitive et d'un boîtier électronique qui renvoie un signal de 4-20 mA sous excitation d'une boucle de courant. Le premier capteur a une tige de 40 cm. Il mesure la hauteur de liquide dans le réservoir primaire. Le second mesure la hauteur de liquide dans l'évaporateur secondaire, grâce à une tige capacitive de 125.5 cm.
- un pyranomètre mesurant l'énergie solaire incidente. Le pyranomètre Kipp & Zonen permet de mesurer l'ensoleillement diffus que reçoivent les capteurs au cours des phases de jour. Il délivre  $11.5 \mu\text{V}/(\text{W}.\text{m}^2)$  converti en 4-20 mA par un transmetteur.

Liste des capteurs sur le prototype avec leur numéro :

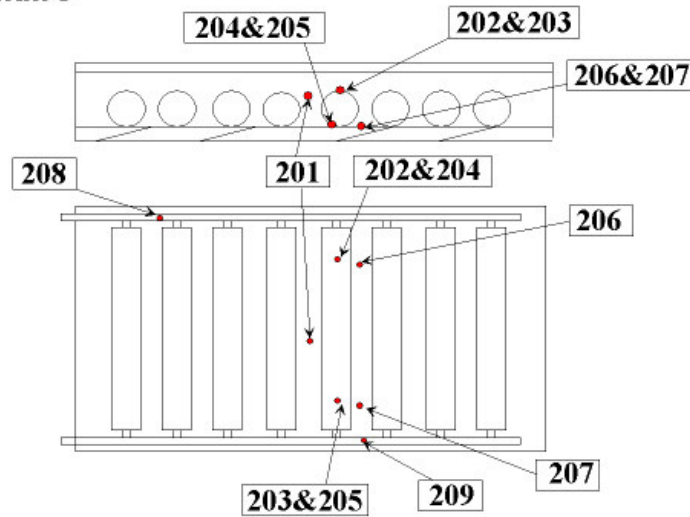
Chambre Froide	101	Evaporateur 1 Milieu
	102	Evaporateur 1 Haut
	103	Evaporateur 1 Bas
	104	Air Milieu
	105	Air Haut
	106	Air Bas
	107	Isolant
	108	entrée CF
	109	Réservoir 1 Haut
	110	Réservoir 1 Bas
	111	Hall expérimental
	112	Evaporateur 1
	113	Air fond chambre Bas
	114	Air fond chambre Milieu
	115	Air fond chambre Haut
	116	Air avant chambre Haut
	117	Evaporateur 1
	121	Pression1

	122	Niveau 1
Capteur primaire	201	Air intérieur capteur primaire
	202	Réacteur Haut
	203	Réacteur Bas
	204	sous Réacteur haut
	205	sous Réacteur bas
	206	plaque H
	207	plaque B
	208	Collecteur Haut
	209	Collecteur Bas
	210	Condenseur 1 Haut
	211	Condenseur 1 Bas
	212	Réservoir évaporateur 2
Capteur secondaire A	213	Air intérieur capteur secondaire A
	214	Réacteur A Haut
	215	Réacteur A Bas
	216	sous Réacteur A haut
	217	sous Réacteur A bas
	218	Plaque H
	219	Plaque B
	220	Ailettes Haut Haut
	221	Pression evap2
	222	Pression cond2
	301	Ailettes Haut Bas
	302	Ailettes Bas Haut
	303	Ailettes Bas Bas
	304	Air extérieur Haut
305	Air extérieur Bas	
Capteur secondaire B	306	Air intérieur capteur secondaire B
	307	Réacteur B Haut
	308	Réacteur B Bas
	309	sous Réacteur B haut
	310	sous Réacteur B haut
	311	Plaque H
	312	Plaque B
	313	Ailettes Haut Bas
	314	Ailt H B
	315	Ailettes Bas Haut
	316	Ailettes Bas Bas
	317	Condenseur2 Haut
	318	Condenseur2 Bas
	319	Air extérieur
	320	Réservoir condenseur 2
	321	Niveau 2
	322	Solarimètre

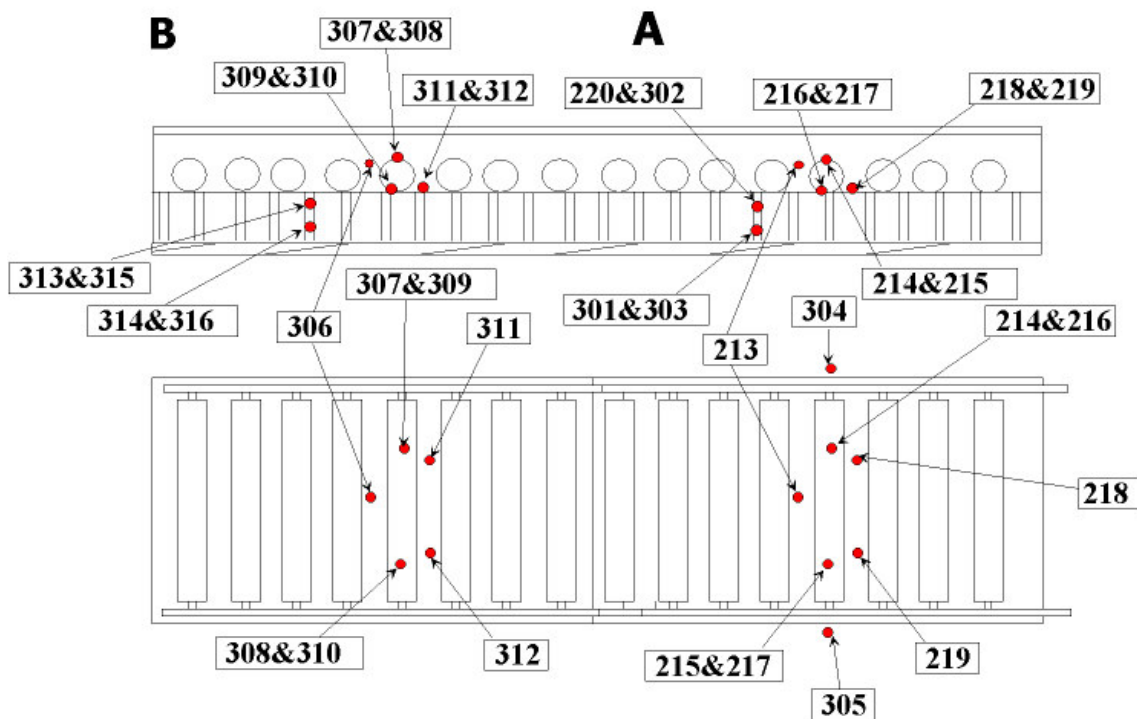
## Emplacement de capteurs

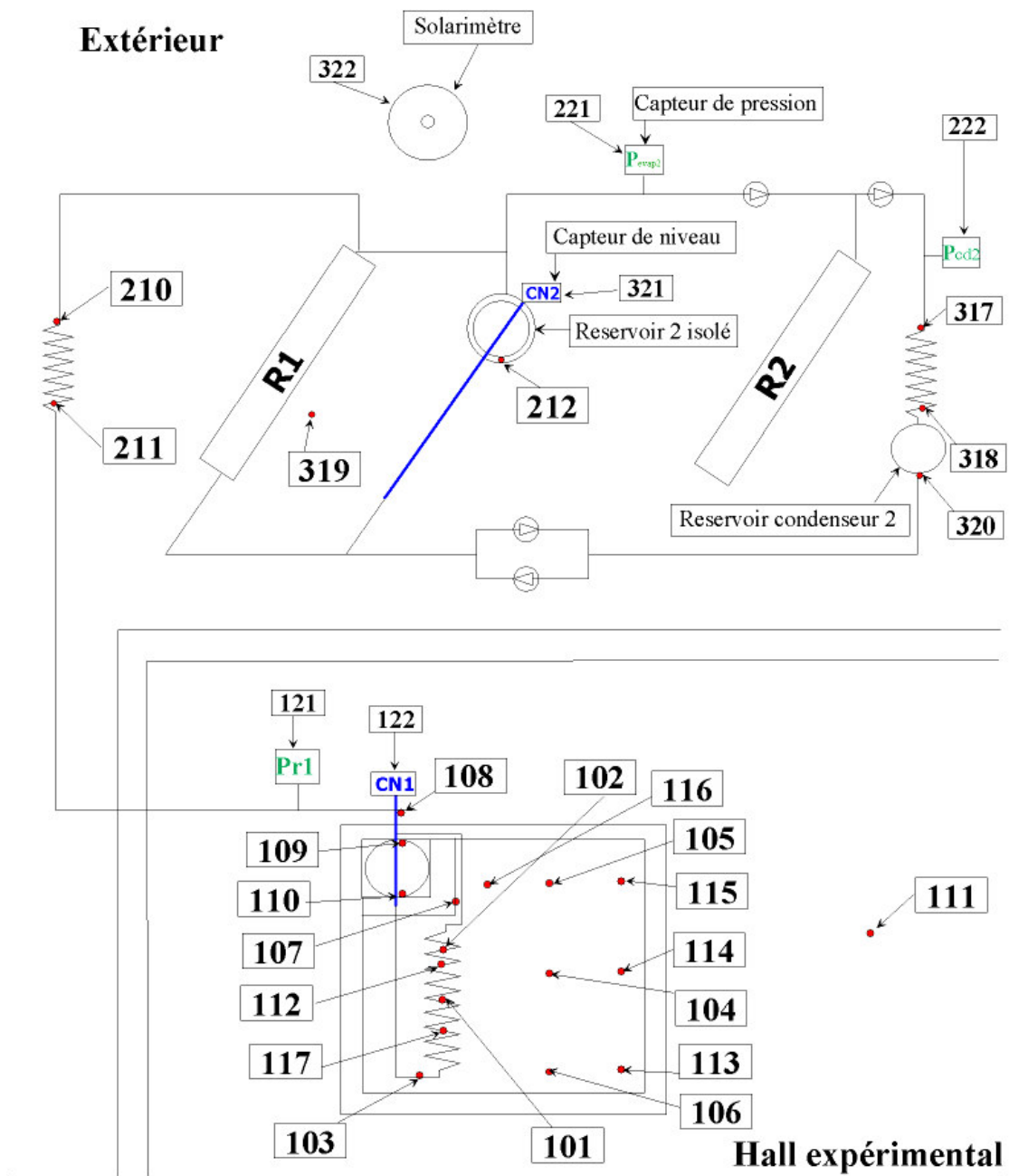
Les thermocouples sont représentés par un point rouge. Les capteurs de niveau par une ligne bleue et les capteurs de pression sont en vert

### Réacteur primaire



### Réacteur secondaire

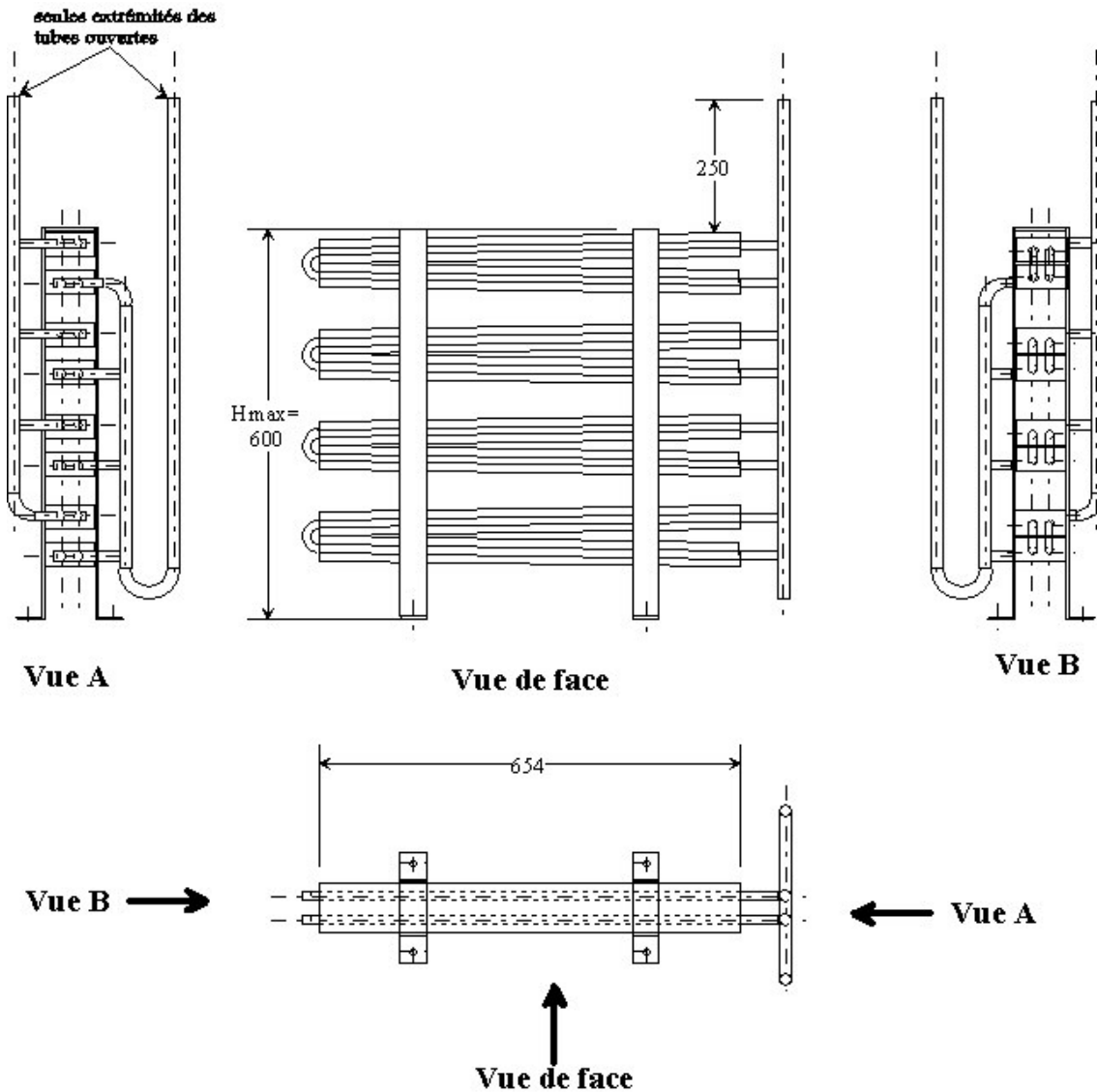






# Annexe 9: Plans des éléments du prototype

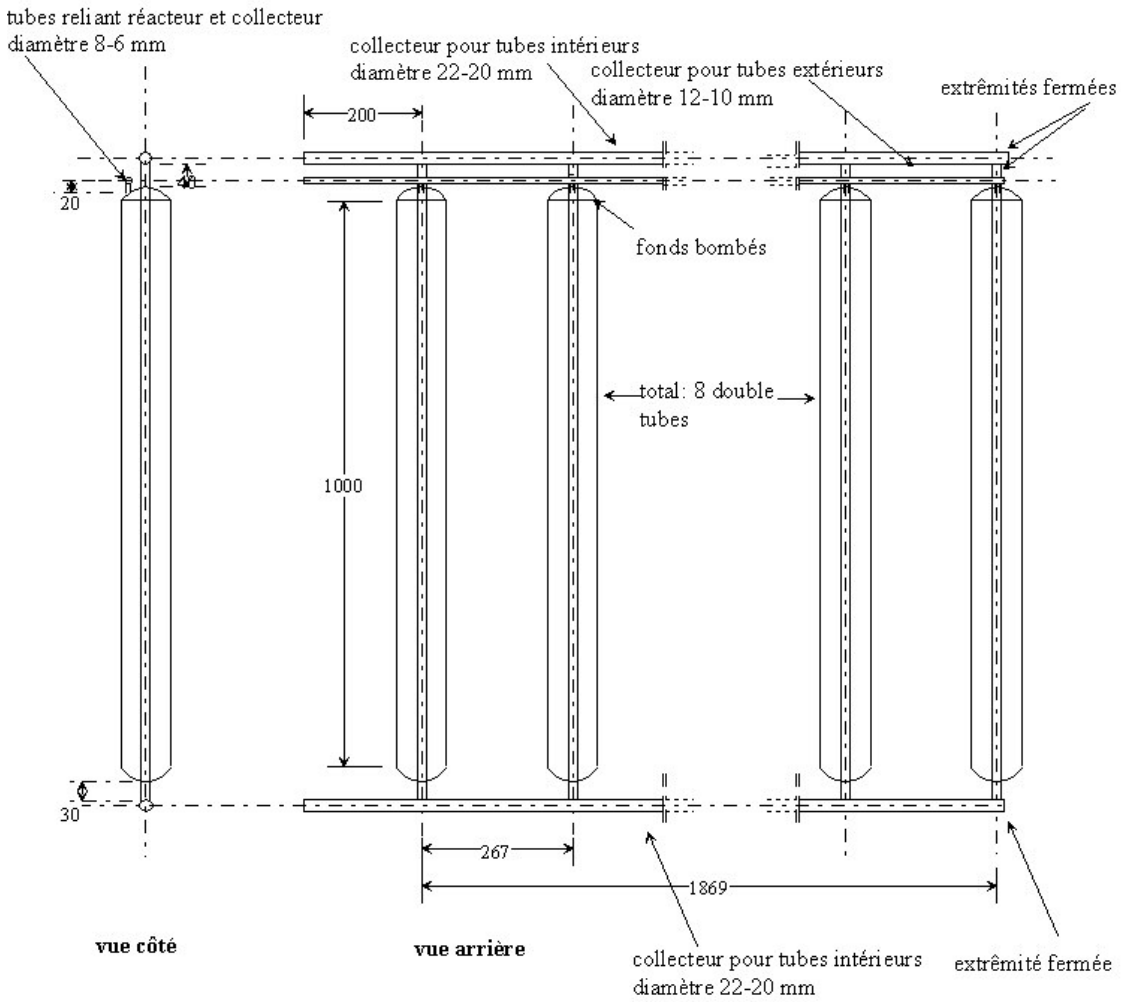
## Evaporateur 1



### EVAPORATEUR POUR AMMONIAC

tube 14-11mm inox  
ailettes 80\*40 mm aluminium / pas de 6 mm  
8 longueurs de 654mm soit 5.23m avec surface au ml  
de 1.048m<sup>2</sup>, soit une surface d'échange de 5.48m<sup>2</sup>  
tubes des collecteurs diamètre 18-20mm

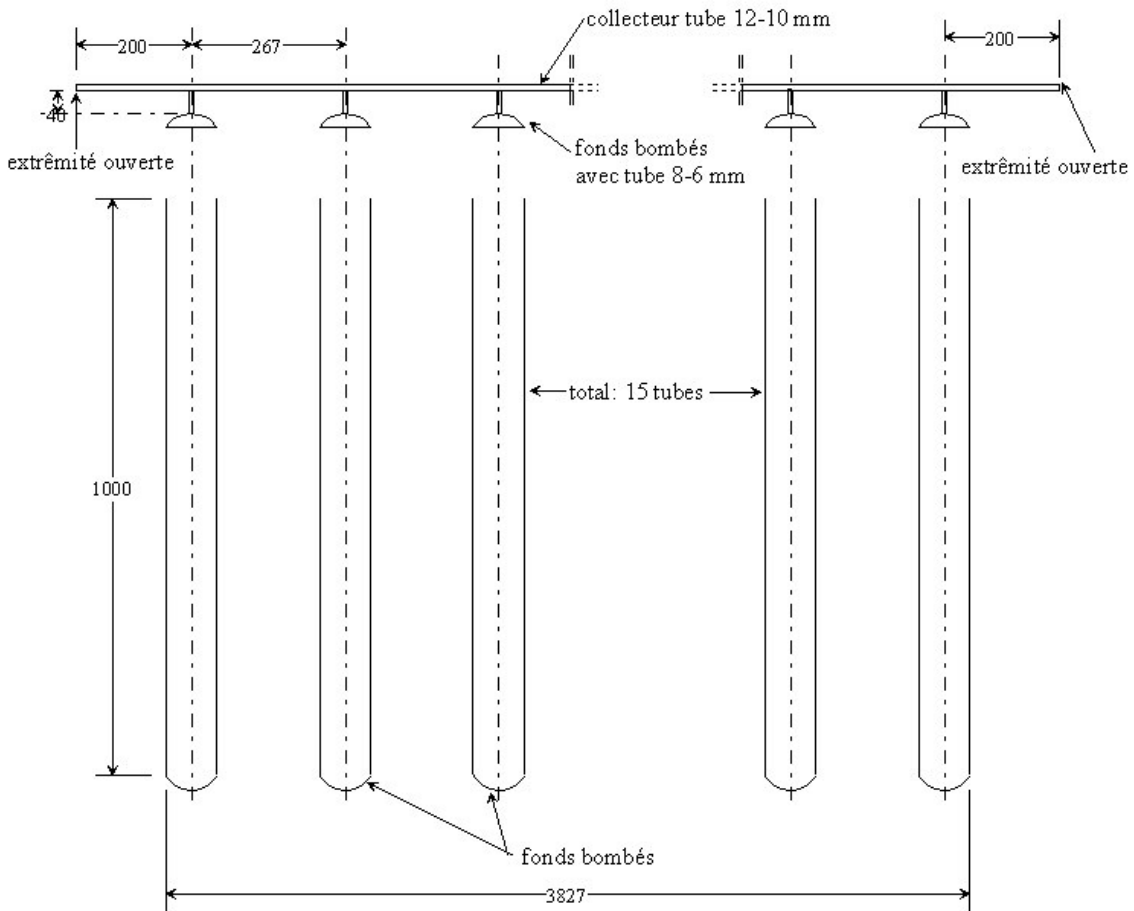
# Réacteur 1



## REACTEUR 1 après remplissage et assemblage

8 tube 88.9-85.7 mm inox longueur: 1000 mm  
 fonds bombés assemblés par un collecteur haut 12-10 mm  
 traversés par tubes intérieurs diamètre 16-14 mm inox  
 assemblés par 1 collecteur haut et un collecteur bas 22-20 mm

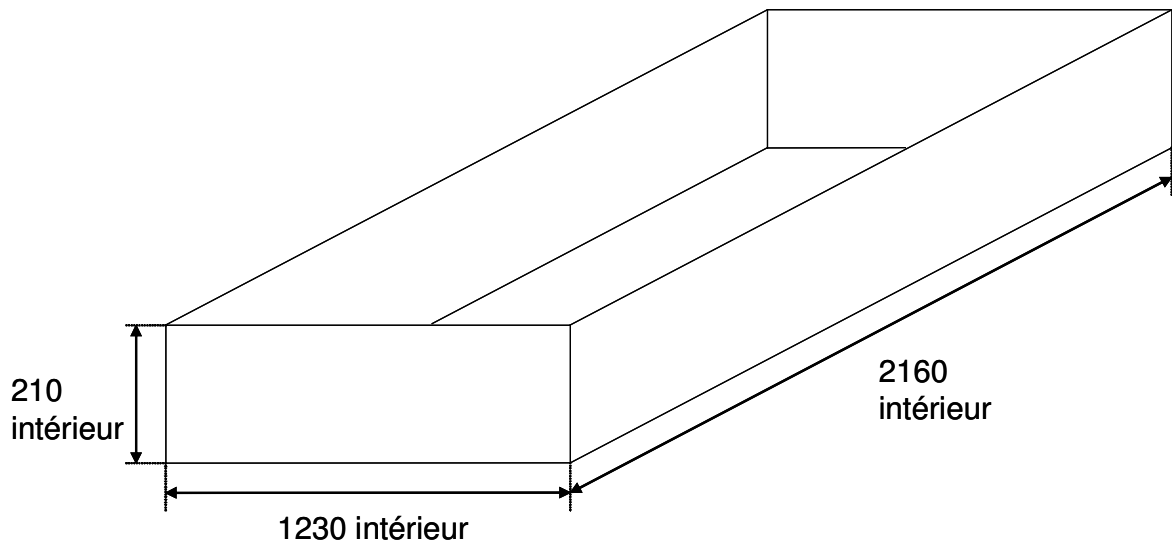
## Réacteur 2



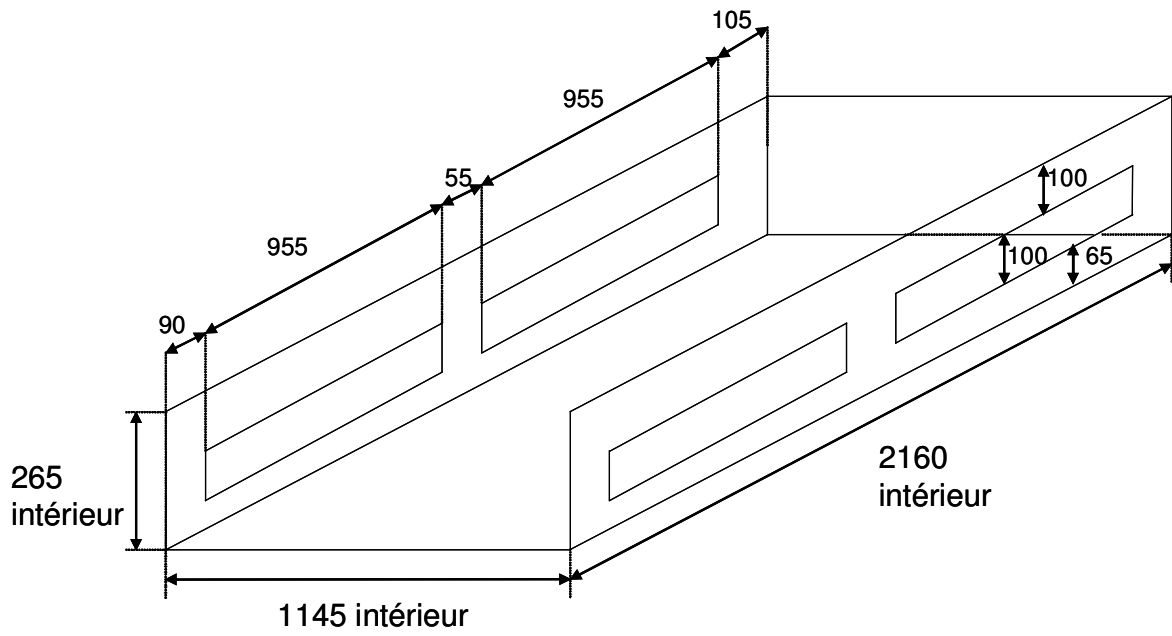
### REACTEUR 2

15 tube 88.9-85.7 mm inox longueur: 1000 mm  
fonds bombés  
assemblés après remplissage des réacteurs

## Carter du capteur 1

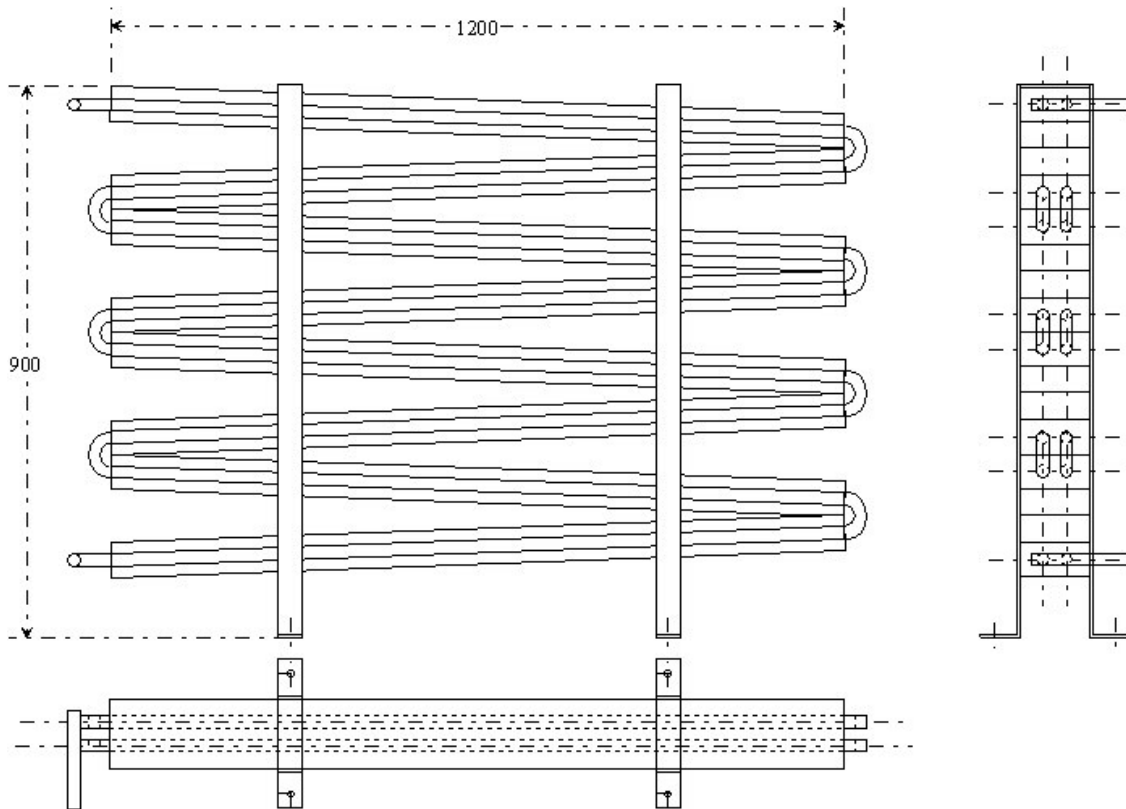


## Carter du capteur 2



## Condenseur 2

Les plans des deux condenseurs sont similaires



### CONDENSEUR POUR AMMONIAC

tube 16\*20 inox  
ailettes 57\*114 aluminium / pas de 5 mm  
8 longueurs de 1200mm soit 9.6m avec une surface au  
ml de 2.49m<sup>2</sup>, soit une surface d'échange de 23.9m<sup>2</sup>.

## Annexe 10: Montage du prototype



Mélange réactif

Remplissage des réacteurs avec le mélange  $\text{BaCl}_2$  anhydre - GNE

Tubes de réacteur



Perçage des diffuseurs et mise en place des grilles métalliques

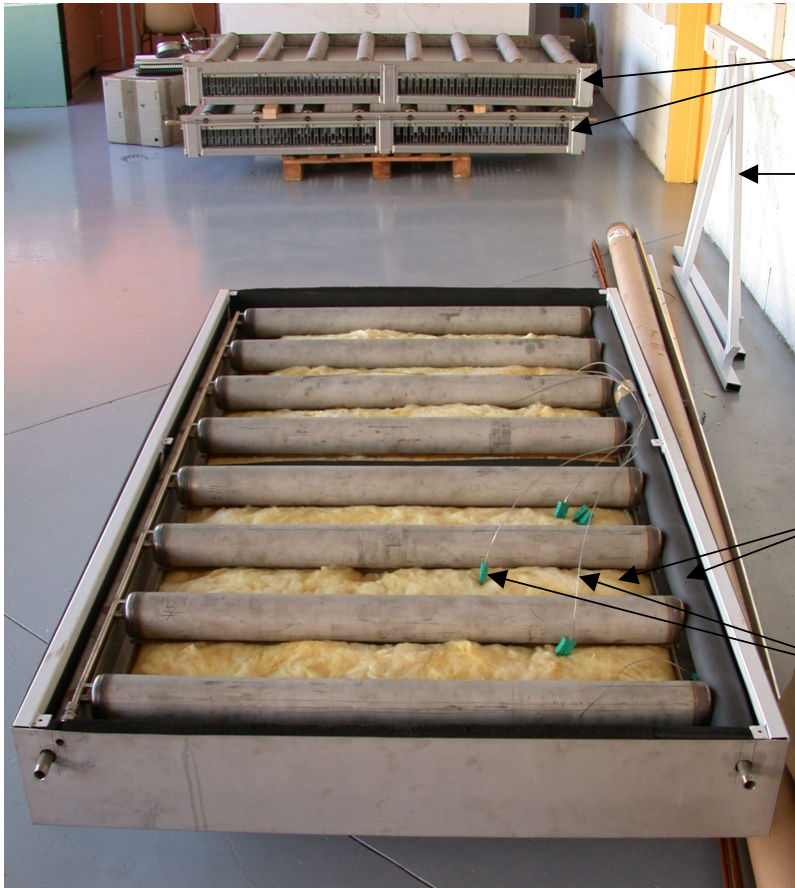


Réacteur primaire  
assemblé



Réacteur  
secondaire  
assemblé en  
2 parties





Réacteur secondaire en 2 parties

Montants pour installation des capteurs

Isolation et mise en place de l'instrumentation du capteur primaire

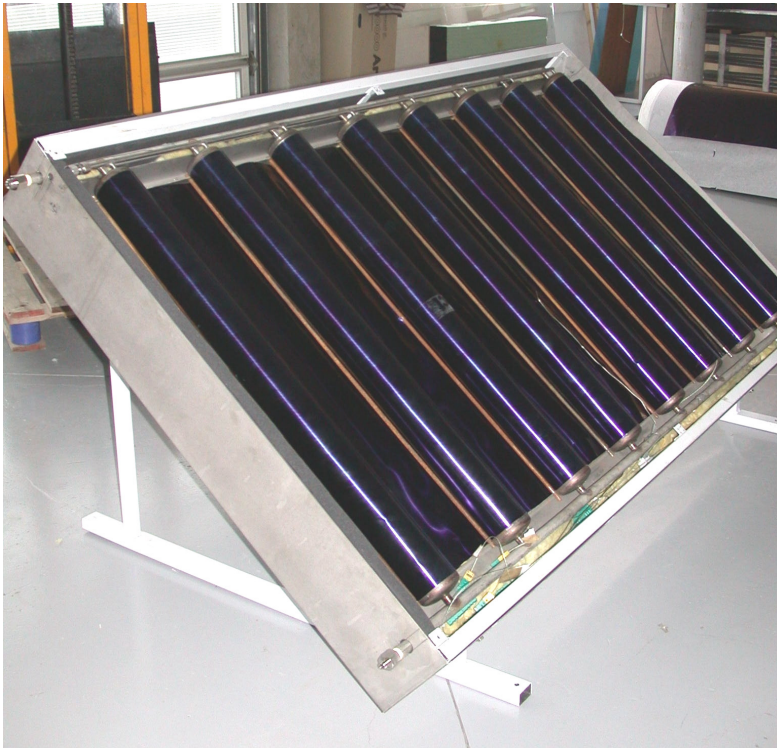
Laine de verre et isolant mousse haute température

Thermocouples K



Test en pression du réacteur 1





Réacteur 1  
recouvert de film de  
cuivre absorbant



Installation des  
capteurs sur le  
toit

Capteur 1

Capteur 2  
(2 parties)



Mise en place  
du vitrage du  
capteur 2

Ouvertures dans  
le carter 2 pour  
améliorer la  
convection  
nocturne

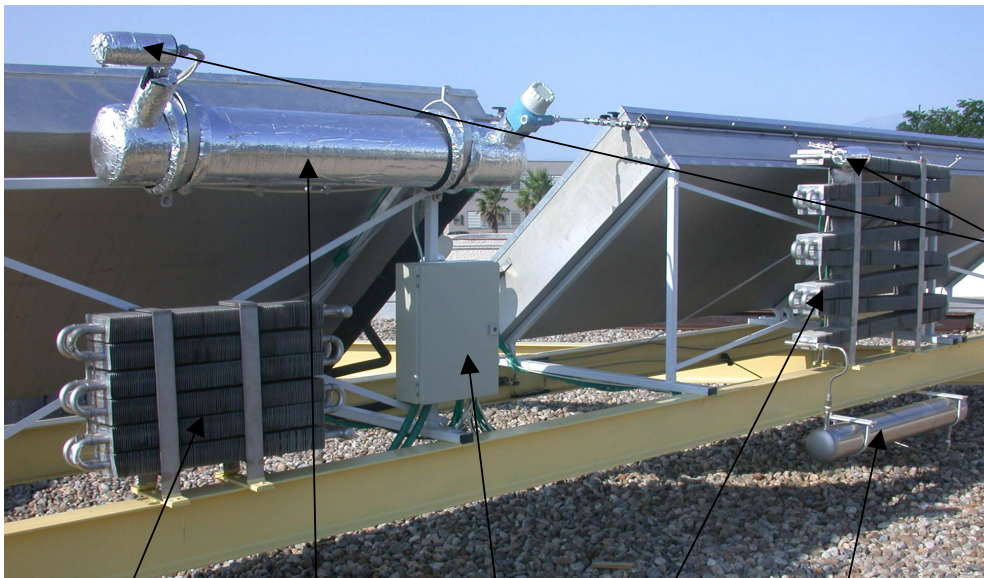


Volets mis en  
place pour bloquer  
la convection  
diurne

Moteur

Volets (et léger  
décalage par  
rapport au carter  
pouvant laisser  
passer de l'air  
extérieur)





Installation des périphériques

Capteurs de pression

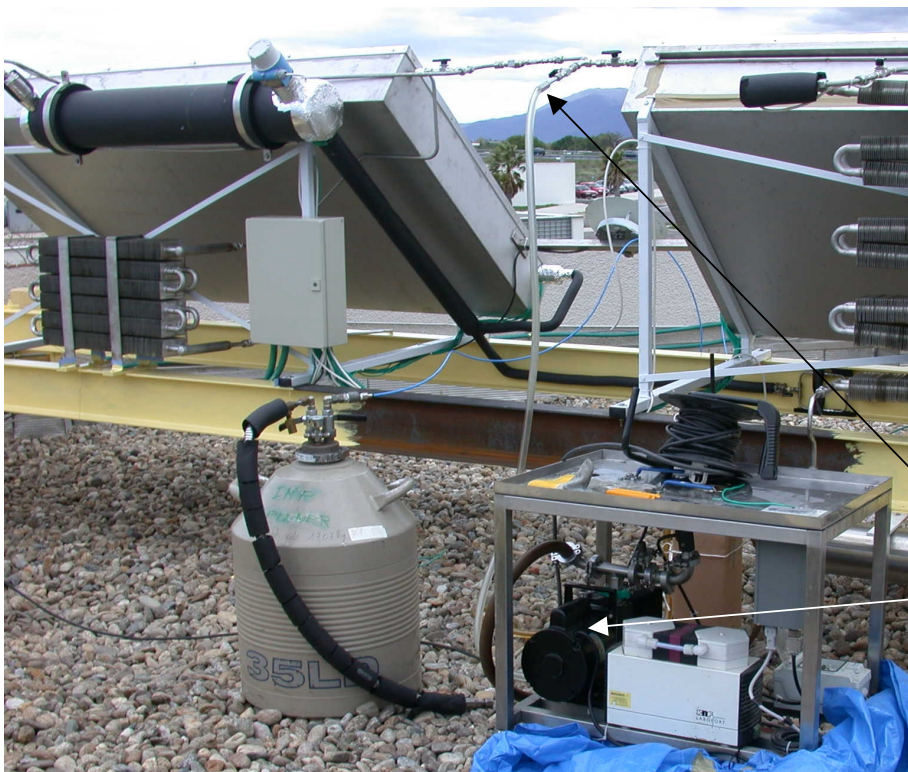
C1

réservoir de E2

C2

réservoir 2

Armoire d'instrumentation



Mise sous vide du système secondaire

Connexion au système secondaire

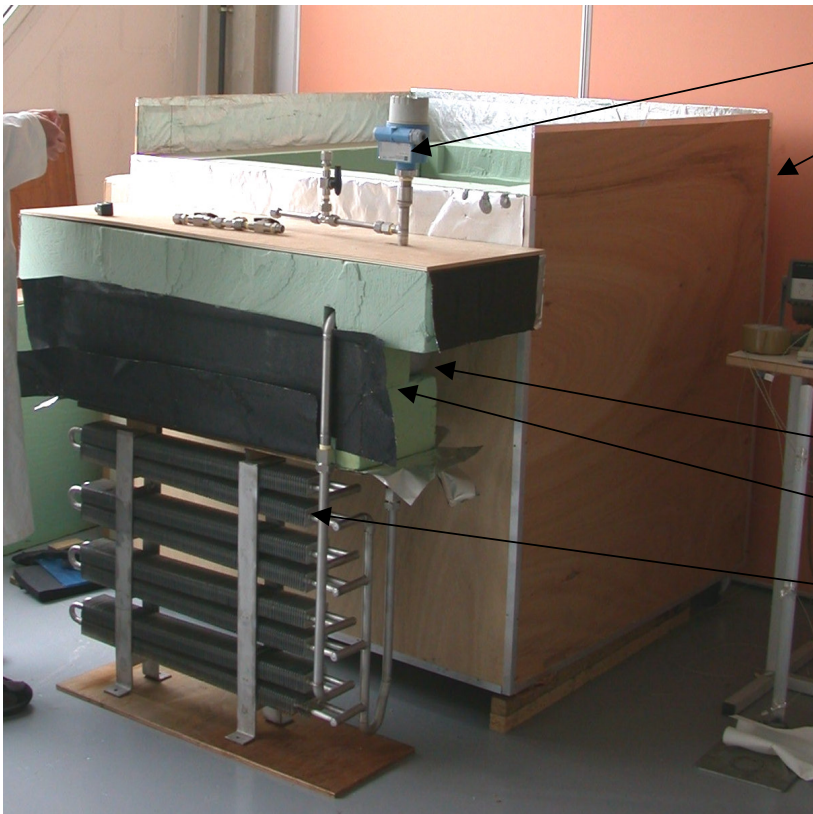
Pompe à vide lubrifiée



Pare-vapeur

Isopirflam

Construction de la chambre froide : mise en place du mastic de jointage



Capteur de niveau 1

Chambre froide

Mise en place de E1 et isolation du res 1 avant mise en place dans la chambre froide

Réservoir 1

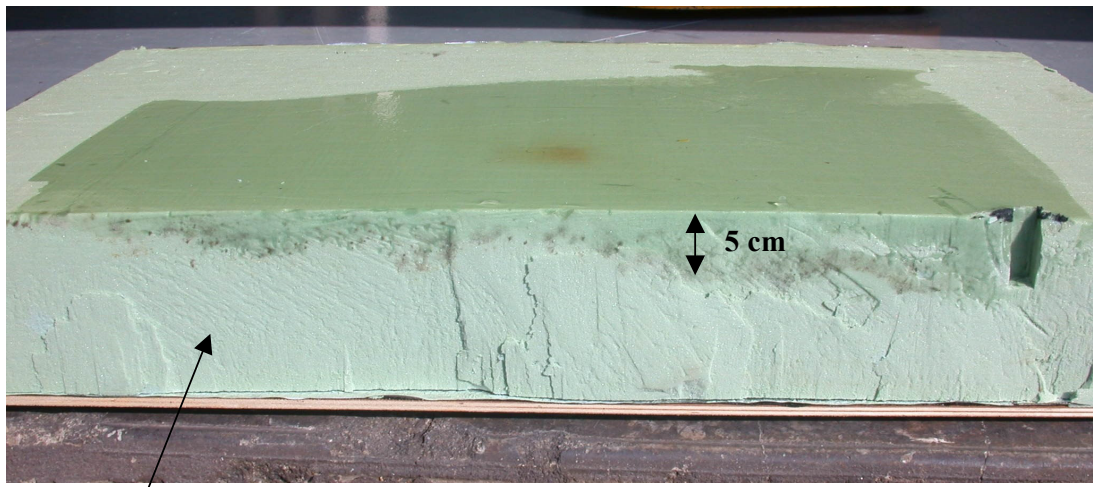
Isolation du res 1

E1



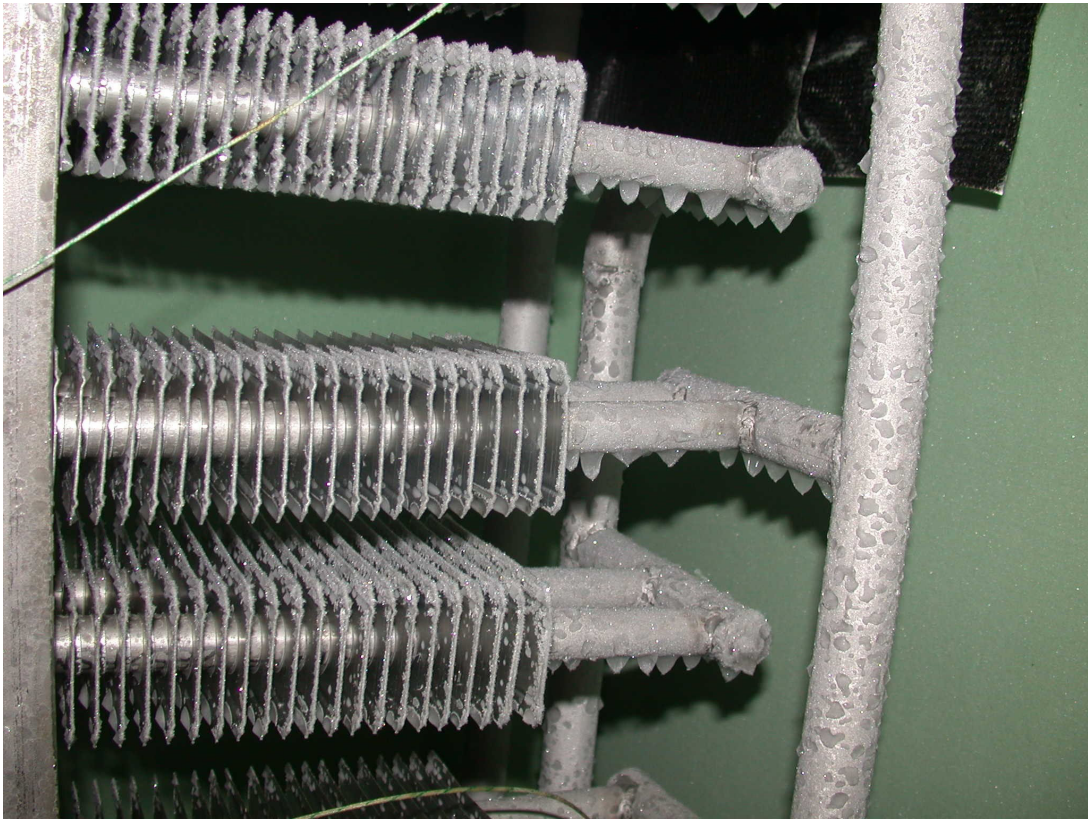


Chambre froide et système d'acquisition



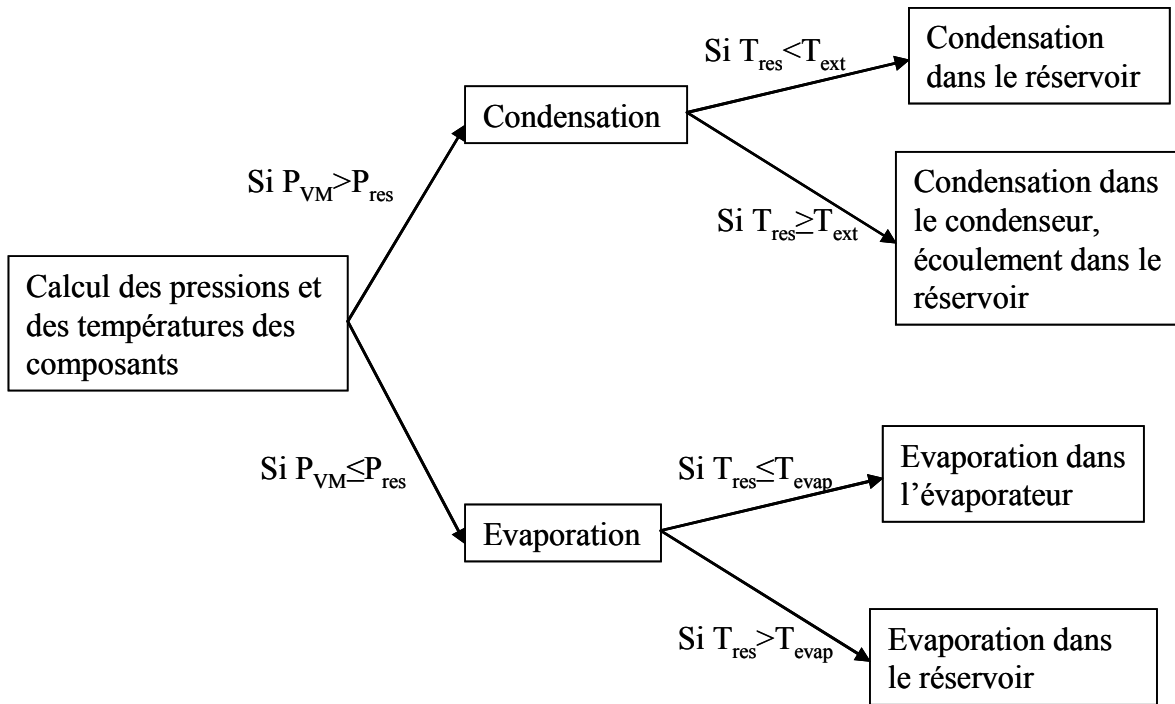
Paroi supérieure de la chambre retournée

Glace imprégnée dans la paroi supérieure de la chambre froide après 20 jours de fonctionnement



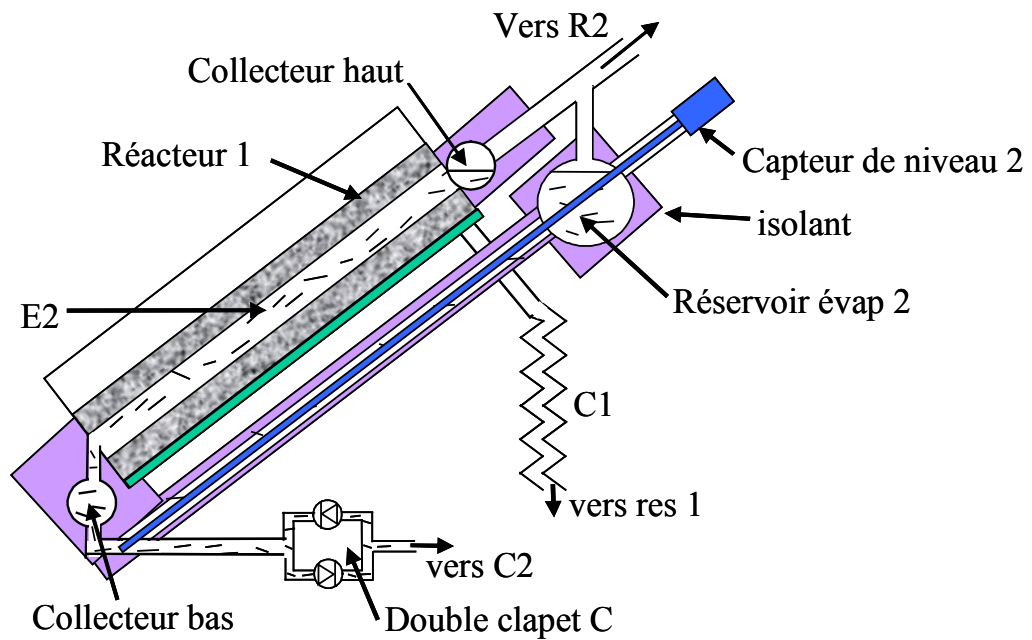
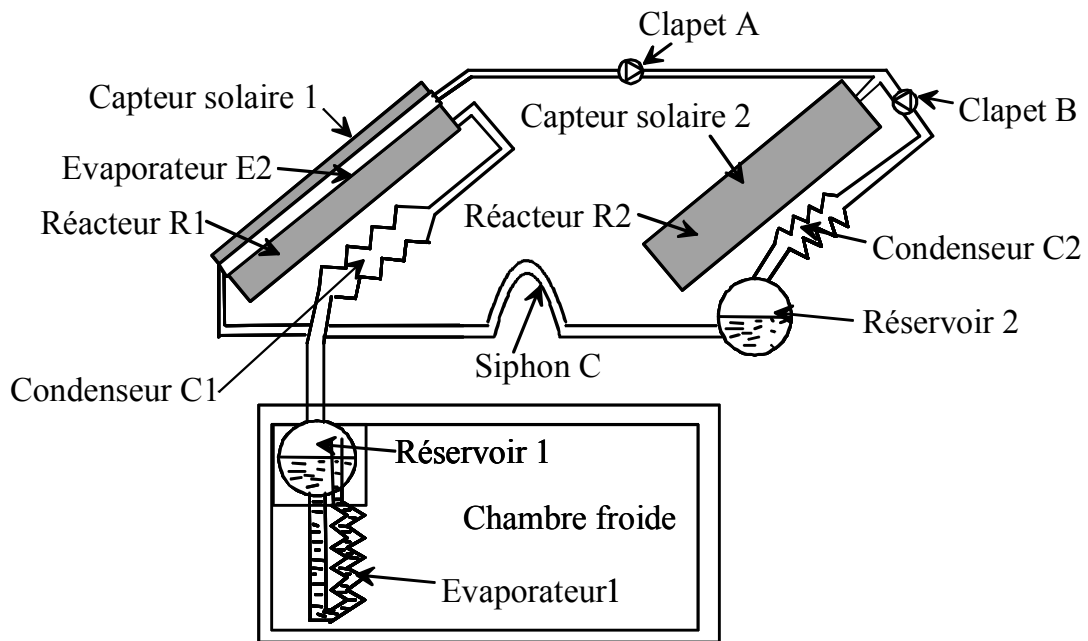
Givrage de E1 après 20 jours de fonctionnement

## Annexe 11: Gestion des transferts massiques entre le volume mort 1 et les périphériques associés













## **Résumé :**

L'enjeu de ce travail est la conception et l'expérimentation d'un procédé thermochimique de production de froid à  $-28\text{ °C}$  à partir de chaleur basse température ( $70\text{ °C}$ ) issue de capteurs solaires plans. Une analyse exergetique du dipôle thermochimique et des cycles thermodynamiques idéaux a conduit à la définition d'un procédé solaire original. Ce procédé met en œuvre deux cycles en cascade fonctionnant en parallèle. Le cycle est discontinu et présente une phase de chauffage et de régénération diurne et une phase de production de froid nocturne. Une simulation dynamique a permis d'analyser son fonctionnement en fonction des conditions météorologiques et du dimensionnement du procédé. Un prototype permettant de couvrir les besoins de froid d'une chambre froide perdant  $40\text{ W}$  en continu a été réalisé et expérimenté en conditions réelles sur le site de Perpignan. Il a démontré la faisabilité de ce concept innovant et permis de valider les hypothèses émises lors du développement du modèle. Une étude du fonctionnement du procédé en fonction des conditions climatiques et de la source chaude utilisée (solaire, géothermale ou rejet de chaleur industrielle) a également été menée par simulation. Elle a démontré les potentialités du concept.

Mots-clefs :

procédé solaire, procédés thermochimiques, congélation, chaleur basse température, analyse exergetique, réacteurs solide/gaz, modélisation dynamique, expérimentations.

## **Abstract:**

The aim of this work is the design and experimentation of a thermochemical process for cold production purpose at  $-28\text{ °C}$  using low grade heat ( $70\text{ °C}$ ) supplied by flat plate solar collectors. An exergetic analysis of the thermochemical dipole and of ideal thermodynamic cycles led to the definition of an original solar process. This process involves two cascaded cycles functioning in parallel. The cycle is discontinuous and presents a day phase of heating and regeneration and a night phase of cold production. A dynamic simulation allowed the study of its functioning depending on the weather conditions and on the dimensions of the process. A prototype covering the needs of a cold chamber losing  $40\text{ W}$  of cold continuously was built and tested in real conditions in Perpignan. It demonstrated the feasibility of this innovative concept and validated the hypothesis used to develop the model. A study of the process functioning was lead by simulation in different meteorological conditions and for different heat sources (solar, geothermal or industrial waste). It showed the potentialities of the concept.

Key-words:

solar process, deep freezing, low grade heat, thermochemical process, exergetic analysis, solid/gas reactor, dynamic model, experimentation.