Optimisation énergétique et environnementale de l'intégration des matériaux de stockage dans les systèmes de réfrigération

Thomas Dufour

▶ **To cite this version:**

Thomas Dufour. Optimisation énergétique et environnementale de l'intégration des matériaux de stockage dans les systèmes de réfrigération. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066510 . tel-01817615

HAL Id: tel-01817615

https://theses.hal.science/tel-01817615

Submitted on 18 Jun 2018

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

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

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale : Sciences mécanique, acoustique, électronique et robotique de Paris

Irstea / GPAN

Optimisation énergétique et environnementale de l'intégration des matériaux de stockage dans les systèmes de réfrigération

Par Thomas Dufour

Thèse de doctorat de génie des procédés

Dirigée par Anthony Delahaye et Michel Pons

Présentée et soutenue publiquement le 11 décembre 2017

Devant un jury composé de :

M. Christophe Coquelet	Directeur de recherche Mines ParisTech	Rapporteur
M. Driss Stitou	Ingénieur de Recherche - CNRS	Rapporteur
M. Philippe Guibert	Professeur UPMC-CNRS	Examinateur
M. Michel Pons	Directeur de Recherche - LIMSI	Examinateur
M. Anthony Delahaye	Ingénieur de recherche Irstea	Examinateur
Mme. Hong-Minh Hoang	Chargée de recherche Irstea	Examinateur

Irstea

Institut national de recherche en sciences et technologie pour l'environnement et l'agriculture

Génie des procédés frigorifiques d'Antony

1, rue Pierre-Gilles de Gennes

CS 10030

92761 Antony cedex

UPMC – Sorbonne Universités

Ecole doctorale SMAER (ED 391)

Sciences mécaniques acoustiques électroniques et robotiques de Paris

4, place Jussieu

BC 270

75252 Paris cedex 05

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein de l'unité « Génies des procédés frigorifiques » de l'Institut Nation de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture dirigé par Laurence Fournaison à qui je souhaite témoigner toute ma gratitude d'abord pour son accueil mais surtout pour son écoute & son aide.

Je remercie mes directeurs de thèse en commençant par Monsieur Anthony Delahaye pour sa disponibilité et pour toute l'aide qu'il a su m'apporter au cours de ces trois années. Je le remercie pour ses conseils et ces moments de discussion à propos de possibles études à réaliser, de résultats ou encore de requin zombie ninja volant qui m'ont aussi bien intéressé qu'égayé. Je remercie également Monsieur Michel Pons pour avoir partagé ses connaissances avec moi, pour s'être toujours montré disponible et ouvert à la discussion.

Je tiens à exprimer une infinie reconnaissance à mon encadrante, Minh Hoang pour sa peut-être trop grande disponibilité, sa gentillesse, sa compréhension, et tous ses conseils qui m'ont tant permis de m'améliorer.

J'exprime toute ma gratitude à Mr Christophe Coquelet, directeur de recherche du Centre Thermodynamique des Procédés des Mines ParisTech et Monsieur Driss Stitou, Ingénieur de recherche pour avoir accepté de rapporter cette thèse et Monsieur Philippe Guibert, Professeur à l'Institut Jean le Rond d'Alembert de Saint-Cyr l'école pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Patrice Serre pour tout son soutien et les conseils et les explications qu'il m'a prodigués afin d'améliorer l'approche industrielle de mon travail. Je remercie également trois collègues de travail pour qui j'ai beaucoup d'affection. D'abord Véronique Osswald qui bien qu'elle « m'encroûte » a toujours eu un instant à m'accorder pour améliorer ou réparer ma manip, discuter résultat voir du sens de la vie, je pense que je n'aurais pas autant apprécié ce sujet avec une autre partenaire de cellule. Ensuite Pascal Clain pour tous les conseils et le soutient qu'il m'a apporté. Enfin Jérémy Oignet, mon premier encadrant, pour sa rigueur, sa joie de vivre et ses jeux de mots aux petits oignets.

Je remercie chaleureusement l'équipe technique qui s'est toujours montrée disponible à chaque instant avec toujours un travail de qualité Romuald Hunlede pour son aide au fonctionnement du groupe froid (du groupe chaud aussi d'ailleurs), Olivier Spiga pour m'avoir aidé à démonter mon réacteur et réparer l'agitateur. Jérôme Gahartian pour m'avoir aidé avec les divers capteurs de ma machine. Sébastien Saavedra pour son aide à la conception et la mise en place de certains composants. Au p'tit jeune Elyamin Dahmana pour son optimisme et ses salutations à répétition. Alain Thomas pour sa bonne humeur et sa disponibilité. Je remercie particulièrement Christophe Jouquin qui s'est toujours énormément investi sur mon dispositif aussi bien pour le fonctionnement de mes instruments en rade que pour des réparations multiples, variées, inattendues et aussi pour l'aide qu'il a toujours su apporter aux différents stagiaires que j'ai côtoyés, enfin pour les discussions et les parties de cartes.

Je remercie également mes stagiaires Pierrick Segala et Kamel Rebaï pour leur travail et pour avoir supporté un encadrant tel que moi. Je remercie également Wilna que j'ai encadré certes de plus loin mais dont j'ai beaucoup apprécié la présence.

Je remercie également tous mes collègues doctorants avec qui j'ai passé de très bons moments. Je remercie donc PE, pour une relation qui remonte au-delà de la thèse, pour sa spontanéité et son caractère imprévisible. Fabien pour nos discussions diverses et variées, ses

répliques certes discrètes mais qui m'ont toujours surpris et fait rire. Je remercie spécialement Mouna Merai, Violette Mulot & Anh Thu Pham pour leur amitié et le temps passé avec elles. My two friends Nattawut Chaomunang and Victor Vicent for spending many times with me, for make me discover their culture and improve my english speaking. Merci à Pierre Coldray et Véronique Masselot pour les délires passés ensemble. Enfin merci à Mahdjouba Akerma pour ses conseils sa sagesse et son humour et à Ronia Ben Abdallah pour les si bons moments passés et le petit voyage à karlsruhe et encore félicitations pour ton futur heureux événement. Je remercie enfin les anciens doctorants pour leur accueil et leur amitié je remercie donc Logan, Oscar, Karl, Maxime et Michael.

Un grand merci à Sylvie Carlini pour m'avoir supporté, pour les pauses cigarettes, les discussions cinématographiques etc… Merci à mes deux copines de petit déjeuner Evelyne Derens & Onrawee Laguerre pour leur présence matinale, encore une fois les discussions et leurs conseils avisés. Je remercie Sylvain Descloux pour toute l'aide apportée et pour sa compagnie. Enfin je remercie Fatou Toutie Ndoye et Hayat Benkhelifa pour leur présence leur extrême gentillesse, leur simplicité.

D'un point de vue plus personnel, j'aimerais également remercier mes amis qui ont toujours été présents tout au long de ma thèse malgré le manque de nouvelle que je donnais. Je remercie particulièrement mes neveux Léa, Achille et Blanche sans qui je n'aurais jamais pu arriver là où j'en suis aujourd'hui, je serai ravi si j'ai pu leur apporter dans leur vie rien que la moitié de ce qu'ils m'ont donné. Je remercie également ma famille dans sa totalité pour l'éducation qu'ils m'ont donné bien qu'elle n'ait pas tout à fait porté ses fruits.

Pour terminer je remercierai Anna Bensa, qui doit me supporter depuis plus de onze ans, surtout durant ces années de thèses et qui a pourtant toujours été à mes côtés. Je tiens à ce qu'elle sache toute la reconnaissance que je ressens envers elle pour tous les rires que l'on partage et pour l'amour et le soutient qu'elle m'apporte. Je n'imagine sincèrement pas que j'aurais été capable d'effectuer ces années de thèse et ces épreuves sans sa présence.

Bref, je n'aurais jamais assez de place pour tous vous remercier comme il se doit, j'ai même peut-être oublié des noms cependant ne doutez pas de la reconnaissance que j'éprouve.

Optimisation énergétique et environnementale de l'intégration des matériaux de stockage dans les systèmes de réfrigération

Résumé

L'utilisation de la réfrigération secondaire permet de réduire l'impact environnemental des systèmes frigorifiques grâce à une réduction de l'utilisation de gaz à effet de serre, néanmoins un tel procédé abaisse l'efficacité des systèmes. Afin de rendre ce procédé plus efficace et viable, l'utilisation de fluide à forte densité énergétique ainsi qu'un couplage avec un dispositif de stockage thermique a été envisagé comme réponse à une problématique industrielle de distribution de froid (climatisation, procédés de refroidissement). Un montage expérimental constitué d'une boucle de circulation et d'un réacteur de formation a été utilisé afin d'évaluer les caractéristiques de charge et décharge d'un réseau utilisant des fluides diphasiques. Cette étude a également permis l'élaboration et la validation de modèles prédictifs (réservoir de stockage, échangeur de chaleur, écoulement) de dynamique de stockage et déstockage pour différents matériaux. Ces modèles ont ensuite été appliqués au cas d'un réseau industriel afin d'étudier l'impact du matériau de stockage choisi sur le dimensionnement du système, sur la consommation énergétique mais aussi sur sa viabilité économique. Ainsi, les résultats ont d'abord montré que l'utilisation d'un dispositif améliorait l'efficacité d'un système et que le retour sur investissement dépendait des scénarios de stockage envisagés. Enfin, une forte dépendance sur le choix du matériau a également été soulevée.

Mots-clés : Coulis d'hydrates, stockage thermique, rhéologie, énergie, exergie.

Energetic and environmental optimization of storage material introduction in cooling system

Abstract

The use of secondary refrigeration can reduce cooling system impact on environment by greenhouse gas reduction, nevertheless this kind of technology reduce the system efficiency. The use of high energetic density and thermal energy storage was considered to improve system efficiency and to answer to industrial cooling process issue (air-conditioning, cooling process or temperature preservation). An experimental set-up composed by a stired tank reactor and circulation loop was used in order to evaluate the charging and discharging dynamic of a cooling district using phase change slurry. This experimental study offers the opportunity to elaborate and validate further models (stirred tank reactor, heat exchanger, flow behavior) to predict the charging and discharging behaviors for various storage materials. Then, these models were used in the case of an industrial system to observe the impact of the storage material or system sizing, energy consumption and economic sustainability. Thus, results show that the impact of the storage device on system energy efficiency and the return on investment depends on storage scenarios. Finally the impact of the chosen material on system efficiency was pointed out.

Keywords: hydrate slurries, thermal energy storage, rheology, energy, exergy.

Table des matières

REMERCIEMENTS **3**
TABLE DES ILLUSTRATIONS **11**
NOMENCLATURE **17**
INTRODUCTION **25**
1 BIBLIOGRAPHIE **31**
1.1 SYSTEME FRIGORIFIQUE 31
1.1.1 Cycle frigorifique *31*
1.1.2 Coefficient de performance d'une machine frigorifique *32*
1.1.3 Fluides réfrigérants *33*
1.1.4 Réfrigération secondaire *34*
1.2 STOCKAGE THERMIQUE 36
1.2.1 Intérêt du stockage thermique *36*
1.2.2 Méthode de stockage thermique *39*
1.2.3 Type et mise en forme des MCP *41*
1.3 APPLICATIONS ET MISE EN ŒUVRE DU STOCKAGE THERMIQUE 53
1.3.2 Méthodes de génération de coulis *62*
1.4 CARACTERISATION DES FLUIDES DIPHASIQUES : RHEOLOGIE ET TRANSFERT THERMIQUE 63
1.4.1 Propriétés utiles *63*
1.4.2 Introduction à la rhéologie *68*
1.4.3 Mesure des propriétés rhéologiques *70*
1.4.4 Etat de l'art sur la rhéologie des coulis *72*
1.4.5 Transfert thermique *80*
2 ETUDE EXPERIMENTALE DU STOCKAGE PAR COULIS D'HYDRATES **91**
2.1 MONTAGE EXPERIMENTAL 91
2.1.1 Réacteur agité pour le stockage *91*
2.1.2 Boucle de circulation *92*
2.1.3 Instrumentation de la boucle *95*
2.2 CYCLE THERMODYNAMIQUE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL 96
2.2.1 Cycle de formation et dissociation des hydrates *96*
2.2.2 Protocole de formation d'hydrates *97*
2.2.3 Caractérisation de la dynamique de charge d'un réacteur de stockage *99*
2.2.4 Restitution de l'énergie dans un échangeur de chaleur *101*
3 MODELISATION **105**
3.1 PRODUCTION DE FROID 105
3.1.1 Etude bibliographique de modélisation de la machine frigorifique *105*
3.1.2 Méthodologie mise en place *109*
3.2 STOCKAGE THERMIQUE 114
3.2.1 Modélisation du changement de phase *114*

3.2.2 Modélisation du dispositif expérimental de stockage par coulis d'hydrates CO_2 ... 118
3.2.3 Stockage par paraffine ... 121
3.3 RESTITUTION D'ENERGIE ... 129
3.3.1 Modélisation de l'échangeur utilisé dans l'expérimentation ... 129
3.3.2 Hypothèses ... 130
3.3.3 Résolution ... 130
3.4 DISTRIBUTION – CALCUL DES PERTES DE CHARGE ... 132
3.5 MODELISATION DU RESEAU DE DISTRIBUTION DE FROID AVEC STOCKAGE ... 133
3.5.1 Echelle laboratoire ... 133
3.5.2 Echelle industrielle : ... 133
3.5.3 Dimensionnement du réseau ... 136
3.5.4 Couplage des blocs ... 139
3.6 OPTIMISATION ... 141
3.6.1 Présentation de méthode d'optimisation ... 141
3.6.2 Présentation des composants à optimiser : modèles simplifiés ... 144
3.6.3 Présentation des configurations étudiées ... 146
3.7 EXERGY ... 149
4 RESULTATS ET DISCUSSION ... 155
4.1 STOCKAGE D'ENERGIE THERMIQUE ... 155
4.1.1 Stockage dans le dispositif expérimental ... 156
4.1.2 Stockage par paraffine ... 178
4.1.3 Stockage glace ... 178
4.2 DISTRIBUTION – CALCUL DE PERTES DE CHARGE ... 180
4.2.1 Données expérimentales et validation ... 180
4.2.2 Application & Optimisation ... 182
4.3 ECHANGEUR DE CHALEUR ... 184
4.3.1 Validation du modèle d'échangeur ... 184
4.3.2 Etude expérimentale - Impact de la fraction/pression initiale ... 186
4.3.3 Etude numérique - Optimisation ... 191
4.3.4 Analyse exergétique dans un échangeur de chaleur ... 195
4.4 SYSTEME GLOBAL ... 200
4.4.1 Validation du couplage des modules stockage/déstockage ... 200
4.4.2 Simulation d'un réseau industriel de distribution de froid ... 201
4.4.3 Réseau système simplifié ... 226
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES ... 233
REFERENCES ... 238
ANNEXE 1 : AVANTAGE MULTI ECHELLE DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE ... 255
ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUE DES DIFFERENTS DISPOSITIFS DE STOCKAGE ... 256
ANNEXE 3 : DIFFERENTES FAMILLE DE MATERIAUX DE STOCKAGE ... 258

ANNEXE 4 : CRITERE DE SELECTION DES MCP 260
ANNEXE 5 : EVALUATION DU NOMBRE DE MOLE D'HYDRATES DANS LE SYSTEME 262
ANNEXE 6 : APPROCHE ADIMENSIONNELLE 264
ANNEXE 7 : VALIDATION MODELE NODULE DE PARAFFINE ET ETUDE PARAMETRIQUE 267

Table des illustrations

Figure 1: Diagramme enthalpique d'un cycle frigorifique 32

Figure 2: COP d'une machine frigorifique idéale de Carnot 32

Figure 3: Schéma d'un système de réfrigération primaire (gauche) et d'un système secondaire (droite) 34

Figure 4: Ecrêtage de consommation électrique 37

Figure 5: Différent type de dispositif de stockage 38

Figure 6 : a) : Coût de différent système de stockage ; b) efficacité de différents modes de stockage et nombre de cycle attendu ;c) Coût total de vie de différentes technologies de stockage 39

Figure 7: Comparaison de l'énergie emmagasinnée par certain matériaux par m^2 (Khadiran, Hussein et al. 2016) 41

Figure 8: Courbe de d'évolution de température de formation de glace pour différents solutés 43

Figure 9: Structure d'un hydrate (Marum 2009) 44

Figure 10: Diagramme de phase (T,P) du mélange eau-CO_2 44

Figure 11 : Structure des hydrates 46

Figure 12: Courbe d'équilibre L-H-V pour les systèmes eau-CO_2 et eau-CO_2-THF (Delahaye, Fournaison et al. 2006) 48

Figure 13: Structure d'un hydrate simple de TBAB de type I (TBAB.38H_2O) (gauche); structure d'un hydrate mixte de TBAB + gaz (droite) 49

Figure 14: Diagramme de phase (wt, T) des hydrates de TBAB (a), TBACl (b), TBAF (c) et TBPB (d) 49

Figure 15: Système de climatisation par coulis d'hydrates de TBAB pour les bureaux de NKK Corporation au Japon (Takao, Ogoshi et al. 2001) 50

Figure 16: Mesure par µDSC des conditions d'équilibre du système eau-TBMAC-CO_2, eau-TBACl-CO_2, eau-TBANO_3-CO_2 et eau-TBPB-CO_2 et comparaison avec l'hydrate de CO_2 et l'hydrate mixte TBAB-CO_2 (Mayoufi, 2010) 51

Figure 17 Schéma d'un system de génération d'électricité par stockage thermique (Abarr, Geels et al. 2016) ... 54

Figure 18: Système de cogénération avec microturbine 56

Figure 19: Catégories de gestion de la demande (Arteconi, Hewitt et al. 2012) 56

Figure 20: Différentes utilisations de stockage thermique dans le bâtiment (Heier, Bales et al. 2015) 58

Figure 21: Système de stockage intégré au système d'air conditionné (Mosaffa and Garousi Farshi 2016) 59

Figure 22: Stockage thermique intégré dans le bâtiment (Chae and Strand 2013) 59

Figure 23: Aquifère(Xu, Wang et al. 2014) 60

Figure 24: Exemple de stockage BTES - boreholes (Xu, Wang et al. 2014) 61

Figure 25: Scénario d'utilisation du stockage thermique de froid a) full storage - stockage total b) load levelling - stockage partiel c) demand limiting (Dincer 2002) 61

Figure 26: Morphologie de différents types de microcapsules (Zhao and Zhang 2011) 63

Figure 27: Profile d'écoulement d'un fluide a) laminaire b) turbulent 65

Figure 28: Diagramme de Moody 66

Figure 29: Fluides purement visqueux, au comportement indépendant du temps, et fluide newtonien 70

Figure 30 Coefficient de transfert thermique en fonction de la concentration en particules du coulis de glace (Lee, Yoon et al. 2006) 84

Figure 31 : Schéma de fonte des hydrates dans le tube chauffant 87

Figure 32: Nu en fonction de la fraction d'hydrates de TBAB pour différents Reynolds 87

Figure 33: Schéma et photo du réacteur de formation d'hydrates 92
Figure 34: Schéma global du montage expérimental 93
Figure 35: Photo du montage expérimental 93
Figure 36: Photo du capteur de pression différentielle 94
Figure 37: Schéma du tube chauffant 94
Figure 38: Schéma de l'échangeur coaxial 95
Figure 39: Diagramme P-T de la formation des hydrates de CO_2 96
Figure 40: Evolution de la pression et de la température dans le réacteur 98
Figure 41: a) Cycle thermodynamique du fluide réfrigérant sur un diagramme Enthalpie-Pression b) Schéma des composants d'une machine frigorifique (site) 105
Figure 42: Discrétisation suivant la méthode de résolution à frontières mobiles (Pangborn, Alleyne et al. 2015) 107
Figure 43: Discrétisation suivant la méthode de résolution des volumes finis (Pangborn, Alleyne et al. 2015). 108
Figure 44: Algorithme du modèle de machine frigorifique (production de froid) 113
Figure 45: Gonflement de la phase liquide 115
Figure 46: Illustration de la loi des segments pour un hydrate simple à pression atmosphérique 117
Figure 47: Température de changement de phase en fonction de la concentration en alcool 117
Figure 48 Maillage du réacteur 118
Figure 49: Stockage sous forme de paraffine 121
Figure 50: Suivi d'interface du changement de phase de paraffine 122
Figure 51: Schéma des différents types de stockage thermique par a) plaques; b) matériau à changement de phase entourant un échangeur de chaleur; c) tubulaire à calandre; d) tubulaire à calandre à flux croisés; e) nodule sphérique. (Regin, Solanki et al. 2008) 125
Figure 52: Discrétisation en volume fini d'une plaque de paraffine 127
Figure 53:a) Schéma d'un réservoir de paraffine de nodule parallélépipédique (Liu, Bruno et al. 2011) ; b) Schéma d'un réservoir de paraffine de nodule sphérique 128
Figure 54: Schéma simplifié de l'échangeur 129
Figure 55: Schéma de résolution de la modélisation de l'échangeur 131
Figure 56: Schéma de fonctionnement de l'assemblage des modèles du système laboratoire 133
Figure 57 : Schéma du dispositif de réfrigération secondaire avec stockage 134
Figure 58: Piquage d'un utilisateur sur le réseau de distribution 135
Figure 59: Schéma de l'interaction entre les différents blocs pour la simulation de l'utilisation d'un réseau de distribution 140
Figure 60 : Classification des méthodes d'optimisation (Ooka and Ikeda) 142
Figure 61: Optimisation métaheuristique 142
Figure 62: Séparation évaluation (Ooka and Ikeda) 143
Figure 63: Algorithme de programmation dynamique 143
Figure 64: Schéma simplifié du système de réfrigération (Candanedo, Dehkordi et al. 2013) 144
Figure 65: Système amont 147
Figure 66: Système aval 148
Figure 67: Schéma global simplifié de l'échangeur de chaleur et du réacteur 149

Figure 68: Comparaison des températures expérimentale et théorique du réacteur agité. 156

Figure 69: Comparaison courbe expérimentale et théorique de formation d'hydrates de CO_2 pour différentes pressions initiales 157

Figure 70 Temps d'induction en fonction de la pression initiale 158

Figure 71: Représentation de la formation des coulis d'hydrates sur un diagramme (*P*,*T*) 158

Figure 72: Ecart de température entre la température de changement de phase théorique et le début de surfusion et écart de pression entre la pression changement de phase théorique et le début de surfusion 159

Figure 73: Fraction volumique atteinte et énergie stockée en fonction de la quantité de CO_2 initiale présente dans le système 160

Figure 74: Dynamique de refroidissement de la cuve de stockage pour différentes pression initiales 161

Figure 75: Evolution du pourcentage de charge en fonction du temps pour différentes fraction volumique 162

Figure 76: Temps de stockage en fonction du pourcentage de charge 163

Figure 77:Pourcentage d'énergie stockée par rapport à l'eau en fonction du temps normé par le temps de charge de l'eau 164

Figure 78: Diagramme de phase (P,T) du mélange eau-CO_2 165

Figure 79: Evolution de la fraction d'hydrates en fonction de la température pour différentes pressions initiales 165

Figure 80: Dérivée de la fraction en fonction de la température 166

Figure 81: Evolution de la puissance moyenne échangée au cours du temps 167

Figure 82: Evolution de puissance moyenne échangée en fonction de la pression et du taux de charge 168

Figure 83: Impact de la pression sur la puissance moyenne échangée a) en fonction de l'énergie stockée b) en fonction de la pression initiale 169

Figure 84: Pertes de chaleur en fonction de la pression initiale et du niveau de charge 170

Figure 85: Efficacité de charge du réservoir de stockage en fonction de la pression initiale 170

Figure 86: Puissance moyenne échangée pour différent niveau de charge et niveau de pression en négligeant les pertes thermiques 171

Figure 87: Evaluation de l'énergie stockée avec partie sensible dès le début de refroidissement (gauche) & à partir du changement de phase (droite) 172

Figure 88: Energie stockée en fonction de la pression et du ratio V_{gaz}/V_{total} 173

Figure 89: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée dans le réacteur 174

Figure 90: Entropie générée du système « réacteur » lors d'un refroidissement d'eau 175

Figure 91 : Contributions de l'entropie générée dans le réacteur pour un coulis d'hydrates à 12% 176

Figure 92 : Pertes exergétiques du réacteur pour un coulis d'hydrates à 12% 177

Figure 93 : Comparaison des pertes exergétiques entre l'eau et un coulis à 12% 177

Figure 94: Schéma discrétisation cellule ATD 178

Figure 95: Comparaison donnée expérimentale et théorique de formation et fonte de glace 179

Figure 96: Pertes de charges en fonction du nombre de Reynolds et de la fraction volumique 180

Figure 97:Pertes de charges en fonction de la vitesse d'écoulement et de la fraction volumique 181

Figure 98: Validation modèle pertes de charges pour plusieurs fractions volumiques 181

Figure 99: Evolution du rapport puissance échangée / puissance pompage en fonction de la fraction initiale et de la puissance utilisateur 182

Figure 100 : Ratio puissance échangée sur puissance de circulation en fonction de la puissance appelée 183

Figure 101: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivi en température a) pour de l'eau coté froid b) pour de l'eau coté chaud 184
Figure 102: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivit en température pour des coulis d'hydrates à 4 et 14.5 % coté froid 185
Figure 103: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivit en température pour des coulis d'hydrates à 4 et 14.5% coté chaud 185
Figure 104:Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivi en température (côté froid) pour des coulis d'hydrates à 10% et température consigne chaud à 20 °C 185
Figure 105: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivi en température (côté chaud) pour des coulis d'hydrates à 10% et température consigne chaud à 20 °C 186
Figure 106: Température de sorti côté froid de l'échangeur 187
Figure 107: Température de sortie coté chaud de l'échangeur 187
Figure 108: Puissance échangée dans l'échangeur en fonction de la fraction initiale de coulis d'hydrates 188
Figure 109: Contribution puissance sensible échangée dans l'échangeur en fonction de la fraction initiale de coulis d'hydrates 188
Figure 110: Efficacité de l'échangeur de chaleur en fonction de la fraction initiale de coulis d'hydrates 189
Figure 111: Comparaison de la puissance échangée en fonction débit entre eau et coulis d'hydrates 190
Figure 112 : Comparaison puissance et perte de charge entre de l'eau et un coulis d'hydrates à 10% 191
Figure 113: Puissance échangée dans l'échangeur en fonction du débit massique pour plusieurs concentrations d'hydrates et une température d'entrée de 1°C 192
Figure 114:Puissance échangée dans l'échangeur en fonction de la température d'entrée pour plusieurs concentrations d'hydrates 193
Figure 115: Puissance moyenne échangée dans l'échangeur en fonction de la pression du circuit 194
Figure 116: Rapport entre puissance de pompage et puissance moyenne échangée dans l'échangeur en fonction de la pression du circuit 194
Figure 117 : Evolution des différentes contributions de l'entropie générée pour de l'eau 195
Figure 118 : Pertes exergétiques pour de l'eau TGC = 20 °C TGF = -3°C 196
Figure 119 : Différentes contributions de l'entropie générée pour un coulis d'hydrates 197
Figure 120 : Pertes exergétiques pour un coulis à 12 % avec TGC = 20 °C et TGF =-3 ° 198
Figure 121: Influence de la fraction solide et comparaison avec de l'eau 199
Figure 122: Evolution de la température du fluide à l'intérieur du réservoir de stockage 200
Figure 123: a)Evolution de la température de sortie côté chaud de l'échangeur de chaleur b)Evolution de la température de sortie côté froid de l'échangeur de chaleur 201
Figure 124: Consigne d'utilisation au cours du temps (1 :on ; 0 :off) 204
Figure 125: Evolution température extérieure le long d'une journée 204
Figure 126: Comparaison puissance groupe froid des systèmes avec et sans stockage 205
Figure 127: Comparaison coefficient de performance du groupe froid des systèmes avec et sans stockage 205
Figure 128:Evolution des températures de pièce des utilisateurs au cours du temps pour de l'eau 207
Figure 129: Puissance échangée chez les différents utilisateurs 208
Figure 130: 5 Evolutions journalières étudiées de température extérieure 209
Figure 131: Amélioration apportée sur la consommation énergétique du système par l'ajout d'un dispositif de stockage en fonction de l'amplitude jour / nuit 210
Figure 132: Climat de la terre 210

Figure 133: Consommation énergétique en fonction de l'épaisseur des plaques 212

Figure 134: Impact de l'enthalpie de changement de phase et de la température sur la consommation énergétique du groupe froid. 213

Figure 135: Impact du diamètre des capsules sur la consommation énergétique (Enthalpie de changement de phase à 200 kJ/kg) 213

Figure 136: Impact du diamètre des capsules et de l'enthalpie de changement de phase sur la consommation énergétique 214

Figure 137:Pourcentage d'énergie consommée par rapport au système sans stockage en fonction du matériau de stockage et des conditions initiales 215

Figure 138: Pertes de charge dans les échangeurs utilisateurs dans le cas des hydrates 217

Figure 139: Puissance moyenne échangée dans les échangeurs de chaleur 217

Figure 140: Comparaison de la température des utilisateurs pour coulis d'hydrates et eau 218

Figure 141: Pourcentage d'énergie consommée par rapport au système sans stockage en fonction du matériau de stockage et des conditions initiales (dimensionnement avec présence d'hydrates en sortie d'échangeurs) 218

Figure 142: Puissance moyenne échangée dans les échangeurs de chaleur (dimensionnement avec présence d'hydrates en sortie d'échangeurs) 220

Figure 143: Température moyenne des utilisateurs en fonction des matériaux choisis (dimensionnement avec présence d'hydrates en sortie d'échangeurs) 220

Figure 144: Comparaison de l'entropie générée par le système direct et stockage par de l'eau 221

Figure 145: Entropie générée par le système complet et ses composantes 222

Figure 146: Evolution de la taille de la cuve et de l'énergie consommée en fonction de la température de consigne 223

Figure 147: Puissance du compresseur au cours du temps dans le cas du stockage par fluide monophasique 224

Figure 148: Energie consommé par le groupe froid pour une même cuve en fonction de la période d'utilisation 224

Figure 149: Consommation énergétique en fonction du scénario d'utilisation de la cuve de stockage pour deux réservoirs de tailles différentes. 225

Figure 150: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes température de changement de phase pour le système groupe froid - stockage – utilisateur en mode stockage total 227

Figure 151: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes température de changement de phase pour le système groupe froid - stockage – utilisateur en mode stockage total pour un groupe froid de puissance deux fois supérieure 228

Figure 152: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes température de changement de phase pour le système groupe froid - stockage – utilisateur en mode stockage partiel 228

Figure 153: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes température de changement de phase pour le système groupe froid – utilisateur - stockage en mode stockage total 229

Figure 154:Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes température de changement de phase pour le système groupe froid – utilisateur - stockage en mode stockage partiel 230

Figure 155 : Types de MCP 258

Figure 156 : Schéma simplifié du réacteur et des flux de chaleur 264

Figure 157: Résistances thermiques 264

Figure 158: Superposition des résolutions numérique et analytique 269
Figure 159: Ecart de température de surface 270
Figure 160: Evolution de la température de sortie du fluide frigoporteur (FF) lors de la charge et décharge 271
Figure 161: Influence du débit sur le temps de charge et décharge 272
Figure 162: Evolution du temps de charge en fonction du débit massique 272
Figure 163: Puissance échangée par le fluide frigoporteur en fonction du débit 273
Figure 164: Réservoir rempli de capsule de paraffine sphérique 274
Figure 165: Influence du diamètre des capsules de paraffine sur la dynamique de charge 274

Nomenclature

Alphabet latin

A	Aire	[m^2]
a	Nombre moyen de molécules de CO_2 présent par cage	-
b	Nombre moyen de molécules d'eau nécessaire pour former une cage	-
c_p	Chaleur spécifique	[$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
D	Diamètre	[m]
E	Energie interne	[J]
e	Energie interne spécifique	[$J.kg^{-1}$]
e	Epaisseur	[m]
f	Facteur de friction	-
f_D	Facteur de friction de Darcy	-
g	Accélération de la pesanteur	[$m.s^{-2}$]
h	Coefficient d'échange convectif	[$W.m^{-2}.K^{-1}$]
h	Enthalpie spécifique	[$J.kg^{-1}$]
k	Indice de consistance	[Pa.s]
L	Longueur	[m]
l	Longueur d'une maille	[m]
M	Masse molaire	[$g.mol^{-1}$]
$\dot{m}$	Débit massique	[$kg.s^{-1}$]
m	Masse	[kg]
n	Indice de comportement	-
n	Quantité de matière	[mol]
nb_h	Nombre d'hydratation	[$mol.mol^{-1}$]
P	Pression	[bar] ou [Pa]
P	Périmètre	[m]
$\dot{Q}$	Puissance	[W]
Q	Energie	[J]
Q	Débit volumique	[$m^3.s^{-1}$]
r	Rayon	[m]

R	Constante des gaz parfait	[$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
R	Résistance thermique	[$K.W^{-1}$]
S	Surface	[m^2]
S	Entropie	$J.K^{-1}$
s	Entropie spécifique	$J.K^{-1}.kg^{-1}$
T	Température	[K] ou [°C]
t	Temps	[s]
u	Vitesse	$m.s^{-1}$
V	Volume	[m^3]
wts	Fraction massique	-
W	travail	[J]
x	Position axiale	[m]
Z	Facteur de compressibilité	[Pa^{-1}]
z	Hauteur	[m]

Alphabet grec

α	Coefficient d'échange convectif	$[J.m^{-2}K^{-1}]$
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	$[s^{-1}]$
ΔH	Enthalpie de formation	$[J.kg^{-1}]$
ΔP	Variation de pression	[bar] ou [Pa]
ΔT	Variation de température	[K] ou [°C]
Δt	Pas de temps	[s]
ε	Efficacité	-
η	Rendement	-
λ	Conductivité thermique	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
μ	Viscosité dynamique	$[Pa.s^{-1}]$
ρ	Masse volumique	$[kg.m^{-3}]$
σ	Energie de surface pour le système hydrate-eau	$[J.m^{-2}]$
σ	Solubilité	$[mol.mol^{-1}]$
τ	Contrainte de cisaillement	[Pa]
τ_0	Contrainte de cisaillement minimale à la paroi	[Pa]
ϕ	Fraction volumique	-
φ	Flux de chaleur	[W]

Indice et exposant

a	Ambiant	*i*	Initial
accu	accumulée	*ind*	Induction
app	Apparente	*in*	Entrée
av	average	*is*	Ice slurry
C	Coulis	*lat*	Latent
c	Chaud	*liq*	Liquide
cc	Commencement de la cristallisation	*loc*	Local
cond	Conductif	*MR*	Metzner-Reed
conv	Convectif	*m*	Moyen
ch	chiller	*mat*	Matériau
DE	Double Enveloppe	*max*	Maximal
diss	Dissociation	*min*	Minimal
e	Entrée	*norm*	normalisé
ext	Extérieur	*0*	Référence
ev	evaporateur	*out*	sortie
f	Froid	*p*	Paroi
fin	Final	*S*	Solide
F	Fluide	*s*	Sensible
g	Gaz	*sp*	Spire
GC	Groupe chaud	*st*	Steel / Acier
GF	Groupe froid	*tot*	Total
hyd	Hydrate	*vap*	Vapeur

Abréviations

COP	Coefficient Of Performance
DTLM	Différence de température logarithmique moyenne
FFD	Fluide frigoporteur diphasique
MCP	Matériau à Changement de Phase
PRG	Potentiel de réchauffement global
TBAB	Tetra -n-Butyl Amonium Bromide
TBPB	Tetra -n-Butyl Phosphonium Bromide

Nombres adimensionnels

Re	Nombre de Reynolds	$\mathrm{Re} = \frac{\rho u D}{\mu}$
Re_{MR}	Nombre de Reynolds de Metzner-Reed	$\mathrm{Re}_{MR} = \frac{D^n u^{2-n} \rho_H}{k\left(\frac{1+3n}{4n}\right)^n 8^{n-1}}$
Pr	Nombre de Prandtl	$\mathrm{Pr} = \frac{\mu c_p}{\lambda}$
Pe	Nombre de Peclet	$Pe = \mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}$
Nu_0	Nombre de Nusselt	$Nu_0 = \frac{h D}{\lambda}$
Nu	Nombre de Nusselt corrélé à la viscosité	$Nu = Nu_0\left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0.14}$

Introduction

Introduction

En raison des émissions de gaz à effet de serre (GES) qui entraînent d'importants changements climatiques, il a été estimé que la température moyenne de notre planète pourrait augmenter de 4°C d'ici 2100 si ces émissions étaient maintenues à leur niveau actuel. Les GES responsables de ce réchauffement planétaire sont le CO_2, le méthane, le protoxyde d'azote (N_2O) et les gaz fluorés. Ces derniers ne représentent que 2% des émissions directes mais leur utilisation est en constante augmentation.

Les gaz fluorés sont principalement les ChloroFluoroCarbures (CFC), les HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) et les HydroFluoroCarbures (HFC). Le protocole de Montreal a interdit l'utilisation des CFC et des HCFC en 1987 en raison de leur impact sur la couche d'ozone. Depuis, seuls les HFC et les fluides « naturels » (CO2, NH3, …) peuvent être utilisés ; cependant les HFC sont soumis à des réglementations qui tendent à réduire leur utilisation (règlement européen F-Gas). Ce contexte favorise le développement des innovations technologiques pour obtenir des systèmes de réfrigération plus sûrs, efficaces et respectueux de l'environnement dans un domaine où la production de froid représente déjà 17% de la consommation électrique des pays industrialisés (selon les données de l'IIR - International Institut of Refrigeration). De plus, en raison de l'augmentation des critères de confort dans le domaine de l'habitation, ce chiffre est en croissance constante.

La limitation de l'usage et des émissions de HFC peut être obtenue grâce à la réfrigération secondaire. Ce procédé consiste à confiner le fluide frigorigène dans un circuit primaire de faible dimension et à acheminer le froid via un fluide frigoporteur, neutre du point de vue environnemental, contenu dans une boucle secondaire. Néanmoins, l'ajout d'un échangeur de chaleur supplémentaire et de pompe de circulation peut diminuer l'efficacité des systèmes frigorifiques.

Ces systèmes peuvent être améliorés par l'utilisation de fluide frigoporteur diphasique (FFD). Les FFD bénéficient du changement de phase des particules qu'ils transportent pour augmenter leur densité énergétique. En effet, le processus de changement de phase permet d'emmagasiner de grandes quantités d'énergie sous forme de chaleur latente. En règle générale, les changements de phase solide-liquide, sont préférés en raison d'une faible variation de volume entre les deux phases. Le mélange entre une phase porteuse liquide et les particules solides est appelé coulis (en anglais: « slurry »). L'avantage de l'utilisation de tels fluides est qu'ils permettent de diminuer la taille des canalisations, qu'ils possèdent généralement de bonnes propriétés de transfert de chaleur et leur forte densité énergétique permet de diminuer la puissance de pompage de l'installation (Wang, Eisele et al. 2010). A ce jour de nombreux types de coulis ont été étudiés dans la littérature comme les coulis de glace (Ayel, Lottin et al. 2003), les émulsions (Huang, Noeres et al. 2010), les fluides micro-encapsulés (Zeng, Wang et al. 2009).

Un autre vecteur d'amélioration de la réfrigération secondaire envisageable est le stockage thermique. En effet, l'utilisation d'un dispositif de stockage peut augmenter l'efficacité des systèmes de génération de froid en décalant la production aux moments les plus avantageux, comme par exemple durant la nuit où la température extérieure est plus basse, améliorant ainsi le coefficient de performance de la machine frigorifique. Un autre avantage à ce décalage est qu'il permet de répondre à une partie de la demande aux heures de pointe (principe du « peak shaving »), en complément de la machine de production de froid, ce qui améliore par ailleurs son dimensionnement. Enfin, la flexibilité apportée par les systèmes de stockage peut contribuer à l'effacement des réseaux électriques durant les pics de consommation et donc diminuer les coûts de production électriques.

A l'instar de la réfrigération secondaire, le stockage thermique peut être réalisé par chaleur sensible, en changeant la température d'un matériau, ou bien par chaleur latente, en faisant changer de phase un matériau. Le stockage latent permet d'emmagasiner une plus grande quantité d'énergie. Parmi les modes de stockage de chaleur latente, il existe le stockage sous forme de fluide diphasique, où le matériau à changement de phase (MCP) est mélangé à une phase porteuse circulant dans tout le système, ou bien sous forme de capsules de MCP stockées dans un réservoir. Chacun de ces modes apporte des avantages différents : le stockage sous forme de fluide diphasique permet d'offrir une meilleure stabilité en température le long du réseau mais génère plus de pertes de charge, tandis que quand le matériau de stockage est isolé dans le réservoir, les pertes de charge sont inférieures mais le fluide de transport est moins dense énergétiquement. Dans un cas comme dans l'autre, l'ajout d'un dispositif de stockage modifie le fonctionnement global des systèmes de réfrigération et influence donc le rendement du système.

L'usage du stockage thermique sous forme de fluide frigoporteur diphasique (FFD) dans les systèmes de réfrigération est étudié depuis de nombreuses années. Ces études ont porté sur les conditions de formation de coulis de glace et d'hydrates, leur comportement rhéologique en fonction de la teneur en fraction solide et la restitution de l'énergie emmagasinée. Il reste encore des domaines à étudier concernant l'utilisation et l'optimisation de ces coulis, car leur usage modifie le comportement du système entier (groupe froid, cinétique de stockage, transport et utilisation).

L'utilisation du stockage thermique par encapsulation a également été étudiée. Azzouz et al. (2008) ont montré que l'augmentation de l'inertie du système obtenue par l'ajout de MCP améliorait l'autonomie et le rendement énergétique d'un réfrigérateur domestique. Plus récemment, Lissner (2015) a étudié l'impact de MCP sur les modules de refroidissement de moteurs ; la limite du stockage par encapsulation due à leur faible conductivité thermique a été soulignée. Celle-ci peut être améliorée par l'utilisation de matériaux conducteurs mais qui diminuent la quantité d'énergie stockée. Un compromis entre puissance délivrée et énergie stockée doit ainsi être réalisé. L'utilisation d'un tel système de stockage demande donc également une étude globale afin d'observer sa viabilité technologique et économique.

Cette thèse propose donc d'étudier l'intégration de matériaux de stockage dans les systèmes de réfrigération et de comparer entre eux les différents types de stockage. Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'ANR Crisalhyd qui vise entre autres à étudier l'application des systèmes de stockage et de transport de froid par coulis. Pour cela, une approche globale d'un système de réfrigération, basée sur une modélisation multi-échelle, est proposée, afin d'étudier l'impact de dispositifs de stockage sur le système et de proposer des comparaisons avec un système sans stockage. L'étude des mécanismes de diffusion de la chaleur, de changement de phase, et les modifications d'écoulement seront dans un premier temps évaluées à l'échelle laboratoire sur un dispositif expérimental dans le but de pouvoir les modéliser ensuite à l'échelle d'une installation industrielle.

Le premier chapitre constitue la synthèse bibliographique réalisée dans le cadre de cette thèse. Les deux premières parties abordent tout d'abord les choix considérés au cours de l'étude, concernant les systèmes de réfrigération et de stockage. Ensuite, un état de l'art des diverses utilisations possibles du stockage thermique est présenté ainsi que les différents matériaux utilisés. Enfin, différents outils servant à la caractérisation des propriétés rhéologiques et de transfert thermique des fluides diphasiques seront présentés.

Le deuxième chapitre présente la partie expérimentale de cette thèse. Un réservoir de stockage couplé à une boucle de réfrigération secondaire a été utilisé afin d'étudier les coulis

d'hydrates de CO2. Ce dispositif est également constitué d'un échangeur de chaleur, permettant ainsi d'étudier divers cycles de formation et dissociation. Dans cette partie, les protocoles d'étude sont présentés ainsi que les outils de caractérisation de charge et de décharge du dispositif de stockage par matériau à changement de phase.

La troisième partie traite des différents modèles réalisés au cours de cette étude. Les premiers modèles concernent la modélisation à l'échelle laboratoire des différents dispositifs expérimentaux qui ont permis de caractériser et de prédire le comportement des matériaux de stockage. Ensuite, à partir de ces différents modèles validés à l'échelle laboratoire, l'élaboration du modèle à l'échelle industrielle est présentée ainsi que les algorithmes servant à l'optimisation de fonctionnement.

Le quatrième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude. Dans un premier temps, les résultats expérimentaux et numériques (issues de la modélisation) obtenus à l'échelle laboratoire sont présentés afin d'analyser l'impact de la présence d'hydrates de CO_2 au niveau du réacteur, d'un échangeur ou de la boucle de circulation. Des résultats concernant d'autres matériaux tels que les coulis de glace ou la paraffine sont également présentés. Enfin, ce chapitre se conclut par une étude à l'échelle industrielle pour évaluer l'impact énergétique et économique de matériau de stockage sur un réseau de distribution de froid appliqué au domaine de la climatisation.

Chapitre I : Bibliographie

1 Bibliographie

Ce premier chapitre a pour but d'introduire les différentes problématiques qui vont être abordées dans cette thèse, en particulier l'amélioration de l'empreinte carbone des circuits de réfrigération ainsi que l'amélioration de l'intégration du stockage thermique dans un tel système. Pour cela cette partie commencera par une présentation des circuits de réfrigération et leurs contraintes de fonctionnement avec l'utilisation de fluides nocifs pour l'environnement. Par la suite le choix d'étudier le stockage thermique va être détaillé grâce à une présentation d'un état de l'art sur les différents dispositifs de stockage d'énergie soulignant les différents avantages et domaines d'application, avec une mise en avant du stockage d'énergie sous forme thermique. La large gamme d'utilisation du stockage thermique sera également présentée de manière à consolider le choix d'une telle étude. Cette partie inclut également une présentation des différents matériaux de stockage pouvant être utilisés tels que l'eau, les hydrates, les paraffines, etc…. Cette étude bibliographique se terminera sur une présentation des propriétés rhéologiques et thermiques de différents fluides.

1.1 Système frigorifique

Cette première partie traite de la production de froid en introduisant le fonctionnement des machines frigorifiques, les systèmes existants ainsi que les réglementations auxquelles ils sont soumis, et enfin l'intérêt de l'ajout du stockage thermique.

1.1.1 Cycle frigorifique

Les machines frigorifiques ont été conçues afin d'inverser les cycles thermodynamiques naturels. Elles permettent d'effectuer le transfert des flux de chaleur d'une source froide vers une source chaude en utilisant le changement de température subi par un gaz lorsqu'il est comprimé ou détendu. Elles sont composées de quatre composants :

- Compresseur
- Condenseur
- Détendeur
- Evaporateur

Un fluide frigorigène circule dans ces quatre composants afin d'absorber ou résorber de la chaleur au sein de différents milieux. La chaleur est absorbée au niveau de l'évaporateur où le fluide frigorigène se trouve à basse pression et à une température inférieure à celle du milieu extérieur. En entrée de l'évaporateur le fluide est sous la forme d'un mélange liquide vapeur. Ensuite en parcourant l'évaporateur il s'évapore, phénomène endothermique, en absorbant de la chaleur au milieu extérieur. L'avantage d'utiliser un fluide frigorigène qui va s'évaporer pour refroidir le milieu est que le changement de phase se fait à une température constante ce qui permet d'avoir une température fixe le long de l'évaporateur. Ces propriétés améliorent les transferts thermiques par rapport à un fluide dont la température augmenterait, réduisant alors l'écart de température entre les fluides. En sortie d'évaporateur le fluide sous forme vapeur entre dans le compresseur où il subit une compression qui va l'amener à haute pression et à haute température pour qu'il puisse relâcher la chaleur accumulée lors du passage dans l'évaporateur. Cette restitution d'énergie se fait dans le condenseur où le fluide sous forme vapeur va se condenser, phénomène exothermique, en réchauffant le milieu extérieur. En sortie du condenseur le fluide sous forme liquide passe par un détendeur où il subit une détente isenthalpique qui le ramène à des conditions de basse pression et température finissant

ainsi le cycle thermodynamique. La Figure 1 présente sur un diagramme enthalpique ou de Mollier l'évolution du fluide frigorigène le long de ce cycle.

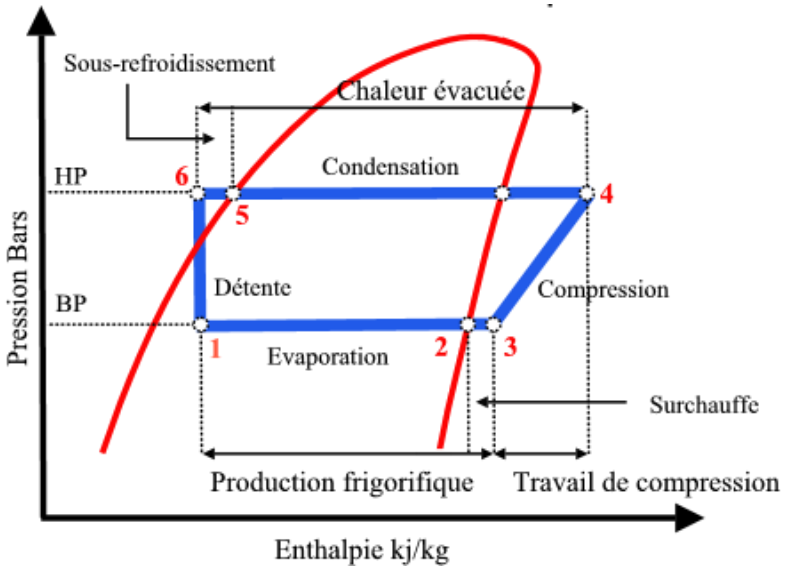


Figure 1: Diagramme enthalpique d'un cycle frigorifique

Ce cycle dit frigorifique ne concerne pas uniquement la réfrigération; il est également employé dans les systèmes de chauffage comme les pompes à chaleur.

1.1.2 **Coefficient de performance d'une machine frigorifique**

Le coefficient de performance d'une machine correspond au rapport entre la chaleur produite ou extraite d'un système et l'énergie mécanique fournie. Dans le cas d'une machine frigorifique (ou une pompe à chaleur) c'est le rapport entre la chaleur prise à la source froide (ou la chaleur fournie à la source chaude) sur l'énergie mécanique du compresseur. Pour un cycle idéal de Carnot, le COP de la machine frigorifique s'exprime de la façon suivante :

$$COP_carnot = Q_ev/W = (T_ev)/((T_chaud - T_ev)) \quad (1)$$

La Figure 2 représente le COP d'une machine frigorifique idéale en fonction du rapport de température entre les sources chaude et froide. Ce type de système est assez avantageux car il permet généralement d'avoir un COP supérieur à 1 tant que la différence de température entre la source chaude et la source froide n'est pas trop importante.

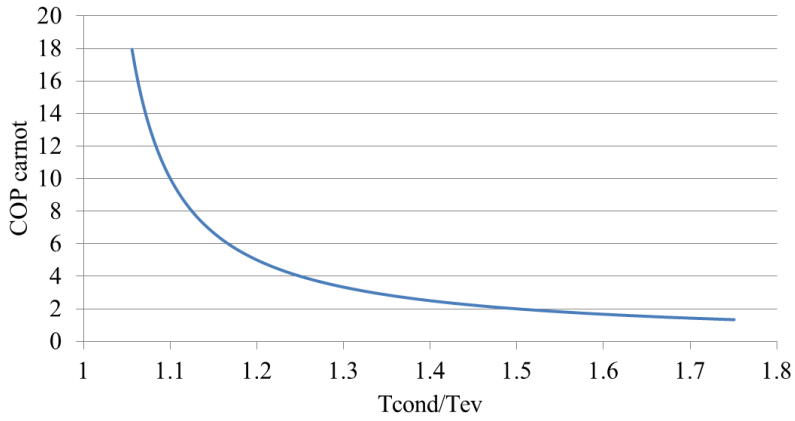


Figure 2: COP d'une machine frigorifique idéale de Carnot

1.1.3 **Fluides réfrigérants**

L'utilisation de machine frigorifique demande l'emploi de fluide frigorigène. En théorie tout type de fluide pourrait être utilisé étant donné qu'une variation de pression entraine une variation de température. Néanmoins la pratique requiert des fluides répondant aux critères suivants :

- Bonne capacité d'absorption de la chaleur, en d'autres termes leur température de changement de phase doit être en accord avec l'utilisation (favoriser l'utilisation du changement de phase afin de réduire la taille des installations).
- Non nocif pour l'environnement et pour l'homme.
- Ininflammable.
- Leur pression d'utilisation doit être accessible à des compresseurs et tuyauterie de taille raisonnable.
- Faible prix

A l'origine les fluides utilisés dans les machines frigorifiques étaient le dioxyde de soufre, le chlorométhane et l'ammoniac. Ces fluides, bien qu'ayant une bonne capacité d'absorption et des pressions de fonctionnement raisonnables, étaient à la fois nocifs pour l'homme et l'environnement et étaient source d'accident du fait de leur caractère inflammable. Ils furent remplacés par des gaz fluorés synthétiques qui bien qu'étant nocifs pour l'environnement répondaient aux autres critères.

Les chlorofluorocarbures (CFC) furent inventés à la fin du XIXème siècle et mis sur le marché à la fin des années 1920. Leur faible température d'ébullition, leur caractère ininflammable et leur non toxicité en font de très bons frigorigènes. Les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont de la même famille que les CFC mais avec des atomes d'hydrogènes.

Ces deux types de gaz ont longtemps été utilisés dans les machines frigorifiques néanmoins en raison de leur nocivité pour la couche d'ozone ils furent interdits lors de la conférence de Montréal en 1987et remplacés par les Hydrofluorocarbures (HFC). Ces gaz bien qu'étant inoffensifs pour la couche d'ozone sont des gaz à effet de serre très puissants comme le montre le tableau 1, qui indique le Potentiel de Réchauffement Global (PRG) de certains gaz. Le PRG est utilisé pour prédire les impacts relatifs de différents gaz sur le réchauffement climatique en se basant sur leurs propriétés radiatives et leurs durées de vie, cette valeur est calculée par rapport à un gaz de référence : le CO_2.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des gaz à effet de serre classé en fonction de leur PRG

Gaz à effet de serre		PRG
Dioxyde de carbone	CO_2	1
Méthane	CH_4	21
Oxyde nitreux	N_2O	310
Hydrochlorofluorocarbures	HCFC (famille de gaz)	90 à 2649
Chlorofluorocarbures	CFC (famille de gaz)	3800 à 9200
Hydrocarbures perfluorés	PFC (famille de gaz)	7000 à 7500
Hydrofluorocarbures	HFC (famille de gaz)	4 à 11700
Hexafluorure de soufre	SF6	23900

Sur le Tableau 1 on observe que parmi les différents gaz à effet de serre les HFC ont un potentiel de réchauffement global bien supérieur aux autres GES. Les émissions de gaz fluorés ne représentent que 2 % des émissions de GES. Néanmoins, depuis le protocole de Kyoto l'émission de GES est soumise à une réglementation qui par des taxations et différentes législations a augmenté les contrôles de ces gaz permettant d'en diminuer les émissions tandis que la quantité émise de gaz fluoré est en constante augmentation. De plus compte tenu de l'augmentation du nombre d'installations de climatiseur qui est responsable de 36% des émissions de gaz fluoré ce taux risque encore d'augmenter dans les années à venir (Ministère de l'écologie 2009).

Afin de limiter les émissions des gaz fluorés, des réglementations sont entrées en vigueur, certaines comme le règlement européen CE 1005/2009 qui visait à limiter l'usage de HCFC à partir de 2015, avec objectif une diminution de 79 % de leur utilisation actuelle d'ici 2030. D'autres tendent à en limiter l'usage comme la CE 842/2006 qui requiert un contrôle régulier de l'étanchéité des installations voire un confinement des HFC dans des installations réduites. Les contrôles d'étanchéité sont autant contraignants que coûteux pour les grandes installations. Afin de réduire l'utilisation des fluides frigorigènes les machines frigorifiques peuvent être équipées d'une boucle secondaire, on parle alors de réfrigération secondaire.

1.1.4 **Réfrigération secondaire**

Afin de limiter les risques de fuite de gaz dans l'atmosphère les systèmes de réfrigération secondaire confinent les fluides frigorigènes dans une boucle de faible dimension appelée boucle primaire. Le froid produit dans cette boucle primaire est transmis à une boucle secondaire qui l'achemine vers la zone d'utilisation via un fluide frigoporteur, neutre pour l'environnement. La Figure 3 présente la différence entre les systèmes primaire (direct) et secondaire (indirect).

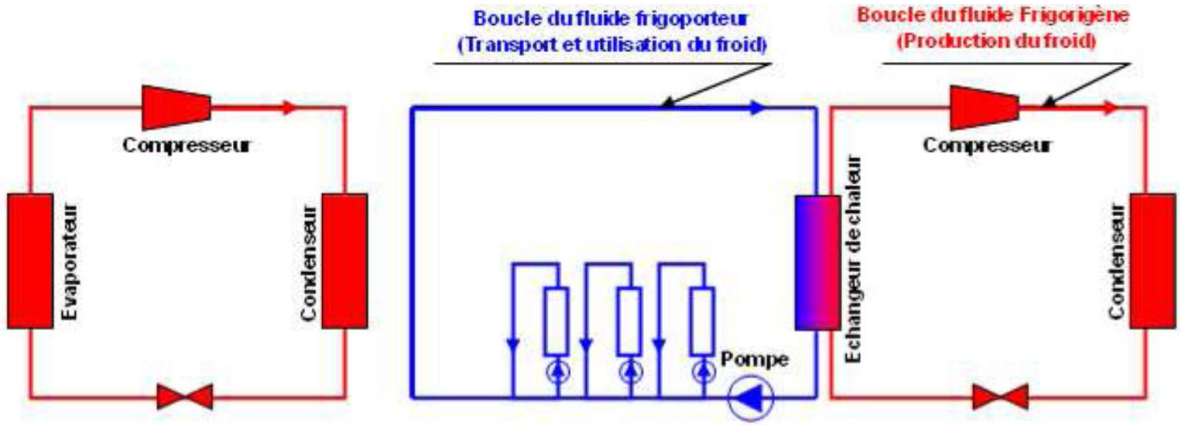


Figure 3: Schéma d'un système de réfrigération primaire (gauche) et d'un système secondaire (droite)

Les fluides utilisés dans la réfrigération secondaire sont généralement monophasiques et leur domaine d'application est choisi pour prévenir tout risque de congélation. Le fluide employé restituera alors le froid emmagasiné chez l'utilisateur grâce à des échanges thermiques qui se traduira sous la forme d'une variation de température pour le fluide frigoporteur. Le Tableau 2 représente les propriétés de quelques mélanges utilisés.

Tableau 2 : Caractéristiques des fluides frigoporteurs monophasiques (Fournaison L. 2000)

Liquide	Température de fusion °C	Température d'ébullition °C	ρ Cp kJ.m^{-3}.K	Viscosité dynamique μ - Pa.s	Conductivité thermique λ - W.m^{-1}.K^{-1}	Observations
Eau	0	100	4186	$1 . 10^{-3}$	0,604	
Acétone	-94,9	56,1	1762	$0,32 . 10^{-3}$	0,18 (20 °C)	* X
Ethanol (alcool éthylique)	-114,5	78,3	1779	$1,19 . 10^{-3}$	0,18 (20 °C)	* X
Méthanol (alcool méthylique)	-98	64,7	1884	$0,58 . 10^{-3}$	0,21 (20 °C)	* X
Propanol (alcool propylique)	-126,1	97,7	1779	$0,224.10^{-3}$	0,17 (20 °C)	* X
Trichloréthylène	-86,4	87,3	1369	$0,62 . 10^{-3}$	0,12 (0 °C)	X
Dichlorométhane (cloruro de méthylène)	-96	40	1507	$0,44 . 10^{-3}$	0,155 (0 °C)	X
n-pentane	-129,8	36,1	1428	$0,196.10^{-3}$ (36 °C)	0,132 (20 °C)	*
iso-pentane	-159,9	27,8	1403	$0,201.10^{-3}$ (28 °C)	0,103 (20 °C)	*
n-hexane	-95,3	68,7	1465	$0,202.10^{-3}$ (68 °C)	0,139 (0 °C)	*
n-heptane	-90,6	98,5	1578	$0,201.10^{-3}$ (98 °C)	0,139 (0 °C)	*
Solutions éthylène Glycol+eau					(à 20 °C)	
12 % EG	-5	>100 °C	4081	$1,37 . 10^{-3}$	0,54	
35 % EG	-21	>100 °C	3809	$2,45 . 10^{-3}$	0,46	
46 % EG	-33	>100 °C	3600	$3,43 . 10^{-3}$	0,43	
Solution Eau+$CaCl_2$					(à 0 °C)	
à 10 %	-6	>100 °C	3893	$1,28 . 10^{-3}$	0,553	
à 20 %	-17,4	>100 °C	3650	$1,9 . 10^{-3}$	0,542	
à 28,4 %	-43,6	>100 °C	3529	$3,14 . 10^{-3}$	0,528	

* : fluides combustibles X : fluides toxiques

Les fluides utilisés peuvent être purs comme pour l'eau, l'éthanol, méthanol etc… Hormis l'eau, qui possède une température de fusion élevée, la plupart de ces fluides sont soit toxiques, soit inflammables ou bien possèdent une faible densité énergétique. Comme représenté sur le Tableau 2, il est possible de mélanger certains fluides de manière à modifier leurs propriétés. Il est ainsi possible d'abaisser la température de fusion de l'eau avec par exemple de l'éthylène glycol tout en maintenant une densité énergétique élevée. La température de fusion variera en fonction de la concentration d'éthylène glycol de la solution. Cependant, la faible densité énergétique des solutés utilisés fait que cette variation de température de fusion se fera au dépend de la densité énergétique du mélange.

Néanmoins, la présence d'un échangeur de chaleur et d'une pompe de circulation supplémentaire diminue l'efficacité d'un système indirect par rapport à celle d'un système direct. L'utilisation d'un échangeur supplémentaire oblige généralement la machine frigorifique à fonctionner à une température plus basse de 5 °C par rapport à un système direct pour produire le froid nécessaire chez l'utilisateur, diminuant ainsi le COP de la machine.

Cependant, l'efficacité de ces systèmes peut être améliorée en utilisant des fluides frigoporteurs dont la densité énergétique est augmentée grâce à l'utilisation de matériaux à changement de phase présents dans le fluide comme montré par Wang et al. (2010). Les matériaux utilisés peuvent être soit des particules rigides en suspension ou bien des cristaux. La restitution de l'énergie se fera alors grâce au changement de phase du matériau dans le fluide. L'emploi de ces fluides permet à la fois d'améliorer l'efficacité des échangeurs de chaleur et de transporter plus d'énergie.

1.2 **Stockage thermique**

Cette partie a pour but de définir le principe du stockage de l'énergie et de présenter les différentes finalités et applications. Par la suite les modes de stockage ainsi que leurs caractéristiques seront présentés afin de montrer l'intérêt d'utiliser une technologie plutôt qu'une autre. Ensuite le stockage thermique sera mis en avant, avec une présentation des différents matériaux pouvant être utilisés pour le stockage.

1.2.1 **Intérêt du stockage thermique**

Les réseaux électriques ont été conçus de manière à ce que la production d'électricité soit égale à la demande des utilisateurs. Une inadéquation entre la demande et la production, même instantanée, peut générer de fortes variations de tension pouvant créer une sur-intensité sur les lignes ou bien une variation de fréquence du réseau. Les conséquences découlant de cette inadéquation peuvent amener simplement à des pertes d'énergie par effet Joule plus importantes mais également à des destructions de matériel menant à un blackout. Pour respecter cet équilibre les régulateurs de réseau et les centrales de production ont du sur-dimensionner leurs équipements afin de pouvoir répondre à la demande tout au long de l'année en se basant sur les pics maximum de consommation généralement rencontrés quelques heures par an.

Les centrales de production d'électricité sont généralement gérées de manière à ce que la génération d'électricité soit la moins coûteuse possible ou bien que les émissions de gaz à effet de serre soient les plus basses possible. Or en raison du caractère très aléatoire de la consommation énergétique dû à des conditions météo encore peu prédictibles ou de l'occurrence d'événements exceptionnels le régulateur est souvent dans l'incapacité de prévoir exactement l'utilisation des centrales. Il doit donc souvent faire appel à des centrales de production annexes dont le coût de fonctionnement est généralement plus élevé et la production plus polluante. Ce recours peut être évité en découplant en partie la production d'énergie de la consommation à l'aide de dispositif de stockage d'énergie.

Le stockage de l'énergie consiste à conserver une quantité d'énergie en vue d'une utilisation ultérieure. Dans le cas de l'énergie électrique la conversion peut se faire sous forme d'énergie potentielle, cinétique, chimique ou thermique. Ce type de procédé permet de donner une liberté à la génération d'électricité, par exemple en la générant durant les heures de faible demande, de faible coût de production ou bien d'introduire des sources d'énergies intermittentes (telles que les énergies renouvelables), et de l'utiliser aux moments favorables (heures de fortes demandes, fort coût de production ou pour combler un manque de production).

Le stockage électrique possède des avantages à échelles multiples pour les différents acteurs du réseau. Ainsi pour le gestionnaire du réseau le stockage lui permet d'optimiser ses infrastructures (coût, puissance de fonctionnement, dimensionnement, etc…), de stabiliser le fonctionnement du réseau, et d'intégrer les énergies renouvelables. Mais le stockage peut aussi être utile chez un utilisateur en lui offrant la possibilité de choisir le moment où il

consomme de l'énergie en fonction du coût le plus avantageux ou de sécuriser son apport en énergie lors de coupure de courant.

Les modes de stockage d'énergie peuvent être classés suivant deux critères : la fonction et la forme. La fonction différencie les modes suivant leur capacité de stockage et la puissance de restitution de l'énergie emmagasinée. Ceux délivrant une forte puissance mais avec une faible capacité de stockage sont généralement utiles pour la gestion de la stabilité du réseau afin de compenser les brusques variations de puissance sur le réseau. Tandis que les modes de stockage pouvant emmagasiner une grande quantité d'énergie sont généralement utilisés pour la gestion de l'énergie (Chen, Cong et al. 2009) qui permet de faire le pont entre un surplus d'énergie produit, et un déficit lors d'une demande d'énergie plus importante (Figure 4). Le procédé consistant à limiter les pics de consommation journaliers en générant l'énergie souhaitée durant les heures creuses se nomme l'écrêtage. L'ajout de système de stockage va être d'autant plus favorisé par la loi Brottes (Brottes 2015) qui tend à limiter les pics de consommation. Cette loi favorise notamment le décalage entre la production d'électricité et la consommation en instaurant des tarifs plus favorables lors des heures de consommation dites creuses. Parmi ces différentes utilisations du stockage (gestion, stabilisation) l'ADEME (2013) semble préconiser l'installation de dispositif de stockage à long terme servant plutôt à réaliser de l'écrêtage que de la stabilité du réseau car cela favorise le déplacement d'énergie en plus grande masse.

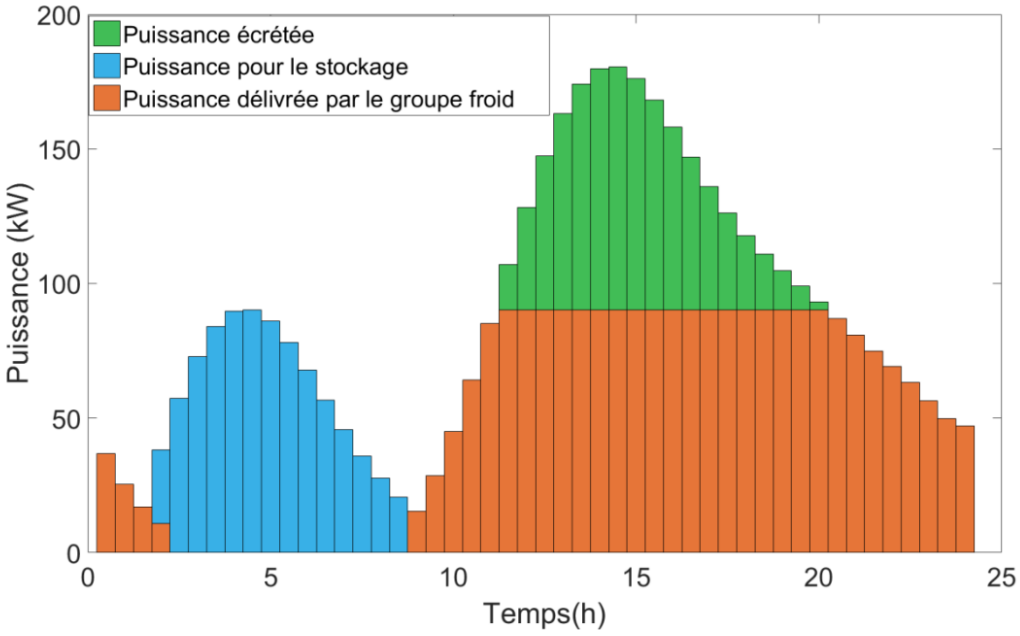


Figure 4: Ecrêtage de consommation électrique

De nos jours de nombreux types de stockage sont répertoriés : le stockage hydraulique (PHS) qui consiste à stocker l'énergie sous forme d'énergie potentielle en faisant monter et en stockant de l'eau à haute altitude, l'énergie étant ensuite récupérée en faisant redescendre le fluide au travers d'une turbine. Le stockage à air comprimé (CAES) qui comprime de l'air dans une caverne à haute pression et récupère l'énergie emmagasinée en relâchant le gaz sous pression au travers des turbines. Concernant le stockage chimique, plusieurs batteries sont mentionnées, les lead-acid, Nickel cadmium (NiCd), Sodium sulphur (NaS) ; Sodium nickel chloride (ZEBRA), Lithium ion (Li-ion), les piles à combustibles (fuel cells), les accumulateurs Metal-Air, les « flow battery » avec les redox vanadium (VRB), Zinc bromine (ZnBr), Polysulphide bromide (PSB). Les autres formes de stockage telles que solar fuel,

stockage d'énergie magnétique supraconductrice (SMES), les volants d'inerties (Flywheel), condensateurs (Capacitor) et le stockage thermique peuvent être réparties entre le stockage à basse ou haute température (AL-TES et HT-TES).

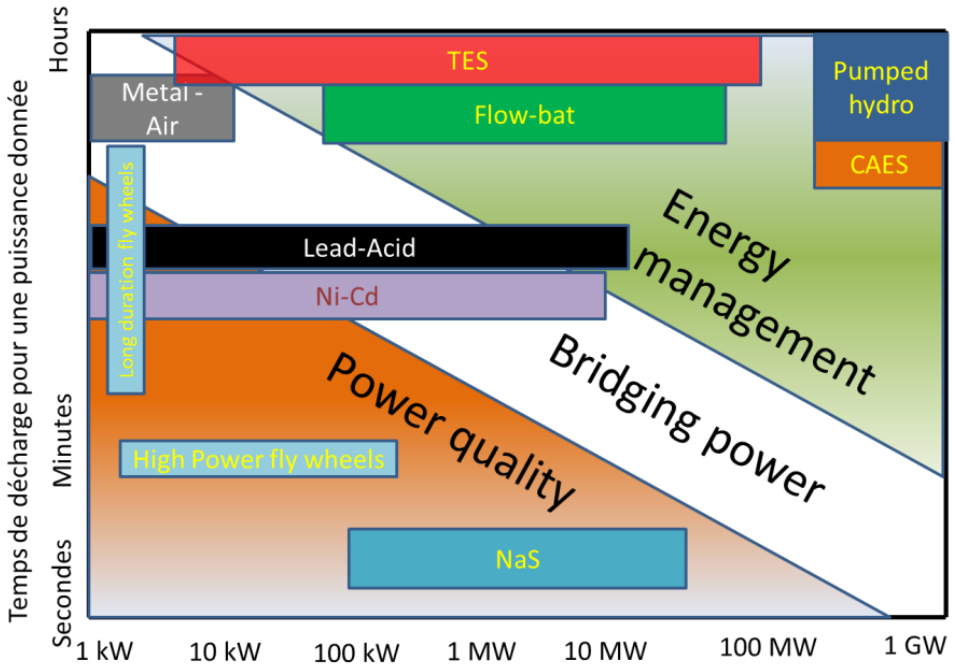


Figure 5: Différent type de dispositif de stockage

Ces méthodes de stockage peuvent être classées en trois groupes (représentés sur la Figure 5). Le Power quality, c'est-à-dire la capacité à compenser les fortes variations de tension dues à une brusque évolution de consommation (stabilisation du réseau), l'« Energy management » qui correspond à l'écrêtage de pic de consommation ainsi que le Bridging power qui fait le pont entre les deux autres en compensant la consommation durant un laps de temps pouvant être important mais sans réellement réaliser de l'écrêtage. Sur ce graphique il est visible que peu de dispositifs de stockage sont réellement capables de réaliser de l'écrêtage. En effet si la plupart sont capables de fournir une puissance importante au système leur temps de décharge est très court limitant la capacité d'écrêter des pics de consommation. Les quatre réels candidats sont le stockage hydraulique, le stockage sous forme d'air comprimé, les batteries avec électrodes et le stockage thermique. De plus en analysant sur les Figure 6 a,b,c concernant les coûts d'investissement et les efficacités de cycle le stockage par batterie semble trop coûteux.

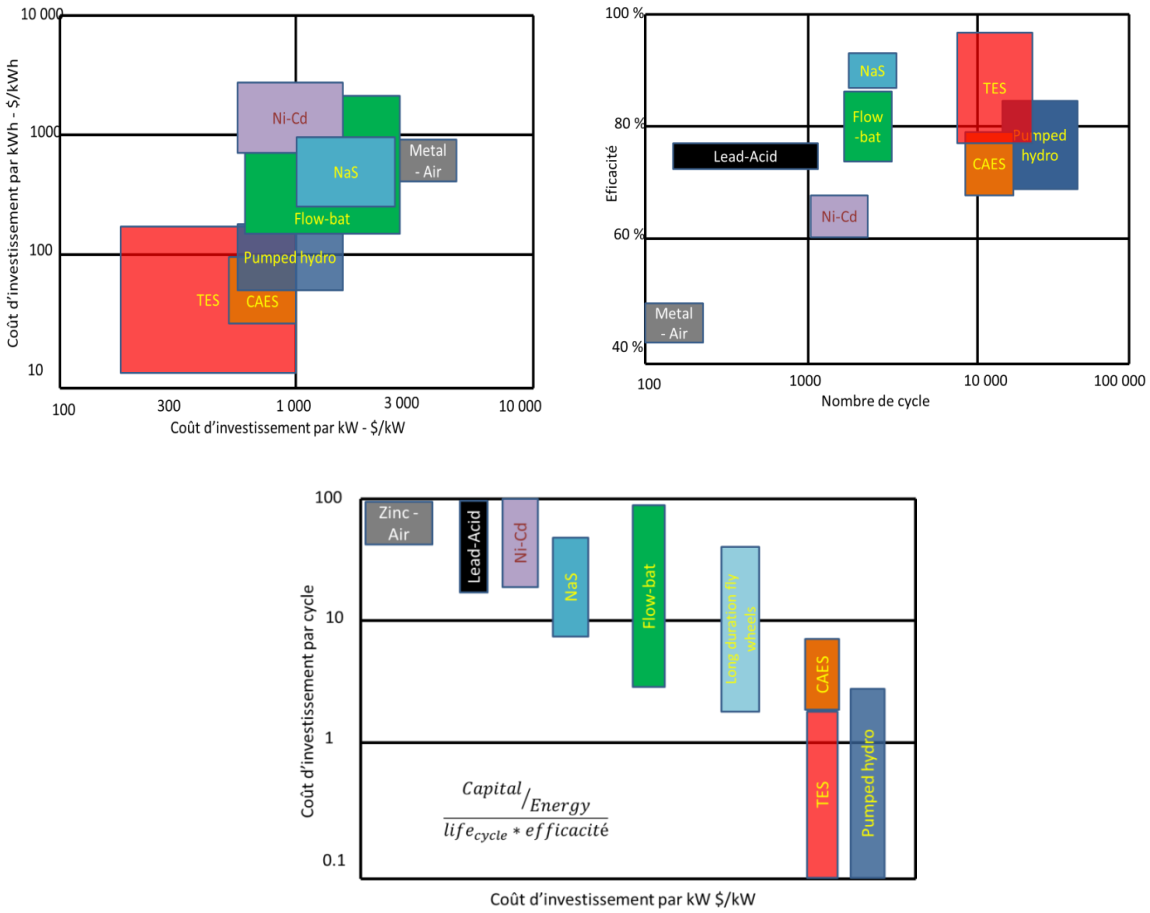


Figure 6 : a) : Coût de différent système de stockage ; b) efficacité de différents modes de stockage et nombre de cycle attendu ;c) Coût total de vie de différentes technologies de stockage

En plus des aspects financier et énergétique il est nécessaire de prendre en compte l'aspect faisabilité lors du choix du type de stockage. En effet, dans le cas du stockage hydraulique et par air comprimé des contraintes géographiques entrent en jeu ce qui n'est pas le cas du stockage thermique. Pour finir un argument en faveur du stockage thermique est que la consommation énergétique pour remplir les besoins en chaleur, ou en froid, dans le tertiaire, représente environ 60 % de la consommation énergétique du résidentiel-tertiaire (lui-même représente déjà 44% de la consommation énergétique totale des pays). Ainsi, étant donné qu'il est généralement préférable de limiter les transformations d'énergie afin d'éviter des pertes dues aux rendements de transformation, l'utilisation du stockage thermique peut être intéressante pour le chauffage ou bien la climatisation. De cette manière l'énergie est directement conservée dans sa forme finale d'utilisation évitant des pertes dues à la transformation qu'il pourrait y avoir en passant par des batteries ou d'autres formes de stockage.

1.2.2 **Méthode de stockage thermique**

Dans cette partie le concept de stockage thermique dans des matériaux, sous forme de chaleur sensible et latente en utilisant un changement de phase, est présenté. Les différents types de matériaux étudiés dans cette thèse seront ensuite présentés ainsi que leurs critères de

sélection. Enfin, les différentes possibilités d'utilisation de ces matériaux ainsi que leurs caractéristiques techniques seront abordées.

Le stockage thermique consiste à modifier la température ou l'état d'un corps pour y stocker de la chaleur afin de l'utiliser au moment souhaité. Il peut être réalisé sous forme sensible ou latente.

1.2.2.1 *Stockage sensible*

Le stockage d'énergie peut se faire simplement en élevant ou baissant la température d'un matériau (solide, liquide, gaz), il est alors question de stockage sensible. La restitution de l'énergie se fait lorsque le matériau est mis en contact avec un milieu de température inférieure ou supérieure. Les phases solides ou liquides sont préférées car elles possèdent une densité énergétique plus forte due à des capacités calorifiques (Cp) et des masses volumiques plus élevées. Ainsi à pression constante, l'énergie accumulée par un matériau se calcule par sa variation d'enthalpie:

$$H2 - H1 = \int_{T1}^{T2} mCp(T)dT \qquad (2)$$

Où H2 et H1 représentent les enthalpies du matériau aux températures T2 & T1, m est la masse du matériau considéré et Cp sa capacité calorifique.

L'équation (2) dépend uniquement de la capacité calorifique et de la masse du matériau choisi, et donc du volume occupé par cette masse. Ainsi le choix entre différents matériaux se fait selon des critères liés à la densité et à la chaleur spécifique des matériaux dont le produit de ces deux termes donne ce qu'on appelle la densité énergétique par Kelvin. Le Tableau 3 représente les propriétés thermophysiques de différents matériaux utilisés dans le stockage sensible classés par densité énergétique croissante.

Tableau 3 : Matériaux utilisés dans le stockage sensible (Khadiran, Hussein et al. 2016)

Thermal capacities of some common SES materials at 20 °C[a]

Material	Density (kg/m^3)	Specific heat (J/kg K)	Volumetric thermal capacity (10^6 J/m^3 K)
Clay	1458	879	1.28
Brick	1800	837	1.51
Sandstone	2200	712	1.57
Wood	700	2390	1.67
Concrete	2000	880	1.76
Glass	2710	837	2.27
Aluminum	2710	896	2.43
Iron	7900	452	3.57
Steel	7840	465	3.68
Gravely earth	2050	1840	3.77
Magnetite	5177	752	3.89
Water	988	4182	4.17

Ainsi sur le Tableau 3 il apparait que l'eau est un excellent candidat pour le stockage, de par sa densité et sa forte chaleur spécifique. Ce tableau montre également la nécessité pour stocker l'énergie d'un matériau qui possède à la fois une bonne densité et une bonne capacité calorifique car par exemple le fer qui possède pourtant la densité la plus élevée n'est qu'en $5^{ème}$ position dans les choix de matériau de par sa faible capacité calorifique.

1.2.2.2 *Stockage latent*

Le stockage latent utilise le changement de phase d'un matériau dans le but de stocker plus d'énergie. Les changements de phase les plus utilisés dans le stockage thermique sont généralement le changement d'état solide/liquide et solide/solide. Bien que les transitions solide/gaz ou liquide/gaz possèdent une chaleur latente plus importante, la différence de volume spécifique due à l'apparition de gaz induit des contraintes de pression demandant des installations plus adaptées.

L'énergie emmagasinée durant le changement de phase se calcule également par la différence d'enthalpie mais à laquelle le terme de changement de phase est ajouté:

$$H2 - H1 = \int_{T1}^{Tf} mCpl(T)dT + m\Delta H + \int_{Tf}^{T2} mCps(T)dT \quad (3)$$

Où Cps et Cpl représentent respectivement la capacité calorifique de la phase solide et liquide, m représente la masse du matériau à changement de phase et ΔH l'enthalpie de changement de phase. (Ici un changement de phase à température constante est supposé.)

Ainsi grâce à la chaleur latente l'énergie stockée pour une même quantité de matière est bien plus importante. Par exemple en considérant 1 kg d'eau refroidie de 1 °C à -1 °C l'énergie emmagasinée est de 306 kJ or pour stocker la même quantité de chaleur sans changement de phase il aurait fallu élever ou descendre la température de l'eau (liquide) de 75 °C ou en gardant la même variation de température sans changement de phase il aurait fallu 36.5 kg d'eau.

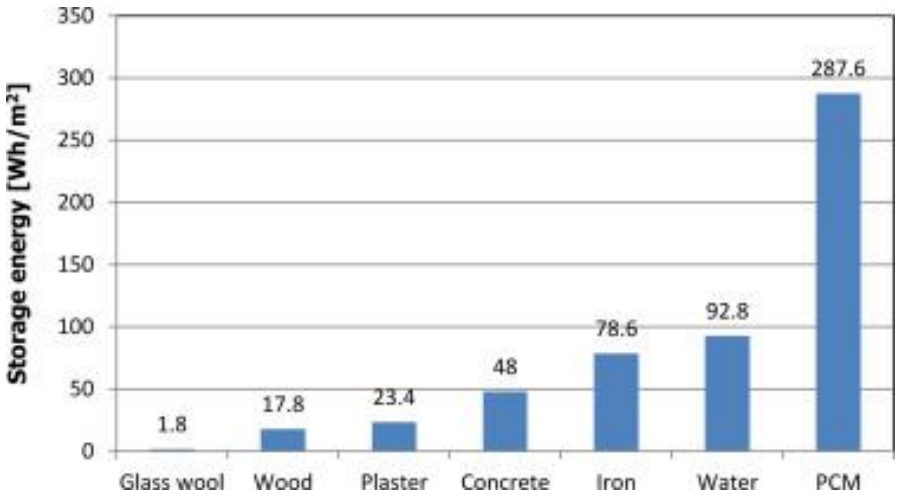


Figure 7: Comparaison de l'énergie emmagasinnée par certain matériaux par m^2 (Khadiran, Hussein et al. 2016)

1.2.3 **Type et mise en forme des MCP**

Il existe de nombreux types de matériaux à changement de phase, dont les principaux sont présentés dans l'Annexe 3. Pour être utilisés ces matériaux peuvent être mis sous forme de capsules macroscopiques placées à un endroit du système de chauffage ou de refroidissement. Dans ce cas le fluide frigoporteur extrait l'énergie des nodules et l'amène au lieu d'utilisation. Une autre façon est de créer un mélange diphasique entre le matériau à changement de phase et un fluide monophasique générant ainsi un fluide diphasique que l'on nomme coulis. Les matériaux à changement de phase peuvent être sous la forme de cristaux ou de capsule microscopique. Les différentes mises en forme et les types de MCP vont être présentés dans cette partie.

1.2.3.1 *Encapsulation (nodules)*

L'encapsulation permet d'isoler le MCP du fluide frigoporteur et augmente la capacité de stockage d'un système sans risquer de détériorer l'installation. Cabeza et al. (2006) ont observé que l'utilisation de capsules de MCP dans un réservoir de stockage d'eau permettait d'augmenter la capacité de stockage du réservoir de 41 % en remplaçant seulement 2 % du volume d'eau par des MCP. Ces MCP peuvent être contenus dans des nodules, un réservoir ou dans les parois d'un échangeur. Salunkhe et al. (2012) soulignent dans leur revue bibliographique sur l'encapsulation des matériaux de stockage l'importance du choix de la taille, de la géométrie des capsules, et du matériau d'encapsulation sur les propriétés mécaniques et thermiques du système. En effet l'utilisation de capsules macroscopiques permet d'avoir une quantité d'énergie stockée assez élevée, cependant leur faible conductivité thermique peut détériorer les échanges de chaleur et limiter le stockage ou la restitution de l'énergie. Cette détérioration a été étudiée numériquement par Zhao et al. (2013) en modélisant la solidification et la fusion d'un MCP contenu dans des capsules sphériques de diamètre différent de manière à pouvoir quantifier et comparer les temps de solidification et de fusion des différentes capsules. Leurs résultats indiquent un temps de solidification 6 fois supérieur lorsque le diamètre de la sphère est de 5 cm par rapport à une capsule de 2 cm. L'impact de la géométrie des capsules sur les transferts de chaleur est aussi montré grâce à une analyse numérique par Teggar et al. (2010). Dans son étude, le temps de solidification de capsule sphérique, cylindrique et rectangulaire ayant la même densité énergétique est comparé. Ses résultats mettent en évidence que le temps de solidification des nodules sphériques est 5 fois plus court que pour les rectangulaires et 3 fois pour les cylindriques. Ils interprètent ces résultats comme étant le résultat d'une plus grande surface d'échange avec le milieu extérieur. En plus de la géométrie, ils montrent également l'importance de la nature du fluide frigoporteur en soulignant que le temps de charge était 5 fois plus long avec de l'air qu'avec de l'eau.

Dans un système de réfrigération secondaire la circulation du fluide nécessite également l'utilisation d'une quantité d'énergie importante. Ainsi dans l'analyse de la faisabilité du stockage thermique il est nécessaire d'observer si le système ne demande pas trop d'énergie de pompage. Ainsi Chen et al. (2000) ont montré que les pertes de charge d'un réservoir rempli de nodules de MCP étaient inversement proportionnelles à la porosité du pack. Cette dernière est définie par le rapport entre le volume occupé par les nodules et le volume total du réservoir. Cela implique que la quantité des nodules ne doit pas dépasser une certaine limite afin de ne pas diminuer le rendement énergétique du système en raison d'une augmentation de la consommation électrique de la pompe. Cependant, il est possible de remplir directement le réservoir de MCP et de faire circuler le fluide frigoporteur dans un échangeur de chaleur immergé dans le MCP. En étudiant un tel système Castell et al. (2011) montrent que la quantité de MCP peut atteindre 90 % De plus l'augmentation du nombre d'échangeurs dans le réservoir ne diminue que faiblement la quantité d'énergie stockable, mais améliore considérablement la surface d'échange et donc les transferts de chaleur. L'impact des dimensions (répartition des échangeurs dans le MCP) de tels systèmes de stockage ont été étudiés par Lopez et al. (2014) qui conseillent de bien répartir les échangeurs afin d'utiliser toute l'énergie disponible. En effet, dans leur étude 25 % du MCP ne change jamais d'état.

La faible conductivité thermique des MCP encapsulés est un facteur limitant leur intégration dans le domaine du stockage thermique. Il existe néanmoins des techniques permettant d'améliorer ces transferts qui seront dans l'Annexe 7.

1.2.3.2 *Fluides diphasiques*

Une autre forme de stockage thermique est le stockage sous forme de fluides diphasiques. Le plus répandu et étudié est le coulis de glace où des cristaux coexistent avec une phase liquide d'eau à laquelle des additifs sont ajoutés afin d'éviter que le coulis prenne entièrement en glace. Il existe cependant de nombreux autres fluides diphasiques répertoriés dans la revue bibliographique de Youssef et al. (2013) selon quatre familles: les coulis, la microencapsulation, les émulsions, et les coulis stabilisés (shapes-stabilized).

1.2.3.2.1 Coulis de glace

Le coulis de glace est un fluide diphasique dans lequel coexistent des cristaux de glace et de l'eau mélangée à un soluté comme du glycol ou de l'éthanol de manière à diminuer le point de fusion de l'eau. La formation du coulis sera initiée à une certaine température où l'eau va former des cristaux de glace. Or, la température de changement de phase dépend de la concentration en soluté, ainsi lors de la formation de cristaux la quantité d'eau liquide va diminuer augmentant ainsi la concentration en soluté de la phase aqueuse ce qui empêchera la phase liquide de geler entièrement grâce à l'abaissement de la température de fusion. La dépendance de la température de changement de phase de l'eau vis-à-vis de la concentration en soluté (équilibre liquide glace (L-G)) est représentée sur la Figure 8 pour différents solutés.

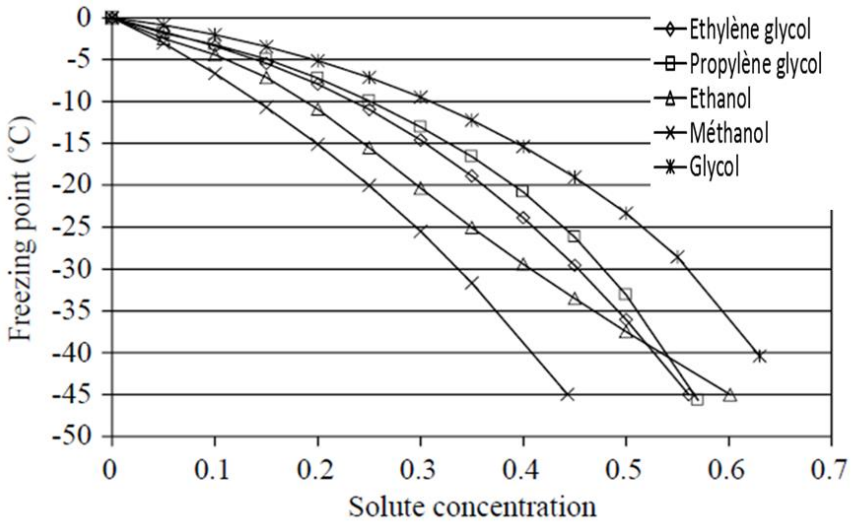


Figure 8: Courbe de d'évolution de température de formation de glace pour différents solutés

1.2.3.2.2 Coulis d'hydrates de CO_2

Les clathrates hydrates sont des structures cristallines composées de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogènes. La liaison de ces molécules forme une cage dans laquelle une molécule dite invitée va s'insérer grâce à des interactions de type Van Der Waals qui stabilisent cette structure. Les molécules invitées sont généralement :

- Des composés hydrophobes (argon, dioxygène, méthane, etc…).
- Des gaz acides (dioxyde de soufre, dioxyde de carbone)
- Les composés polaires (tetrahydrofurane, dioxane)
- Les sels alkyl-onium (NR_4^+où R est un groupement butyl, amyl, etc…). Dans le cas des sels on parle de semi-clathrates car les sels participent directement à la structure de la cage.

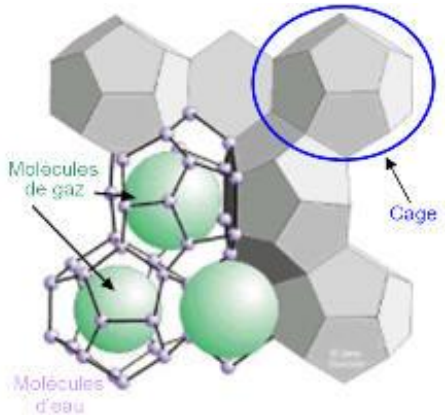


Figure 9: Structure d'un hydrate (Marum 2009)

La formation des hydrates dépend des conditions de température et de pression du système. A ce jour les hydrates les plus étudiés sont les hydrates de sels car ils sont stables à pression atmosphérique et les hydrates de CO_2 car ils se forment à des pressions acceptables (de l'ordre de 2 MPa). Le diagramme de phase représenté sur la Figure 10 est celui des hydrates de CO_2.

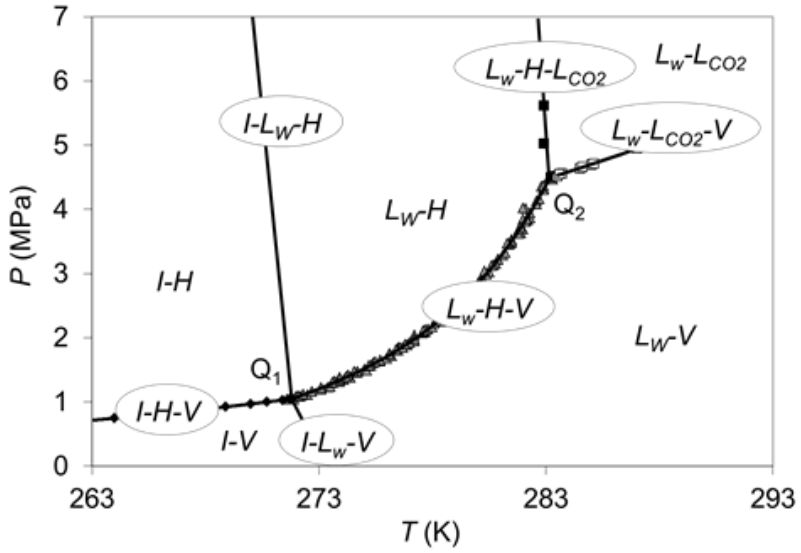


Figure 10: Diagramme de phase (T,P) du mélange eau-CO_2

En système tri-phasique la formation des hydrates se réalise en suivant la courbe d'équilibre Liquide-Hydrates-Vapeur. Toutefois, la formation des hydrates ne se fait pas dès que le système arrive sur cette courbe à cause de la surfusion. Cette surfusion est causée par le temps nécessaire à la formation du premier cristal d'hydrates. Ce phénomène peut être gênant car il oblige le système à descendre plus bas en température. La formation d'hydrates se fait en trois

temps : un temps de dissolution du gaz dans l'eau, un temps de turbidité et un temps de formation qui correspond au temps que met le système à se refroidir en formant des cristaux d'hydrates. Dans la pratique les hydrates sont formés dans un réacteur.

L'influence de la vitesse d'agitation du réacteur sur la formation d'hydrates a été étudiée par Vysniauskas et al. (1983) et Englezos et al. (1987) qui ont montré que plus un réacteur est agité plus la formation d'hydrates est facilitée. Ce phénomène semble être dû au fait que la formation d'hydrates se fait préférentiellement au niveau de l'interface liquide-gaz en raison d'une plus forte concentration en CO_2 nécessaire à leur formation. Or en augmentant la vitesse d'agitation le vortex généré à l'intérieur de la cuve est plus marqué, ainsi la surface de l'interface augmenta et facilite ainsi la formation des hydrates. De plus, une plus forte vitesse d'agitation permet d'augmenter les transferts thermiques avec la source froide permettant d'absorber ou compenser plus facilement la chaleur dégagée par la formation d'hydrates.

Structure des hydrates et nombre d'hydratation

Les hydrates de gaz naturel peuvent se cristalliser suivant trois structures (I, II, H) qui sont composées à partir de cinq types de cage différentes. Le type de cage dépend du rapport entre le diamètre de la molécule et le diamètre de la cage. S'il est compris entre 0.76 et 1, la cage sera stabilisée.

Petite cavité :

- La cavité de type 5^{12} composée de 12 faces pentagonales, c'est la cavité commune aux trois structures.

Cavité intermédiaire :

- La cavité de type $4^3 5^6 6^3$ composée de 3 faces carrées, 6 faces pentagonales et 3 faces hexagonales; elle ne se rencontre que dans la structure H.

Grande cavité :

- La cavité de type $5^{12}6^2$ composée de 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales (sI).
- La cavité de type $5^{12}6^4$ composée de 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales (sII).
- La cavité de type $5^{12}6^8$ composée de 12 faces pentagonales et 8 faces hexagonales (sH).

Les trois structures différentes des hydrates sont représentées et décrites sur la Figure 11 et le Tableau 4.

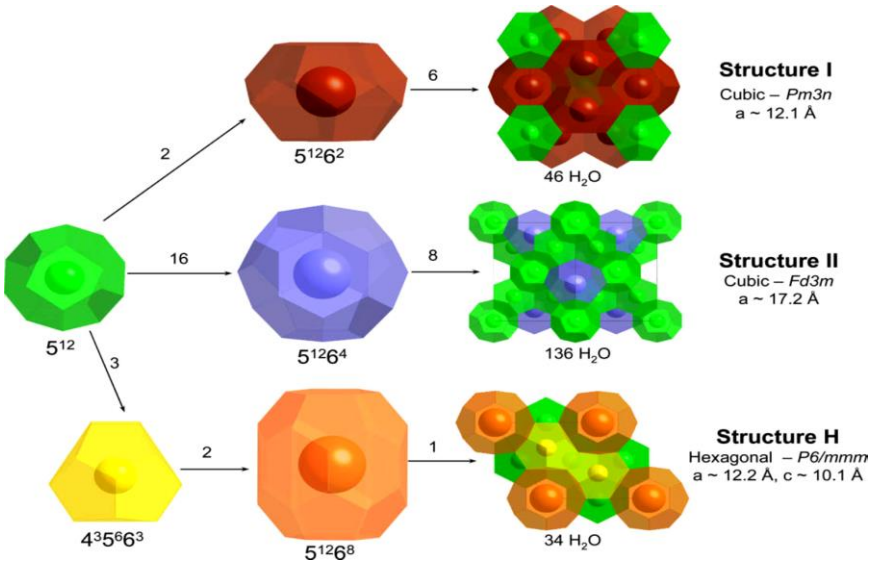


Figure 11 : Structure des hydrates

Hydrate de type cubique I

Les hydrates de type I se forment à partir de petites molécules comme le méthane, l'éthane, le dioxyde de carbone, avec des diamètres compris entre 4,2 et 6Å. Le système est cubique, avec un paramètre de maille d'environ 12Å qui varie légèrement avec la température. Il est formé de 46 molécules d'eau organisées en 8 cages, 2 petites (dodécaèdres réguliers) et 6 grandes (polyèdres à 14 faces, 12 pentagones et 2 hexagones).

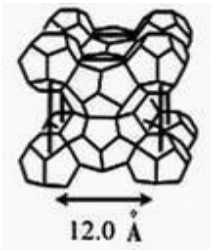
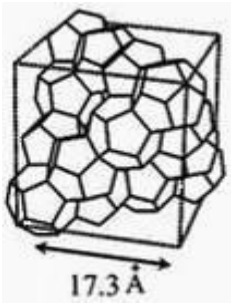
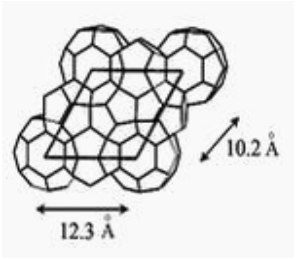
Hydrate de type cubique II

Les hydrates de type II se forment avec des molécules plus petites que le type I, avec un diamètre inférieur à 4,2 Å (Argon, dioxygène, diazote, etc.), ici avec une occupation des petites et grandes cages. Avec un diamètre compris entre 6 et 7 Å, seules les grandes cages sont occupées (propane, isobutane, tetrahydrofurane). Le système est cubique, avec un paramètre de maille d'environ 17,3Å, qui varie légèrement avec la température. Il est constitué de 136 molécules d'eau organisées en 24 cages polyédriques, 16 petites et 8 grandes (Sloan and Koh 2007).

Hydrate de type Hexagonal H

Ce dernier type d'hydrate se forme à partir de molécules plus grandes, de diamètre compris entre 7 et 9 Å (isopentane ou néohexane), mais seulement en présence de plus petites molécules (méthane, sulfure d'hydrogène,…). La constitution de ce type d'hydrate est de 34 molécules d'eau organisées en 6 cages polyédriques, 3 petites, 2 moyennes et 1 grande(Sloan and Koh 2007).

Tableau 4: Caractéristique des structures d'hydrates

Schéma du réseau de molécules d'eau et Paramètres de maille (Å)						
	Structure I		**Structure II**		**Structure H**		
Cage j	petite	grande	petite	grande	petite	moyenne	grande
n_j^{mj}*	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Schéma de la cage							
$A_j = \frac{nombre\ de\ cages\ j}{maille}$	$A_1 = 2$	$A_2 = 6$	$A_1 = 16$	$A_2 = 8$	$A_1 = 3$	$A_2 = 2$	$A_3 = 1$
Rayon moyen (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	4,06	5,71
ΔR_m *(%)***	3,4	14,4	5,5	1,73	-	-	-
*Coordination****	20	24	20	28	20	20	36
$c_{maille} = H_2O/maille$	46		136		34		

Lorsque les cages sont occupées par un seul type de molécule, on parle d'hydrates simples, sinon ce sont des hydrates mixtes.

La majorité des hydrates sont des composés non stœchiométriques, c'est-à-dire que toutes les cages ne sont pas occupées. Leur composition dépend de la température et de la pression. Pour la caractériser le « nombre d'hydrate » est utilisé. Ce nombre donne une idée du taux d'occupation des cages d'un hydrate.

En considérant l'équation de formation d'un hydrate :

$\sum_{i,j} (a_{i,j}\ X_i) + c_{maille}\ H_2\ O = (a_{1,1} + a_{1,2} + \ldots)X_1(a_{2,1} + a_{2,2} + \ldots)X_2 \ldots c_{maille}H_2O$

Où c_{maille} correspond au nombre moyen de molécules d'eau par maille, et $a_{i,j}$ correspond au nombre moyen de molécules X_i dans les cages de type j par maille de la structure hydrate.

Pour définir le nombre d'hydrate il est nécessaire de connaitre le degré d'occupation des cages de type j, car il permet de connaitre la composition réelle des hydrates influençant la masse volumique et molaire.

$$\Theta_{i,j} = a_{i,j} / A_j$$

Avec A_j le nombre de cages de type j par maille. Il est possible de définir le nombre d'hydratation nb_h :

$$nb_h = c_{maille} / \sum_{i,j} \Theta_j A_{i,j} = c_{maille} / \sum_{i,j} a_{i,j}$$

Cette grandeur indique le nombre de molécules accepteuses par molécule hôte.

Ce nombre ne peut être défini à l'avance, il doit être déterminé expérimentalement. Pour cela il existe plusieurs méthodes : la diffraction par rayon X, la Spectrométrie Raman, la spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire et la détermination thermodynamique.

Grâce à la tendance des hydrates de gaz à se former préférentiellement à l'interface liquide-gaz la formation de coulis d'hydrates de CO_2 requiert moins de besoin technologique que dans le cas des coulis de glace (cf section 1.3.2.1) car une simple agitation du milieu refroidi suffit à la formation du coulis. De plus il est visible sur la Figure 10 représentant le diagramme d'équilibre, que les hydrates de CO_2 peuvent se former à température positive permettant de former des cristaux dans des conditions plus proches des conditions ambiantes. Néanmoins la gamme de pression, dont dépend la stabilité des hydrates, est relativement élevée pour une application industrielle. Ce problème peut malgré tout être limité par l'ajout d'additifs dans le milieu permettant d'abaisser les pressions de formation comme par exemple le THF étudié par Delahaye et al.(2006).

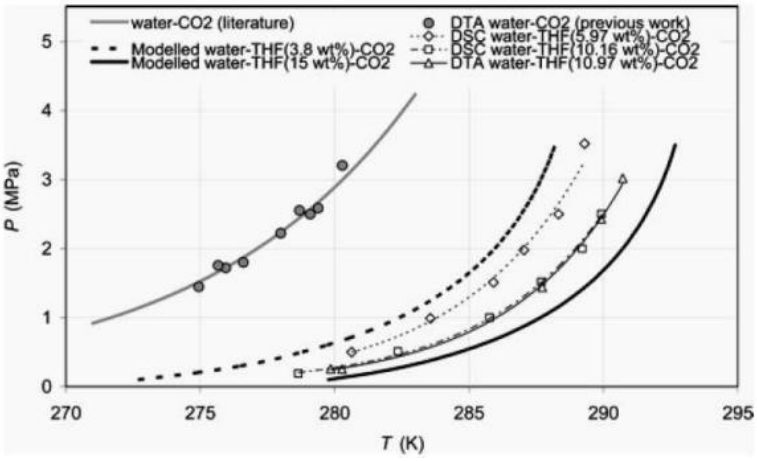


Figure 12: Courbe d'équilibre L-H-V pour les systèmes eau-CO_2 et eau-CO_2-THF (Delahaye, Fournaison et al. 2006)

Le THF semble avoir un impact important sur la formation d'hydrates. En effet il permet de baisser la pression de formation des hydrates de CO_2 tout en augmentant l'enthalpie de formation. Malgré les propriétés thermodynamiques très attractives des hydrates de CO_2-THF leur étude est souvent utilisée uniquement comme modèle de faisabilité étant donné la toxicité du THF. Les études sur le THF ont depuis été élargies par des études sur les sels d'alkylonium comme le trétra-n-butylamonium (TBAB) ou le bromure de tétra-n-butylphosphonium (TBPB). Fowler et al. (1940) ont identifié une famille d'hydrates formés à partir de sels d'alkyl-onium. Cette famille d'hydrates se distingue des clathrates car les molécules invitées

ne sont pas seulement piégées dans les cages, mais font partie de leur structure (comme représenté sur la Figure 13), on nomme cette famille les semiclathrates, ces hydrates peuvent être formés également à pression atmosphérique. La molécule formée peut accueillir une molécule de gaz pour former un hydrate communément appelé « hydrate mixte ».

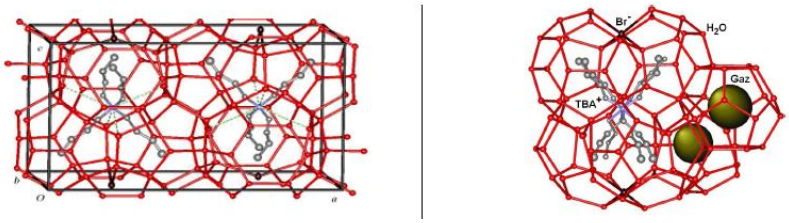


Figure 13: Structure d'un hydrate simple de TBAB de type I (TBAB.38H_2O) (gauche); structure d'un hydrate mixte de TBAB + gaz (droite)

1.2.3.2.3 Hydrates de sel

La Figure 14 représente les diagrammes de phase de plusieurs types de sel d'alkyl-onium. Comme pour le cas des hydrates de CO_2 le diagramme d'équilibre permet de connaître la zone de stabilité des hydrates de TBAB, TBACl, TBAF et TBPB selon Zhang et al. (2010). Ces différentes courbes définissent le liquidus caractérisant la frontière d'existence d'hydrates. Sur le diagramme d'équilibre du TBPB on note l'existence de trois domaines d'équilibres diphasiques (glace-hydrate I-H, glace-liquide I-L, hydrate-liquide H-L). Sur ce diagramme deux points caractéristiques sont représentés (E et S). Le point E pour eutectique, représente un mélange de deux corps purs qui changent de phase à température constante (dans le cas du TBPB c'est un mélange entre de la glace et des hydrates de TBPB). Le point S caractérise la stœchiométrie du système, c'est-à-dire la concentration initiale en TBPB identique à la phase hydrate. Ainsi, un mélange dont la concentration initiale est comprise entre ces deux points ne changera pas d'état à température constante.

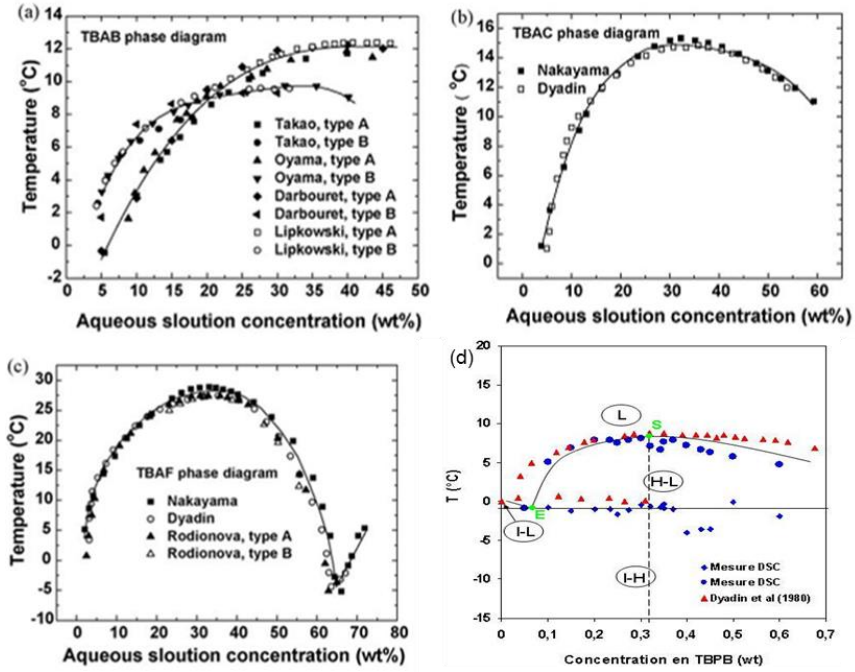


Figure 14: Diagramme de phase (wt, T) des hydrates de TBAB (a), TBACl (b), TBAF (c) et TBPB (d)

Ainsi, grâce à la connaissance du diagramme de phase et de la concentration initiale en sel dans le système il est possible d'évaluer à chaque instant la teneur en hydrates, c'est-à-dire sa fraction massique ou volumique. Ce paramètre va intervenir dans l'évaluation des propriétés rhéologiques qui sera abordée dans la partie 1.4.4.

Le Tableau 5 regroupe les enthalpies et les températures de dissociation mesurées pour les hydrates simples de sels ainsi que les données de l'hydrate de THF et de la glace. Les enthalpies ont été déterminées par DSC en kJ par kg d'eau puis converties en kJ par kg d'hydrate, les compositions des hydrates simples étant connues. On constate que les hydrates de TBACl, de TBPB et de TBAB possèdent une enthalpie de dissociation élevée.

Tableau 5: Propriétés thermophysiques de différents hydrates

Hydrates	Hydratation number	Tdiss (°C)	ΔH ($kJ.kg_{eau}^{-1}$)	density (kg/m^3)
Glace	0	≤0	330	
CO_2	7.23	0 - 10	374	1030–1082
THF		4.5	321	
TBAB	24 - 38	9.5 -12.4	193 – 205	1029–1034
TBACl	29.7 - 32.1	14.7 - 15	200.7	1035–1057
TBAF	28.6 – 32.3	27.2 - 28.3	229.7	1140
TBPB	32 - 36.6	8.1	203	1090–1120
TME	3		218	1030–1082

L'usage d'hydrates a déjà été envisagé dans le cadre du conditionnement d'air, en effet les hydrates de TBAB ont été utilisés comme fluides frigoporteurs diphasiques dans le système de climatisation des bureaux NKK Corporation (Takao, Ogoshi et al. 2001).

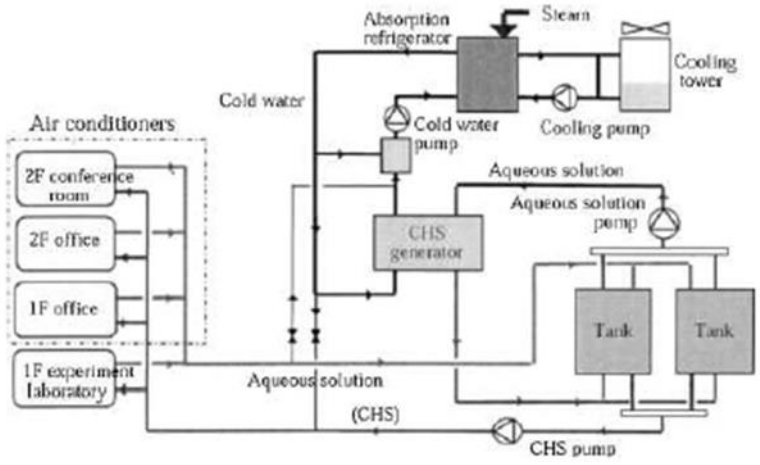


Figure 15: Système de climatisation par coulis d'hydrates de TBAB pour les bureaux de NKK Corporation au Japon (Takao, Ogoshi et al. 2001)

1.2.3.2.4 Hydrates mixtes

Des études thermodynamiques d'hydrates mixtes ont été menées afin de former des hydrates à plus basse pression. Les sels alkyl-onium se trouvent à l'état solide aux conditions ambiantes. Ces études trouvent leur origine dans les techniques de séparation des gaz (Deschamps and Dalmazzone, 2009, Kamata *et al.*, 2005, Du *et al.*, 2011). Les premières études sur le couplage gaz-sel ont concerné le tetrabutylammonium bromure (TBAB). Les propriétés thermodynamiques des hydrates de CO_2 + TBAB ont été également étudiées de façon régulière (Lin *et al.*, 2008, Arjmandi *et al.*, 2007, Duc *et al.*, 2007). Ainsi l'ajout de TBAB au mélange eau-CO_2 permet d'abaisser les pressions de formation des hydrates de manière significative (diminution d'environ 80 %), tout comme le THF (Figure 12) sans pour autant trop altérer l'enthalpie de dissociation.

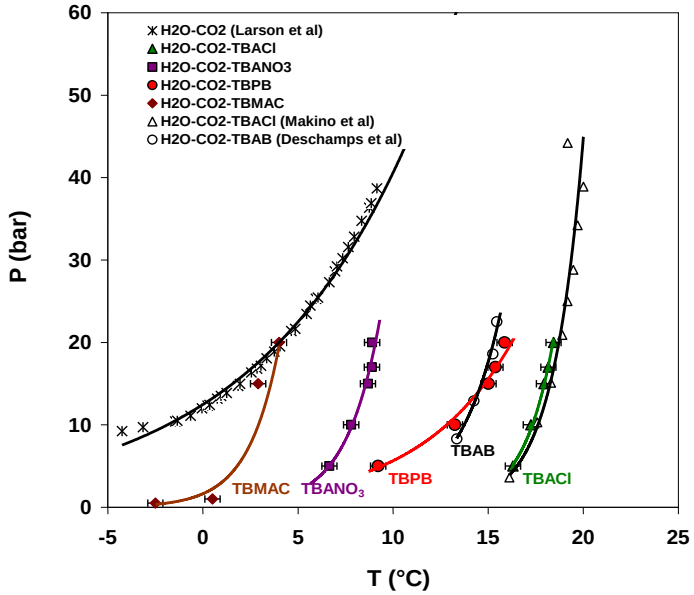


Figure 16: Mesure par µDSC des conditions d'équilibre du système eau-TBMAC-CO_2, eau-TBACl-CO_2, eau-$TBANO_3$-CO_2 et eau-TBPB-CO_2 et comparaison avec l'hydrate de CO_2 et l'hydrate mixte TBAB-CO_2 (Mayoufi, 2010)

La thèse de N. Mayoufi (2010) a permis de caractériser d'autres sels permettant de diminuer la pression de formation des hydrates de CO_2. Les critères de sélections étaient une pression de stabilité faible, une gamme de température large et une enthalpie de dissociation élevée pour des applications de réfrigération. Plus d'une vingtaine de sels d'alkyl-onium a ainsi été identifiée et une liste réduite de 4 sels non toxiques formant des hydrates simples à pression atmosphérique dans les gammes de températures visées (0-20 °C) a été proposée, soit le TBACl, le, TBANO3, le TBPB et le TBMAC (voir Figure 16). Le Tableau 6 résume les différentes propriétés d'hydrates mixtes ayant été étudiés, en indiquant pour chacun l'enthalpie de changement de phase ainsi que des points appartenant au domaine de stabilité pression température. Il apparait ainsi que le mélange TPBP-CO_2 permet la formation d'hydrates à une température de 10 °C pour une pression de 15 bar. Ces conditions de formation sont avantageuses comparées à celles des hydrates de CO_2 pures, cependant ce couplage réduit l'enthalpie de changement de phase.

Tableau 6: Propriétés thermophysiques de différents hydrates mixtes

Hydrates	*%wt* (-)	T_{diss} (°C)	P_{diss} (bar)	ΔH ($kJ.kg_{hydrate}^{-1}$)	ΔH ($kJ.kg_{eau}^{-1}$)	Références
CO_2	0	4	19,8	374	507	Fournaison *et al.*(2004), Fournaison, Delahaye et al. (2004)
$THF.0,6CO_2.17H_2O$ $THF.0,8CO_2.17H_2O$	19	15.8	15	298	405	Delahaye *et al.* (2006)
$TBAB.2,51CO_2.26H_2O$ (A)	40	15	15	222	370	Lin *et al.* (2008)
$TBACl.0,4\ CO_2.30\ H_2O$	36,2	18	15	223,6	350,4	Mayoufi (2010)
$TBANO_3.0,4\ CO_2.26\ H_2O$	39,4	8,9	15	195,74	323,2	Mayoufi (2010)
$TBPB.1,6\ CO_2.32.4\ H_2O$	37,1	15,1	15	255,3	405,7	Mayoufi *et al.*(2011)
$TBMAC.1,4\ CO_2.30H_2O$	32	10	15	224,4	329,9	Mayoufi *et al.*(2012)

1.2.3.2.5 Microencapsulation

La microencapsulation consiste à isoler le MCP du fluide frigoporteur grâce à une enveloppe. Contrairement à l'encapsulation macroscopique, les capsules microscopiques circulent avec le fluide frigoporteur permettant ainsi d'augmenter la densité énergétique du fluide frigoporteur. Leur taille varie de 2 à 2000 µm et améliore la surface d'échange du MCP (Huang et al. (2013)).

Dans le cas de la microencapsulation le ratio entre la taille de particule et l'épaisseur de l'enveloppe est important car lors de la circulation du fluide les particules sont soumises à des pressions risquant d'abimer la capsule. Ainsi Ohtsubo et al. (1991) montrent que le rapport entre le diamètre de la capsule et son épaisseur ne doit pas dépasser une certaine valeur (environ 300) sous peine que les microcapsules ne résistent pas sous l'effet des contraintes de l'écoulement. Des indicateurs pour évaluer l'efficacité de l'encapsulation ont été définis (Jamekhorshid, Sadrameli et al. 2014), comme le ratio d'encapsulation défini par :

$$R = \frac{\Delta H_{MPCM}}{\Delta H_{PCM}} \qquad (4)$$

Où ΔH_{PCM} est l'enthalpie massique du MCP et ΔH_{MPCM} est l'enthalpie effective de la capsule, ce rapport traduit donc la perte d'enthalpie due à la présence de la paroi de la capsule. Dans la pratique le meilleur ratio obtenu pour des microcapsules est de 49% pour des capsules de l'ordre de 10 µm (Bayés-García, Ventolà et al. 2010) et pour des capsules de l'ordre du millimètre il passe à 90% (Hawlader (2002)). Cependant, la présence de capsules de taille trop importante peut gêner l'écoulement du fluide.

1.2.3.2.6 Emulsions

Les émulsions représentent une autre manière d'utiliser les MCP. Le matériau à changement de phase le plus couramment utilisé dans cette forme est la paraffine. La formation des émulsions repose sur le principe que la paraffine est non miscible avec l'eau. Afin d'empêcher l'agglomération des particules de paraffine susceptibles de créer des bouchons dans la conduite, des surfactants possédant une chaine hydrophobe et hydrophile sont ajoutés dans la solution. La partie hydrophobe va donc se réfugier dans la paraffine tandis que la partie

hydrophile isole la particule des autres gouttes de paraffine. Huang et al. (2009) tentent de caractériser l'applicabilité des émulsions pour le stockage thermique pour le confort dans l'habitat. Pour cela ils ont analysé les propriétés thermo-physiques d'émulsions ainsi que leur vieillissement. Tout d'abord ils ont mesuré que leur densité énergétique était deux fois supérieure à celle de l'eau, permettant ainsi de réduire la taille du dispositif de stockage, avec en contrepartie une augmentation de la viscosité par rapport à l'eau pour des concentrations massiques de particule inférieures à 50%. Des tests de vieillissement ont également été réalisés et ont montré qu'après un an les émulsions arrivaient à garder leur structure. Enfin, l'influence de la taille des gouttelettes sur le degré de surfusion a été montré par Gunther et al.(2010) qui ont observé une forte variation de la température de nucléation lorsque la taille des particules variait.

1.3 Applications et mise en œuvre du stockage thermique

Le stockage thermique existe sous de nombreuses formes. Il peut aussi bien être utilisé dans des applications à haute température que basse, pour le chauffage ou le refroidissement, mais également pour améliorer l'efficacité de systèmes. Cette partie va traiter de l'utilisation du stockage thermique dans les domaines de la production d'électricité, l'intégration des énergies renouvelables et dans les bâtiments notamment en couplage avec la cogénération, les pompes à chaleur, les dispositifs de chauffage et climatisation.

1.3.1.1 *Production d'électricité*

Le stockage thermique peut être utilisé de manière à restituer l'énergie emmagasinée sous forme d'énergie électrique. Le principe de fonctionnement est présenté par Abarr et al. (2016) sur la Figure 17. Ce dispositif est constitué de deux réservoirs, qui contiennent un matériau à basse température et l'autre à température supérieure, un compresseur et un détendeur. Durant le cycle de charge (cycle orange, correspondant un à cycle de réfrigération) l'électricité fait fonctionner un compresseur afin de comprimer un gaz. La compression élève sa température, ce qui réchauffe le réservoir de stockage. Le gaz est ensuite détendu ce qui permet également de générer l'électricité nécessaire au fonctionnement du compresseur. Le gaz dépressurisé se refroidit et transmet son froid au réservoir avant de retourner dans le compresseur. Pour la décharge, le fluide opère le cycle en sens inverse (cycle moteur). L'efficacité de ce type de système dépend de l'écart de température entre les deux sources et du rendement polytropique du compresseur (Desrues, Ruer et al. 2010).

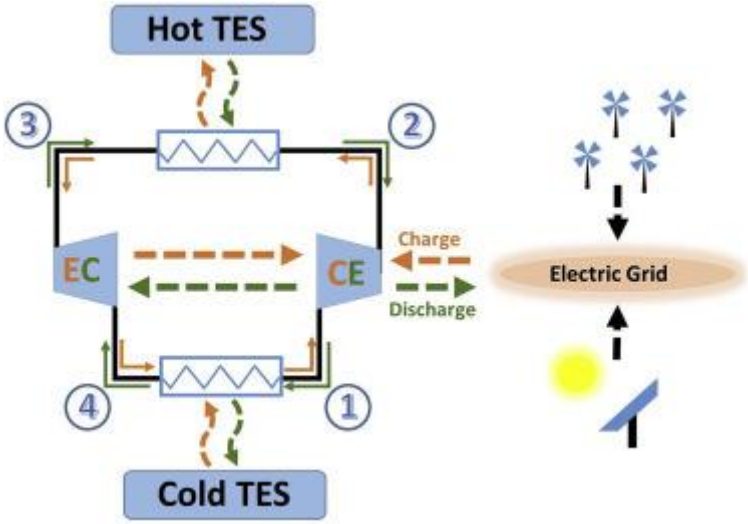


Figure 17 Schéma d'un system de génération d'électricité par stockage thermique (Abarr, Geels et al. 2016)

Le stockage thermique peut également être associé indirectement à la production d'électricité en le couplant à d'autres dispositifs. En effet, pour la production d'électricité par turbine à gaz Farzaneh-gord et al.(2011) ont montré qu'il était possible d'améliorer le rendement d'une turbine en diminuant la température d'entrée des fluides par un groupe de refroidissement grâce à une diminution des pressions d'utilisation. Ces systèmes de réfrigération sont fortement dépendants des variations de température extérieure. Shirazi et al. (2014) ont étudié l'impact de l'intégration de système de stockage pour stabiliser la température d'évaporation du module de refroidissement, cela permet également de refroidir le réservoir durant les heures creuses pour augmenter l'efficacité. Les résultats ont montré que le stockage permettait de stabiliser le système afin de le rendre plus efficace en termes d'exergie et d'énergie produite. Ameri et al. (2005) ont comparé l'impact de différents réservoirs de stockage (eau glacé et glace) sur l'efficacité d'une turbine à gaz et ont montré que les résultats avec stockage de glace étaient énergétiquement plus intéressants, mais moins intéressants économiquement. Il s'agit de trouver un compromis entre ces 2 évaluations.

L'impact du stockage thermique a également été observé sur le stockage par air comprimé. Le procédé consiste à prélever la chaleur produite lors de la compression du gaz dans la caverne et de la stocker dans un réservoir. Cette chaleur est ensuite réutilisée afin de réchauffer le gaz encore sous pression pour améliorer la récupération de l'énergie dans la turbine. L'amélioration énergétique d'un tel système apportée par la présence d'un réservoir de stockage a été montrée par Zhang et al. (2013).

1.3.1.2 *Intégration des énergies renouvelables*

Le stockage thermique permet également d'utiliser des sources d'énergies intermittentes. C'est le cas des centrales solaires qui fonctionnent la journée, et qui grâce à l'ajout d'un réservoir de stockage peut délivrer l'énergie produite ultérieurement. Gil et al. (2010, 2010) présentent plusieurs méthodes de couplage entre ces deux systèmes. Kuravi et al. (2013) ont montré que le coût du kWh pouvait ainsi être réduit, pour trois types de stockage thermique (sensible, latente, thermochimique), rendant cette technologie de production plus viable.

Le stockage de froid utilisant l'énergie solaire est une technologie émergente avec un fort potentiel applicatif. En effet, cette technologie permet lors des périodes les plus chaudes de l'année de créer du froid soit à l'aide d'un cycle à absorption soit grâce à l'électricité générée

par des cellules photovoltaïques. Jones et al. (2015) ont comparé le stockage thermique et le stockage par batterie pour l'intégration des énergies renouvelables. Leurs résultats montrent que le stockage de froid arrive à atteindre 90 % de l'énergie économisée par des batteries alors que le stockage thermique n'est utilisé que pour la demande en froid. Xydis et al. (2013) ont étudié le couplage entre intégration d'éolienne et stockage thermique et montré encore que l'ajout de dispositif de stockage thermique permettait de baisser les coûts de production et le retour sur investissement.

Le stockage thermique peut également être utilisé dans le cas du froid solaire. Pour cela des panneaux solaires thermiques chauffent un fluide servant de source chaude d'un cycle de réfrigération à adsorption. Lorsque la demande n'est pas maximale l'eau chauffée peut ainsi être stockée dans un réservoir. Chidambaram et al. (2011) présentent une revue bibliographique de ces technologies. Pintaldi et al. (2015) analysent le choix entre un stockage par chaleur sensible et latent pour des scénarios de demandes en froid constantes ou variables. Leurs résultats indiquent que les pertes thermiques du système sensible sont plus grandes en raison d'une cuve de volume plus importante. Ainsi l'efficacité du stockage est améliorée par la présence du changement de phase.
Ban et al. (2012) ont cherché à analyser l'impact du stockage thermique sur l'intégration des énergies renouvelables ainsi que sur la possibilité d'écrêter les pics de consommation. Pour cela ils ont étudié trois échelles de consommation différentes, un immeuble, un groupe d'immeubles et une région. Dans le cas de l'immeuble seul, le gain apporté par l'écrêtage avec uniquement le réservoir de stockage n'était pas très intéressant économiquement, néanmoins le couplage avec des panneaux photovoltaïques semble permettre un bon retour sur investissement. Au niveau régional, l'ajout d'un système de stockage thermique permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre par kWh produit car les pertes d'électricité produite par les panneaux photovoltaïques et les éoliennes sont moindres.

1.3.1.3 *Usage dans le bâtiment*

Le stockage thermique a également une place privilégiée dans le bâtiment, il peut aussi bien être utilisé pour améliorer l'efficacité d'un système (pompe à chaleur, cogénération) qu'intégré dans les systèmes de refroidissement ou directement dans le bâtiment pour augmenter l'inertie thermique.

Par exemple un procédé de cogénération a été élaboré pour améliorer l'efficacité des systèmes de production d'énergie en récupérant la chaleur perdue lors de la production d'électricité et en la réutilisant pour le chauffage d'habitation ou l'eau chaude sanitaire. Mago and Smith (2012) ont montré par simulation que l'intégration d'un système de cogénération est intéressante pour le chauffage au niveau de la consommation énergétique mais également en termes d'émission de gaz à effet de serre. Néanmoins, pour les systèmes de cogénération sans stockage, à l'instar des réseaux électriques les besoins en chaleur doivent être en accord avec la production au risque de perdre l'énergie générée. Pour cela le couplage entre le stockage thermique et la cogénération a été étudié dans la littérature par Haeseldonckx, Peeters et al. (2007) qui ont montré que le stockage thermique couplé à la cogénération permettait non seulement de réduire les émissions de gaz à effet de serre mais permettait également de découpler la demande d'électricité de celle de chauffage. Les scénarios d'utilisation du système de cogénération étaient simplifiés par la présence du réservoir.

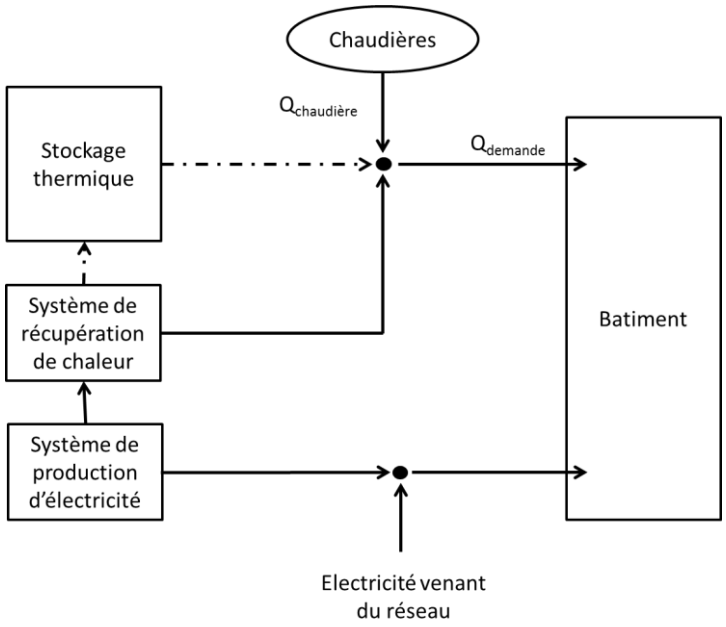


Figure 18: Système de cogénération avec microturbine

Le couplage du stockage thermique a été étudié sur de nombreux dispositifs que ce soit des microturbines, cogénération, des pompes à chaleur. Les résultats ont montré que le stockage thermique pouvait limiter le temps de fonctionnement des installations (Smith, Mago et al. 2013), baisser la consommation énergétique, augmenter l'efficacité d'un système ou diminuer les pertes exergétiques (Johar, Sharma et al. 2017) (Tamasauskas, Poirier et al. 2012), baisser le retour sur investissement (Barbieri, Melino et al. 2012) et de réduire les émissions de GES (Kurata, Iki et al. 2014).

Le stockage thermique peut aussi être utilisé dans le bâtiment en s'appuyant sur une gestion intelligente de la demande. La gestion de la demande consiste à encourager les utilisateurs du réseau à décaler leur demande par rapport au pic de production afin de réduire la charge sur le réseau électrique. Cela permet par ailleurs d'augmenter l'efficacité énergétique du réseau de la production d'électricité jusqu'à l'utilisateur en améliorant les sources énergétiques.

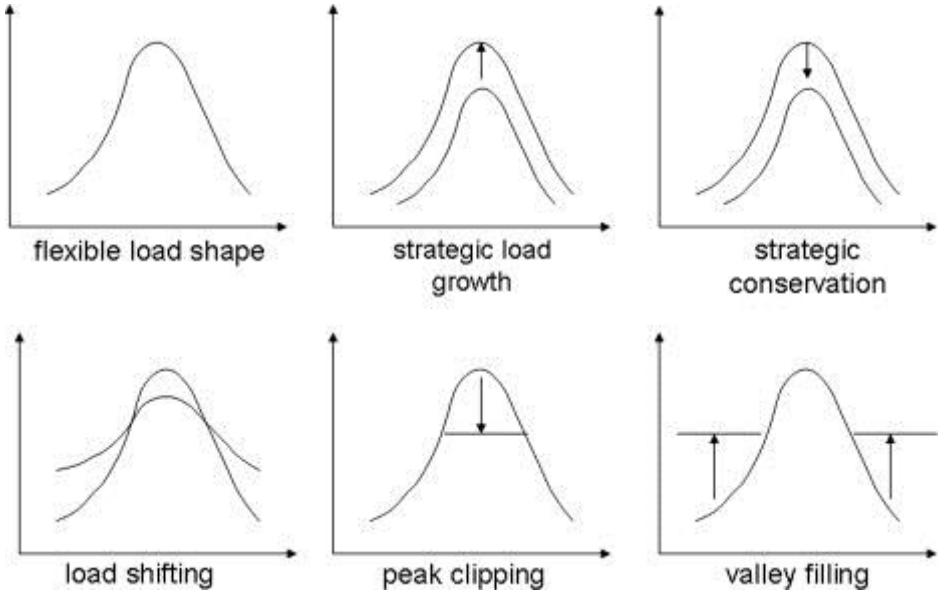


Figure 19: Catégories de gestion de la demande (Arteconi, Hewitt et al. 2012)

Strbac (2008) montre les bénéfices de la gestion de la demande tandis que Arteconi et al. (2012) montrent l'intérêt du stockage thermique dans cette application. Dans sa revue bibliographique ils présentent les différentes stratégies à mettre en place chez les utilisateurs ou bien sur un réseau de chaleur afin de décaler la demande de la production. Ils soulignent également que l'attrait pour l'utilisation du stockage thermique n'est pas encore suffisant. Le but de la gestion de la demande n'est en aucun cas de baisser la demande chez l'utilisateur mais uniquement de la décaler, pour cela, l'utilisation du stockage thermique peut être réalisée selon différentes manières (Figure 19).

Arteconi et al. (2013) ont aussi comparé l'usage d'une pompe à chaleur sur deux types de foyer demandant la même charge thermique mais l'un équipé d'un simple radiateur et l'autre d'un plancher chauffant de forte inertie thermique tous les deux couplés à un réservoir de stockage thermique. Leurs conclusions étaient que dans le cas du parquet chauffant la forte inertie thermique de celui-ci rendait inutile l'ajout d'un réservoir de stockage. Par contre dans le cas d'un radiateur cela devenait nécessaire. Dans les deux cas les économies énergétiques et économiques n'étaient pas réellement différentes.

L'inertie thermique du bâtiment joue un rôle important dans la gestion de la demande. Pour cela il a été imaginé d'utiliser les MCP sous forme passive dans les bâtiments en intégrant des MCP dans les murs de l'habitat. L'intégration de ces matériaux permet de diminuer l'influence de la température extérieure sur la température intérieure. Cette méthode permet de réduire le nombre de cycle de fonctionnement des systèmes de chauffage ou de refroidissement et d'atténuer les pics de consommation.

L'augmentation de l'inertie thermique des bâtiments peut être réalisée grâce à une augmentation de la chaleur sensible du bâtit ou avec des MCP. Zhu et al. (2009) ont observé l'impact de l'augmentation de l'inertie d'un bâtiment sur sa consommation énergétique dans une région de climat désertique. Cependant les besoins énergétiques diurnes et nocturnes étant différents la balance énergétique n'était pas équilibrée, ainsi le bâtiment avait tendance à se réchauffer au fil des jours. Voelker et al. (2008) ont de leur côté étudié l'impact de l'intégration d'un matériaux à changement de phase dans les murs d'un bâtiment, et ont observé une baisse d'en moyenne de 2 °C sur une semaine représentative des conditions extérieures. Ce résultat permet de réduire la consommation énergétique, mais il a montré que face à un nombre de jours chauds successifs trop important le matériau n'avait pas le temps de fondre et perdait alors son utilité.

Le stockage passif est donc un moyen efficace de réduire la demande de chauffage ou de refroidissement en raison de l'augmentation ou l'abaissement de la température intérieure. Néanmoins les bénéfices énergétiques sur une année sont relativement faibles. De plus, leur usage est très dépendant de l'évolution de la température extérieure et est donc assez peu prévisible. Par ailleurs, une fois installé il est difficile de changer les propriétés du matériau. Il existe cependant un autre type de stockage thermique qui est le stockage dit « actif ». Un type de stockage est considéré comme actif lorsque de l'énergie est délivrée volontairement au système en vue d'être stockée. Ce type de stockage permet généralement une meilleure gestion de l'énergie (Heier, Bales et al. 2015) car il offre la possibilité de choisir les moments les plus propices à l'utilisation du stock.

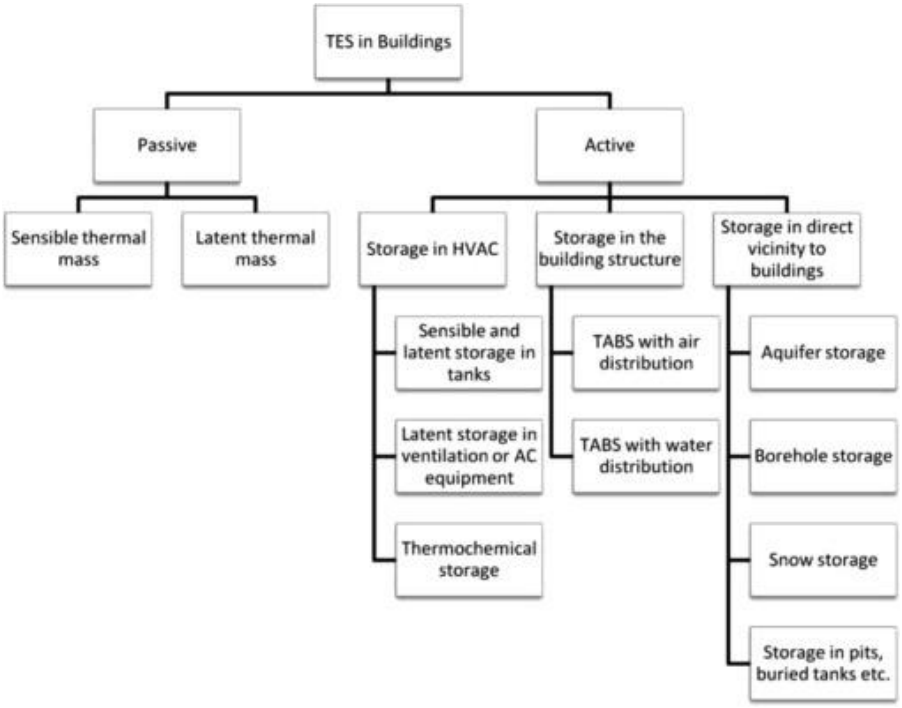


Figure 20: Différentes utilisations de stockage thermique dans le bâtiment (Heier, Bales et al. 2015)

Comme représenté sur la Figure 20 le stockage actif peut être intégré directement soit dans un système chauffage, ventilation et climatisation, soit dans la structure du bâtiment, ou dans une structure proche du bâtiment (ex : aquifers, borehol) (Moreno, Solé et al. 2014).

Le stockage thermique dans les systèmes chauffage, ventilation et climatisation sous forme de réservoir peut être utilisé comme c'est souvent le cas pour l'eau chaude sanitaire (Spur, Fiala et al. 2006) ou encore pour le chauffage ou la climatisation (Naranjo Palacio, Kircher et al. 2015). Par exemple un système de climatisation peut être couplé à une autre boucle, sur laquelle le stockage est installé, par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur. Il est ainsi possible de remplir la consigne utilisateur et charger le réservoir de stockage en même temps. Au moment souhaité il est donc possible d'arrêter le groupe froid et refroidir le circuit de climatisation grâce au réservoir de stockage par l'intermédiaire de l'échangeur.

Le stockage dans un réservoir n'est pas la seule méthode de stockage dans les systèmes mécaniques. Le réservoir de stockage dans un système de chauffage, ventilation et climatisation peut également être inclus dans le réseau de distribution chez l'utilisateur comme représenté sur la Figure 21. Ce système consiste en une machine primaire de pompe à chaleur dont l'évaporateur (respectivement condenseur) refroidit le fluide envoyé pour refroidir (chauffer) l'utilisateur. Sur la conduite acheminant le fluide à l'utilisateur un réservoir de stockage (ici des plaques de MCP) a été installé. Ainsi comme dans le cas précédent 3 fonctionnements pourront être envisagés. Le premier consiste à répondre à la demande utilisateur en faisant fonctionner la pompe à chaleur qui refroidira (réchauffera) le fluide qui passera au travers des plaques de PCM. Ici, soit le réservoir est à la même température que le fluide frigoporteur et l'état du fluide sera inchangé, soit les températures du fluide et du matériau de stockage sont différentes et le fluide échangera donc des calories avec le matériau de manière à y emmagasiner de l'énergie. En 2éme mode afin de restituer l'énergie accumulée dans le matériau la PAC est éteinte et le fluide frigoporteur est amené à la température nécessaire au remplissage de la demande en circulant au travers du matériau. Enfin, la PAC peut être mise en marche uniquement de façon à charger le réservoir et utiliser

cette énergie ultérieurement, dans ce cas-là le fluide n'est pas envoyé chez l'utilisateur afin de ne pas répondre à une demande inexistante. Ces systèmes sont en général limités par la faible conductivité thermique des matériaux utilisés, de nombreux travaux sont ainsi réalisés afin de rendre les transferts thermiques plus efficaces en modifiants soit les systèmes soit les matériaux comme présenté dans la revue bibliographique de Al-Abidi et al. (2012).

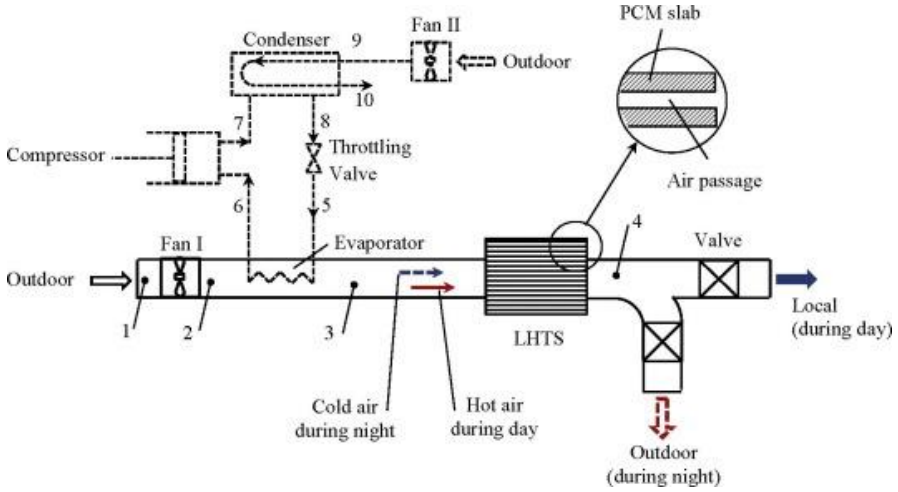


Figure 21: Dispositif de stockage intégré au système d'air conditionné (Mosaffa and Garousi Farshi 2016)

Les systèmes de stockage actifs intégrés dans la structure du bâtiment consistent à placer des plaques de matériaux à changement de phase dans le bâtiment, un flux d'air est forcé à passer au travers des plaques. Ce flux d'air peut-être soit naturel avec une température d'air provenant de l'extérieur soit en jouant sur la température de l'air en installant un système de chauffage, ventilation et climatisation en amont. La Figure 22 représente un tel système.

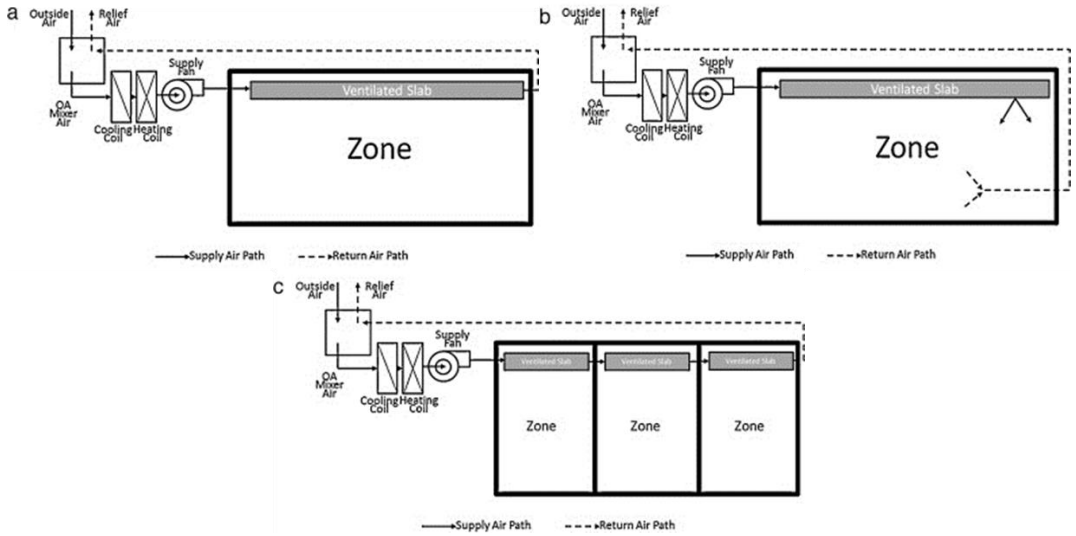


Figure 22: Stockage thermique intégré dans le bâtiment (Chae and Strand 2013)

Les méthodes de stockage présentées précédemment sont généralement destinées à une utilisation journalière. Il existe cependant des méthodes de stockage thermique qui permettent de stocker de l'énergie sur plusieurs mois. Ces systèmes de stockage saisonniers permettant de décaler la production de la demande de plusieurs mois nécessitent généralement l'utilisation de réservoir de stockage de grande contenance installé à proximité des bâtiments.

Xu et al (2014) ont référencé les différents modes de stockage saisonnier dans leur revue bibliographique ainsi que l'usage de différents matériaux. Le premier est le stockage par aquifère représenté sur la Figure 23, ce mode de stockage consiste à utiliser un aquifère présent dans le sol et d'induire un couplage d'au moins deux puits reliés à cet aquifère (une source chaude et une source froide). L'aquifère en lui-même sert de matériau de stockage tandis que l'eau sous terraine servira de fluide caloporteur. Pour le stockage de chaud l'eau sera prélevée du puits froid et sera réchauffée à la surface suivant différentes manières, par exemple des panneaux solaires, l'eau chauffée sera ensuite réinjectée dans le puits chaud. Pour le déstockage le flux est inversé. Ce procédé a souvent été mis en application (par exemple à Berlin). Une des difficultés rencontrée avec ce type de stockage est généralement de prévoir l'interaction entre les différents puits de stockage de chaud et de froid amenant des chercheurs à observer l'écart minimal à prévoir entre les puits et donc la répartition minimale du système de stockage (Gao, Zhou et al. 2013)

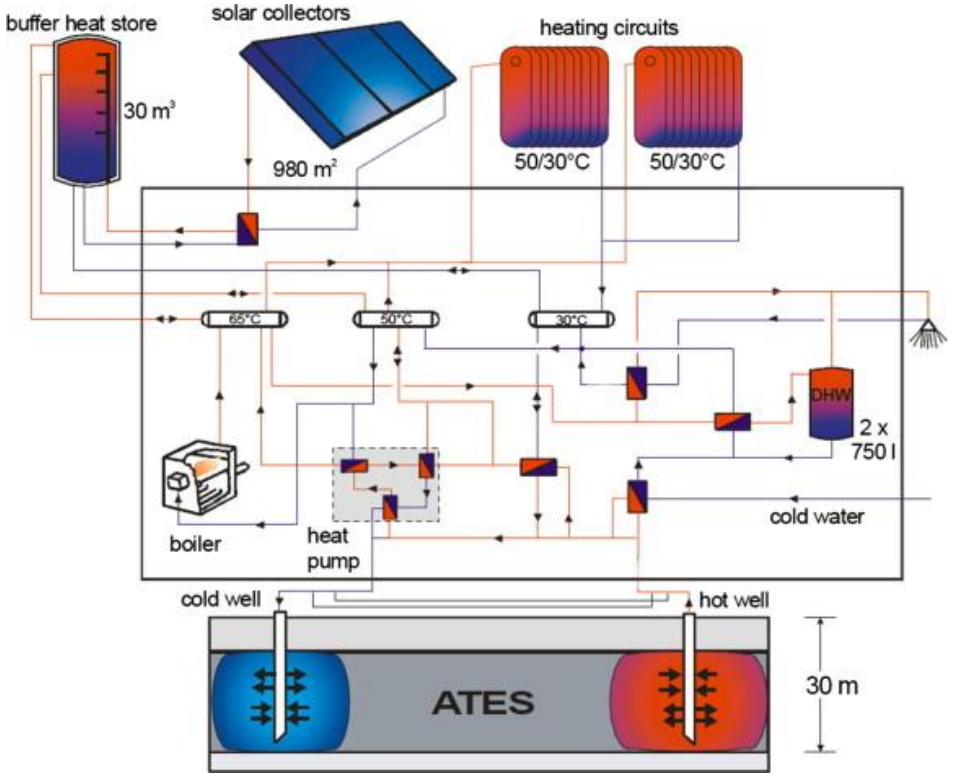


Figure 23: Aquifère(Xu, Wang et al. 2014)

Le stockage BTES (Borehole thermal energy storage) est avantageux car il peut être réalisé n'importe où des sondes géothermiques peuvent être installées. Les BTES sont constitués de plusieurs centaines de sondes géothermiques verticales de 15 cm de diamètre à des profondeurs comprises entre 30 et 300 m. La chaleur ou le froid est ensuite directement stocké dans le sol grâce aux sondes. Xu et al. (2014) ont étudié la faisabilité de l'intégration de BTES couplé à un système de stockage à court terme. Dans leur simulation ils ont trouvé que la contribution des deux systèmes de stockage étaient de l'ordre de 50-50 %. Le coefficient de performance du système était de 8.7 valeur supérieure au système sans stockage.

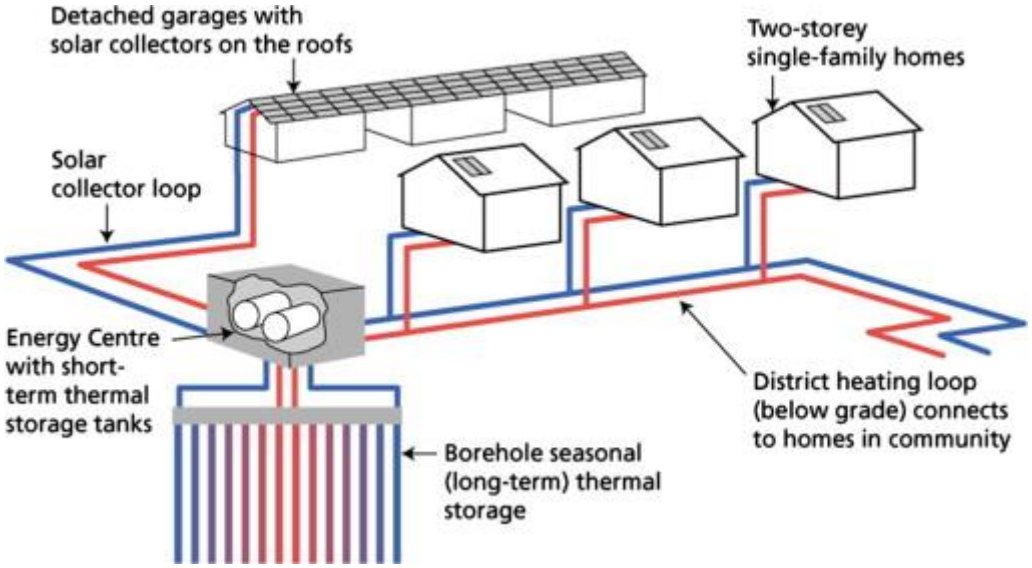


Figure 24: Exemple de stockage BTES - boreholes (Xu, Wang et al. 2014)

1.3.1.4 *Scénario de stockage*

Dans le cas du stockage court terme les scénarios d'utilisation sont généralement divisés en deux catégories : l'utilisation du stockage dans son intégralité (full storage-stockage total) ou de manière partielle. Le stockage partiel regroupe le « load levelling » consistant à sous dimensionner la production de chaleur en s'appuyant sur le stockage pour compenser les périodes de forte demande d'énergie et le « demand-limiting » qui accroit la production de froid pendant la nuit pour le diminuer pendant le jour. Les scénarios d'utilisation sont représentés sur la Figure 25.

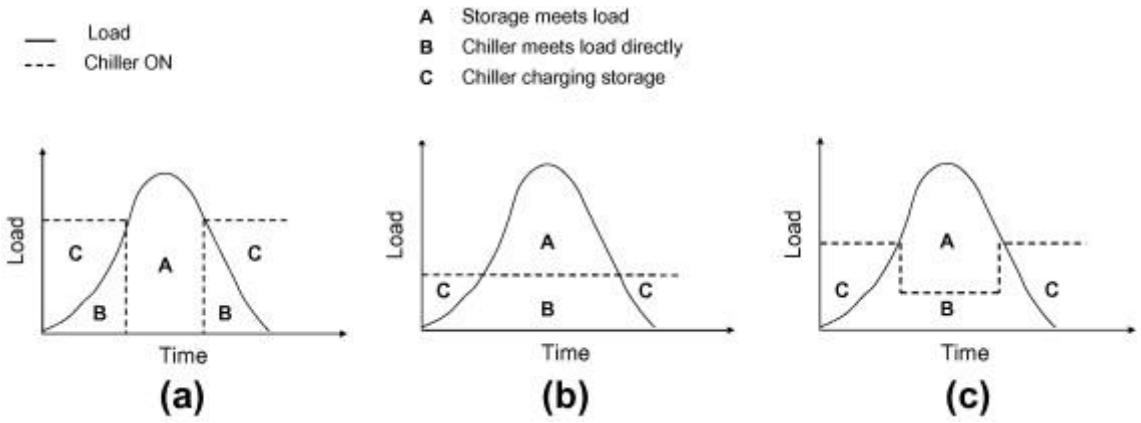


Figure 25: Scénario d'utilisation du stockage thermique de froid a) full storage - stockage total b) load levelling c) demand limiting (Dincer 2002)

L'influence du stockage thermique a déjà été étudiée à plusieurs échelles, Ruddell et al. (2014) ont montré qu'à l'échelle d'une ville l'impact du stockage permettait de réduire de 23% le pic de consommation journalier ainsi que de baisser la consommation électrique de 13%. Cette tendance à la diminution de consommation a été étendue à l'échelle d'un pays voir d'un continent par Arce et al. (2011) ainsi que Oro et al. (2014) ont analysé l'impact de l'introduction du stockage thermique sur la consommation énergétique et les émissions de gaz à effet de serre en Espagne et en Europe. Pour cela ils ont analysé des technologies de stockage thermique et les ont appliquées à certains domaines d'activité (transport de froid, industrie, résidentiel tertiaire etc…) et ont observé que l'usage de ces technologies pouvait

aussi bien réduire les besoins énergétiques que les émissions de gaz à effet de serre. Cabeza et al.(2015) ont rajouté le secteur de la production d'électricité à cette problématique et sont arrivés aux mêmes conclusions sans réellement trancher sur quelle technologie était la plus intéressante.

Le choix de cette étude s'est porté sur le stockage thermique de froid et plus particulièrement sur le stockage actif car il permet une plus grande latitude de fonctionnement en termes de technologie, de matériau et de scenarios de fonctionnement.

1.3.2 **Méthodes de génération de coulis**

Le stockage thermique peut être effectué par l'utilisation de différents matériaux adaptés aux besoins de l'utilisation. Ainsi dans cette partie, les contraintes d'utilisation du stockage thermique sous forme latente vont être abordées, ainsi que les techniques de génération de coulis de glace et les méthodes d'encapsulation.

1.3.2.1 ***Génération des coulis de glace***

Les différentes techniques pour générer un coulis de glace sont le générateur à surface raclée, générateur de glace par film tombant, générateur à surfusion, par contact direct, sous vide et à ultrason (Zhang and Ma 2012). L'ajout de tels dispositifs est généralement assez contraignant dans les systèmes de réfrigération secondaire, car ils requièrent de la place et ont une consommation énergétique assez importante.

Les coulis de glaces ont de nombreuses applications comme référencé dans les revues de Kauffeld et al. (2010) et Bellas et al.(2005). Le potentiel énergétique de ces coulis dépend de leurs conditions d'utilisation [Cf.]. Les coulis de glace présentent l'avantage principal de se former à pression atmosphérique. Néanmoins leur température de formation est nécessairement négative ce qui du point de vue énergétique peut être défavorable pour des applications à températures positives. Cette technologie, par ailleurs présente un surcout à l'investissement, car il nécessite l'utilisation de générateurs de coulis. Les différentes techniques pour générer un coulis de glace sont le générateur à surface raclée, générateur de glace par film tombant, générateur à surfusion, par contact direct, sous vide et à ultrason (Zhang and Ma 2012). Ces technologies sont couteuses et très énergivores. Ainsi d'autres types de coulis ont été étudiés.

1.3.2.2 ***Coulis encapsulé***

Dans le cas de l'utilisation de matériaux à changement de phase dans des microcapsules ou bien des émulsions de par la taille des capsules il a été nécessaire de développer différentes méthodes afin de créer la capsule de ces matériaux. Dans le cas de la microencapsulation les capsules peuvent être de forme différente, comme représenté sur la Figure 26, afin de privilégier une fonctionnalité de la microcapsule (solidité, simplicité de fabrication, amélioration des transferts thermiques…). Alva et al (2017) ainsi que Zhao et al. ont décrit dans leur revue bibliographique les différentes techniques de microencapsulation ainsi que d'émulsion.

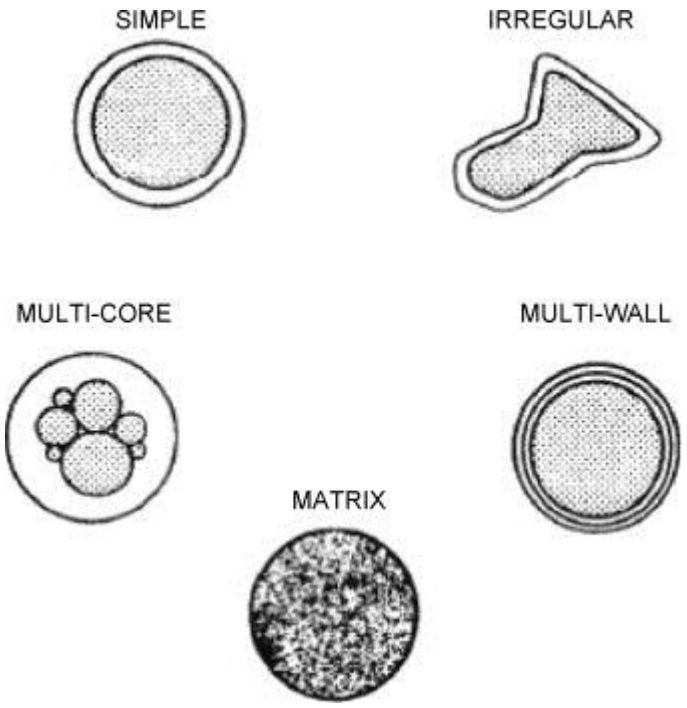


Figure 26: Morphologie de différents types de microcapsules (Zhao and Zhang 2011)

Parmi les différentes méthodes d'encapsulation, on retrouve les méthodes chimiques et physiques. Dans le cas des méthodes physiques les plus répandues sont les méthodes de spray drying (atomisation), centrifuge ou lit fluidisé. Ces méthodes ne permettent cependant pas de descendre en dessous d'un diamètre de 100 µm. Les méthodes chimiques sont généralement ainsi favorisées telles que la polymerisation interfaciale, polymérisation in situ, coacervation. Bayès-Garcia et al. (2010) montrent dans leur article l'impact qu'a le choix de matériau choisi pour la capsule sur les propriétés thermo-physiques comme la taille ou le thermogramme des capsules.

1.4 Caractérisation des fluides diphasiques : Rhéologie et transfert thermique

Dans l'étude d'un système de réfrigération secondaire, une partie de l'énergie dépensée par le système est due à la distribution du fluide frigoporteur de la zone de production à la zone d'utilisation. En effet, les fluides diphasiques sont généralement plus visqueux et l'énergie de pompage peut devenir importante. Pour évaluer cette énergie, il est nécessaire de connaître les conditions d'écoulement qui dépendent de la nature du fluide frigoporteur et de la fraction solide.

Cette partie a pour but de présenter les divers travaux concernant la rhéologie des fluides diphasiques. Cette partie débutera par quelques définitions et relations utiles donnant accès à des propriétés de fluide ainsi que des notions de base de caractérisation d'écoulement. Ensuite une brève introduction à la rhéologie sera abordée, suivie d'une description des méthodes de mesure des propriétés rhéologiques. Enfin, les différentes études traitant de la rhéologie et des transferts thermiques des fluides diphasiques seront présentées.

1.4.1 Propriétés utiles

Lors de l'étude de fluide diphasique, leurs propriétés thermophysiques sont amenées à varier en fonction de la teneur en solide. Il est donc important de pouvoir caractériser la fraction volumique et massique en solide du fluide afin de pouvoir ensuite analyser les autres

propriétés. Cette partie va donc débuter par une caractérisation de ces propriétés thermophysiques.

1.4.1.1 *Fractions solides*

Un fluide frigoporteur diphasique est caractérisé par la quantité de solide présente dans le fluide porteur. Cette quantité de solide est donnée en termes de fraction solide massique et volumique telles que :

- La fraction solide massique ou concentration massique en phase solide (wt_s) correspond au rapport adimensionnel entre la masse de solide m_s présente dans le système et la masse totale du fluide frigoporteur (solide+liquide) :

$$wt_S = \frac{m_S}{m_S + m_L} = 1 - wt_{liq} \tag{5}$$

- La fraction solide volumique ou concentration volumique en phase solide (Φ_S) correspond au rapport des volumes occupés par la phase solide et le volume total occupé par le fluide :

$$\Phi_S = \frac{V_S}{V_S + V_L} = 1 - \Phi_{liq} \tag{6}$$

- Dans le cas d'un fluide frigoporteur contenant du gaz comme les hydrates de CO_2 il peut être nécessaire de tenir compte également du volume occupé par la phase gazeuse. Pour cela le volume total de l'équation précédente est modifié par $V_{tot}=V_S +V_{liq} +V_{gaz}$:

$$\Phi_S = \frac{V_S}{V_S + V_L + V_{gaz}} \tag{7}$$

1.4.1.2 *Masse volumique et conductivité thermique équivalente*

La présence de cristaux peut également changer la masse volumique ainsi que la conductivité thermique d'un fluide. Afin d'en tenir compte une masse volumique équivalente ρ_{eq} et une conductivité thermique équivalente d'un fluide diphasique ont été évaluées de la manière suivante :

$$\rho_{eq} = \frac{1}{\frac{wt_S}{\rho_S} + \frac{(1-wt_S)}{\rho_{liq}}} \quad (8)$$

$$\lambda_{eq} = \frac{1}{\frac{wt_S}{\lambda_S} + \frac{(1-wt_S)}{\lambda_{liq}}} \quad (9)$$

1.4.1.3 *Nombre de Reynolds*

En hydrodynamique le comportement du fluide (ou régime d'écoulement) peut impacter de nombreux paramètres tels que les pertes de charge ou encore les transferts thermiques. Le nombre de Reynolds permet de caractériser le rapport entre les forces d'inertie du fluide et les forces de frottements visqueux générées par l'écoulement d'un fluide de vitesse u, de masse volumique ρ, et de viscosité dynamique μ, dans une conduite de diamètre hydraulique D :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (10)$$

La valeur du nombre de Reynolds donne une indication sur le régime d'écoulement du fluide dans la canalisation. De manière générale pour un écoulement dans une conduite le régime d'écoulement est laminaire lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à la valeur 2300, signifiant que toutes les particules du fluide s'écoulent dans la même direction sans que les lignes de courant ne se contrarient (Figure 27 a.), tandis qu'au-dessus de cette valeur la transition en régime turbulent commence, caractérisé par des tourbillons et des lignes de courant dont la direction est plus chaotique.

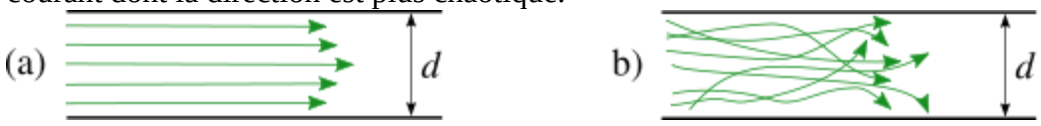


Figure 27: Profile d'écoulement d'un fluide a) laminaire b) turbulent

1.4.1.4 *Gradient hydraulique*

Dans un écoulement, il est possible de définir une notion de gradient hydraulique adimensionnel caractérisant les frottements par unité de longueur rapporté à la phase liquide :

$$i = \left|\frac{\Delta P}{L}\right| \frac{1}{\rho_{liq} g} \quad (11)$$

1.4.1.5 *Pertes de charge régulières*

Lors de l'écoulement d'un fluide dans une canalisation des frottements visqueux vont être générés par le contact du fluide sur les parois, s'opposant à la circulation du fluide. Le gradient de pression d'un fluide en écoulement dans une canalisation à section constante est la résultante des pertes de pression par gravité, accélération, singulière et frottement. Ces pertes de pression, également appelées pertes de charge, font que la pression en amont (point 1) est

supérieure à la pression en aval de la conduite (point 2) permettant l'écoulement du fluide dans ce sens :

$$\Delta P = \int_1^2 -\frac{dP}{dz}\,dz = \int_1^2 -\frac{dP_f}{dz}\,dz + \int_1^2 -\frac{dP_G}{dz}\,dz + \int_1^2 -\frac{dP_{acc}}{dz}\,dz + \int_1^2 -\frac{dP_S}{dz}\,dz \qquad (12)$$

Où dP_G correspond aux pertes de charge par gravité, nulle dans le cas d'une conduite horizontale. En l'absence de pompe ces pertes de charge par gravité régissent l'écoulement. dP_{acc} est souvent négligeable sauf dans le cas d'un changement de phase pouvant engendrer une forte variation de volume du fluide. dPs correspond aux pertes de charge singulières dues à la présence de vanne ou de coude sur le circuit. Enfin dP_f représente le terme de pertes de pression dues aux frottements. Les pertes de charge linéaires dans un tuyau de diamètre hydraulique D, de longueur L pour un fluide de vitesse moyenne u et de masse volumique ρ se calculent à l'aide de la formule de Darcy-Weisbach :

$$\Delta P_{lin} = f\,\frac{Lu^2\rho}{2D} \qquad (13)$$

Où *f* représente le coefficient de frottement. Ce coefficient peut être obtenu soit à l'aide de corrélation dépendant généralement de la rugosité (ε) et du régime d'écoulement ou bien directement sur le diagramme de Moody (Figure 28). Celui-ci représente le coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds et pour plusieurs valeurs de rugosité.

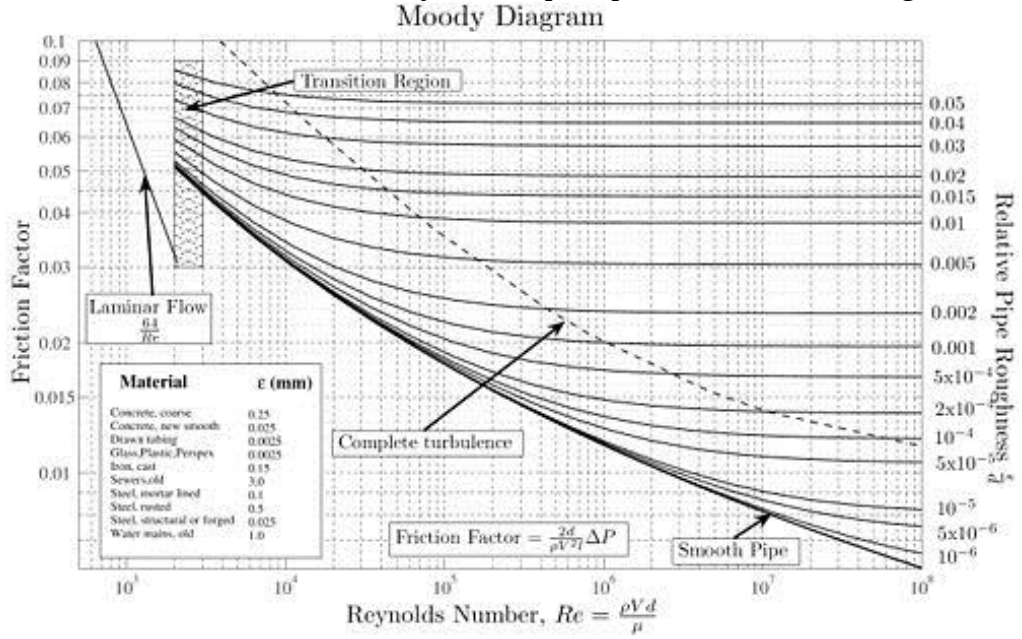


Figure 28: Diagramme de Moody

a) Coefficient de frottement en conduite lisse

Dans le cas d'une conduite lisse le coefficient de frottement f peut être corrélé grâce à son nombre de Reynolds. Dans le cas d'écoulement laminaire (Re<2000) :

$$4f = 64/\mathrm{Re} \tag{14}$$

Dans le cas d'un régime turbulent il existe différentes expressions, l'expression de Blasius pour $4000 < \mathrm{Re} < 10^5$:

$$4f = 0.3164\,\mathrm{Re}^{-1/4} \tag{15}$$

Ou bien l'expression de Prandtl-Von Karman pour tout Reynolds turbulent :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2\log(\mathrm{Re}\sqrt{f}) - 0.8 \tag{16}$$

b) Coefficient de frottement en conduite rugueuse

Pour tenir compte de la rugosité, il a été nécessaire de créer d'autres corrélations dépendant du nombre de Reynolds et de la rugosité. Dans celles-ci on trouve des corrélations relativement simples comme celle de Colebrook-White :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2\log_{10}\left(\frac{2.51}{\mathrm{Re}\sqrt{f}} + \frac{\varepsilon}{3.7D}\right) \tag{17}$$

D'autres plus complexes décrivent mieux la réalité comme la corrélation de Serghides :

$$A = -2\log_{10}\left(\frac{12}{\mathrm{Re}} + \frac{\varepsilon}{3.7D}\right) \tag{18}$$

$$B = -2\log_{10}\left(\frac{2.51A}{\mathrm{Re}} + \frac{\varepsilon}{3.7D}\right) \tag{19}$$

$$C = -2\log_{10}\left(\frac{2.51B}{\mathrm{Re}} + \frac{\varepsilon}{3.7D}\right) \tag{20}$$

$$f = \left(A - \frac{(B-A)^2}{C - 2B + A}\right) \tag{21}$$

D'autres sont très précises mais limitées en terme de rugosité comme la corrélation de Goudar-Sonnad pour 10^-6<ε/D<10^-2

$$a = \frac{2}{\log(10)} \tag{22}$$

$$b = \frac{\varepsilon}{3.7D} \tag{23}$$

$$d = \frac{\log(10) * \mathrm{Re}}{5.02} \tag{24}$$

$$s = bd + \log(d)$$

$$q = s^{\frac{s}{s+1}}$$

$$g = bd + \log(d/q) \qquad (25) \qquad z = \log(\frac{q}{g})$$

Deux calculs sont ensuite possibles :

$$\delta_{LA} = z\frac{g}{g+1} \qquad (26) \qquad \delta_{CFA} = \delta_{LA}((1 + \frac{z/2}{(g+1)^2 + (z/3)(2g-1)}))$$

Donnant enfin l'expression de f :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = a(\log(\frac{d}{q}) + \delta) \qquad (27)$$

Ces corrélations sont utilisées pour décrire les pertes de charge d'un fluide monophasique et les modifications sont nécessaires afin de pouvoir les appliquer à des fluides diphasiques.

1.4.2 **Introduction à la rhéologie**

La rhéologie est l'étude de la déformation d'un corps (vitesse de déformation $\dot{\gamma}$) soumis à une contrainte (contrainte de cisaillement,τ), tel que le comportement d'un fluide en écoulement.

La rhéologie classe les fluides suivant trois catégories :

- Les fluides non-visqueux ou de Pascal ou encore dit « parfait »: dans ce type de fluide la viscosité est nulle et la contrainte de cisaillement est toujours nulle.
- Fluides newtoniens: un fluide est dit newtonien lorsque la contrainte de cisaillement est toujours proportionnelle à la vitesse de cisaillement, et qu'il ne présente pas de thixotropie. Le facteur de proportionnalité se trouve être la viscosité du fluide.

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \qquad (28)$$

La viscosité dynamique, μ, est un coefficient traduisant la résistance du fluide à un écoulement. Le fluide en contact avec la paroi possède la même vitesse que celle-ci, néanmoins les couches supérieures tendent à se déplacer formant ainsi un gradient de vitesse lorsque le fluide est soumis à une contrainte. Ce coefficient dépend de la nature du fluide et généralement de la température.

- Fluides non newtoniens : cette catégorie regroupe tous les fluides autres que parfaits et Newtoniens. Ils sont caractérisés par une non proportionnalité entre la déformation et la contrainte de cisaillement et peuvent ensuite être divisés entre :
    - Fluides purement visqueux, au comportement indépendant du temps :

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}) \qquad (29)$$

    - Fluides visqueux, au comportement dépendant du temps :

$$\tau = \tau(\dot{\gamma}, t) \qquad (30)$$

- Fluides viscoélastiques, dont le comportement est dépendant du temps et de l'angle de cisaillement, g :

$$\tau = \tau(\gamma, \dot{\gamma}, t) \tag{31}$$

Pour les fluides purement visqueux il est possible de faire une analogie avec les fluides newtoniens et parler de viscosité dynamique apparente, μ_{app} :

$$\tau = \mu_{app} \dot{\gamma} \tag{32}$$

Les fluides non newtoniens indépendants du temps sont répartis en quatre catégories:

- Les fluides à contrainte de cisaillement minimale, τ_o, où le fluide ne s'écoule qu'à condition qu'il soit soumis à une contrainte supérieure ou égale à cette contrainte seuil. Ces fluides peuvent être ensuite répartis en deux catégories :
  - les fluides plastiques de Bingham où la viscosité est constante, une fois la contrainte minimale atteinte.
  - les fluides plastiques type Herschel-Bulkley où la viscosité évolue en fonction de la contrainte appliquée.
- Les fluides sans contrainte de cisaillement minimale type Ostwald – de Waele :
  - les fluides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants dont la viscosité diminue lorsque la contrainte de cisaillement augmente.
  - les fluides dilatants ou rhéoépaississants dont la viscosité augmente lorsque la contrainte de cisaillement augmente.

De nombreux modèles ont été élaborés afin de caractériser le comportement rhéologique de ces fluides (modèle de Bingham, d'Ostwald de Waele, de Sisko,…). Le modèle de Herchel-Bulkley ci-dessous (appelé aussi modèle de Bingham généralisé) est suffisamment général pour caractériser les profils de fluide décrit précédemment et se trouve être le modèle le plus utilisé.

$$\tau = \tau_o + k \dot{\gamma}^n \tag{33}$$

Où τ_o est la contrainte de cisaillement minimale, k la consistance du fluide et n l'indice de comportement. Dans le cas d'un fluide newtonien (expression (33)), l'indice k correspond à la viscosité, μ , l'indice de comportement vaut l'unité et la contrainte de cisaillement minimale est nulle.

Son expression permet de traiter le comportement d'un fluide type Ostwald - de Waele où la contrainte cisaillement minimale est nulle):

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \tag{34}$$

Et pour un fluide de Bingham, l'indice de comportement vaut 1 (modèle de Bingham) :

$$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma} \tag{35}$$

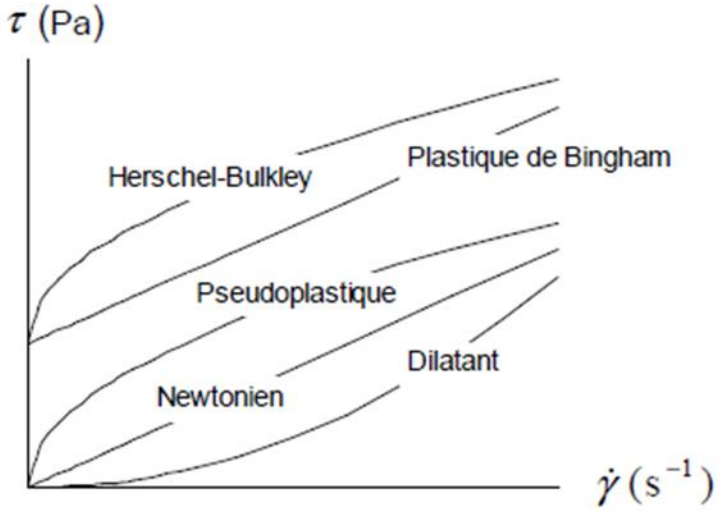


Figure 29: Fluides purement visqueux, au comportement indépendant du temps, et fluide newtonien

1.4.3 **Mesure des propriétés rhéologiques**

Le comportement rhéologique d'un fluide non thixotrope est généralement fait à l'aide d'un viscosimètre. Il peut se faire principalement en utilisant deux types de viscosimètres:

- Les viscosimètres rotatifs (cylindres, cônes, plateaux) qui mesurent la contrainte tangentielle grâce à la mise en rotation du fluide
- Les viscosimètres capillaires (viscosimètre d'Ostwald) dont la mesure des propriétés rhéologiques est réalisée en reliant les pertes de charge évaluées à l'intérieur d'un tube rectiligne et le débit volumique du fluide.

Le dernier type de viscosimètre présente l'avantage de s'intégrer facilement à une installation expérimentale, ce qui n'est pas le cas des viscosimètres rotatifs. Cela permet d'éviter les problèmes liés au prélèvement et à l'obtention d'un échantillon représentatif et homogène du fluide considéré.

Viscosimètre capillaire (viscosimètre d'Ostwald)

Les viscosimètres capillaires permettent la mesure des propriétés rhéologiques d'un fluide grâce à la mesure des pertes de charge, du débit et des dimensions du tube. Le principe de ce viscosimètre se base sur la relation de Rabinowitsch qui relie le débit volumique et la contrainte à la paroi dans un écoulement laminaire:

$$\frac{Q}{\pi r^3} = \frac{1}{\tau_p^3}\int_0^{\tau_p} \tau^2 \dot{\gamma}\, d\tau \tag{36}$$

Avec $\dot{\gamma} = f(\tau)$ et τ_p respectivement la vitesse de cisaillement et la contrainte de cisaillement à la paroi, dépendant des pertes de charge par frottement :

$$\tau_p = \frac{D}{4}\frac{\Delta P}{L} \tag{37}$$

L'expression de Rabinowitsch se base sur un bilan de quantité de mouvement déterminé sur une enveloppe cylindrique (supposé infini, sans effets limite) dans laquelle circule un fluide visqueux en régime établi. Les conditions d'utilisation de cette loi supposent que:

- L'écoulement est laminaire.
- La vitesse du fluide à la paroi est nulle.
- Le fluide est visqueux incompressible et ses propriétés ne dépendent pas de la pression.
- La température est constante.

La différentiation de l'expression de Rabinowitsch par rapport à τ_p permet d'obtenir une expression de la vitesse de cisaillement à la paroi, $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3}{4}\left(\frac{8u}{D}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{8u}{D}\right)\frac{\partial\left(\ln\frac{8u}{D}\right)}{\partial\left(\ln\tau_p\right)} \tag{38}$$

Avec :

$$n = \frac{\partial\left(\ln\tau_p\right)}{\partial\left(\ln\frac{8u}{D}\right)} \tag{39}$$

La vitesse de cisaillement à la paroi peut alors s'exprimer comme il suit :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3n+1}{4n}\ \frac{8u}{D} \tag{40}$$

Ainsi, la mesure des pertes de charge couplée à la mesure de la vitesse d'écoulement permet d'établir le comportement rhéologique du fluide, en s'appuyant sur les équations 38 et 39.

Modifications du nombre de Reynolds

Les trois méthodes pour l'évaluation des pertes de charge en écoulement diphasique s'appuient sur une modification des nombres de Reynolds afin d'adapter l'évaluation des régimes d'écoulement à la présence de particules solides. L'expression du nombre de Reynolds variera donc en fonction du caractère Newtonien ou non-Newtonien du fluide.

Nombre de Reynolds relatif à la phase de transport seule

Dans certain cas il est possible de négliger le caractère diphasique d'un fluide et de ne considérer que la phase liquide dans le nombre de Reynolds: cf équation (10)dans laquelle les propriétés thermo physiques correspondent aux propriétés de la phase porteuse uniquement.

Néanmoins cette approche est valable uniquement si les particules possèdent le même comportement que la phase porteuse ou pour des fractions solides assez faibles.

Nombre de Reynolds modifié pour un fluide de type Herschel-Bulkley

Dans le cas des fluides de type Herschel-Bulkley (voir section 1.4.2) il est possible de définir un nombre de Reynolds dit de Metzner-Reed :

$$Re_{MR} = \frac{\rho u D}{\mu_p \left(\frac{3n+1}{4n} \right)} P \tag{41}$$

$$\text{où : } P = 1 - \frac{\frac{\tau_o}{\tau_p}}{2n+1} - \frac{2n\left(\frac{\tau_o}{\tau_p}\right)^2}{(n+1)(2n+1)} - \frac{2n^2\left(\frac{\tau_o}{\tau_p}\right)^3}{(n+1)(2n+1)} \tag{42}$$

$$\mu_p = \tau_p^{\left(\frac{n-1}{n}\right)} \left(\frac{k}{1 - \frac{\tau_o}{\tau_p}} \right)^{\left(\frac{1}{n}\right)} \tag{43}$$

Nombre de Reynolds pour un fluide de type Bingham

$$Re_B = \frac{\rho u D}{k} \tag{44}$$

$$Re_{OM} = \frac{-\rho u \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}}{\frac{\tau}{D}} = \frac{+\rho u \dot{\gamma} D}{\tau_o + k\dot{\gamma}} = \frac{\rho u D}{\frac{\tau_o}{\dot{\gamma}} + k} = Re_B \frac{1}{1 + \frac{\tau_o}{k\dot{\gamma}}} \tag{45}$$

1.4.4 Etat de l'art sur la rhéologie des coulis

Cette partie traite des différentes études rhéologiques réalisées sur les coulis d'hydrates de CO_2, TBAB, TBPB et coulis de glace dans la littérature. Ces études vont permettre par la suite d'évaluer le comportement des fluides diphasiques aussi bien dans les échangeurs de chaleur que dans le circuit de distribution, des pertes de charge et donc de la consommation énergétique des pompes.

1.4.4.1 *Coulis de glace*

Le coulis de glace fut l'un des premiers fluides diphasiques à être envisagé pour la réfrigération secondaire. Cependant la présence de cristaux semblait être un facteur limitant car ils provoquaient une augmentation de la viscosité du fluide et les risques de bouchage. Le comportement rhéologique a ainsi été étudié par de nombreux auteurs car les pertes de charge

et les coefficients de transfert de chaleur dépendent de ce paramètre. Ayel et al. (2003) ont référencé dans une revue bibliographique les principales études portant sur la rhéologie des coulis de glace observables sur le Tableau 7. Les approches abordées par Ayel et al. sont des approches expérimentales pour lesquelles des chercheurs ont élaboré leur propre corrélation. Cependant par le passé des modèles visant à quantifier les pertes de charge de fluide diphasique ont été également élaborés. Ainsi, Monteiro et al. (2010) ont tenté d'appliquer aux coulis de glace ces différents modèles (Bingham, Casson, Power law et Herschel–Bulkley) afin d'observer leur capacité à prédire le comportement rhéologique de ce coulis. D'après ces résultats le modèle power law est le moins précis tandis que les autres prédisent le comportement correctement avec une préférence pour le modèle Herschel–Bulkley. Les études représentées dans le Tableau 7, réalisées aussi bien sur un viscosimètre de type Ostwald que rotatif, pour différentes tailles de cristaux s'accordent malgré tout assez bien sur un comportement newtonien pour les faibles fractions. Une transition newtonien à pseudo plastique est ensuite observable mais pour des limites variant entre les différents auteurs entre 6 % et 15 % de fraction solide, il est néanmoins visible que les limites pseudo plastiques les plus élevées sont atteintes pour les tailles de cristaux les plus faibles. Ceci laisse imaginer un lien entre taille de cristaux et viscosité. Les facteurs pouvant jouer sur la taille des cristaux semblent être la manière dont le coulis a été généré, la nature du soluté utilisé, la température de formation, la vitesse de refroidissement, ainsi que le temps de séjour (Kauffeld M. 2005) (Delahaye, Fournaison et al. 2010).

Tableau 7: Etude rhéologique des coulis de glace

Auteurs	Description des coulis	Viscosimetres	Résultats
Bel and Lallemand	x_s<33% d<400 m	rotatif	Fluide Newtonien pour x_s<12%
Ben Lakdhar and Lallemand	x_s<28% D<400 µm	Viscosimètre d'Ostwald L=2.15 m, Di=14.7 mm	Newtonian fluid for x_s<6%. Non Newtonian fluid for x_s⩾6%. pour x_s>13%, μ_{app} deviant dependent du comportement du coulis et deviant pseudoplastic
Christensen and Kauffeld	x_s<35% d<100 m	Viscosimètre d'Ostwald	Newtonian fluid for x_s<15% (in streamline flow). Bingham fluid (or pseudoplastic) for x_s>15%. μ_{coulis}>μ_{eau}.
Jensen et al.	x_s<30% d<200 m	L=2×12 m, 12.8<Di<20.7 mm	Newtonian fluid for x_s<0.15%. Bingham fluid for x_s>0.15%.
Doetsch	x_s<45%	Viscosimètre d'Ostwald	Newtonian fluid for x_s<10%. Casson fluid for x_s>20%.
Royon	coulis stabilisé x_s=45%d<300 mm	rotatif	Newtonian fluid whose viscosity depends on the temperature.

Par ailleurs, certaines études ont souligné l'impact du soluté utilisé sur les différentes propriétés thermodynamiques comme la viscosité ou encore l'enthalpie de changement de phase (Guilpart, Stamatiou et al. 2006). Mellari et al. (2016) a constaté que la concentration initiale en soluté pouvait faire varier le comportement rhéologique du fluide, et que pour une concentration initiale en soluté (MPG) inférieure à 14% le fluide se comportera comme un fluide non newtonien passant d'un caractère rhéofluidifiant pour les faibles fractions à un comportement rhéoépaississant quand la fraction solide augmente. Par contre, pour des concentrations supérieures en soluté le fluide retrouvera ce comportement newtonien pour les faibles fractions solides. Dans son étude il est également souligné que lorsque la concentration

en soluté était faible (5%) les pertes de charge générées par le coulis étaient supérieures aux pertes de charges d'un coulis de glace de fraction identique formé à partir d'une concentration en soluté plus élevée. L'hypothèse de l'auteur est que cette différence peut être la conséquence d'une taille de cristaux plus importante lorsque la concentration en soluté est basse. Pour ce qui est de la prédiction de la contrainte à la paroi, le modèle d'Hershel bulkley semble être le plus satisfaisant, donnant ainsi accès aux indices de comportement et de consistance.

Dans la littérature il semble que le modèle le plus utilisé pour évaluer la viscosité d'un coulis de glace soit la corrélation de Thomas (Bel and Lallemand 1999, Kauffeld M. 2005) (Grozdek, Khodabandeh et al. 2009) malgré que plusieurs auteurs ont remarqué que ce modèle sous-estime la viscosité. Néanmoins cette corrélation est l'une des rare s'appliquant à des fluides non-Newtonien et pour de fortes concentrations solide. De plus compte tenu du très grand nombre de solutés envisageables pour générer des coulis de glace et du fait que les indices de comportement et de consistance dépendent de nombreux paramètres, une solution analytique semble être le meilleur choix.

$$\mu_{is} = \mu_{ff}(1 + 2.5\Phi_v + 10.05\Phi_v^2 + 0.00273\exp(16.6\Phi_v)) \tag{46}$$

Certains auteurs se sont risqués à évaluer des indices de comportement et de consistance pour certains solutés comme le monopropylène glycol. Mellari et al. (2016) ont fourni une relation dépendant à la fois de la fraction de glace et de la concentration initiale en soluté :

$$n(x_g, x_i) = \ln(x_g^{6.881x_i - 1.174} x_i^{1.062}) + 2.519 \tag{47}$$

$$k(x_g, x_i) = 2 * 10^{-6} \exp(39.32x_i + 6.85x_g x_i^{-0.65}) \tag{48}$$

Guilpart et al. (1999) ont étudié le coulis de glace d'éthanol pour une concentration initiale en soluté de 10 % :

$$n(x_g) = 0.263 + \frac{0.737}{1 + (x_g / 0.122)^{8.34}} \tag{49}$$

L'évaluation de l'indice de consistance k possédait deux expressions. La première pour une fraction de glace comprise entre 0 et 13%

$$k(x_g) = \exp(-5.441 + 832.4x_g^{2.5}) \tag{50}$$

Et l'autre pour une fraction comprise entre 13 et 28%.

$$k(x_g) = \exp(-6.227 + 16.478x_g^{0.5}) \tag{51}$$

L'évaluation des pertes de charge peuvent nécessiter certains de ces modèles (viscosité, indice de comportement etc…). Kitanovski et al. (2005) ont réalisé une revue bibliographique référençant les modèles d'évaluation des pertes de charge. Ils évoquent également les problèmes pouvant influencer les propriétés d'écoulement comme l'impact des paramètres de formation des coulis sur les propriétés rhéologiques ainsi que la problématique d'écoulement

homogène ou hétérogène qui peut dépendre du débit et de la concentration solide. Niezgoda-Zalesko et al. (2006) ont réalisé une étude à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald dans laquelle ils analysaient les pertes de charge d'un coulis de glace formé dans un fluide porteur contenant initialement 10,6 % d'éthanol pour des fractions allant de 3 à 30 %. Leur viscosimètre comportait trois sections de diamètre différent afin d'observer l'impact de la taille de la conduite. Leurs résultats de pertes de charge sont exprimés aussi bien en fonction du nombre de Reynolds qu'en fonction de la vitesse moyenne d'écoulement permettant de constater que si les pertes de charge étaient croissantes en fonction du nombre de Reynolds et de la fraction, lorsque les résultats étaient représentés en fonction de la vitesse il existait pour chaque vitesse une fraction à partir de laquelle le coulis de glace générait moins de pertes de charge que le fluide porteur seul. Cet effet est dû à un effet de relaminarisation du coulis provoquée par la présence de cristaux de glace qui stabilisent l'écoulement du fluide. Bien que ce n'était pas l'objet de leur étude cette relaminarisation a également été constatée par Grozdek et al.(2009) qui ont eu la même démarche que Monteiro et al (2010) en testant différents modèles d'évaluation des pertes de charge (Poiseuille, Blasius, Buckingham-Reiner, Dodge and Metzner…) sur les coulis de glace pour des régimes laminaire et turbulent. Dans leur étude ils ont comparé les résultats d'évaluation de pertes de charge en fonction des régimes d'écoulement. Dans le cas du régime laminaire les meilleurs résultats ont été obtenus avec la relation de Buckingham-Reiner grâce à l'expression :

$$f = \frac{64}{\mathrm{Re}_{is}}\left(1 + \frac{He}{6\,\mathrm{Re}_{is}} + \frac{He^4}{3 f^3\,\mathrm{Re}_{is}}\right) \tag{52}$$

Où Re_{is} est le nombre de Reynolds du coulis de glace où la viscosité est calculée grâce à la viscosité de Thomas et la masse volumique dépend de la concentration en soluté et de la concentration en glace. Et *He* est le nombre d'Hedstrom caractérisant le type d'écoulement (laminaire ou turbulent) pour les fluides de Bingham.

$$He = \frac{d^2 \tau_o \rho_{is}}{\eta_{is}^2} \tag{53}$$

Ce modèle ne permet pas d'obtenir des résultats concordants avec l'expérimental (15 % d'erreur sur seulement 60 % de points), il est ainsi préférable de s'en tenir au modèle ($\tau_p = k\dot{\gamma}^n$) avec une contrainte seuil négligeable.

Dans le cas où ces indices ne seraient pas identifiés ils ont essayé la relation de Poiseuille (équation 14) avec un nombre de Reynolds modifié pour un diamètre important. Leurs résultats sous-estiment généralement les pertes de charge.

$$f = \frac{64}{\mathrm{Re}_{is}} \tag{54}$$

Pour les régimes turbulents ils obtiennent de bons résultats grâce à la corrélation de Dodge and Metzner dépendant à nouveau de l'indice de comportement n :

(55)

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = \frac{2}{n^{0.75}} \log_{10}(\mathrm{Re}_{is}(\frac{f}{4})^{\frac{2-n}{2}}) - \frac{0.2}{n^{1.2}}$$

Comme pour le régime laminaire ils ont essayé une formule qui n'utilise pas d'indice de comportement et de consistance pour les régimes turbulents avec l'équation de Blasius (équation 15) encore une fois avec un Reynolds modifié :

(56)

$$f = 0.316\,\mathrm{Re}_{is}^{-0.25}$$

Les résultats sont plus satisfaisants pour les deux diamètres les plus bas avec une erreur de 10 %. Finalement, 81% de leurs points expérimentaux sont compris dans une erreur de ±15 %.

1.4.4.2 *Coulis d'hydrates de CO_2*

A l'instar des coulis de glace, les coulis d'hydrates ont fait l'objet d'études rhéologiques visant à caractériser leur viscosité. Oyama et al. (2003) ont été les premiers à s'intéresser à la viscosité des coulis d'hydrates en les étudiant grâce à un viscosimètre magnétique. Leurs observations ont montré que durant la période d'induction (préalable à la nucléation) la viscosité du fluide augmentait pour ensuite redescendre après la formation.

Tableau 8: Etude rhéologique des coulis d'hydrates de CO_2

Authors	Hydrate	Liquid	Viscometer	ϕ_s	Behaviour
(Oyama, Ebinuma et al. 2002)	CO_2	Eau	Magnetic (Stress)	-	μ_{app} augmente avant nucleation puis décroit
(Delahaye, Fournaison et al. 2008)	CO_2	Aqueous	Capillaire	0,04-0,1 0,1-0,2	OdW rhéoépaississant. HB rhéofluidifiant. : μ_{app} : 4-42 mPa.s (à 400 s^{-1})
(Delahaye, Fournaison et al. 2011)	CO_2	Eau+ TA	Capillaire	0,04-0,1	Newtonien : μ_{app} : 3,3-16,6 mPa.s
(Jerbi, Delahaye et al. 2013)	CO_2	Eau	Capillaire	0-0,21	OdW rhéofluidifiant.. : μ_{app} : 3-10 mPa.s
(Oignet, Delahaye et	CO_2	Eaus + SDS			

al. 2017)

Par la suite deux études similaires ont été réalisées par Delahaye et al. (2008) ainsi que Jerbi et al. (2013) sur un viscosimètre d'Ostwald visant à caractériser les indices de comportement, de consistance et la viscosité des coulis d'hydrates en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique en se basant sur le modèle d'Hershel-Bulkley. Dans le 1er travail, l'étude de l'indice de comportement montrait un comportement différent du fluide en fonction de la fraction solide :

- Pour $\Phi_s < 5\%$ fluide rhéoépaississant
- Pour $5\% < \Phi_s < 10\%$ fluide plastique d'Hershel-Bulkley
- Pour $\Phi_s = 10\%$ fluide plastique de Bingham
- Pour $10\% < \Phi_s$ fluide pseudoplastique d'Hershel-Bulkley

((57)

$$n = -0.77(1 + \ln \phi_S)$$

(58)

$$k = 1900\Phi_S^{5.4}$$

$$\tau_o = 3800\Phi_S^{3.6} \quad (59)$$

Or dans la seconde étude, le coulis est présenté comme un fluide rhéofluidifiant avec une augmentation de la viscosité en fonction de la fraction solide. La différence entre ces deux études provient très certainement du mode de formation des coulis (comme dans le cas des coulis de glace). En effet, dans la 1ère étude les hydrates sont formés alors qu'ils circulent dans une boucle tandis que dans la seconde étude ils sont formés dans un réacteur agité. Il est probable que cette différence de formation ait pu provoquer une différence de granulométrie des cristaux mais également une différence d'homogénéisation du coulis. Ainsi, selon le type de formation des hydrates (avec ou sans réacteur), les corrélations de la première ou seconde étude seront choisies.

(60)

$$n = -1{,}82\phi_S + 1$$

(61)

$$k = 1{,}8.10^{-3} e^{18{,}0\phi_s}$$

A l'aide de ces relations il est possible d'obtenir les pertes de charge d'un coulis d'hydrates grâce à la relation Rabinowitsch dans le cas d'écoulement laminaire ou bien la relation de Poiseuille en utilisant le nombre de Reynolds de Metzner-Reed qui présente une bonne correspondance.

Afin d'améliorer les conditions de circulation des coulis d'hydrates, l'emploi d'additifs a également été envisagé (Delahaye, Fournaison et al. 2011). Dans cette étude les auteurs analysent l'impact de différents additifs sur les conditions de formation des hydrates et soulignent l'amélioration de la cinétique de formation. L'étude rhéologique avec Caflon

(surfactant utilisé comme additif antiagglomérant et inhibiteur cinétique pour la formation de glace) dans le système a été réalisée avec un viscosimètre d'Ostwald basé sur les équations de Rabinowitsh. Le coulis avec les fractions solides de 4 à 10 % présentait un comportement Newtonien mais avec une viscosité plus élevée. L'impact de l'additif porte sur l'homogénéisation du coulis et sur la stabilité en viscosité mais dégradait plutôt ses capacités d'écoulement.

Le Sodium de Dodecyl Sulfate (SDS) a également été employé comme additif par Oignet et al. (2017). L'étude rhéologique de coulis circulant avec cet additif a montré une amélioration des propriétés d'écoulement uniquement à partir d'une fraction solide de 10%.

1.4.4.3 *Coulis d'hydrates de sels*

Des études rhéologiques ont été menées sur des hydrates de sels comme le TBAB et le TBPB. Les études sur le TBAB ont montré un comportement de fluide de type Ostwald de Wael rhéofluidifiant. Il faut aussi souligner des résultats contradictoires chez (Darbouret, Cournil et al. 2005).

Tableau 9: Etude rhéologique des coulis d'hydrates de TBAB

Authors	Hydrate	Liquide	Viscometre	ϕ_s	Comportement
(Darbouret, Cournil et al. 2005)	TBAB	Eau	Capillaire	0,04-0,53	Bingham : k : 8-170 mPa.s
(Xiao, Wu et al. 2006)	TBAB	Eau	Capillaire	0-0,16	OdW rhéofluidifiant.. : μ_{app} : 4-42 mPa.s
(Ma, Zhang et al. 2010)	TBAB	Eau	Capillaire	0,06-0,2	OdW rhéofluidifiant..: μ_{app} : 3-100 mPa.s
(Kumano, Hirata et al. 2011)	TBAB	Eau	Ubbelohde	0,02-0,25	OdW rhéofluidifiant.. : μ_{app} : 2-5 mPa.s
(Hashimoto, Kawamura et al. 2011)	TBAB	Eau	Plate	0,12-0,7	OdW rhéofluidifiant.. : μ_{app} : 3,5-1000 mPa.s
	TBAF	Eau	Plate	0-0,42	OdW rhéofluidifiant.: μ_{app} : 10-750 mPa.s

Ma et al. (2010) ont étudié le comportement rhéologique dans un viscosimètre capillaire pour des fractions solides allant de 0 à 20 % pour deux diamètres de tubes différents. Ils ont remarqué une dépendance des indices de consistance et de comportement en fonction du diamètre, en effet l'indice de comportement était plus impacté par la fraction volumique lorsque le diamètre était plus faible.

Un calcul de pertes de charge est proposé à l'aide de l'expression du coefficient de frottement évalué en régime laminaire avec la formule de Poiseuille et Dodge-Metner pour le régime

turbulent. Ces coefficients sont calculés à l'aide du Reynolds de Metzner-Reed. Ma et al. ont également évalué les pertes de charge générées par un coulis d'hydrates de TBAB dans le cas de pertes de charge singulières (coude) ou bien dans un échangeur de chaleur de type serpentin coaxial (Ma and Zhang 2012, Ma and Zhang 2013).

Un autre coulis d'hydrates de sel, les hydrates de TPBP ont été étudiés par Clain et al.

Tableau 10: Etude rhéologique des coulis d'hydrates de TBPB

Authors	Hydrate	Liquid	Viscometer	ϕ_s	Behaviour
(Clain, Delahaye et al. 2012)	TBPB	Eau	Capillaire	0-0,28	OdW rhéofluidifiant.. : μ_{app} : 4-41 mPa.s

La connaissance des régimes d'écoulement des différents coulis est une information nécessaire lorsqu'il s'agit de faire circuler ce fluide dans une installation car il est important de connaître ou prédire l'énergie qui sera dépensée pour acheminer le fluide de la zone de formation de coulis à la zone de restitution d'énergie. Cependant un autre paramètre crucial dans la réfrigération secondaire est la capacité du fluide à restituer l'énergie. Cette capacité dépend des capacités du fluide à réaliser des transferts thermiques avec son milieu en fonction du régime d'écoulement. Ces propriétés d'échanges thermiques vont être abordées dans la section suivante.

1.4.5 **Transfert thermique**

Lors de son écoulement un fluide échange de la chaleur avec le milieu qui l'entoure. La connaissance de ces propriétés de transfert thermique est difficile à obtenir car elle requiert une étude approfondie de l'écoulement du fluide. Dans cette partie la nature des transferts thermiques d'un fluide en écoulement vont d'abord être présenté ainsi que des paramètres dont ils dépendent. Ensuite les transferts thermiques de fluide monophasique vont être présentés en fonction du régime d'écoulement. Pour finir des corrélations sur les transferts convectifs des fluides diphasiques vont être présentées.

1.4.5.1 ***Définition des transferts thermiques***

Il existe trois types de transfert thermique : la conduction, le rayonnement et la convection. Dans le cas de l'écoulement d'un fluide le mécanisme de transfert thermique qui domine est la convection.

La convection est régie par la loi de Newton qui définit le flux de chaleur unitaire transmis comme le produit entre la différence de température entre la paroi et le fluide, une surface d'échange et le coefficient de convection du fluide considéré, objet de cette partie.

$$\dot{Q} = hA\left(T - T_f\right) \tag{62}$$

Où h est le coefficient de convection et A la surface d'échange.

Le coefficient de proportionnalité h de la loi de Newton dépend de nombreux paramètres tels que :

- ✓ Les caractéristiques physiques du fluide :
  - ➢ La conductivité thermique λ,

- La viscosité μ,
- La masse volumique ρ,
- La chaleur massique à pression constante c_p.

✓ Les caractéristiques de la paroi avec laquelle le fluide est en contact
- L'état de surface (rugosité),
- La forme (parallélépipédique, cylindrique,…)
- Les dimensions caractéristiques de la paroi (longueur, diamètre,…)

✓ La nature de l'écoulement fluidique par rapport à la paroi
- La forme du profil de la vitesse du fluide v,
- L'orientation de la vitesse par rapport à la paroi

1.4.5.2 *Transferts thermiques convectifs pour des fluides monophasiques*

1.4.5.2.1 Ecoulement laminaire

Le coefficient de transfert thermique en écoulement laminaire a été évalué analytiquement par de nombreux auteurs (GREThh 1987). Le coefficient d'échange dépend du mode de chauffage du tube (température de paroi ou flux de chaleur uniforme).

Dans un grand nombre d'échangeurs (évaporateurs et condenseurs), la condition de température de paroi uniforme est la condition aux limites qui se rapproche le plus des conditions réelles d'utilisation (machine frigorifique, matériau à haute densité énergétique). Le coefficient d'échange est également dépendant des conditions d'établissement du régime dynamique et thermique. On distingue en général les trois configurations suivantes :

a) Tubes très longs – cas limites

Lorsque les profils hydraulique et thermique sont établis (tubes très longs), l'écoulement est dit complètement développé. A l'entrée du canal (x=0), le nombre de Nusselt est en principe infini et après il diminue asymptotiquement vers celui de la zone établie où il devient constant et indépendant des nombres de Reynolds et de Prandtl. Dans ce cas, pour un canal rectangulaire avec un rapport hauteur/largeur égal à 0,1, les valeurs obtenues (Padet 2005) sont :

- pour une température de paroi uniforme : Nu = 6,39 ;
- pour un flux thermique uniforme : Nu = 7,24.

Dans le cas d'un tube long de section circulaire, le coefficient de transfert de chaleur est uniquement fonction du mode de chauffage du tube et il tend vers les deux valeurs limites suivantes (Padet 2005):

- pour une température de paroi uniforme : Nu = 3.66 ;
- pour un flux de chaleur uniforme : Nu = 4.36

Ces différents résultats sont valables pour un tube de section circulaire, en régime laminaire (Re_D<2300), et pour un écoulement établi (L>L_h et L>L_t).

b) Tubes courts (L/D = 0.1 Re Pr)

L'écoulement laminaire dans un tube s'établit assez rapidement, alors que le régime thermique nécessite une longueur d'établissement plus importante : L/D = 0.1 Re Pr. Dans les échangeurs, on rencontre fréquemment le cas où le régime dynamique est établi alors que le régime thermique est en cours d'établissement. Pour un chauffage avec température de paroi uniforme, les corrélations les plus utilisées pour prédire les coefficients d'échange thermique sont présentées dans le Tableau 11 :

Tableau 11: Corrélations et conditions d'applications pour l'obtention de Nu pour des tubes courts

Auteur	***Expression de Nu***	***Conditions d'application***	
Schlünder	$Nu = \sqrt[3]{3{,}66^3 + 1{,}61^3 \,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\, D/L}$	$0{,}1 < \mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\,\frac{D}{L} < 10^4$	(63)
Hausen	$Nu = 3{,}66 + \frac{0{,}19\,(\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\, D/L)^{0{,}8}}{1 + 0{,}117\,(\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\, D/L)^{0{,}467}}$	$0{,}1 < \mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\,\frac{D}{L} < 10^4$	(64)
Sieder et Tate	$Nu = 1{,}86\,(\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\, D/L)^{0{,}33}(\mu/\mu_p)^{0{,}14}$	$100 < \mathrm{Re} < 2100$ $\frac{L}{D} < 0{,}1\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}$ $0{,}6 < \mathrm{Pr} < 100$	(65)

c) Tubes très courts (L/D <10)

Dans ce cas, les régimes dynamique et thermique n'ont pas eu le temps de s'établir. On utilisera l'équation de Pohlhaussen pour l'écoulement non développé sur une plaque plane et adaptée au tube :

$$Nu = 0{,}664\,\frac{1}{\sqrt[6]{\mathrm{Pr}}}\,\sqrt{\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\, D/L} \qquad (66)$$

1.4.5.2.2 Ecoulement turbulent

En régime turbulent, il n'y a pas de différence significative suivant le mode de chauffage du tube comme en régime laminaire (sauf pour les métaux liquides). L'échange de chaleur est déterminé par plusieurs auteurs par des corrélations empiriques de la forme :

$$Nu = K\,\mathrm{Re}^a\,\mathrm{Pr}^b\; f(D/L) \qquad (67)$$

Dans le Tableau 12 sont présentées des corrélations du nombre de Nusselt en régime transitoire et turbulent pour des canaux avec une section circulaire. Les températures T_m et T_p correspondent à la température moyenne du fluide et à celle de la paroi interne.

Tableau 12. Corrélations du nombre de Nusselt moyen pour un écoulement turbulent complètement développé (Ionescu 2008)

Auteur	***Expression de Nu***	***Conditions d'application***	
Gnielinski	$Nu = 0{,}012(Re^{0{,}87} - 280)\,Pr^{0{,}4}\left[1+\left(\frac{D}{L}\right)^{\frac{2}{3}}\right]$	$1{,}5 \le Pr \le 500;$ $2300 < Re < 5.10^6$	(68)
Hausen	$Nu = 0{,}116(Re^{2/3} - 280)\,Pr^{1/3}\left(\frac{\mu(T_m)}{\mu(T_p)}\right)^{0{,}14}\left[1+\left(\frac{D}{L}\right)^{\frac{2}{3}}\right]$	$2300 < Re < 10^4$	(69)
Colburn	$Nu = 0{,}023\,Re^{0{,}8}\,Pr^{1/3}$	$0{,}7 \le Pr \le 160;$ $Re \ge 10^4; L/D \ge 60$	(70)
Siede-Tate	$Nu = 0{,}027\,Re^{0{,}8}\,Pr^{1/3}\left(\frac{\mu(T_m)}{\mu(T_p)}\right)^{0{,}14}$	$0{,}7 \le Pr \le 16700;$ $Re \ge 10^4; L/D \ge 60$	(71)
Dittus-Boelter	$Nu = 0{,}023\,Re^{0{,}8}\,Pr^{n}$	$0{,}7 \le Pr \le 16700;$ $Re \ge 10^4; L/D \ge 60$ $n = 0{,}4$ à $T_p > T_m$ $n = 0{,}3$ à $T_p < T_m$	(72)
Miheev	$Nu = 0{,}021\,Re^{0{,}8}\,Pr^{0{,}43}\left(\frac{Pr(T_m)}{Pr(T_p)}\right)^{1/4}$	$0{,}6 \le Pr \le 2500;$ $10^4 < Re < 5.10^6; L/D > 50$	(73)

1.4.5.3 *Transferts thermiques convectifs pour des fluides diphasiques*

1.4.5.3.1 Transfert de chaleur convectif pour des coulis de glace

Les recherches bibliographiques sur les transferts thermiques des fluides frigoporteurs diphasiques concernent principalement les coulis de glace. La présence de cristaux dans la phase porteuse permet d'intensifier les transferts thermiques.

La caractérisation des transferts de chaleur associés aux coulis de glace est souvent réalisée dans des échangeurs de chaleur tubulaires. Les paramètres expérimentaux étudiés sont généralement les sections et les longueurs de tube, les vitesses d'écoulement, les modes de chauffage (courant électrique, fluide chaud…), la température et la concentration en particules. La distribution des températures et des vitesses de l'écoulement, la viscosité, la

capacité thermique massique moyenne et d'autres paramètres thermodynamiques de la suspension peuvent être modifiés par la variation de la fraction solide liée à la fusion partielle des cristaux de glace.

D'après les différentes études, les auteurs retrouvent a priori le même comportement du coulis de glace lors des transferts de chaleur. On constate tout d'abord que le transfert de chaleur augmente lorsque la vitesse d'écoulement et la concentration en particules de glace augmente (Figure 30) et il est même supérieur aux échanges par convection d'un fluide monophasique (Bedecarrats, Strub et al. 2003, Lee, Yoon et al. 2006, Kousksou, Jamil et al. 2010, Kumano, Hirata et al. 2010). Knodel *et al* (2000) ont étudié l'écoulement turbulent d'un coulis de glace dans un conduit horizontal de 24 mm de diamètre. La transition du régime turbulent vers le régime laminaire entraîne une réduction du coefficient de transfert thermique. Par ailleurs, à faible concentration en glace (< 10 %), le taux de particules n'a pas d'influence sur les coefficients d'échange. Par contre, au-delà de 10% de particules dans la solution, les coefficients d'échange augmentent avec le taux de particules, et de manière différente selon le type d'écoulement : cette augmentation est plus prononcée en régime laminaire qu'en régime turbulent (Lee, Yoon et al. 2006, Kousksou, Jamil et al. 2010). Cette tendance est observée par plusieurs auteurs qui considèrent que ce comportement est dû à la fois à la friction entre les particules et la paroi du tube et à la chaleur latente de fusion des coulis de glace qui perturbent la couche limite thermique.

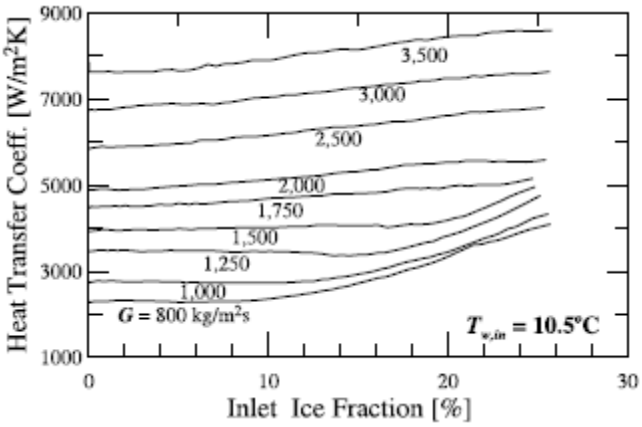


Figure 30 Coefficient de transfert thermique en fonction de la concentration en particules du coulis de glace (Lee, Yoon et al. 2006)

L'étude des suspensions à changement de phase est difficile en raison du nombre élevé de paramètres qui interviennent. Hu et Zhang (2002) ont observé d'après leurs résultats qu'il est difficile de décrire avec fidélité le comportement d'une suspension avec changement de phase dont la capacité calorifique massique apparente est fortement dépendante de la température. De ces différents essais découlent de nombreux modèles pour comparer le nombre de Nusselt en régime laminaire ou turbulent. Dans le Tableau 13 sont présentées des corrélations pour la détermination du nombre de Nusselt pour des coulis de glace.

Tableau 13 Corrélations de calcul du nombre de Nusselt pour les coulis de glace.

Auteur	***Expression de Nu***	***Conditions d'application***	
(Ben Lakhdar, Guilpart et al. 1999)	$Nu = 38{,}3Gz^{0{,}15} w_t^{0{,}52}$	$3 \le Re \le 2000;$ $0 \le w_t \le 35\%;$ $5.10^3 \le Gz \le 10^6$	(74)
(Stamatiou and Kawaji 2005)	$Nu = 4Gz^{0{,}486} w_t^{0{,}30} \left(\frac{\mu_f}{\mu_w}\right)^{0{,}24}$	$2100 < Re < 4000$ $1 < w_t < 25\%$	(75)
(Knodel, France et al. 2000)	$Nu = 0{,}85\left(\frac{(f/8) Re_f \, Pr_f}{K_1 + K_2 (f/8)^{0{,}5} (Pr_f^{2/3} - 1)}\right)$	$K_1 = 1 + 3{,}4\, f;$ $K_2 = 11{,}7 + 1{,}8\, Pr^{-1/3};$ $f = (1{,}82 \log Re_f - 1{,}64)^{-2}$	(76)
(Christensen and Kauffeld 1997)	$\frac{Nu_D}{Nu} = 1 + 0{,}103 w_t - 2{,}003\, Re^{-0{,}192(30 - w_t)/30} \, w_t^{0{,}339(Re/10000)}$	$w_t > 5\%$	(77)
(Kawanami, Fusako et al. 1998)	$Nu = 23{,}7\, Re^{0{,}15} \left(\frac{H}{l}\right)^{0{,}36} \left(\frac{\theta_P}{Lf\rho\mu}\right)^{0{,}05}$		(78)
(Beata 2006)	$Nu = APe^m \left(\frac{d_i}{L} \frac{\Delta x_s}{100} K\right)^n$	$K = r / c_p \Delta T$	(79)
(Ionescu, Haberschill et al. 2007)	$Nu_m(x) = (1{,}57 + 26{,}1 w_t^{0{,}75}) Gz^{0{,}33 + 1{,}76 w_t^2 - 1{,}1 w_t}$	$Tp = cst$ $0 \le w_t \le 30\%;$ $2.10^2 \le Gz \le 7{,}5.10^5$	(80)
(Ionescu, Haberschill et al. 2007)	$Nu_m(x) = (2{,}06 + 78{,}8 w_t^{1{,}85}) Gz^{0{,}33 + 0{,}55 w_t^2 - 0{,}54 w_t}$	$\dot{Q} = cst$ $0 \le w_t \le 30\%;$ $2.10^2 \le Gz \le 7{,}5.10^5$	(81)
(Thongwik, Kiatsiriroat et al. 2008)	$Nu = \left(0{,}60 + \left(\frac{0{,}387 Ra^{1/6}}{1 + (0{,}559/Pr)^{9/16})^{8/27}}\right)\right)^2$		(82)
(Kumano, Hirata et al. 2010)	$Nu = 50{,}1 Re_M^{0{,}0741} \left(\frac{c}{100}\right)^{0{,}822} \left(\frac{D}{d}\right)^{0{,}292}$	$175 \le Re_M \le 1300;$ $0{,}06 \le c/100 \le 0{,}21;$ $29{,}0 \le D/d \le 70{,}3$	(83)

1.4.5.3.2 Transfert de chaleur convectif pour des coulis d'hydrates

Les études concernant les échanges thermiques lors de la dissociation d'hydrates sont moins nombreuses que celles du coulis de glace. Les transferts thermiques relatifs à la dissociation d'hydrates de propane ont été étudiés par analogie à l'ébullition nucléée (Kamath, Holder et al. 1984). Les auteurs mesurent lors de la fusion des hydrates le flux thermique à la surface de l'hydrate *Q*/*S*, décomposé en un flux dû à la convection forcée $(Q/S)_{convection\,forcée}$ et un flux dû à l'ébullition seule $(Q/S)_{ébullition}$ avec :

$$(Q/S)_{convection\ \ forcée} = 0{,}0019 Re^{0{,}8} Pr_{liq}{}^{0{,}4} \frac{\lambda \Delta T}{D} \tag{84}$$

$$\text{avec } Re_{bulles} = \frac{\rho_{liq} u_{bulles} D}{\mu_{liq}} \tag{85}$$

$$\text{et : } \quad (Q/S)_{ébullition} = \sqrt{\frac{148{,}48}{Re_{bulles}} \left(\frac{Ja_{bulles}}{Pr_{liq}} \right)^{1{,}56}} \tag{86}$$

Avec cette relation, la précision de la prédiction du flux mesuré est de 15 %. La corrélation dépend beaucoup de l'écart de température (ΔT). En revanche, le processus de transfert thermique semble être dominé par la turbulence générée par la libération rapide des bulles de gaz.

Ces dernières années, quelques auteurs ont par ailleurs étudié les transferts thermiques des coulis d'hydrates de TBAB (hydrates de sel sans gaz) et obtiennent un coefficient d'échange de 20 à 300 % supérieur à celui de l'eau (Ma, Zhang et al. 2010) pour un même nombre de Reynolds. Avec les coulis d'hydrates de TBAB, la transition du nombre de Reynolds en régime laminaire et turbulent varie. En général, le nombre de Reynolds critique augmente avec la fraction solide (Andersson and Gudmundsson 2000, Ma, Zhang et al. 2010). Par exemple, le régime transitoire est défini pour un nombre de Reynolds variant dans la gamme suivante :

- 1500 < Re < 2800 pour un tube de 6 mm de diamètre
- 1400 < Re < 2100 pour un tube de 14 mm de diamètre

Différents auteurs (Xiao, He et al. 2007, Wenji, Rui et al. 2009, Ma, Zhang et al. 2010) utilisent l'effet Joule pour chauffer un tube horizontal dans lequel s'écoule un coulis de TBAB. Ma *et al.* (2010) ont aussi étudié le coulis d'hydrates de TBAB dans un échangeur de chaleur à plaques. Les auteurs remarquent en régime turbulent que la diminution du nombre de particules solides du coulis liée au réchauffement (donc la diminution de la viscosité) modifie la nature de l'écoulement et donc modifie le coefficient de transfert de chaleur (Figure 31).

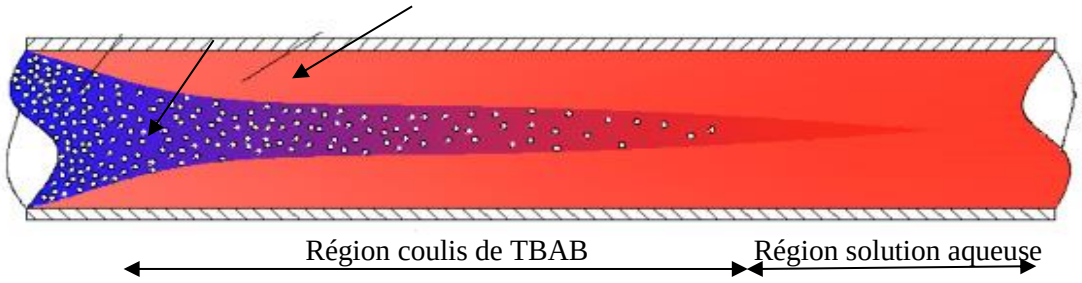


Figure 31 : Schéma de fonte des hydrates dans le tube chauffant

Wenji *et al*.(2009) confirment que le coefficient de transfert de chaleur est affecté par la fraction volumique de la phase solide tant en régime turbulent qu'en régime laminaire. Cependant, Ma *et al.*(2010) remarquent que le transfert thermique est principalement influencé par la fraction solide en régime laminaire tandis qu'en régime turbulent, la vitesse d'écoulement du fluide devient le facteur prépondérant. Ceci est confirmé par Xiao *et al* (2007) et Kumano *et al*.(2011) qui notent que le nombre de Nusselt augmente graduellement avec la fraction volumique en hydrate TBAB en régime laminaire alors que l'influence de cette fraction solide sur le nombre de Nusselt est faible en régime turbulent (Figure 32).

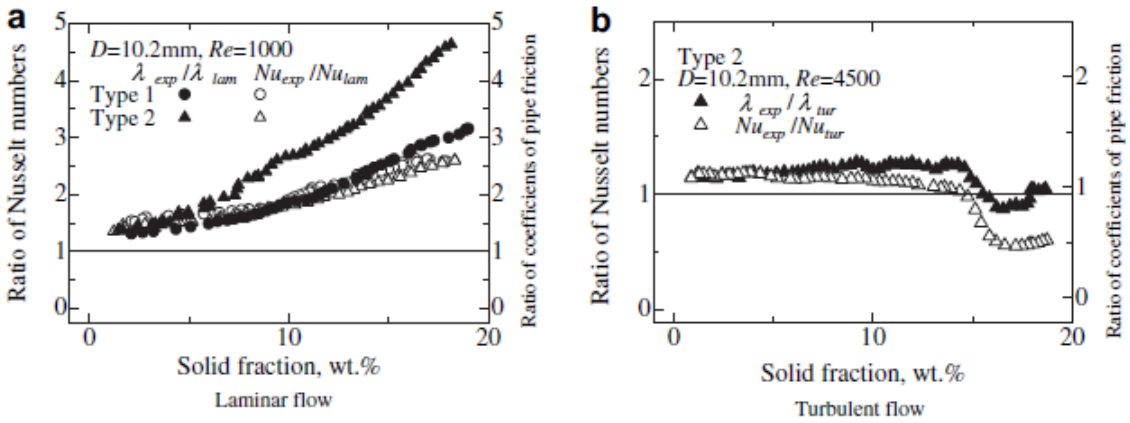


Figure 32: Nu en fonction de la fraction d'hydrates de TBAB pour différents Reynolds

Un récapitulatif des corrélations du nombre de Nusselt étudiées par les différents auteurs est présenté dans le Tableau 14.

Tableau 14 Corrélations de calcul du nombre de Nusselt pour les coulis d'hydrate de TBAB.

Auteur	***Expression de Nu***	***Conditions d'application***	
(Xiao, He et al. 2007)	$Nu = 0{,}2049\, Re^{0{,}6732}$		(87)
(Wenji, Rui et al. 2009)	$Nu = A Re_M^a\ Pr^b$	*A ,a, b valeur expérimentale*	(88)
(Ma, Zhang et al. 2010)	$Nu(x) = 0{,}2368 (Re_{MR}\, Pr)^{0{,}5873}\, Ste^{-0{,}0795} \left(\frac{D_i}{x}\right)^{0{,}2645} \left(\frac{d_p}{D_i}\right)^{-0{,}0182}$	$700 < Re < 1500$ $w_t > 5\%$	(89)
(Ma, Zhang et al. 2010)	$Nu(x) = 0{,}0219 (Re_{MR}\, Pr)^{0{,}7093}\, Ste^{-0{,}0498} \left(\frac{D_i}{x}\right)^{0{,}2009} \left(\frac{d_p}{D_i}\right)^{-0{,}2441}$	$1500 < Re < 3500$ $w_t > 5\%$	(90)
(Ma and Zhang 2011)	$Nu_{local} = 0{,}338\, Re_{MR\,local}^{0{,}667}\, Pr_{local}^{1/3} \left(1 + \frac{\Delta w \Delta H}{Cp \Delta T}\right)^{0{,}037}$		(91)
(Kumano , Hirata et al. 2011)	$Nu_{cal} = 3{,}33 Gz_M^{0{,}18} \left(\frac{f}{100}\right)^{0{,}42} \left(\frac{D}{l}\right)^{0{,}55}$	$120 \le Gz_M \le 4300$; $0{,}03 \le f/100 \le 0{,}18$; $18{,}3 \le D/l \le 24{,}8$	(92)
(Kumano , Hirata et al. 2011)	$Nu_{cal} = 6{,}35 Gz_M^{0{,}22} \left(\frac{f}{100}\right)^{0{,}52} \left(\frac{D}{l}\right)^{0{,}32}$	$35 \le Gz_M \le 2100$; $0{,}03 \le f/100 \le 0{,}18$; $18{,}3 \le D/l \le 24{,}8$	(93)

Chapitre II
Etude expérimentale du stockage par coulis d'hydrates

2 Etude expérimentale du stockage par coulis d'hydrates

Dans cette partie une approche expérimentale du stockage sous forme de coulis d'hydrates va être abordée. Dans un premier temps les différents composants du montage expérimental seront présentés, suivi d'une description des protocoles visant à la formation et à la fonte de coulis d'hydrates mis en place durant l'étude. Ensuite une approche énergétique de la formation des coulis d'hydrates menant à une comparaison de différents modes de stockage sera explicitée.

2.1 Montage expérimental

Afin de réaliser les études de caractérisation des dynamiques de stockage, déstockage et des bilans énergétique et exergétique des coulis d'hydrates de CO_2, un montage expérimental a été élaboré. Ce montage est constitué d'un groupe de réfrigération, d'un réservoir de stockage et d'une boucle de circulation. Cette partie décrit les constituants de ce dispositif dans leur intégralité.

2.1.1 Réacteur agité pour le stockage

Le réacteur (Figure 33) est une cuve en acier inoxydable d'un diamètre interne de 273 mm, d'une hauteur de 495 mm et d'épaisseur de parois de 5 mm, pour un volume interne de 26.4 l. Le réacteur a été conçu de manière à résister à une pression de fonctionnement de 3.5 MPa et une pression d'épreuve de 5 MPa. Il est entouré d'une double enveloppe de diamètre 293 mm et d'une hauteur de 170 mm reliée à un groupe frigorifique. Ce système permet d'apporter le froid nécessaire à la formation d'hydrates via la circulation d'un fluide frigoporteur (eau glycolée). Les échanges de chaleur entre le réacteur et la double enveloppe sont intensifiés grâce à un système d'agitation magnétique permettant également une homogénéisation du coulis.

La formation d'hydrates de CO_2 requiert. L'injection de gaz permettant une mise sous pression de CO_2 du système, est assurée par un tube capillaire reliant une bouteille de CO_2 au couvercle du réacteur. Le dégazage du réacteur et le remplissage du réacteur est permis par la présence de vanne manuelle également située sur le couvercle du réacteur. Ce capillaire est en acier inoxydable de diamètre externe de 3.17 mm et d'épaisseur 0.77 mm. Deux cylindres de visualisation espacés de 90 ° ont été installés afin d'observer la formation des hydrates. Les parois du réacteur ont été recouvertes d'une couche d'isolant de type Armaflex afin de favoriser le refroidissement du réacteur en limitant les pertes thermiques vers l'extérieur.

Le suivi en température et pression de l'intérieur du réacteur est assuré par l'installation de trois PT-100 situées en haut, au centre et en bas du réacteur. Le suivi de la pression est assuré par deux capteurs de pression situés en haut et en bas du réacteur.

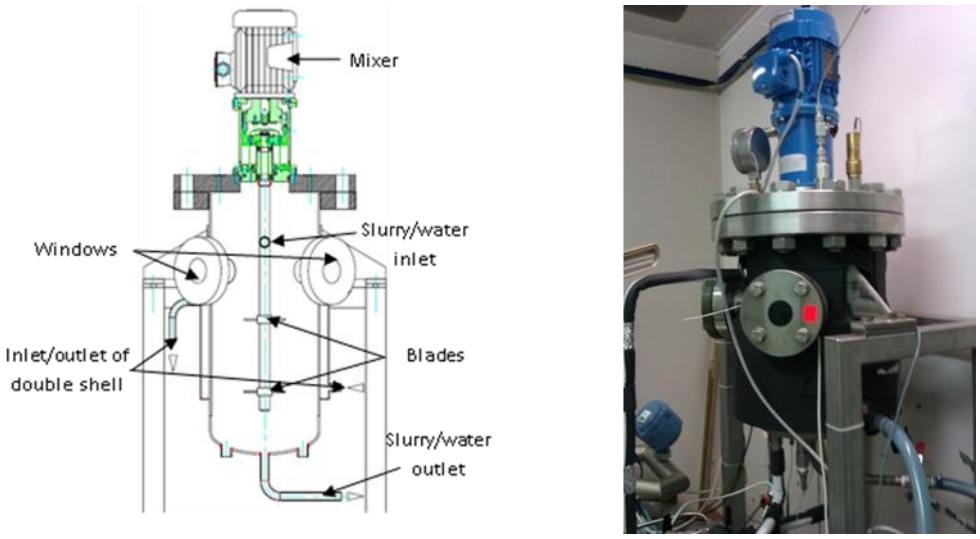


Figure 33: Schéma et photo du réacteur de formation d'hydrates

Le réacteur est relié à la boucle de circulation par l'intermédiaire d'un orifice situé à sa base pour le départ du coulis, le retour du coulis se faisant par un orifice situé dans la partie haute.

2.1.2 **Boucle de circulation**

La boucle de circulation est constituée d'une conduite circulaire en acier inoxydable de diamètre intérieur de 7.74 mm et de diamètre extérieur de 9.52 mm. La connexion avec le réacteur est assurée par une vanne trois voies permettant l'isolation du réacteur et de la boucle ou bien de faire fonctionner les deux parties ensemble. La circulation du fluide dans la boucle est assurée par une pompe centrifuge 220-type Axflow Micro Pump (pression différentielle 0.4 MPa, pression statique 10 MPa) à vitesse réglable, équipée d'un variateur de fréquence. Le débit maximum pour de l'eau est de 203 $l.h^{-1}$ correspondant à une vitesse de circulation de 1.2 $m.s^{-1}$ (nombre de Reynolds de 7383). Cette gamme de débit permet ainsi d'étudier le flux sous régime turbulent, transitoire et laminaire. Deux débitmètres sont également présents : un de type Coriolis et un de type électromagnétique placés respectivement après et avant le réacteur de formation. Cela permet ainsi d'avoir une vérification du débit par une double mesure. Le débitmètre Coriolis (massique) est plus précis mais le débitmètre électromagnétique (volumique) est plus résistant au changement de phase et permet ainsi de confirmer la valeur donnée par le débitmètre Coriolis.

La boucle est équipée également d'un tube chauffant, un capteur de pression différentielle nécessaire à la mesure des pertes de charge et d'un échangeur de chaleur utilisé pour dissocier les hydrates et quantifier l'énergie relâchée lors de cette dissociation.

Enfin la boucle est isolée grâce à de l'Armaflex afin de limiter le réchauffement du coulis lors de sa circulation. Pour de quantifier l'évolution de température du coulis le long de la boucle celle-ci est équipée de plusieurs thermocouples, notamment à l'entrée et à la sortie de l'échangeur de chaleur. Elle est également équipée de deux sondes de pression. La Figure 34 représente schématiquement le montage expérimental avec l'ensemble des instruments et la Figure 35 est une photo du montage. Les différents instruments présents dans la boucle sont décrits plus en détail dans la partie suivante.

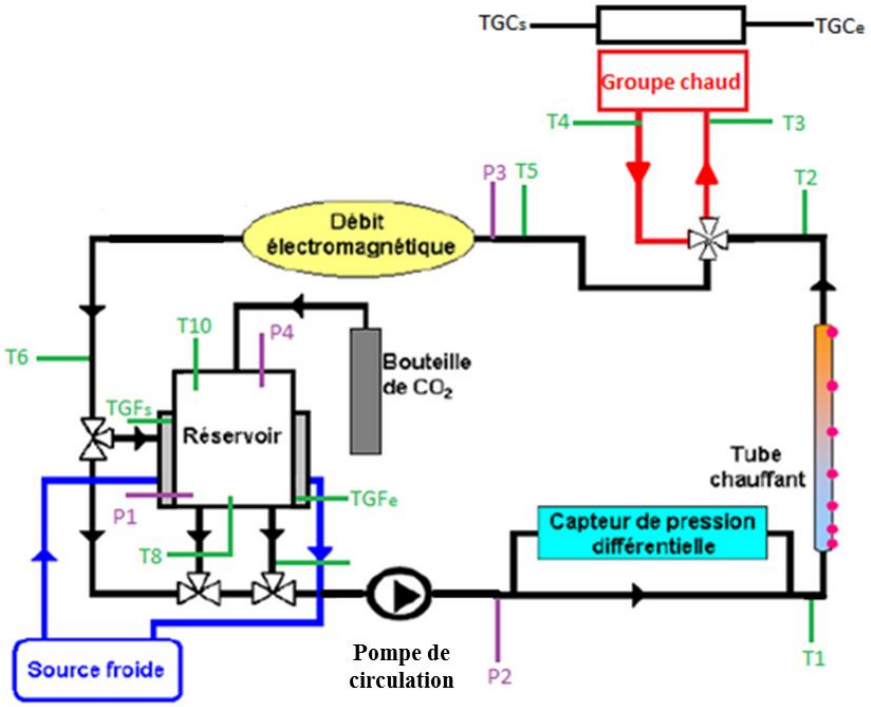


Figure 34: Schéma global du montage expérimental

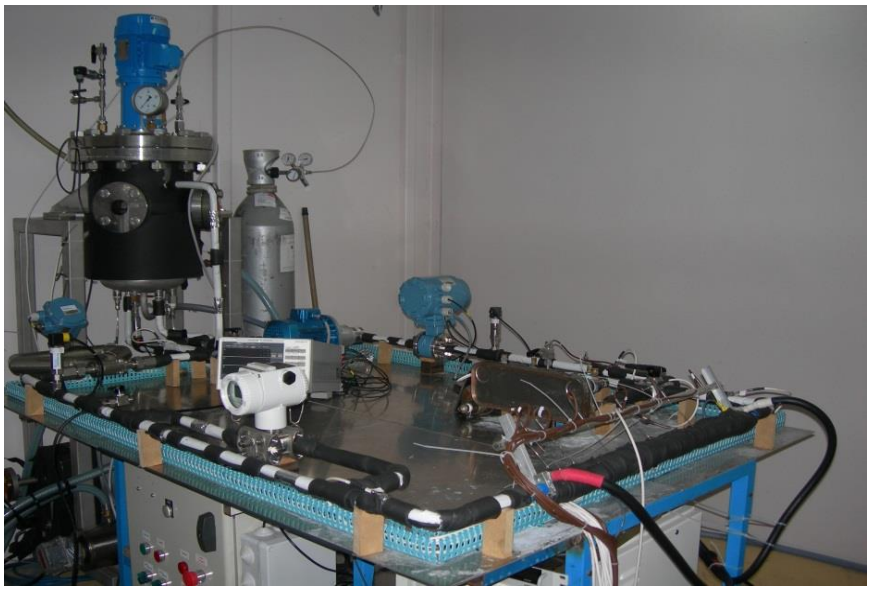


Figure 35: Photo du montage expérimental

2.1.2.1 *Capteur de pression différentielle*

Le capteur de pression différentielle est un instrument permettant de mesurer les pertes de charge sur une section droite entre deux points. Cette différence de pression représente les frottements du fluide le long de la boucle.

Figure 36: Photo du capteur de pression différentielle

Par ailleurs le débitmètre électromagnétique associé au capteur de pression différentielle permet de réaliser l'étude rhéologique et forment un viscosimètre d'Ostwald.

2.1.2.2 *Tube chauffant*

Il s'agit d'un dispositif inséré sur la boucle de circulation constitué d'un tube en acier inoxydable de 620 mm de long. Il permet de mesurer les coefficients de transfert de chaleur. La méthodologie mise en œuvre pour estimer ces coefficients d'échange s'appuie sur les travaux de la littérature. Ces travaux ont ainsi pu montrer qu'il était possible de déterminer les coefficients d'échange locaux et moyens sur un tube chauffé par effet Joule (Cf section 1.4.5). Le principe consiste à faire circuler un courant électrique dans un tube de manière à chauffer ce dernier. L'échauffement génère une différence de température entre le tube et le coulis d'hydrates qui est mesurée en différents points répartis sur la surface extérieure du tube chauffant. Cela permet de caractériser les coefficients d'échange en ces différents points le long du tube et de déterminer ainsi la zone d'établissement thermique. En déterminant cette zone d'établissement, il est possible de caractériser les valeurs de coefficients d'échange locaux, c'est-à-dire les valeurs stabilisées, indépendantes de la position sur le tube. Dans la présente étude, le tube est équipé de sept thermocouples soudés de type T (avec une précision de ±0,3 K étalonnés entre 273 et 293 K) situés à 0,02 m, 0,08 m, 0,29 m, 0,42 m and 0,56 m de l'entrée du tube.

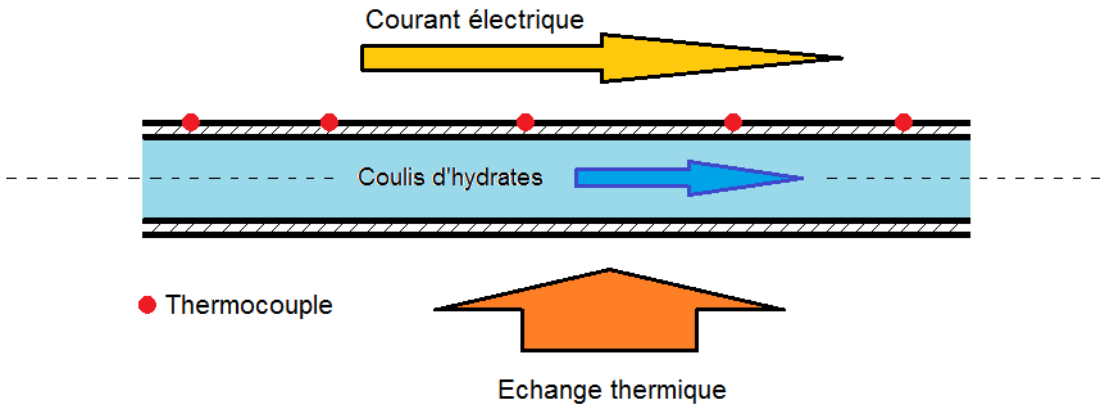


Figure 37: Schéma du tube chauffant

2.1.2.3 *Echangeur de chaleur*

L'échangeur (Figure 38) est un échangeur coaxial en acier inoxydable. Il est composé de deux tubes concentriques de 6 m de long. Le diamètre externe du tube interne est de 9.525 mm et le diamètre externe du tube externe est de 19.05 mm avec des épaisseurs de parois 0.5 mm permettant de résister à une pression de service de 300 bar. Le fluide froid (ici le coulis d'hydrates) circule dans le tube interne et est donc entouré par le fluide chaud contenu dans le tube externe. L'échangeur a été monté à contre-courant mais de manière à pouvoir inverser le sens de circulation. Deux PT100 sont placées à l'entrée et à la sortie du serpentin ainsi que deux thermocouples au niveau de l'arrivée et la sortie de la cuve. Un débitmètre électromagnétique est également présent pour mesurer le débit d'eau chaude circulant dans le tube externe.

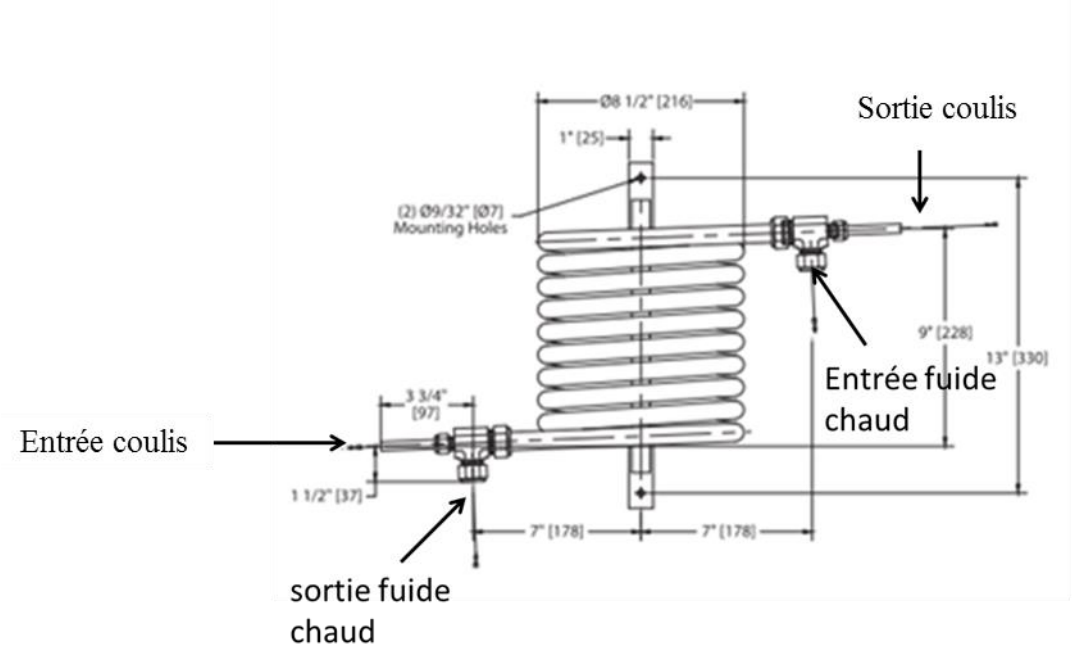


Figure 38: Schéma de l'échangeur coaxial

2.1.3 **Instrumentation de la boucle**

Le dispositif expérimental complet est équipé d'un ensemble de capteurs de température et de pression comme indiqué sur la Figure 34.

En ce qui concerne la pression, 4 capteurs de type transmetteur de pression E910 possédant une erreur relative de 0,2 % et une gamme de mesure allant de 0 à 600 bar permettent de mesurer les variations de pression au sein du montage. 2 sont situés sur le réacteur dans la phase gazeuse et la phase liquide, 2 autres sont sur la boucle situés en amont et en aval de l'échangeur.

En ce qui concerne la température, le dispositif expérimental est équipé de 18 capteurs: 9 PT100 et 9 thermocouples. Les thermocouples sont de type T avec une précision de 0,3 K étalonnés entre 273 et 293 K et sont situés principalement sur la surface du tube chauffant (au nombre de 7) ainsi qu'à l'entrée et la sortie du fluide chaud de l'échangeur et de la double enveloppe. Les PT100 sont réparties sur l'ensemble de la boucle en entrée et sortie de chaque composant du système, mais également dans le réacteur à différentes hauteurs au sein de la cuve afin d'avoir un suivi précis de l'évolution en température du coulis lors du refroidissement et de la formation des hydrates.

Tous ces capteurs, ainsi que les débitmètres et le capteur de pression différentielle sont reliés à une centrale d'acquisition.

2.2 Cycle thermodynamique et protocole expérimental

Cette partie décrit les protocoles permettant l'étude de la formation et dissociation des hydrates. Dans un premier temps le cycle de formation et dissociation des hydrates de CO_2 vont être présentés, puis le protocole de formation mis en place et enfin les études sur la dynamique de formation et de dissociation vont être développées.

2.2.1 Cycle de formation et dissociation des hydrates

Le cycle de formation / dissociation présenté dans ces travaux concerne la formation d'hydrates à l'intérieur du réacteur. Le système étudié est dans un premier temps un système fermé où la quantité de CO_2 présente dans le système tout au long de l'expérience est constante. Le cycle de formation / dissociation est représenté sur le diagramme pression température (Figure 39) où figurent les courbes d'iso solubilité du CO_2 dans l'eau, la courbe d'équilibre Liquide-Hydrates-Vapeur (L_w-H-V), représentant la zone de stabilité des hydrates de CO_2 et les zones Hydrates-Liquide (H-L_w) et Liquide-Vapeur (L_w-V).

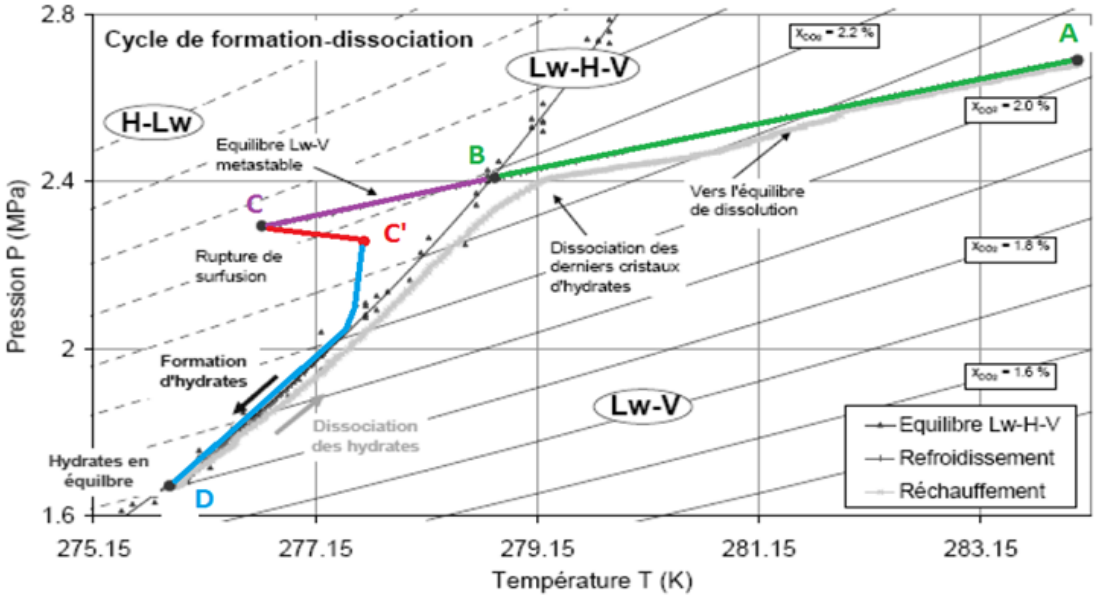


Figure 39: Diagramme P-T de la formation des hydrates de CO_2

La formation d'hydrates de CO_2 nécessite d'amener le système à un certain niveau de pression et température situé dans la zone L_w-V (point A). Une fois le système stabilisé en température et pression, la mise en marche du groupe de réfrigération permet de faire baisser la température du système. De manière simultanée, la pression baisse de par l'augmentation de la solubilité du CO_2 dans le liquide, comme visible par la trajectoire du refroidissement coupant les courbes d'iso solubilité, mais également en raison de la compression du gaz due au refroidissement. La courbe de refroidissement va d'abord suivre une trajectoire rectiligne jusqu'à la courbe d'équilibre L_w-H-V (point B). A ce stade, contrairement à la théorie, les hydrates ne vont pas se former instantanément, la phase liquide va continuer à se refroidir et entrer dans la zone H-L_w. Ce phénomène est dû à un équilibre métastable de la phase liquide. En réalité ce retard de formation appelé temps d'induction correspond au temps nécessaire aux hydrates pour former un nucléï de taille suffisamment important pour pouvoir subsister. Cet écart de température par rapport à la courbe d'équilibre est appelé degré de surfusion. Cet

état va persister jusqu'au point C, qui est aléatoire, et qui correspond à l'apparition d'un germe suffisamment important qui va entraîner la formation de cristaux d'hydrates. Une fois la formation initiée la formation d'hydrates va d'abord brusquement réchauffer la phase liquide en raison d'une forte formation d'hydrates et donc d'un fort dégagement de chaleur que le groupe froid n'est pas à même de compenser. Ensuite, le système va de nouveau se refroidir et tenter de se ramener peu à peu sur la courbe d'équilibre L_w-H-V. Au cours de ce refroidissement le système va continuer à former des hydrates jusqu'à se stabiliser en température et pression (point D). Durant cette phase de formation, la baisse de pression suit deux tendances. La première correspond à la phase de refroidissement avant la rupture de surfusion où la pression descend linéairement et est due majoritairement au refroidissement du gaz et à l'absorption du CO_2 dans l'eau. La seconde correspond à la phase après la rupture de surfusion, où la chute de pression est beaucoup plus rapide car en plus des deux mécanismes cités précédemment s'ajoute la consommation de gaz due à la formation des hydrates. Durant la formation le système est toujours agité empêchant la formation d'un cluster à l'interface gaz-liquide ce qui isolerait le liquide de la phase gazeuse et empêcherait la formation des hydrates le long de la courbe d'équilibre.

Une fois le système stabilisé, les hydrates circulent dans l'échangeur de chaleur où ils se réchauffent. Le réchauffement du système va ramener le système du point D jusqu'au point A en suivant dans un premier temps la courbe d'équilibre. Une fois le point B atteint (point correspondant à la fonte du dernier cristal d'hydrates) le coulis quitte la courbe d'équilibre et rejoint le point A.

2.2.2 **Protocole de formation d'hydrates**

Dans cette partie le protocole expérimental élaboré pour réaliser le cycle thermodynamique décrit dans la section précédente est présenté. Tout d'abord le dispositif expérimental est placé dans une pièce thermostatée (10 °C) dans le but d'étudier la formation sous des conditions de température extérieure contrôlée. Le réacteur est rempli avec environ 15 l d'eau. Avant d'injecter CO_2 dans le réacteur, celui-ci est d'abord mis sous vide, afin d'avoir une phase gazeuse uniquement constitué de CO_2. Une fois le réservoir mis sous vide du CO_2 est injecté jusqu'à atteindre une pression comprise entre 20 et 32 bar. Avant de lancer le protocole de formation il est nécessaire d'attendre que le système soit stable en température et en pression. Une fois l'équilibre atteint, le dispositif est refroidi (via le système frigorifique) afin de former les hydrates. Le système refroidi de manière à atteindre la zone hydrates-liquide et pouvoir former des hydrates. Une fois la formation d'hydrate initiée, le système refroidi et continu à former des hydrates jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre (pression et température) lorsque les pertes thermiques vers l'extérieur compense la chaleur extraite par la double enveloppe. La durée de ce processus dépend de la température et de la pression initiale dans le réacteur, mais également de la consigne de température imposée au groupe frigorifique. L'évolution de la température et de la pression dans le réacteur pendant une phase de refroidissement est observable sur la Figure 40.

Sur la Figure 40 les différents points caractéristique de la formation d'hydrates (A, B, C et D) présentés sur la Figure 39 ont été ajoutés afin de suivre le processus thermodynamique de la formation d'hydrates. Un point A' a également été ajouté afin de définir les nouvelles conditions une fois que le système a été chauffé dans le but de dissocier les hydrates (cas d'une expérience impliquant la boucle et le réacteur). Concernant l'évolution de la température un pic est observé lors du refroidissement du système. Cette augmentation témoigne du dégagement de chaleur dû à la rupture de surfusion (réaction exothermique). Concernant l'évolution de la pression, une rupture de pente est observée lors de la rupture de

surfusion, traduisant l'augmentation de consommation de gaz lors de la formation d'hydrates. Une fois les hydrates formés et l'équilibre atteint, le système est chauffé (par l'échangeur de chaleur dans le cas boucle et par le réacteur à cause d'un réchauffement de la chambre réfrigérée dans le cas de la boucle simple) pour dissocier les hydrates et atteindre de nouvelles conditions d'équilibre.

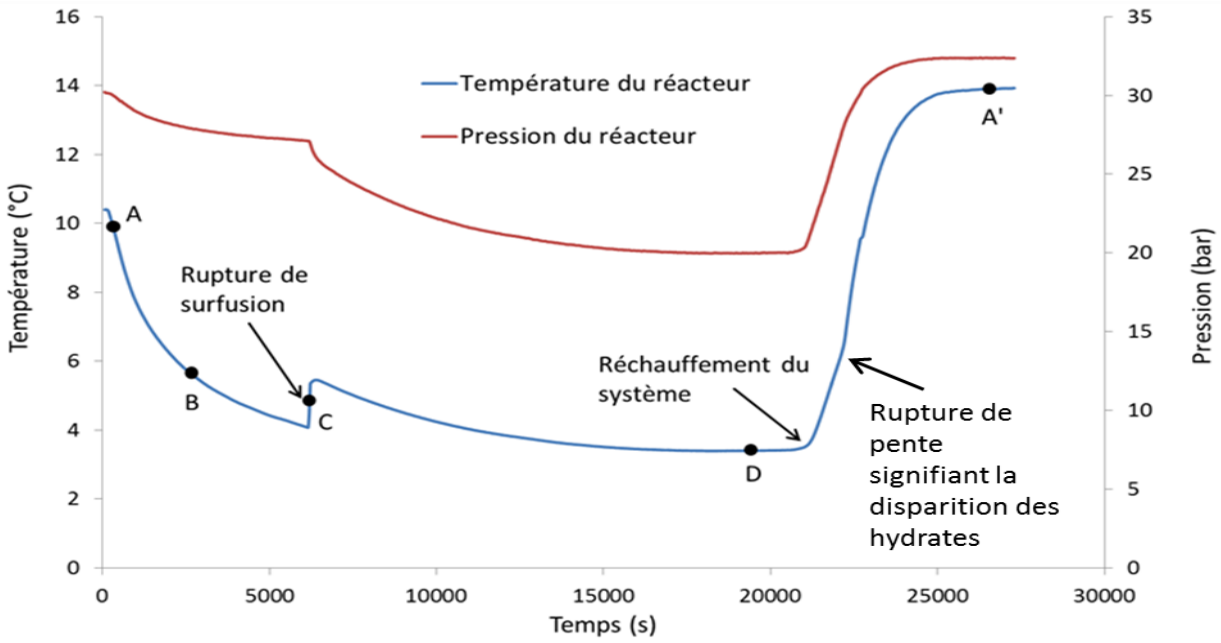


Figure 40: Evolution de la pression et de la température dans le réacteur

Un critère important du stockage par coulis d'hydrates est l'évaluation de la quantité d'hydrates formés au cours du refroidissement. Cette évaluation a été élaborée par Marinhas *et al.* (2007) et repose sur un bilan de la quantité de CO_2 dans le système. Le CO_2 peut être présent sous trois formes : gazeuse, liquide et solide dans les coulis d'hydrates, ce qui est exprimé par l'équation (94).

$$nCO_{2,tot} = nCO_{2,gaz} + nCO_{2,liq} + nCO_{2,hydrates} \tag{94}$$

En exprimant la quantité de CO_2 en fonction des propriétés thermophysique du CO_2 de sa solubilité et en développant les différents termes il est possible d'isoler le nombre de mole d'hydrates en fonction des propriétés des autres phases et obtenir une expression de cette quantité en fonction du couple température, pression de la quantité initiale de CO_2 et de du volume initial de liquide comme représenté dans la relation suivante (le développement pour trouver cette expression est développé dans l'Annexe 5) :

$$n_h = \frac{n_{CO_2,tot} - \sigma_{CO_2,H_2O}\, n_{H_2O,tot} - \dfrac{P_{CO_2}}{ZRT}\left(V_{tot} - \dfrac{n_{H_2O,tot}(M_{H_2O} + \sigma_{CO_2,H_2O} M_{CO_2}}{\rho_{liq}}\right)}{1 - \sigma_{CO_2,H_2O} nb_h + \dfrac{P_{CO_2}}{ZRT}\left(\dfrac{nb_h(M_{H_2O} + \sigma_{CO_2,H_2O} M_{CO_2})}{\rho_{liq}} - \dfrac{M_h}{\rho_h}\right)} \tag{95}$$

Cette équation est de préférence utilisée dans un régime stationnaire, car la solubilité du gaz est obtenue grâce à la solubilité du CO_2 dans la phase liquide. Or la diffusion du CO_2 dans l'eau n'est pas spontanée, ainsi le système est rarement à l'équilibre au niveau de la

concentration du CO_2 dans l'eau. Elle est tout de même utilisée pour évaluer la quantité d'hydrates formée au cours d'une formation car malgré le fait que la solubilité ne soit pas instantanée la dynamique de refroidissement est suffisamment lente pour limiter l'incertitude de la méthode d'évaluation.

La fraction volumique d'hydrates dans la phase liquide est ensuite obtenue par la relation 96.

$$\varphi_v = \frac{\frac{n_h * M_h}{\rho_h}}{\left(\frac{n_h * M_h}{\rho_h} + \frac{(n_{H2O} - n_h nbh)(M_{H2O} + \sigma M_{CO2})}{\rho_l}\right)} \tag{96}$$

Et le volume massique par la relation 97

$$wts = \frac{n_h * M_h}{(n_h * M_h + (n_{H2O} - n_h nbh)(M_{H2O} + \sigma M_{CO2}))} \tag{97}$$

2.2.3 **Caractérisation de la dynamique de charge d'un réacteur de stockage**

Le stockage d'énergie sous forme thermique, contrairement aux autres modes de stockage, peut être impacté par les échanges thermiques qui limitent la dynamique de refroidissement ou de réchauffement des matériaux de stockage.

Les paramètres permettant de jouer sur le temps de charge et de décharge sont le débit et la température du fluide frigoporteur utilisé pour apporter l'énergie à stocker. Dans le cas des matériaux à changement de phase à température de fusion variable (hydrates de CO_2, TBPB etc…) le paramètre servant à modifier la température du changement de phase (pression, concentration en soluté) peut également être utilisé comme paramètre de régulation de la dynamique de stockage.

Le critère de choix entre différents dispositif de stockage est la flexibilité qu'il apporte au système. Ulbig et al.(2015) ont défini la flexibilité d'un dispositif de stockage comme une combinaison de trois critères : la puissance, la capacité énergétique de stockage et la rampe de puissance (l'évolution de puissance que peut recevoir le dispositif au cours du stockage). Ainsi les grandeurs présentées par la suite serviront à la caractérisation de la flexibilité de notre réservoir en permettant une évaluation de l'énergie stockée et de la puissance au cours du temps.

L'évaluation de l'énergie stockée est réalisée à l'aide d'un bilan sur l'énergie accumulée sous forme sensible grâce à une variation de température et dans le cas de l'utilisation de matériau à changement de phase sera complétée par l'enthalpie de changement de phase du matériau au cours du temps. La puissance stockée à chaque instant est ainsi obtenue grâce à l'expression(98).

$$\dot{Q}_s = m(Cp_h wts + Cp_l(1 - wts))\frac{dT}{dt} + L\Delta wts \tag{98}$$

La quantité d'énergie stockée est ensuite obtenue par intégration de la puissance du début de la charge jusqu'à un temps τ (équation (99))

$$Q_s = \int_0^{\tau} \dot{Q}_s \, d\tau \tag{99}$$

A la fin du processus de charge le système atteint une valeur maximale d'énergie stockée $Q_s^{\max}$ (qui correspond à un équilibre thermique atteint entre le fluide contenu dans le réservoir, la double enveloppe et l'extérieur). Il est alors possible de définir un pourcentage de charge au cours du temps relatif au maximum d'énergie stockable par le système sous ces conditions opératoires défini par la relation suivante :

$$Q_{\%} = \frac{Q_s(\tau)}{Q_s^{\max}} * 100 \tag{100}$$

Cette étude peut permettre de comparer le stockage sous forme latent avec le stockage sensible. Dans le but d'effectuer une comparaison pertinente, l'énergie sera normalisée par l'énergie stockée par de l'eau dans un système identique suivant les mêmes conditions de fonctionnement (équation(101)), de même pour le temps de stockage (équation(102)). Cette représentation permet ainsi d'observer l'état du stockage d'énergie à différents instants soit pour un même matériau mais dont les propriétés d'équilibre ont été modifiées soit pour comparer différents matériaux entre eux.

$$Q_{norm} = \frac{\int_0^{\tau} \dot{Q}_s \, d\tau}{Q_{w-\max}} * 100 \tag{101}$$

$$t_{norm} = \frac{\tau}{\tau_{w-\max}} \tag{102}$$

Pour mieux quantifier la dynamique de stockage, l'énergie stockée a aussi été normalisée par le temps correspondant. La puissance moyenne stockée jusqu'à un instant τ sera ainsi visualisable. Cette puissance moyenne de stockage permettra de mieux connaître la qualité du stockage en comparant avec la valeur obtenue pour de l'eau. Par exemple, si ce paramètre est plus petit lorsqu'on utilise des hydrates, cela signifie que le gain en énergie obtenu grâce à la présence d'hydrates est moins intéressant en raison de l'augmentation du temps de charge. Il peut également servir de comparaison de l'efficacité de plusieurs systèmes. Ce paramètre correspondra au terme de rampe de puissance de l'analyse de flexibilité.

$$\dot{Q}_{av} = \frac{\int_0^{t} \dot{Q}_s \, dt}{t} \tag{103}$$

Enfin il est intéressant d'évaluer la valeur de l'efficacité du dispositif de stockage par le rapport entre l'énergie emmagasinée par le système à un instant t et la quantité d'énergie totale fournie au système (la somme de l'énergie accumulée et les pertes thermiques vers l'extérieure).

$$\varepsilon = \frac{\int_0^t \dot{Q}_s \, dt}{\int_0^t \dot{Q}_s \, dt + \int_0^t \dot{Pertes} \, dt} \tag{104}$$

Enfin, comme la formation d'hydrates est soumis à un retard dû au temps d'induction, ce dernier a été mesuré pour chacune des expériences afin d'observer l'impact de la pression sur ce temps.

$$t_{ind} = t_b - t_c \tag{105}$$

L'expression (105) donne le temps d'induction en fonction du temps t_b correspondant à l'instant où la courbe (P,T) du système croise la courbe d'équilibre et t_c l'instant où la rupture de surfusion a lieu. Le degré de surfusion a également été mesuré de deux manières. La première consiste à mesurer l'écart de température entre la pression du système à l'équilibre métastable et la température projeté sur la courbe d'équilibre à la même pression (equation 106). L'autre méthode consiste à mesurer l'écart par rapport à la température du point d'intersection avec la courbe d'équilibre L_wHV (point B, equation 107) ainsi que l'écart de pression par rapport à l'équilibre (108))

$$\Delta T = T_{L_wHV} - T_{metastable} \tag{106}$$

$$\Delta T = T_{L_wHV} - T_b \tag{107}$$

$$\Delta P = P_{metastable} - P_b \tag{108}$$

2.2.4 **Restitution de l'énergie dans un échangeur de chaleur**

Après avoir étudié la formation des hydrates de CO_2 dans le réacteur, une étude sur la restitution de l'énergie dans l'échangeur de chaleur a été réalisée. Pour cela le protocole de formation suivi est le même que dans les parties précédentes. Après avoir atteint des conditions de température et pression stables, la source de chaleur est allumée à une consigne de 12 °C et le groupe froid est coupé pendant la restitution. Une fois la source de chaleur enclenchée le système va évoluer en température jusqu'à atteindre sa température initiale dans le réservoir (l'expérience est considérée comme finie).

Au cours de la restitution, l'énergie récupérée grâce à la dissociation des hydrates a été quantifiée à l'aide des équations (109) et (110) afin d'observer l'importance de chacun des termes (la variation de fraction massique a été évaluée suivant l'équation de Marinhas(95)).

$$\dot{Q}_s = (\dot{m} C_{p,h} \Delta T + \dot{m} C_{p,l} \Delta T) \tag{109}$$

$$\dot{Q}_h = \dot{m} dwts \Delta H \tag{110}$$

La comparaison de l'impact de la fraction d'hydrates sur l'utilisation dans un échangeur de chaleur a été réalisée par un calcul d'efficacité d'un échangeur de chaleur (équation(111)).

$$\varepsilon = \frac{\dot{m} C_p (T_{in} - T_{out})}{(\dot{m} C_p)_{\min} (T_{h,in} - T_{c,in})} \quad (111)$$

Cette équation compare l'énergie échangée entre les deux fluides rapportée par l'énergie maximum échangeable. Le terme au dénominateur est normalement choisi comme étant le débit énergétique minimal des deux fluides, or dans notre cas en raison de la présence d'un changement de phase il est difficile d'avoir une valeur fixe du débit énergétique du coté froid ainsi il a été choisi de prendre la valeur du côté chaud comme référence.

Chapitre III : Modélisation

3 Modélisation

Dans ce chapitre, les méthodologies de modélisation de chacun des éléments constituants un système de réfrigération secondaire (groupe froid, stockage, distribution, utilisation, optimisation) seront présentées. Tout d'abord, la modélisation d'une machine frigorifique, à savoir l'évolution du fluide frigorigène le long d'un circuit de réfrigération, en tenant compte des échanges thermiques dans les échangeurs mais également de la compression et de la détente du fluide sera abordée. Par la suite la modélisation du stockage consistera en une évaluation des échanges thermiques du réservoir avec l'extérieur et le fluide frigoporteur et de l'accumulation d'énergie dans le matériau de stockage. Le changement de phase sera pris en compte si les conditions opératoires le permettent. Pour la distribution une quantification des pertes de charge sera réalisée en fonction des propriétés du fluide utilisé mais également des dimensions de la canalisation et du débit de circulation. La restitution de l'énergie se fait dans des échangeurs de chaleur en tenant compte de leurs géométries. Ces différents modules seront par la suite assemblés pour constituer un réseau de réfrigération secondaire équipé d'un dispositif de stockage. Pour finir un modèle d'optimisation de fonctionnement sera présenté et permettra de minimiser la consommation énergétique du système ou bien les coûts de fonctionnement en fonction des heures d'utilisation du réservoir de stockage. Pour faciliter la lecture, une bibliographie succincte en lien avec la méthode utilisée sera rappelée pour chaque élément.

3.1 Production de froid

3.1.1 Etude bibliographique de modélisation de la machine frigorifique

La modélisation de la machine frigorifique, l'élément essentiel du réseau de distribution de froid, permet d'évaluer l'énergie produite pour satisfaire la demande des utilisateurs (par exemple lors du refroidissement d'un habitat). Dans le cadre de ces travaux, on s'intéresse aux machines à compression mécanique de vapeur (CMV), qui représentent 90 % des systèmes de production de froid actuellement employés. Bien qu'il existe de nombreux types de machine frigorifique à CMV, le cycle thermodynamique reste généralement basé sur le même principe (Figure 41), cycle qui a déjà été présenté dans la partie bibliographie section 1.1.1.

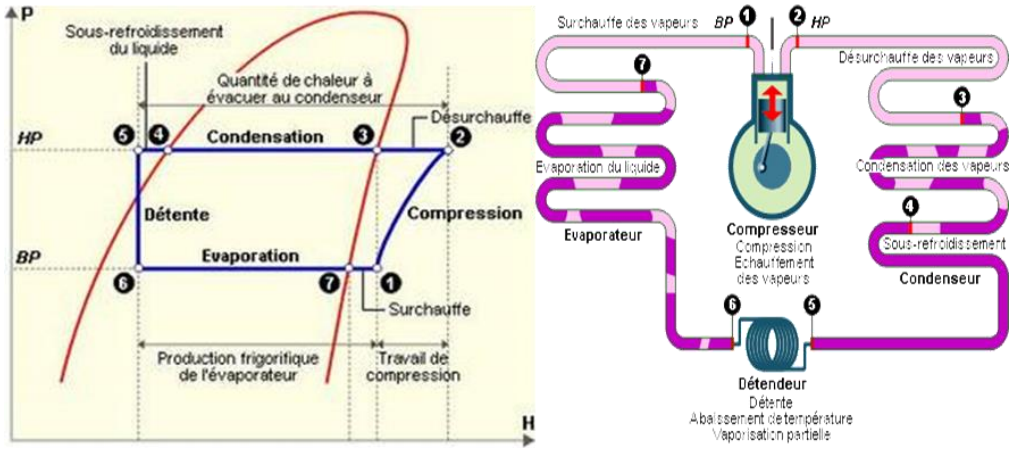


Figure 41: a) Cycle thermodynamique du fluide réfrigérant sur un diagramme Enthalpie-Pression b) Schéma des composants d'une machine frigorifique (site)

La modélisation d'un système de réfrigération consiste à évaluer et prédire l'évolution de l'état du fluide frigorigène (FF) lors de son passage dans chacun des constituants quand il est soumis à des contraintes de compression, détente et de chaleur. Pour cela il est nécessaire de connaître les propriétés thermophysiques du fluide (température et enthalpie de changement de phase etc..) en fonction des conditions d'utilisation (pression, température, etc…). Ces données ont été évaluées pour plusieurs fluides frigorigènes par Cleland (1986) permettant ainsi de connaître les variations d'enthalpie du fluide en fonction de l'état du fluide (liquide, vapeur, mélange) et de la pression.

La technique de modélisation d'un groupe de réfrigération la plus rependue est la méthode nodale. Cette méthode consiste à traiter chaque constituant du dispositif séparément et à connecter les entrées et sorties des constituants entre elles. L'évolution du comportement du FF est modélisée au sein des échangeurs de chaleur et lors des phases de compression. Pour cela, différentes approches existent en fonction de la méthode de discrétisation, avec néanmoins toujours le même système d'équations à résoudre indiqué ci-dessous :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \tag{112}$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\partial \rho u^2}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} - \rho f_x \tag{113}$$

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial \rho u h}{\partial x} = \dot{q} + \frac{\partial p}{\partial t} + u\frac{\partial p}{\partial x} \tag{114}$$

Ces équations représentent respectivement la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Ces équations sont utilisées dans l'évaporateur et le condenseur afin de modéliser le comportement du fluide le long de l'écoulement. Les méthodes les plus connues sont la méthode à frontière mobile et la méthode des volumes finis.

Méthode à frontière mobile

La méthode de discrétisation à frontière mobile consiste à segmenter l'échangeur uniquement en fonction des phases du fluide frigorigène. Ainsi, pour le condenseur où le fluide passe successivement d'un état gazeux à un état liquide/vapeur, et finalement à un état liquide, trois zones seront considérées comme représenté sur la Figure 42. Dans ce type de modélisation l'équation de conservation de quantité de mouvement est généralement simplifiée étant donnée la différence de taille de chaque maille. Ainsi le volume de chaque zone évolue en fonction des conditions extérieures. La précision de la modélisation dépend de la capacité à bien prédire l'évolution du fluide le long de l'échangeur et donc les échanges thermiques dans les différentes zones.

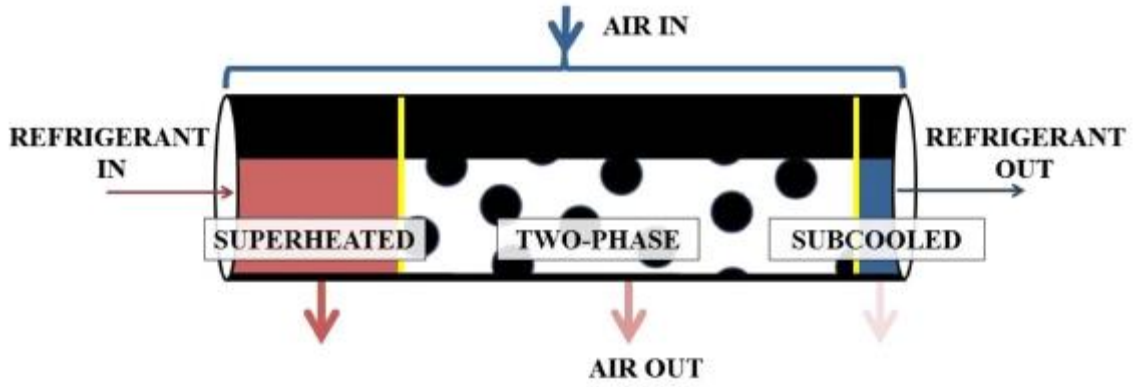


Figure 42: Discrétisation suivant la méthode de résolution à frontières mobiles (Pangborn, Alleyne et al. 2015)

Leducq et al. (2003) ont proposé un modèle de cycle de compression avec une discrétisation des échangeurs suivant la méthode des frontières variables. En posant dans chacune des zones les équations de conservation de la masse et d'énergie, ils obtiennent un système d'équation qu'ils résolvent de manière implicite. Les coefficients d'échange du fluide frigorigène nécessaires à l'évaluation des échanges thermiques dans les échangeurs ont été évalués à l'aide de corrélation prenant en compte le taux de vide moyen. En appliquant cette méthodologie à un refroidisseur d'eau, leur modèle permet d'approcher correctement les valeurs expérimentales.

Fu et al. (2002) ont également utilisé la méthode des frontières mobiles pour modéliser un refroidisseur d'eau. Pour cela, ils ont segmenté le condenseur en 3 parties et l'évaporateur en 2. L'évolution en température et pression du fluide lors de son passage dans le compresseur a été modélisée de manière polytropique, c'est-à-dire que le fluide a été considéré comme parfait dans ce composant. Afin d'évaluer le travail du compresseur, les auteurs ont également calculé un rendement volumique dépendant de la pression d'aspiration et de rejet, ainsi que d'un rendement moteur et mécanique. Pour résoudre l'équation de conservation d'énergie dans les échangeurs, ils ont utilisé la méthode de différence de température logarithmique moyenne et les coefficients de transfert ont été à nouveau évalués en fonction du taux de vide et des nombres de Reynolds et de Prandtl. Ce modèle leur a assuré une précision de ±10%. Ils ont confirmé leur méthodologie pour la modélisation d'une pompe à chaleur menant à la même erreur relative prouvant la bonne méthode (Fu, Ding et al. 2003).

Cette méthodologie de frontière mobile est assez pratique car elle permet de modéliser différents types d'échangeurs. Ainsi McKingley et al (2008) l'ont appliqué pour des échangeurs à plaque et à courant croisé. Leur modèle considère que le système est à chaque instant en régime quasi-statique. Ils ont comparé leur méthode avec des données expérimentales et un modèle suivant la méthode des volumes finis et malgré une précision un peu inférieure à celle des volumes finis (environ 2 degrés d'écart), l'erreur réalisée sur la puissance échangée n'est que de 3%.

Cette méthodologie a également été utilisée par Wang et al. (2007) afin de modéliser un réfrigérateur dans lequel les parois étaient remplies de matériaux à changement de phase. Leur comparaison expérimentale est assez bonne pour les pressions de fonctionnement et le coefficient de performance, mais peine à évaluer les températures de surchauffe ou de sous-refroidissement. Les auteurs soulignent néanmoins la difficulté de leur modèle à prédire les phases transitoires qui sont généralement le principal défaut de cette méthode lors des changements de fonctionnement brusques. Pour pallier ce défaut, Li et al. (2010) ont développé un modèle de frontières mobiles en ajoutant la possibilité de faire varier le nombre

de segmentations des échangeurs afin de tenir compte des cycles on/off. Cet ajout leur a permis de mieux approcher les parties instationnaires des cycles de réfrigération à compression.

Méthode des volumes finis

L'autre méthode est celle des volumes finis, où cette fois l'échangeur est discrétisé en un grand nombre de volumes de taille fixe, permettant ainsi d'affiner le profil d'évolution des propriétés du fluide le long de l'échangeur. Dans ce type de modélisation, les trois équations précédentes doivent être résolues il n'est plus possible de négliger la conservation de quantité de mouvement (Figure 43).

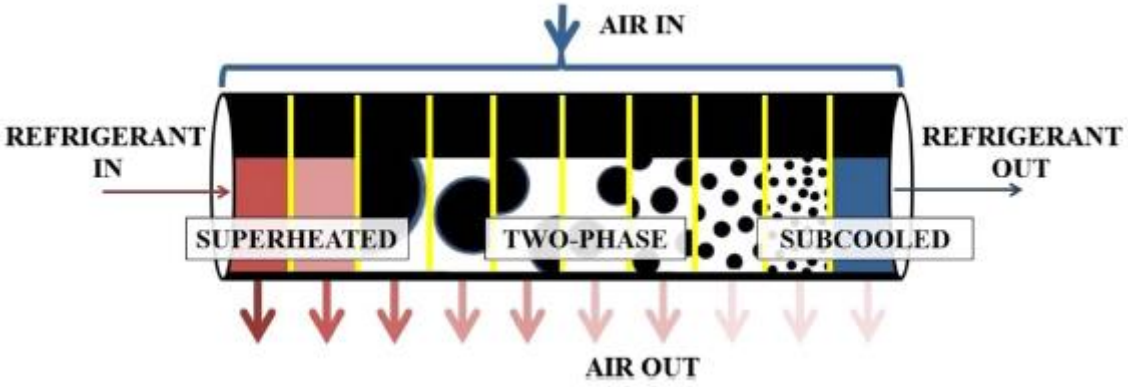


Figure 43: Discrétisation suivant la méthode de résolution des volumes finis (Pangborn, Alleyne et al. 2015)

Cette méthode a été employée par MacArthur et al. (1989) dans le cadre de la modélisation d'une pompe à chaleur, avec des résultats sur les cycles on/off satisfaisants. Hermes et al. (2008) ont également utilisé la méthode des volumes finis dans le but de modéliser les cycles on/off d'un réfrigérateur permettant à leur modèle de prédire les données expérimentales avec une précision de ±10%. La spécificité du modèle s'est essentiellement démarquée lors des transitions de cycle on-off où les périodes de redémarrage de la machine étaient particulièrement bien prédites. Lors des périodes de fonctionnement les résultats obtenus ne sont pas très loin de ceux obtenus par la méthode des frontières mobiles. Toutefois, la principale faiblesse de cette méthode réside dans son temps de résolution : 30 minutes de simulation pour 12h réelles simulées dans les exemples évoqués. Dans ces exemples, il est clair que la méthode des volumes finis a surtout été utilisée afin d'affiner les résultats durant les régimes transitoires.

Comparaison des deux méthodes « frontière mobile » et « volumes finis »

Une comparaison entre ces deux méthodes a été effectuée par Bendapudi et al. (2008) en modélisant le même système frigorifique. Leurs résultats montrent que la méthode des volumes finis est la plus précise mais aussi la plus lente. La méthode des frontières mobiles est néanmoins suffisamment robuste lorsque la simulation ne fait pas intervenir un nombre de cycles on/off trop important. En effet, le principal défaut de la méthode des volumes finis est qu'elle nécessite de prendre en compte un nombre important de volumes pour avoir assez d'information pour chaque phase, mais aussi ne pas avoir de chevauchement de volumes sur plusieurs phases. En règle générale, il est dit dans la littérature que les volumes finis permettent d'augmenter la précision des modèles par rapport à la méthode des frontières mobiles. Néanmoins, Pangborn et al. (2015) ont comparé les deux méthodes et ont démontré que la méthode des volumes finis possédait une précision légèrement meilleure qu'à la condition d'avoir un nombre de volumes au moins 50 fois plus importants que pour la

méthodes des frontières mobiles, ce qui se paye considérablement en termes de puissance de calcul.

La méthode des frontières mobiles est donc généralement choisie depuis longtemps pour la modélisation des groupes frigorifiques ((Chi and Didion 1982, Grald and MacArthur 1992) (Willatzen, Pettit et al. 1998) (Zhang and Zhang 2006) (Llopis, Cabello et al. 2008)) en raison de sa relative simplicité de mise en œuvre, de sa précision pour les processus où les variations de fonctionnement ne sont pas trop importantes et de son temps de résolution. Sa rapidité de simulation lui permet donc d'être couplée avec d'autre modèle, comme dans les travaux de Jolly et al. (2000) qui couplent ce modèle avec un container ou encore de Wang et al. (2007, 2007, 2007) qui observent l'impact de matériau à changement de phase installé sur le système de réfrigération.

Notre objectif étant de modéliser un système constitué de plusieurs éléments dont les cycles on/off ne sont pas trop nombreux, le choix s'est donc porté sur la méthode de discrétisation à frontière mobile.

3.1.2 **Méthodologie mise en place**

Dans cette section le modèle de machine frigorifique effectué au cours de cette thèse est présenté. Cette partie va commencer par une présentation des corrélations utilisées pour prédire les échanges convectifs du fluide frigorigène. Ensuite le déroulement du modèle sera explicité.

Les corrélations de transfert de chaleur utilisées dépendent de l'état dans lequel se trouve le fluide. Ainsi, lorsque le fluide se trouve sous forme liquide ou gazeuse la corrélation de Mcadams (1933) a été utilisée pour calculer le coefficient de convection:

$$\alpha = \frac{\lambda}{D} 0.0225 \,\mathrm{Re}^{0.8}\ \mathrm{Pr}^{0.4} \tag{115}$$

Dans le cas de la condensation, la corrélation de Shah (1979)a été utilisée pour calculer le coefficient de convection, avec x le taux de liquide :

$$\alpha_c = \alpha_l ((1-x)^{0.8} + \frac{3.8x^{0.76}(1-x)^{0.04}}{P / P_{critique}}) \tag{116}$$

La masse volumique du fluide frigorigène le long de l'échangeur peut être calculée grâce à l'équation ci-dessous :

$$\bar{\rho} = \rho_{sl}(1-\bar{\gamma}) + \rho_{sv}\bar{\gamma} \tag{117}$$

Dans cette équation γ représente le taux de vide local (soit le taux de vapeur par rapport au liquide) qui peut être évalué suivant différentes corrélations obtenues expérimentalement comme le modèle homogène, de Premoli, de ZIVI et d'Hughmark. Dans la littérature il semble que le modèle de ZIVI (Xu X. 1996)soit le plus utilisé, le choix s'est donc porté sur celui-ci :

$$\gamma = \frac{1}{1+(\frac{1-x}{x})(\frac{\rho_v}{\rho_L})^{2/3}} \tag{118}$$

Pour calculer le coefficient d'échange dans le cas de l'évaporation, la corrélation de Chen modifiée par Wadeekar (1990) est appliquée :

$$\alpha = F\alpha_l \tag{119}$$

Où α_l est le coefficient de convection obtenu par l'équation de Mcadams (équation 115) pour la phase liquide et l'expression de F est :

$$F = 1.8 * (1/\chi)^{0.87} + 1 \tag{120}$$

Dans l'expression de F précédente, on retrouve le paramètre de Lockhart-Martinelli qui correspond à la fraction de liquide dans l'écoulement :

$$\chi = (\frac{\mu_l}{\mu_v})^{0.1} (\frac{1-x}{x})(\frac{\rho_v}{\rho_L})^{0.5} \tag{121}$$

Comme évoqué précédemment, la modélisation de la machine frigorifique a été réalisée selon la méthode nodale avec une discrétisation suivant la méthode des frontières mobiles. Dans cette partie, la modélisation de chacun des constituants (condenseur, détendeur, évaporateur & compresseur) de la machine frigorifique est présentée. La présentation des modèles effectuée ici est linéaire suivant l'ordre dans lequel ils apparaissent dans le modèle. Cependant, la modélisation se fait en réalité de manière globale avec des propriétés dépendant du comportement simultané des quatre constituants. Ainsi, la résolution du modèle débute dans un premier temps par la mise en place des conditions extérieures du système. Dans le cas du refroidisseur d'eau, la température et le débit du fluide refroidi au niveau de l'évaporateur et du fluide réchauffé au niveau du condenseur sont définis. Le type de frigorigène utilisé doit également être indiqué. La pression de condensation et d'évaporation sont quant à elles initialisées arbitrairement (avec des valeurs toutefois dans la gamme d'un fonctionnement normal). A partir de cette condition arbitraire, le modèle débute par l'évaluation de la température du fluide frigorigène en état de surchauffe en entrée du condenseur obtenue par le modèle de compresseur.

Compresseur

Le compresseur choisi est de type piston, de volume de cylindrée totale *V* variable en fonction de la puissance frigorifique attendue. Ce compresseur possède une vitesse de rotation fixe mais pouvant être réglée pour faire varier la puissance de celui-ci. Le volume de la cylindrée et la vitesse de rotation donnent accès à un débit volumique de balayage V_{th}. La modélisation du compresseur a pour but d'évaluer le comportement du fluide lors du passage de la pression d'évaporation à la pression de condensation. Pour cela, il est nécessaire de connaitre dans un premier temps la pression d'évaporation ainsi que le volume massique de fluide aspiré par le compresseur. Ce volume massique de fluide a été évalué suivant la corrélation de Cleland (1986), corrélation dépendante de la température d'évaporation et du degré de surchauffe du fluide en sortie d'évaporateur. Le degré de surchauffe est une valeur qui a été fixée au moment de l'élaboration du modèle. Cette valeur, fixée arbitrairement à 2°C (pour le R404 A) de manière à s'assurer que tout le fluide arrivant au compresseur soit sous forme gazeuse. Cette valeur de surchauffe est maîtrisée grâce à l'utilisation d'un détendeur thermostatique qui permet de réguler la charge de fluide frigorigène dans l'évaporateur en fonction de la surchauffe du fluide. Ainsi, lorsque la sonde de température reliant le détendeur et la sortie de l'évaporateur ne mesure pas la surchauffe désirée, un clapet situé dans le détendeur va se refermer et empêcher le fluide de pénétrer dans l'évaporateur tant que la condition de

surchauffe n'est pas remplie. Une fois les données d'entrée évaluées, le compresseur va amener le fluide à l'état de basse pression à la pression régnant dans le condenseur. Cette compression va entraîner une variation d'enthalpie dans le fluide et entraîner un débit dans le condenseur. Ce débit est calculé via l'équation (122) :

$$\dot{m} = \frac{\eta_{vol} Vth}{v_{asp}} \tag{122}$$

Où η_{vol} est le rendement volumétrique du compresseur calculé via l'équation(123), v_{asp} le volume massique du gaz aspiré :

$$\eta_{vol} = 0.95 - 0.0125 \frac{Pc}{Pe} \tag{123}$$

Quant à la température du fluide en sortie, elle est évaluée grâce à la variation d'enthalpie générée par la compression comme le montre l'équation (124) où h_{ec} est l'enthalpie en entrée du condenseur, h_{se} l'enthalpie en sortie d'évaporateur, Δh_{is} la variation d'enthalpie lors d'une compression isentropique et f un coefficient tenant compte de la perte entropique lors de la compression. La variation isentropique de la compression a été à nouveau corrélée grâce aux travaux de Cleland(1986).

$$h_{ec} = h_{se} + \Delta h_{is} * f \tag{124}$$

La température du fluide sous forme gazeuse est donc calculée grâce à la connaissance de l'enthalpie de sortie du fluide et une loi tabulant l'enthalpie d'un fluide en fonction de sa surchauffe et de la pression environnante. Le travail effectué par le compresseur peut enfin être évalué grâce à l'équation (125) en fonction des rendements de la machine, moteur et mécanique respectivement η_{i}, η_{mo} et η_{me} :

$$W = \frac{\dot{m} \Delta h_{is}}{\eta_i \eta_{mo} \eta_{me}} \tag{125}$$

Condenseur (refroidi à l'eau)

Dans le condenseur, le fluide va successivement passer dans chaque zone de l'échangeur, correspondant chacune à un état (gaz, liquide-gaz, liquide), le but étant d'arriver en sortie de l'échangeur avec un degré de sous refroidissement supposé fixé. Connaissant la température d'entrée du fluide frigorigène, son débit, le degré de sous refroidissement, la pression de condensation et l'enthalpie d'entrée, il est possible de résoudre les équations de conservation de l'énergie afin de connaître la température de sortie du fluide. La pression de condensation est dans un premier temps initialisée arbitrairement, puis dans un second temps transformée en variable pour résoudre le système. Le critère de convergence choisi est la longueur de l'échangeur. La résolution s'arrête au moment où le fluide passe de l'état de surchauffe au sous-refroidissement attendu sur la longueur de l'échangeur. Les équations à résoudre dans chaque maille sont écrites ci-dessous :

$$\dot{m}(h_s - h_e) + M \frac{dh}{dt} = \alpha_f 2\pi r L_m dtlm \tag{126}$$

$$M_p \frac{dT}{dt} = \alpha_f 2\pi r L_m dtlm + \alpha_{f2} 2\pi r L_m dtlm_2 \quad (127)$$

$$\dot{m}_2 Cp(T_s - T_e) + M \frac{dT}{dt} = \alpha_{f2} 2\pi r L_m dtlm_2 \quad (128)$$

L'équation (126) représente le refroidissement du fluide frigorigène avec α_f le coefficient d'échange évalué en fonction du débit, de la nature du fluide et dtlm la différence de température logarithmique moyenne avec la paroi. L'équation (127) correspond à l'accumulation de chaleur dans les parois de l'échangeur où α_{f2} est le coefficient d'échange avec le fluide de refroidissement (eau) et $dtlm_2$ la différence de température logarithmique moyenne entre la paroi et de l'eau. Enfin l'équation (128) correspond à l'échauffement de l'eau. Ce système de trois équations est résolu dans les trois zones de l'échangeur. Cette partie du modèle permet ainsi de calculer la pression de condensation nécessaire à l'évacuation de la chaleur extraite à la source froide en fonction des conditions extérieures.

Détente

En sortie d'échangeur le fluide passe par le détendeur thermostatique où il subit une détente isenthalpique en passant de la pression de condensation à la pression d'évaporation. Le fluide en sortie de condenseur était en phase liquide ; la détente provoque un léger changement d'état et le fluide passe à l'état liquide/vapeur avec un faible titre en vapeur.

Evaporateur

La résolution des équations (126), (127) et (128) est à nouveau effectuée dans les deux zones constituants l'évaporateur, en itérant cette fois sur la pression d'évaporation. Une fois la pression calculée, le modèle possède un nouveau couple (Pe, Pc) changeant la dynamique du système (le débit par exemple) : le modèle va donc itérer sur les pressions d'évaporation et condensation jusqu'à convergence (les critères de convergence choisis sont les longueurs des deux échangeurs). Une fois la convergence atteinte au temps *t*, le modèle passe au temps *t* + *dt*. L'algorithme de la machine de production de froid est représenté sur la Figure 44.

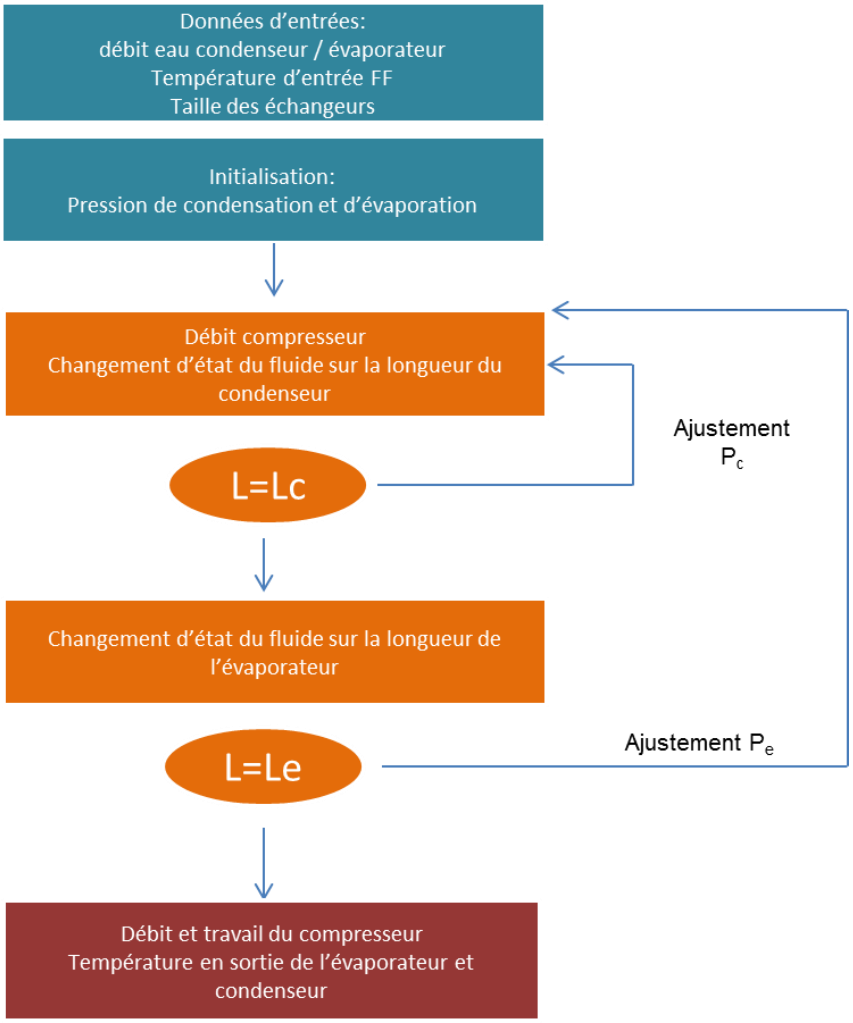


Figure 44: Algorithme du modèle de machine frigorifique (production de froid)

3.2 Stockage thermique

La modélisation globale du réseau de distribution de froid a pour but d'évaluer l'impact de l'ajout d'un dispositif de stockage sur le fonctionnement du système. Le modèle doit être en mesure de quantifier et de comparer l'énergie utilisée par le système avec et sans réservoir de stockage. Néanmoins, il existe de nombreux matériaux pour stocker la chaleur et différentes méthodes et systèmes de stockage. Le but de cette partie est de présenter différents modèles associés à différents principes/matériaux/dispositifs de stockage :

- La modélisation du principe de changement de phase
- La modélisation d'un dispositif de stockage par coulis d'hydrates de CO_2 présent à Irstea
- La modélisation d'un système de stockage de paraffine

3.2.1 Modélisation du changement de phase

Les modes de stockage thermique les plus répandus sont généralement le stockage sensible par de l'eau et le stockage latent sous forme de matériaux à changement de phase : paraffine ou glace confinées dans un réservoir ; coulis de paraffine, de glace, d'hydrates de sel ou de CO_2. Dans cette partie, les modèles de la formation des hydrates de CO_2, des hydrates de sels et de la glace sont présentés. Le cas de la paraffine est traité dans une autre section (cf. 3.2.3).

3.2.1.1 *Modélisation de la formation des hydrates de CO_2*

La modélisation des hydrates de CO_2 requiert dans un premier temps de réaliser un bilan de matière en évaluant la répartition du CO_2 dans le système (liquide, gaz, solide). L'état du système est ensuite positionné sur le diagramme pression-température de manière à évaluer si les conditions de formation d'hydrates sont respectées. La formation d'hydrates est un phénomène exothermique qui doit donc être pris en compte lors de la modélisation du changement de phase étant donné que ce dégagement modifie le bilan de chaleur. Ensuite lors du refroidissement du dispositif de stockage l'absorption du CO_2 par la phase liquide va provoquer une augmentation du volume liquide. Il est nécessaire de prendre en compte ce gonflement dans le modèle car l'augmentation de phase liquide modifie également la surface d'échange entre le liquide et les parois du réservoir. Enfin, avant que le système n'ait formé des hydrates et ne soit retourné sur la courbe d'équilibre L_w-H-V il est primordial de pouvoir modéliser l'évolution en pression au cours du refroidissement. Ceci est réalisé de manière à ce que le système pénètre dans la zone H-L aux bonnes coordonnées de pression-température pour ne pas modifier le bilan sur le CO_2.

3.2.1.1.1 Bilan sur le CO_2

Afin de quantifier la fraction d'hydrates présente dans le système, les travaux de Sandrine Marinhas (2007) présentés dans la section 2.2.2 ont été utilisés. Cette équation permet en connaissant les conditions de pression, température instantanées et initiales ainsi que le volume de la phase liquide et gazeuse de connaitre le nombre de moles d'hydrate au cours du refroidissement. Il est possible d'utiliser cette formule pour connaître le nombre de moles d'hydrates qui ont été formées lors d'une variation infinitésimale de température. L'évaluation de cette variation du nombre de mole a été utilisée de manière à évaluer la chaleur spécifique apparente du coulis au cours de sa formation.

3.2.1.1.2 Chaleur spécifique apparente

Lors d'une variation de température aplliquée à un matériau à changement de phase la chaleur à fournir pour le faire changer d'état comprend la chaleur spécifique de la phase liquide et

solide mais dépend également de la chaleur dégagée lors du changement de phase du matériau. Une méthode généralement utilisée pour modéliser les systèmes diphasiques à changement de phase (coulis, MCP) consiste à utiliser ce qu'on appelle le Cp apparent, grandeur représentative du fluide qui permet de tenir compte à la fois du Cp du liquide, du Cp du solide (hydrates), mais aussi de l'enthalpie de changement de phase liquide/solide grâce à la relation suivante :

$$C_{p-ap}(T) = \frac{\Delta H d\varphi + Cp_L(1-\varphi)dT + Cp_s \varphi dT}{dT} \tag{129}$$

Cette chaleur spécifique apparente peut ensuite être utilisée dans les équations de bilan de chaleur à la place du terme de chaleur spécifique de l'eau par exemple. Son utilisation nécessite néanmoins de faire itérer le modèle car cette grandeur dépend des variations de température, même sur de faibles écarts (en raison du changement de phase très exo/endothemique), contrairement au Cp classique des fluides monophasiques.

3.2.1.1.3 Prise en compte du gonflement

Le volume de la phase vapeur délimite la zone de contact entre le liquide et les parois du réacteur. Or, le volume des phases liquide et vapeur varie au cours du refroidissement en raison de la dissolution du CO_2 dans l'eau qui entraîne un gonflement de la phase liquide. En supposant l'évaporation de l'eau nulle, il est possible de calculer le volume de la phase liquide au cours du temps :

$$V_{liq} = \frac{m_{eau} + m_{CO2}^{liq}}{\rho_{mél}} \tag{130}$$

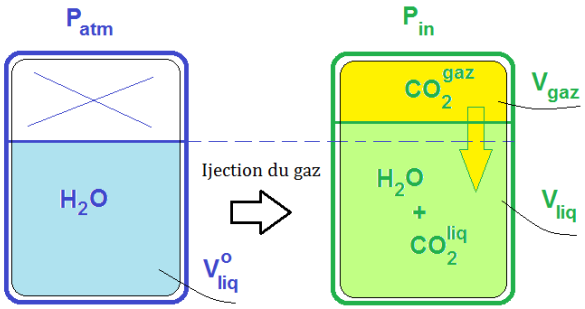


Figure 45: Gonflement de la phase liquide

La surface d'échange entre le liquide et la paroi du réservoir est réajustée avec cette nouvelle valeur de volume liquide.

3.2.1.1.4 Modélisation de la variation de pression

La variation de volume de la phase liquide et les changements de température sont implicitement liés aux variations de pression. Pour modéliser ces variations de pression, on s'appuie sur un bilan sur le CO_2 dans ses différentes phases (vapeur, liquide, hydrate) car la quantité totale de CO_2 dans le système fermé représente le seul facteur invariant tout au long du refroidissement. Cette modélisation se fait en deux étapes : avant et après la formation d'hydrates.

Avant la cristallisation, le CO_2 est présent dans le réservoir en phase vapeur ou liquide. Ainsi le modèle commence par le refroidissement de la phase liquide et trouve la nouvelle température. A partir de cette température, la pression est actualisée en faisant varier la valeur

des propriétés physiques du milieu pour conserver la quantité de CO_2 dans le réacteur constante, on arrive par dichotomie à trouver la valeur de la pression.

Après formation, la température, la pression et la quantité d'hydrates sont liées (en système fermé, à quantité de CO_2 fixée). De plus, le caractère aléatoire de la rupture de surfusion rend délicate la prédiction. Certaines simplifications ont donc été faites comme négliger le pic de surfusion qui n'influence pas la quantité d'hydrates finale (dans un système parfaitement agité, sans contrainte hétérogène de type croûtage à l'interface…). De plus, on fait en première approche l'hypothèse que la formation d'hydrates suit la courbe d'équilibre Hydrate-Liquide-Vapeur, permettant de limiter le système à un paramètre, pression ou température. Enfin, le refroidissement du système provoque une augmentation de la fraction solide, induisant un dégagement de chaleur qui influence l'évolution de température du système. Le modèle développé prend en compte ces phénomènes.

3.2.1.2 *Hydrates de sels*

Le stockage sous forme d'hydrates de sel a été modélisé suivant le même principe que les hydrates de CO_2 grâce à la courbe d'équilibre, dépendante de la température et de la concentration en sel (à pression atmosphérique). Grâce à la connaissance de la concentration initiale en sel et la loi des segments (qui s'apparente à un bilan de matière sur le sel) il est facile de déterminer la fraction d'hydrates en fonction de la température. La loi des segments est illustrée sur la Figure 46.

Ce diagramme représente l'évolution de température du système en tenant compte de la formation d'hydrates et de la courbe d'équilibre associée. Ainsi le système est initialement placé à une température Ta et une fraction massique initiale de sel x_i (ex : TBPB) dans le liquide, selon des conditions initiales situées dans le domaine monophasique. Le système en se refroidissant arrive à la température T_B située sur la courbe d'équilibre. Une fois cette température atteinte des cristaux d'hydrates peuvent se former et appauvrir en sel le système liquide résiduel. Le système finit par s'équilibrer à une température Tc correspondant à une concentration finale en sel dans la phase liquide résiduelle, x_f. La loi des segments consiste à réaliser un simple bilan entre la concentration initiale, finale, en tenant compte de la concentration stœchiométrique. Ce bilan permet d'évaluer la fraction massique d'hydrate formée au cours du refroidissement.

$$x_S = \frac{x_f - x_i}{x_f - x_{st}} \tag{131}$$

Où x_i représente la concentration massique initiale en sel de la phase liquide, x_f représente la concentration massique finale en sel de la phase liquide, x_{st} représente la concentration massique stœchiométrique en sel de la phase liquide, x_s représente la fraction massique d'hydrates formée. Connaissant l'évolution de la fraction d'hydrates en fonction de la température il est possible de définir une capacité calorifique apparente comme présenté dans la section 3.2.1.1.2.

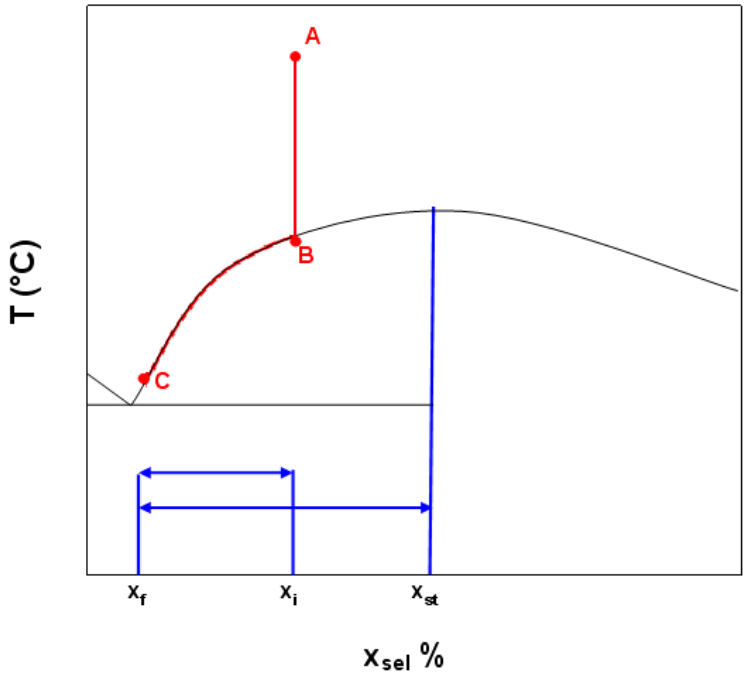


Figure 46: Illustration de la loi des segments pour un hydrate simple à pression atmosphérique

3.2.1.3 *Glace*

Les coulis de glace requièrent la même méthode d'évaluation de fraction solide formée que les hydrates de sel. Plusieurs types de coulis de glace peuvent être générés selon le soluté choisi(ex : éthanol, glycol…), plusieurs courbes d'équilibre ont donc été modélisées grâce à des lois de mélange développées par Melinder (1997) permettant de modéliser la viscosité, la capacité calorifique, la température de changement de phase et diverses autres propriétés thermophysiques. Ces lois de mélange, de forme polynomiale, dépendent les unes des autres et dépendent à la fois de la température du milieu et de la concentration initiale en soluté. L'évolution de la température de changement de phase de la glace a été représentée sur la Figure 47 en fonction de la concentration en alcool du milieu.

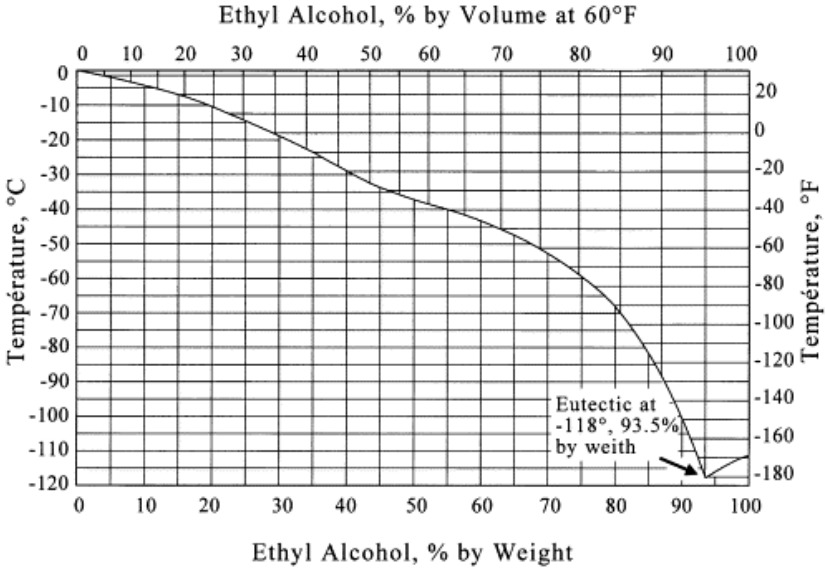


Figure 47: Température de changement de phase en fonction de la concentration en alcool

3.2.2 **Modélisation du dispositif expérimental de stockage par coulis d'hydrates CO_2**

Cette partie traite de la méthode de simulation utilisée pour la modélisation prédictive du réacteur de formation et de stockage d'hydrates de CO_2 (cf. section 1.2.3.2.2).

La méthode utilisée est une approche nodale basée sur un maillage du réacteur permettant de décrire l'évolution des régimes transitoires et stationnaires.

3.2.2.1 ***Approche nodale***

La méthode dite nodale a été développée de manière à prendre en compte l'accumulation des flux de chaleur dans les parois, essentiels pour le pilotage dynamique du dispositif de stockage car cela permet de mieux suivre les régimes instationnaires. Cette modélisation comporte deux étapes : la première requiert la modélisation des flux thermiques échangés par le réacteur avec son environnement visant à modéliser le suivi en température, tandis que la seconde a pour objectif de tenir compte des changements de propriétés du milieu et de la formation d'hydrates en fonction de ce refroidissement. Ce modèle est à nouveau un modèle itératif car le changement de propriété ainsi que la formation d'hydrates va également impacter la variation de température.

3.2.2.1.1 Modélisation de la température (approche volumes finis)

Afin de décrire le système nodale, les travaux de thèse de Pascal Clain (2014)développé sur un autre réacteur de stockage ont été pris comme référence. Les différentes zones du réservoir sur lesquelles un bilan thermique va être réalisé ont été représentées sur la Figure 48.

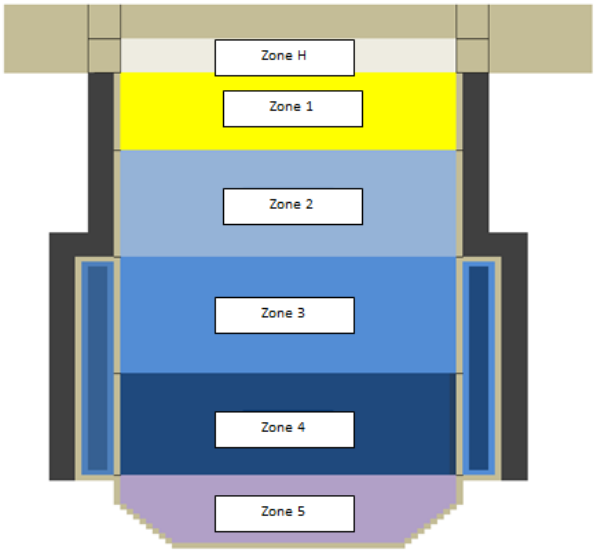


Figure 48 : Maillage du réacteur

Le bilan des flux de chaleur suivant est effectué sur chaque zone du système :

$$m * cp * \frac{dT}{dt} = \sum \Phi cond + \sum \Phi conv \tag{132}$$

Cette équation permet de traiter le système dans les phases transitoires et stationnaires. Elle possède un terme d'accumulation de chaleur : $m * cp * \frac{dT}{dt}$. Les autres termes se compensent lorsque le système atteint un état d'équilibre.

Pour modéliser le réacteur, ce dernier a été divisé en seize parties :

- Six phases de fluides
- Le couvercle est divisé en quatre parties
- Six zones de paroi

Ce nombre de zones a été choisi de manière à limiter le temps de calcul. L'épaisseur de la paroi n'a pas été discrétisée en raison de sa faible épaisseur (5 mm) et de sa forte conduction thermique. Néanmoins le nombre de zones a été choisi de manière à laisser une bonne liberté dans le remplissage du réservoir en fonction du volume d'eau introduit. Il est important que le modèle considère tous ces différents cas. C'est pourquoi, l'intérieur de la cuve a été divisé en six zones distinctes : 2 pour le ciel gazeux et 4 pour les parties liquides/coulis, échangeant avec soit l'extérieur, soit la double enveloppe. Il existe aussi des interactions sous forme de transferts convectifs lorsque le système est agité entre les différentes zones de fluide, mais également avec les parois qui les entourent. Ci-dessous, un exemple d'équation appliquée à une zone de fluide est représenté :

$$m_{cp} * \frac{dT}{dt} = hS*(T_{f1} - T) + hS*(T_{f2} - T) + h_p S_p *(T_p - T) \quad (133)$$

Où T correspond à la température du fluide considéré, Tf1, Tf2 aux températures des fluides des zones voisines, Tp à la température de paroi, h, hp aux coefficients de convection entre liquide et liquide-paroi, S et Sp aux surfaces du fluide et de la paroi.

Six équations permettent de décrire l'évolution de la température du fluide à l'intérieur de la cuve. Ces zones de fluides sont séparées des sources de chaleur (milieu extérieur, groupe froid) par des parois en inox qui ralentissent la cinétique du système en accumulant de l'énergie. L'évolution en température de ces parois a été modélisée afin de mieux représenter cette dynamique. Contrairement aux zones de fluide, les parois échangent de la chaleur par conduction. L'équation ci-dessous représente l'accumulation d'énergie dans une zone de paroi :

$$m_{cps} * \frac{dT_p}{dt} = \sum_{i=1}^{2} \frac{\lambda S_a}{\frac{l_p}{2} + \frac{l_{pi}}{2}} *(T_{pi} - T_p) + h_1 S_p *(T_1 - T_p) + h_{iso} * S_{pe} *(T_{ext} - T_p) \quad (134)$$

Après avoir appliqué le bilan énergétique à chaque zone, un système de seize équations à seize inconnues est obtenu. Afin de calculer la température de chaque zone à chaque instant, une résolution implicite de ce système a été mise en place.

3.2.2.1.1.1 Evaluation des échanges convectifs de chaleur

La majorité des échanges de chaleur est de nature convective. La valeur des coefficients d'échange convectif dépend du nombre de Nusselt par la relation :

$$h = Nu * k/Dh \quad (135)$$

Où Dh correspond au diamètre hydraulique qui se calcule d'après la relation

$$Dh = 4S/Pm \quad (136)$$

Où Pm correspond au périmètre mouillé.

Le nombre de Nusselt dépend de la nature de l'écoulement. Les corrélations permettant de le calculer sont issues des travaux de Perry (1934).

3.2.2.1.1.2 Détermination des transferts dans la double enveloppe.

Le refroidissement du réacteur, et d'une manière générale le contrôle thermique du réacteur, est assuré par la double enveloppe dans laquelle circule de l'eau glycolée préalablement refroidie par un groupe frigorifique. L'écoulement dans la double enveloppe correspond à un écoulement annulaire dont le nombre de Nusselt se trouve par la relation (Perry (1934)) :

$$Nu = 1.02 * Re^{0.45} * Pr^{0.5} * (\frac{Dh}{L})^{0.4} * (\frac{R_{ext}}{R_{int}})^{0.8} * \frac{\mu_{bulk}}{\mu_1}^{0.14} * Gr^{0.05} \quad (137)$$

Où les nombres de Reynolds et Prandtl sont :

$$Re = \frac{\rho Q_v D_h}{\mu S} \quad (138)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k} \quad (139)$$

Où Q_v ($m^3.s^{-1}$) correspond au débit dans la double enveloppe, ρ à la masse volumique, μ à la viscosité dynamique et S à la section de la double enveloppe. Ici D_h vaut :

$$Dh = 4 * \pi * (Rext\text{^}2 - Rint\text{^}2)/(2 * \pi * (Rext + Rint)/2) \quad (140)$$

3.2.2.1.1.3 Détermination du coefficient de convection pour la cuve.

Pour l'évaluation des transferts convectifs dans la cuve, il faut distinguer deux cas : cuve avec ou sans agitation.

- Lorsque la cuve n'est pas agitée, les échanges thermiques à la paroi se font par convection naturelle. Pour estimer cette valeur et déterminer le nombre de Nusselt caractéristique du liquide, la corrélation établie par Brown et Jakob basée sur le nombre de Grashof et de Prandtl a été utilisée :

  $$Nu = a * (Gr * Pr)\text{^}m \quad (141)$$

  Les coefficients a et m dépendent de la géométrie et de la valeur du produit du nombre de Grashof et du nombre de Prandtl.

- Dans le cas d'une cuve agitée, une corrélation entre le nombre de Reynolds et la vitesse d'agitation a été utilisée :

$$\mathrm{Re} = \mathrm{NDint\hat{}2} * \rho/\mu \quad (142)$$

Le nombre de Nusselt correspondant à notre type d'agitateur se trouve par la relation :

$$\mathrm{Nu} = 0.33 * \mathrm{Re\hat{}(2/3)} * \mathrm{Pr\hat{}(1/3)} * \mu\hat{}0.14 \quad (143)$$

Les études de Jerbi et Oignet (2017) sur les corrélations entre coefficients d'échange et fractions d'hydrates de CO_2 ont permis de rendre cette grandeur adaptable en fonction de la fraction d'hydrates en ajoutant le terme (1+Φ)^11.48. Le nombre de Nusselt peut alors être défini de la manière suivante en actualisant les propriétés thermophysiques en fonction de la teneur en hydrates (équations 8, 9, 42) :

$$\mathrm{Nu} = 21.3 * \mathrm{Re}^{0.26} * \mathrm{Pr}^{-0.71} * \mu^{0.14}(1+\Phi)^{11.48} \quad (144)$$

3.2.3 **Stockage par paraffine**

3.2.3.1 ***Revue bibliographique sur la modélisation des nodules de MCP***

Le stockage de chaleur sous forme de paraffine consiste à confiner des capsules de géométrie variable (sphères, plaques, cylindres) dans un réservoir et de faire circuler un fluide frigoporteur au travers du lit de capsules afin d'extraire ou d'emmagasiner de la chaleur dans ces capsules grâce au changement de phase du matériau qu'elles contiennent (Figure 49). Ce mode de stockage se fait en général avec un fluide monophasique circulant au sein du lit de capsules.

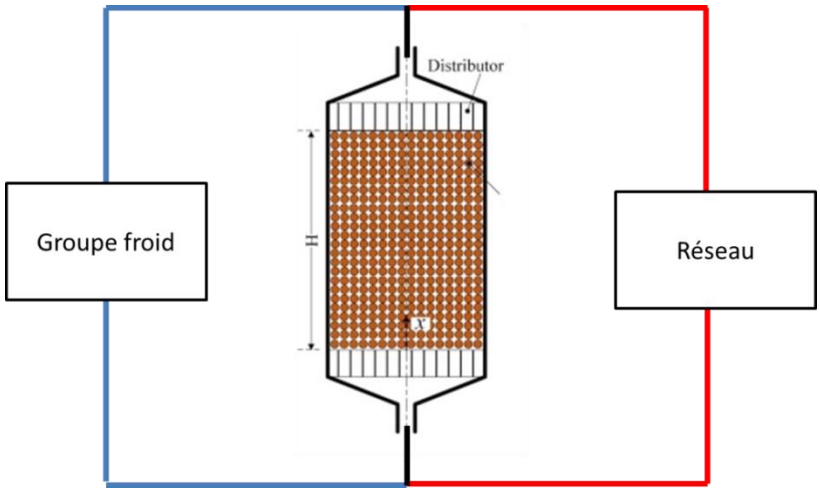


Figure 49: Stockage sous forme de paraffine

La modélisation de ce type de stockage nécessite une prise en compte du changement de phase du matériau encapsulé (paraffine, eau etc…). Tout d'abord la quantification de la chaleur latente de fusion et de solidification ainsi que la gamme du changement de phase du matériau, est réalisée en s'appuyant sur des données expérimentales issues d'études calorimétriques, telles que des mesures par DSC (Differential Scanning Calorimetry) (Bayés-García, Ventolà et al. 2010). La modélisation du changement de phase se fait en résolvant le problème de Stefan (1889) sur une capsule de MCP par l'application de l'équation de la

chaleur dans chaque phase du MCP et d'une équation de conservation du flux à l'interface solide/liquide. L'équation de la chaleur dans chaque phase s'écrit :

$$\rho \mathrm{Cp(T)} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(\lambda \frac{\partial T}{\partial t}) \quad (145)$$

Tandis que l'équation de continuité du flux à l'interface solide / liquide s'écrit :

$$\rho \Delta H \frac{\partial F(t)}{\partial t} = (\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial x}) \quad (146)$$

Ces équations correspondent à un cas de diffusion monodimensionnelle. Elles peuvent être résolues de manière analytique lorsque la géométrie est assez simple ou par méthode numérique (Dutil, Rousse et al. 2011).

Le suivi d'interface peut être réalisé grâce à une solution analytique lorsque le problème est étudié sur une plaque de MCP pouvant être considérée comme semi-infinie. Cette solution analytique peut être obtenue par la résolution du système ci-dessous avec une équation par phase:

$$T_L(x,t) = T_{source} - dT \frac{erf(x/(2\sqrt{\alpha_L t}))}{erf(\eta)} \quad (147)$$

$$T_s(x,t) = T_{ini} - dT_2 \frac{erfc(x/(2\sqrt{\alpha_s t}))}{erfc(\eta \nu)} \quad (148)$$

Avec : $dT = T_{source} - T_m$ & $dT_2 = T_m - T_{ini}$

$$\eta * e^{\eta^2} erf(\eta) = \frac{Ste}{\eta} \quad où \quad \eta = \frac{F(t)}{2\sqrt{\alpha t}}$$

$$\alpha_S = \frac{k_s}{\rho Cps} \; ; \; \alpha_L = \frac{k_L}{\rho CpL} \quad et \quad \nu = \sqrt{\frac{\alpha_L}{\alpha_S}}$$

La Figure 50 illustre ce type de modélisation.

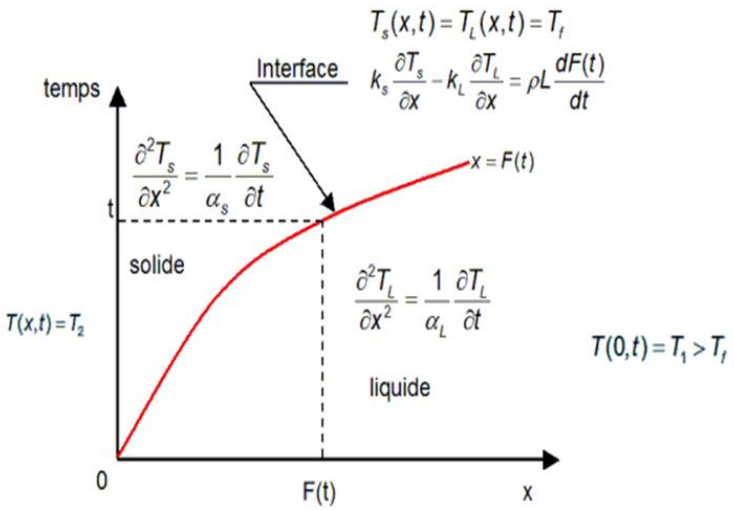


Figure 50: Suivi d'interface du changement de phase de paraffine

Néanmoins, cette méthode de suivi d'interface fonctionne uniquement pour des géométries assez simples, considérées comme infinies et avec changement de phase à température

constante, ce qui n'est généralement pas le cas. En raison de ses conditions d'application très spécifiques cette méthode de résolution est donc très peu utilisée.

Afin de mieux traiter la géométrie des capsules, trois différentes méthodes dites « enthalpiques » ont étés élaborées : une première basée sur le 1er principe de la thermodynamique, une seconde utilisant un maillage fixe, et une troisième utilisant un maillage adaptatif.

Les modèles basés sur le 1er principe considèrent la capsule dans son intégralité et un flux de chaleur réparti sur la capsule. Ces méthodes ne requièrent pas une discrétisation de la capsule rendant les calculs rapides. Elles sont donc les plus souvent utilisées dans les modèles de dimensionnement ou d'optimisation. Bédecarrats et al. (2009) ont utilisé cette méthode afin de modéliser un réservoir de stockage thermique contenant des nodules sphériques (diamètre 77 mm) contenant de l'eau. Afin de prédire les échanges de chaleur entre les nodules et le fluide frigoporteur, les auteurs ont calculé la résistance thermique entre le fluide et le nodule en considérant la conduction de la phase en contact avec la paroi de la capsule, l'épaisseur de paroi et la convection. Les coefficients de transfert convectif ont été calculés à l'aide d'une corrélation du nombre de Nusselt :

$$Nu = C^{st}\ \mathrm{Pr}^{1/3}\ \mathrm{Re}^{1/2} \tag{149}$$

Le modèle, qui tient compte du temps de nucléation, a ensuite était validé sur un dispositif expérimental avec une bonne précision sur la température de sortie du fluide pour différents débits de circulation. La limite de cette méthode est donc la capacité à approximer la température de paroi du MCP qui dépend de l'évaluation de la résistance thermique et donc de la conduction à l'intérieur de la capsule.

Les modèles à maillage fixe permettent d'affiner la méthode « 1er principe » en divisant en plusieurs volumes la capsule pour n'importe quelle géométrie. Cette méthode de représentation de la capsule de paraffine permet d'utiliser les mêmes équations pour les deux phases. L'interface entre les phases liquide et solide est représentée par une zone diphasique (solide-liquide) où les différentes propriétés thermophysiques seront évaluées en fonction de la fraction de solide et de liquide. Cette méthode peut aussi bien traiter les problèmes à changement de phase à température fixe et étendue (glissement de température). Les équations appliquées à chaque élément discrétisé sont les suivantes:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \nabla\left[k_k \nabla T\right] \tag{150}$$

Où H est l'enthalpie volumique correspondant à la somme des enthalpies sensible et latente, et l'indice k représente l'état dans lequel se trouve le MCP.

$$H(T) = h(T) + \rho L f(T) \tag{151}$$

Où :

$$h = \int_{Tm}^{T} \rho_k c_k dT \tag{152}$$

La fonction f (T) permet ensuite de caractériser le changement de phase, dans le cas d'un changement de phase isotherme on a :

$$f = \begin{cases} 0 - pour\ T < T_{PC} - (solide) \\ ]0,1[- pour \quad T = T_{PC} \\ 1 - pour\ T > T_{PC} - (liquide) \end{cases} \quad (153)$$

Ou dans le cas d'un changement de phase étendu :

$$f = \begin{cases} 0 - pour \quad T < T_{PC} - (solide) \\ ]0,1[- pour \quad Tin < T < Tout \\ 1 - pour \quad T > T_{PC} - (liquide) \end{cases} \quad (154)$$

Il est important de connaître précisément les propriétés physiques du matériau utilisé car la précision du modèle dépend grandement de ces paramètres (Arkar and Medved 2005).

A l'aide de ces équations, il est possible de réaliser le maillage d'une capsule et de modéliser les flux de chaleur reçus par chaque élément de volume, pour des géométries sphérique, cylindrique ou rectangulaire. La discrétisation peut être réalisée suivant la méthode des différences, volumes ou éléments finis. Cette méthode est souvent employée à la fois pour des maillages fixe ou adaptatif.

Bonacina et al. (1973, 1973) furent parmi les premiers à modéliser le changement de phase de matériau dans des nodules avec la méthode des différences finies et de la chaleur spécifique apparente. Leur modèle tient compte uniquement de la conduction entre éléments de volume et présente d'après les auteurs une précision tout à fait acceptable pour une approche d'ingénierie. Cette méthode a d'ailleurs été reprise des années plus tard par Vishak et al. (2007) avec un changement de phase à température constante, pour modéliser trois types de capsules (rectangulaires, cylindriques et cylindres creux). Les auteurs ont obtenu de bons accords avec des résultats de la littérature, démontrant ainsi la capacité de cette méthode à modéliser diverses géométries.

En général seuls les transferts thermiques par conduction sont considérés à l'intérieur des capsules. En effet la plupart des auteurs choisissent de négliger la convection naturelle dans les nodules en raison de leur faible taille. En effet, les résultats obtenus sans tenir compte de la convection sont tout à fait acceptables comme ceux de Zivkovic et al. (2001), avec une méthode des différences finies et résolution implicite.

Néanmoins, certains auteurs étudient l'impact de ce paramètre de convection sur la robustesse de leur modèle comme Voller et al. (1987) qui ont ajouté les échanges convectifs avec leur méthode enthalpique sur un maillage fixe d'une plaque de paraffine. Cette approche leur a ainsi permis d'observer un front de fusion plus précis. Néanmoins, dans la pratique en présence d'un grand nombre de nodules, l'intégration de ce mécanisme augmente fortement le temps de résolution.

La méthode des éléments finis peut également être utilisée pour modéliser le changement de phase de différents nodules comme cela a été fait par Nedjar et al. (2002). Ils ont testé différentes tailles de maillage pour estimer la sensibilité de leur modèle et n'ont constaté que de faibles écarts, prouvant la stabilité de cette méthode. Néanmoins, la mise en application de

cette méthode est assez complexe d'abord en raison de la réalisation d'un maillage très fin de manière à diminuer au maximum l'erreur commise par la fonction d'interpolation. De plus la nécessité d'utiliser ce maillage très fin rend la résolution du système très gourmande en temps de calcul.

Les différentes approches de modélisation des nodules ont vocation à être intégrées à des systèmes plus importants comme présenté par Regin et al. (2008) et Verma et al. (2008) dont les revues bibliographiques référencent les différents types de réservoir de stockage dans lesquels les nodules de MCP peuvent être intégrés. Chez Verma et al. une mise en avant des modèles est faite en fonction de plusieurs genres de réservoir, ils présentent également de nombreux modèles existants.

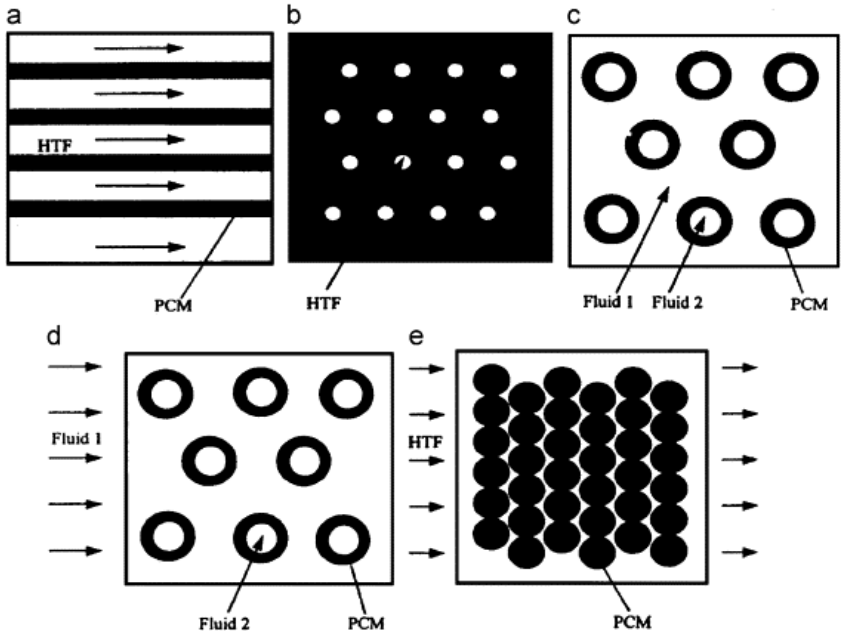


Figure 51: Schéma des différents types de stockage thermique par a) plaques; b) matériau à changement de phase entourant un échangeur de chaleur; c) tubulaire à calandre; d) tubulaire à calandre à flux croisés; e) nodule sphérique. (Regin, Solanki et al. 2008)

Tableau 15: modèle de réservoir de stockage avec matériau à changement de phase pour différentes géométries

	Forme	Méthode	commentaire
(Peng, Dong et al. 2014)	sphérique	méthode enthalpique	Sans discrétisation
(Felix Regin, Solanki et al. 2009)	sphérique	1er principe, méthode enthalpique	Sans discrétisation
(Bédécarrats, Castaing-Lasvignottes et al. 2009)	sphérique	1er principe	Sans discrétisation
(Benmansour, Hamdan et al. 2006)	sphérique	1er principe différences finies	Sans discrétisation
(Karthikeyan, Ravikumar Solomon et al. 2014)	sphérique	Méthode enthalpique	Sans discrétisation
(Bellan, Gonzalez-Aguilar et al. 2014)	sphérique	Méthode enthalpique	Sans discrétisation ; Validation
(Bellan, Alam et al. 2015)	sphérique	Méthode enthalpique	
(Kayansayan and Ali Acar 2006)	Tube à ailette	Volumes finis, méthode enthalpique	Validation sur revue Intégration d'ailette Impact de l'écart entre ailette. Néglige la convection
(Wu, Gagnière et al. 2015)			

(Jian-you 2008)	échangeur tubulaire à calandre (concentric)	Méthode itérative	Néglige la convection. Validation sur expérience
(Fleming, Wen et al. 2013)	échangeur tubulaire à calandre		
Gong and Mujumdar 1997	échangeur tubulaire à calandre	Eléments finis	
(Zhao and Tan 2015)			
(Bechiri and Mansouri 2015)	Réservoir plein	analytique	
(De Falco, Capocelli et al. 2016)	Réservoir plein		
(Trp, Lenic et al. 2006)	Réservoir plein	Maillage fixe	Validé, changement de phase étendu
(Brousseau P. 2005)			
(Jones, Sun et al. 2006)	Réservoir plein	Maillage mobil, volumes finis	Validé, solidification du matériau dans le réservoir en entier
(Arzamendia Lopez, Kuznik et al. 2013)	plaque	Volume finis	Discrétisation, validé sur donnée expérimentale
(Liu, Saman et al. 2011)	plaque	Différence finies	Discrétisation sur la longueure
(Dolado, Lazaro et al. 2011)	plaque	Différence finies	Discrétisation sur la longueur et l'épaisseur. Validé
(Zsembinszki, Moreno et al. 2014)	plaque	Différence finies	Discrétisation sur la longueur et l'épaisseur.
(Halawa, Bruno et al. 2005)	plaque	Différence finies	Discrétisation sur la longueur et l'épaisseur.
(Vakilaltojjar and Saman 2001)	plaque	Solution analytique	
(Dubovsky, Ziskind et al. 2011)	cylindre		
(Bony and Citherlet 2007)	Plusieurs	Enthalpie, différences finies	

Le Tableau 15 référence plusieurs types de modèles appliqués à différents réservoirs de stockage à matériau à changement de phase (Figure 51) :

- Dans le cas des géométries à faible quantité de MCP dans la capsule, comme pour les nodules sphériques, les auteurs emploient généralement des méthodes enthalpiques sans discrétiser la capsule. Ils utilisent néanmoins une loi pour définir la position du front de fusion afin de connaitre l'état d'avancement du changement de phase ;
- Dans le cas des échangeurs à tube et calandre et des réservoirs pleins, les auteurs se basent soit sur leur montage expérimental pour définir des lois empiriques, soit sur des méthodes de calculs comme les éléments finis ou les maillages mobiles. Certains obtiennent néanmoins des résultats acceptables par méthode analytique.
- Enfin pour les géométries rectangulaires ou cylindriques, les auteurs emploient des modèles assez simples, par méthode enthalpique avec une discrétisation des capsules par la méthode des volumes finis suivant une ou deux dimensions.

3.2.3.2 *Méthode réalisée dans le cadre de la thèse*

Dans le cas présent, pour modéliser des nodules sphériques ou des plaques, la méthode de la capacité calorifique apparente a été retenue, avec une discrétisation par différences finies et un maillage fixe. Les maillages mobiles sont plutôt utilisés dans des cas où l'utilisateur souhaite suivre l'évolution du matériau et plus précisément son front de fusion comme pour Provatas et al.(1999) qui ont utilisé cette méthode de maillage pour modéliser la cristalisation microstructurel par éléments finis.

Comme présenté précédemment, la méthode du Cp apparent consiste à tenir compte du changement de phase du matériau utilisé en créant une fonction représentant la courbe obtenue par la DSC. La fonction est de la forme :

$$Cpapp(T) = \begin{cases} Cps \quad si \quad T < Tin \\ f(T) \quad si \quad Tin < T < Tout \\ Cpl \quad si \quad T > Tout \end{cases} \tag{155}$$

Où Cps et Cpl sont les chaleurs spécifiques de la phase solide et liquide et f(T) la fonction représentant le changement de phase.

La méthode du Cp apparent est généralement couplée avec la méthode des volumes ou différences finis consistant à discrétiser une capsule de paraffine en une multitude d'éléments (Figure 52) et à appliquer l'équation (156) sur l'ensemble des volumes. Chaque volume discrétisé dépend des nœuds E, O, N et S (Est, Ouest, Nord, Sud) qui l'entourent. Ainsi un système d'équations est obtenu pour chaque volume :

$$a_P T_P = a_E T_E + a_O T_O + a_N T_N + a_S T_S + b \tag{156}$$

Où les coefficients « a » correspondent aux coefficients d'échange de chaleur avec les nœuds voisins, T les températures des nœuds voisins et b regroupent les termes du temps précédent.

En appliquant cette équation à tous les volumes de contrôle, un système matriciel est obtenu :

$$\{A\}\{T\} = \{B\} \tag{157}$$

Ce système est ensuite résolu de manière implicite en inversant la matrice A. Cette méthode partage le même principe que celle appliquée dans le cadre de la présente étude sur le réacteur de coulis.

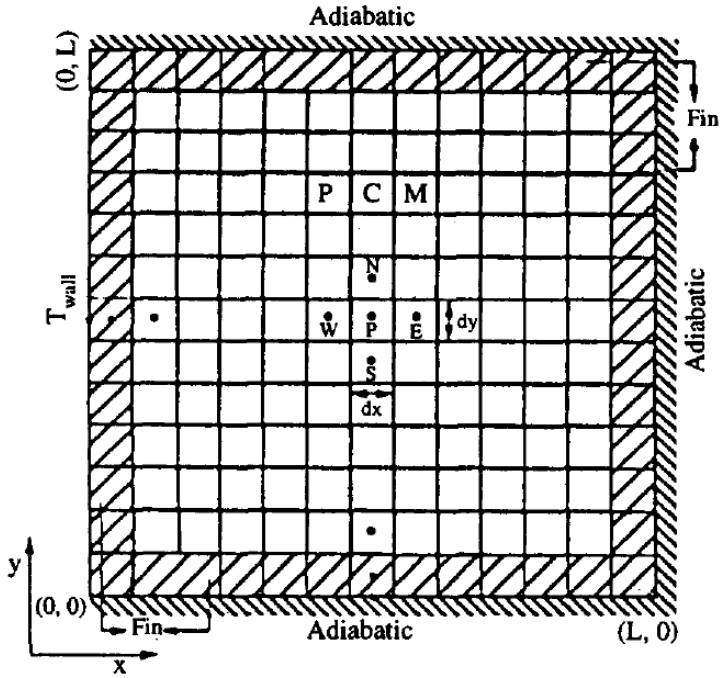


Figure 52: Discrétisation en volume fini d'une plaque de paraffine

Cette méthode a été utilisée afin de modéliser deux types de réservoir de stockage par nodule de matériau à changement de phase. Le premier modèle est un réservoir de stockage contenant des plaques de paraffine (Figure 53 a).Ce type de réservoir consiste à faire circuler un fluide frigoporteur autour des plaques afin d'effectuer des cycles de stockage et déstockage d'énergie grâce au changement de phase de la paraffine. Le stockage de l'énergie se fait grâce

à la circulation d'un fluide frigoporteur dont la température d'entrée dans le réservoir sera à une température inférieure à la température de changement de phase de la paraffine, ainsi le fluide en circulant entre les plaques soustraira de la chaleur à la paraffine lui permettant de baisser sa température et de se solidifier. Dans le cas du déstockage le fluide frigoporteur entre à une température supérieure à celle de la paraffine et se refroidira à son contact. Ce modèle a été conçu de manière à ce que l'utilisateur puisse choisir la configuration du réservoir, le modèle rend ainsi possible d'étudier l'impact de la configuration du système sur la dynamique de stockage et déstockage comme la taille des plaques (épaisseur, longueur, largeur), l'espacement entre plaque dépend de plusieurs paramètres tels que la température d'entrée du fluide frigoporteur, son débit ainsi que la taille des capsules et leur espacement mais également les conditions de fonctionnement (débit et température du fluide frigoporteur). Le deuxième type de réservoir modélisé est un réservoir contenant des nodules sphériques comme représenté sur la Figure 53 b). Dans ce modèle les paramètres de fonctionnement tel le débit et la température sont toujours modifiable, mais également de géométrie (porosité, dimension du réacteur, diamètre sphère).

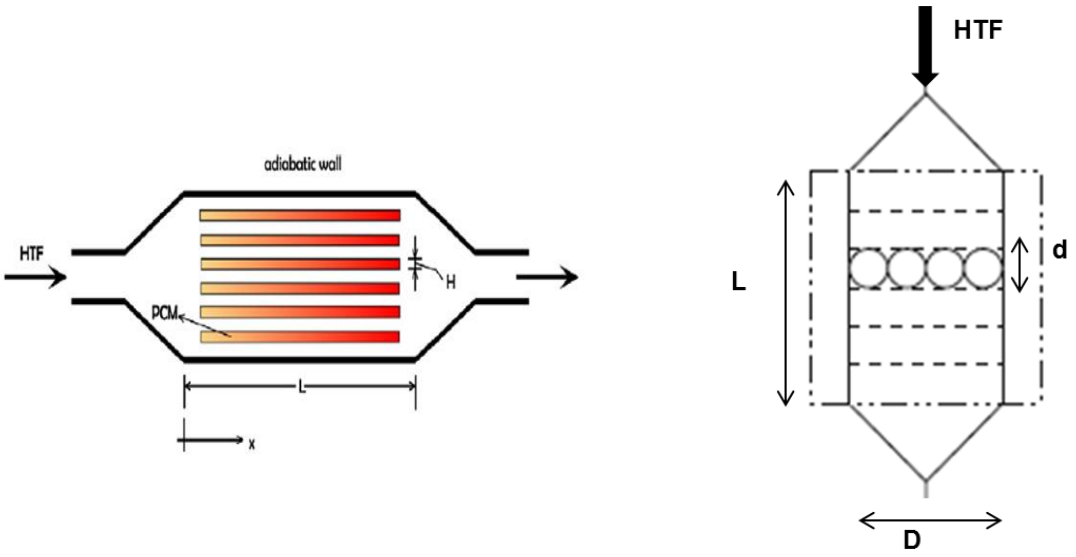


Figure 53:a) Schéma d'un réservoir de paraffine de nodule parallélépipédique (Liu, Bruno et al. 2011) ; b) Schéma d'un réservoir de paraffine de nodule sphérique

Une fois ces modèles réalisés différents paramètres ont donc été étudié pour observer l'impact sur la charge. Les différentes études existantes dans la littérature ainsi que les tests de fonctionnement et validation réalisés sur ces réservoirs sont présentés dans l'Annexe 7

3.3 Restitution d'énergie

La modélisation de la restitution de l'énergie intègre le comportement de l'ensemble boucle-réacteur. Ainsi, l'objectif de cette étape est de modéliser l'échangeur utilisé dans le dispositif expérimental.

3.3.1 Modélisation de l'échangeur utilisé dans l'expérimentation

La modélisation de l'échangeur a été basée sur la méthode des volumes finis en appliquant un bilan énergétique sur chaque volume de l'échangeur. Pour cela les écoulements côté « chaud » (simulant l'utilisateur) et côté « froid » (fluide monophasique ou diphasique), la paroi d'échange située entre les deux fluides et la paroi extérieure ont été discrétisés (Figure 54). Une résolution implicite a été privilégiée pour réduire les temps de calcul.

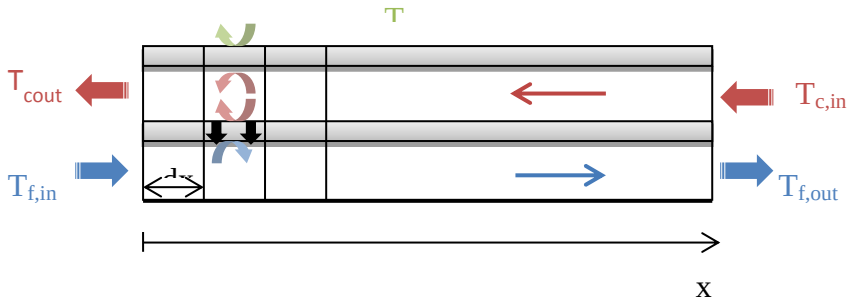


Figure 54: Schéma simplifié de l'échangeur

Les équations issues du bilan d'énergie établi sur chacun des volumes discrétisés sont les suivantes :

$$T_c(x,t) = T_p(x,t) + \frac{1}{(h_c(x,t)S_c)}\dot{m}_c(t)C_{p,c}\left(T_c(x+1,t) - T_c(x-1,t) + h_t S_t\left(T_t(x,t) - T_c(x,t)\right)\right) \quad (158)$$

$$T_f(x,t) = T_p(x,t) + \frac{\dot{m}_f(t)C_{p,f}(x,t)}{h_f(x,t)S_f}\left(T_f(x-1,t) - T_f(x+1,t)\right) \quad (159)$$

$$T_p(x,t) = T_p(x,t) + \frac{dt}{V_p \rho_A C_p, a}\left[\dot{m}_c(t)C_{p,c}(t)\left(T_c(x+1,t) - T_c(x-1,t)\right) + \dot{m}_f(t)C_{p,f}(x,t)\left(T_f(x-1,t) - T_f(x+1,t)\right)\right] \quad (160)$$

$$T_t(x,t) = T_t(x,t) + \frac{dt}{V_p \rho_A C_p, a}\left[\dot{m}_c(t)C_{p,c}(t)\left(T_c(x+1,t) - T_c(x-1,t)\right) + h_f S_{ext}\left(T_{ext} - T_t(x+1,t)\right)\right] \quad (161)$$

Ces équations représentent respectivement le bilan sur un volume d'eau côté chaud, sur un volume d'eau côté froid, sur un volume d'acier inoxydable contenu entre les deux fluides, puis sur un volume de la paroi extérieure. Les paramètres d'entrée de ce code sont :

- Les températures d'entrées chaude et froide au cours du temps ($T_{c,in}$, $T_{f,in}$).
- La température extérieure. (T_{ext})
- Les débits de fluides chaud et froid au cours du temps. ($\dot{m}_f, \dot{m}_c$)

- La fraction solide en entrée en fonction du temps et de l'espace. Cette valeur peut être nulle dans le cas d'un fluide monophasique

3.3.2 **Hypothèses**

Différentes hypothèses ont été appliquées à ce code dans le cas des fluides diphasiques. L'hypothèse la plus forte est que la dissociation des cristaux s'effectue à l'équilibre. En effet, la difficulté de cette modélisation est de prendre en compte la fusion des cristaux le long de l'échangeur. Dans le cas des hydrates de CO_2 les travaux de Marinhas (2006) ont permis de déterminer la courbe d'équilibre diphasique hydrate-eau en fonction de la pression et de la température. A partir de cette courbe, Marinhas et al. (2007) ont développé un code donnant la fraction volumique d'hydrates à l'équilibre en fonction de la pression et de la température. Oignet (2012-2015) utilise la méthode du Cp apparent, représentatif de la capacité de stockage thermique d'un fluide multiphasique, pour modéliser la dissociation des cristaux définie de la façon suivante :

$$C_{p,app} = \frac{\varphi_S \rho_S C_{p,S} + (1-\varphi_S)\rho_{liq} C_{p,liq} + \rho_S \frac{d\varphi_S}{dT}\Delta H}{\rho_{app}}$$

3.3.3 **Résolution**

La Figure 55 résume le fonctionnement de la modélisation. La première étape consiste à extraire les données d'entrée à partir d'un fichier Excel regroupant les données expérimentales au cours du temps. Lors de cette étape, les données de fonctionnement comme la taille de discrétisation spatiale dx, temporelle dt ou encore les dimensions de l'échangeur sont précisées. Une fois les variables initialisées, la boucle de résolution temporelle commence. Tout d'abord sont calculées les caractéristiques physiques à partir des températures déterminées au temps précédent, puis les grandeurs adimensionnelles, telles que Nusselt côté « chaud » et « froid » à partir des corrélations présentées dans la partie bibliographique, et enfin les coefficients d'échange entre les fluides et les parois. Les températures de fluide coté chaud ($T_c(x,t)$) sont alors calculées à partir de la température en entrée côté chaud de l'échangeur et des températures de parois ($T_p(x,t-1)$ et $T_t(x,t-1)$) à l'instant précédent). $T_t(x,t)$ est calculée de façon similaire à $T_c(x,t)$. $T_f(x,t)$ est en revanche calculée de façon différente. En effet, celle-ci est calculée à partir de $T_p(x,t)$ et de $C_{p,f}(x,t)$ mais $C_{p,f}(x,t)$ dépend aussi de $T_f(x,t)$. Ce problème a été résolu par une approche itérative, avec initialisation de la valeur en x-1.

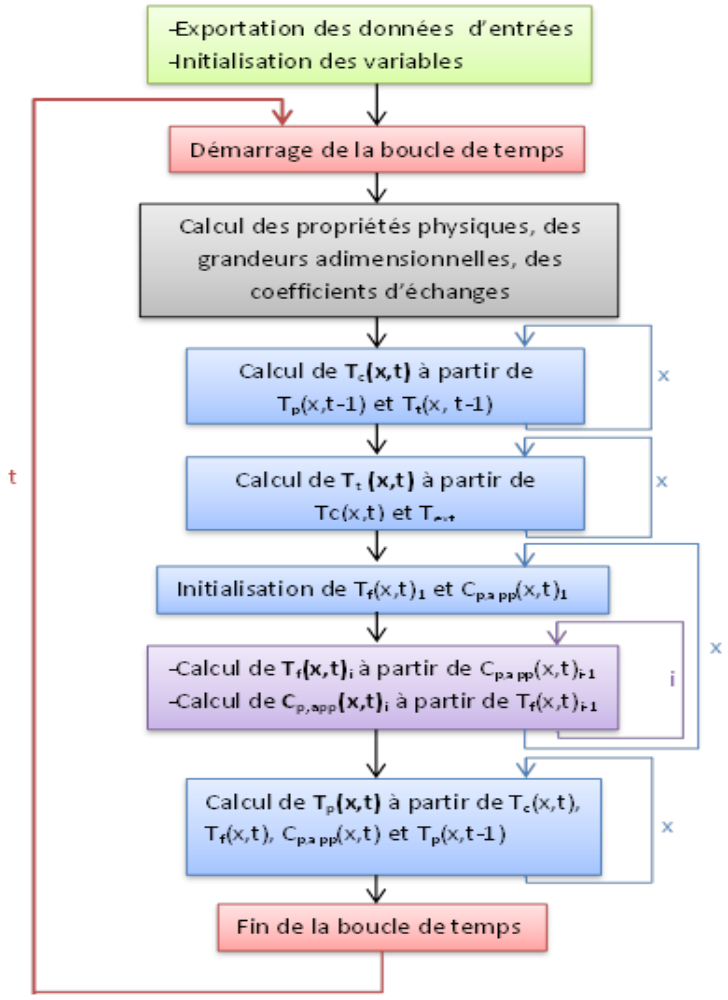


Figure 55: Schéma de résolution de la modélisation de l'échangeur

3.4 **Distribution – Calcul des pertes de charge**

L'énergie dépensée par le système pour transporter le fluide dans le circuit dépend à la fois de la typologie du circuit mais aussi du type de frigoporteur qui détermine les pertes de charge. En effet, d'après la section 1.4, la viscosité du fluide frigoporteur est liée à son caractère diphasique ou monophasique et dans le cas des coulis diphasiques à la nature des cristaux (glace, hydrates de TBPB, CO_2). Abassi et al. (2010) ont mené une étude des pertes de charge d'une boucle de réfrigération secondaire à base de coulis de glace, en fonction de la fraction massique de glace et de la demande de puissance frigorifique chez un utilisateur. Les auteurs ont réalisé une étude d'optimisation du débit de circulation afin de remplir la demande tout en minimisant la puissance de pompage en fonction de la fraction de glace.

Compte tenu de notre dispositif expérimental, une étude similaire a été réalisée dans un premier temps sur de l'eau afin de servir de référence. Ensuite, en se basant sur des travaux effectués dans la thèse de Oignet (2015), caractérisant le comportement rhéologique des coulis d'hydrates de CO_2 grâce à une évaluation des indices de comportement et de consistance, une évaluation des pertes de charge en régime laminaire et turbulent a été réalisée. Pour cela, plusieurs modèles ont été testés et comparés avec des données expérimentales de pertes de charge obtenues pour des coulis d'hydrates de CO_2 selon différentes fractions massiques (1 à 20 %) et différentes vitesses de circulation (0.1 à 1 $m.s^{-1}$). Les différents modèles employés dépendent du régime de circulation et sont tirés de la revue bibliographique de Grozdek et al. (2009). Ainsi, pour les régimes laminaires, la loi de Poiseuille est appliquée :

$$f = \frac{64}{\mathrm{Re}_{MR}} \tag{162}$$

Avec Re_{MR} le nombre de Reynolds de Metzner-Reed
Pour les régimes turbulents, on applique la loi de Blasius :

$$f = 0.316\,\mathrm{Re}_{MR}^{-0.25} \tag{163}$$

Ou bien la loi de Dodge-Metzner :

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = \frac{2}{n^{0.75}}\log_{10}\left(\mathrm{Re}_{MR}\left(\frac{f}{4}\right)^{\frac{2-n}{2}}\right) - \frac{0.2}{n^{1.2}} \tag{164}$$

3.5 Modélisation du réseau de distribution de froid avec stockage

Dans cette partie le couplage entre les différents modèles présentés précédemment va être réalisé. Ce couplage a pour but de générer un modèle plus complexe constitué de plusieurs éléments de manière à modéliser un système de réfrigération secondaire muni d'un dispositif de stockage. Dans un premier temps un système à l'échelle laboratoire sera réalisé de façon à simuler le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 2. Ensuite une échelle industrielle sera présentée afin d'analyser la réfrigération secondaire d'un point de vue applicatif. Dans le cas du système industrielle deux modèles sont considérés :

- un modèle complet tenant compte des détails des phénomènes physiques, (coefficients d'échanges, pertes de charge…) permettant de comparer différents matériaux de stockage entre eux et d'analyser leur influence
- un modèle simplifié destiné à réaliser une étude d'optimisation qui sera présentée dans la partie suivante

3.5.1 Echelle laboratoire

La modélisation du dispositif expérimental correspond au couplage entre les codes du réservoir de stockage, de la circulation dans la boucle et de l'échangeur de chaleur. Le couplage entre ces codes est réalisé grâce à un bilan enthalpique du fluide frigoporteur au travers du dispositif. A chaque instant le modèle du réservoir de stockage évalue les échanges thermiques avec l'extérieur, l'énergie accumulée ainsi que les transferts d'énergie avec la boucle. Le fluide circulant dans la boucle génère des pertes de charge sur son passage et échange de la chaleur avec l'extérieur. Le fluide entre ensuite dans l'échangeur où il se réchauffe et revient ensuite dans la boucle puis dans le réservoir. Le modèle itère ces opérations jusqu'à convergence à chaque instant de calcul.

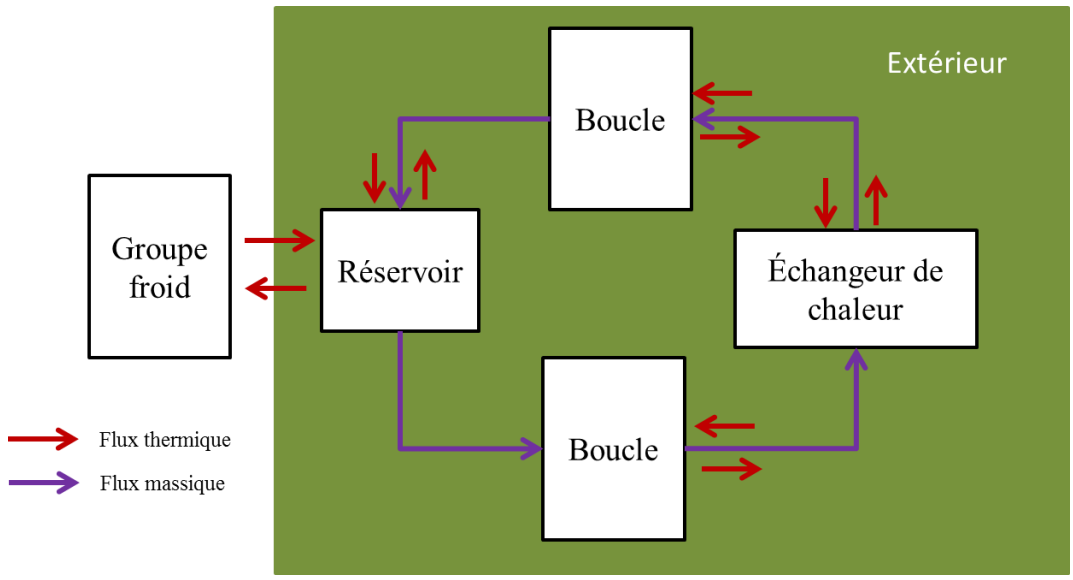


Figure 56: Schéma de fonctionnement de l'assemblage des modèles du système laboratoire

3.5.2 Echelle industrielle :

Un réseau de distribution de froid est un système constitué de production de froid, d'une boucle de transport, d'utilisateurs et dans certains cas d'un réservoir de stockage comme représenté sur la Figure 57. La modélisation d'un tel réseau s'appuie sur la modélisation de

chaque composant et leurs interactions. Le bloc de production sert à simuler le froid produit, sa modélisation permet d'évaluer la quantité d'énergie à fournir afin d'obtenir la quantité de froid désirée. Le bloc stockage consiste à représenter l'accumulation de froid dans un réservoir dans le but de décaler la production de la demande. Les matériaux contenus dans ce réservoir de stockage peuvent être de l'eau, des nodules de paraffine, de glace ou bien des coulis d'hydrates. Le bloc transport permet de modéliser l'acheminement du fluide frigoporteur jusqu'au lieu d'utilisation en ayant une information sur l'énergie nécessaire à ce transport. Le bloc utilisation quant à lui permet d'évaluer la restitution de l'énergie chez un ou plusieurs utilisateurs.

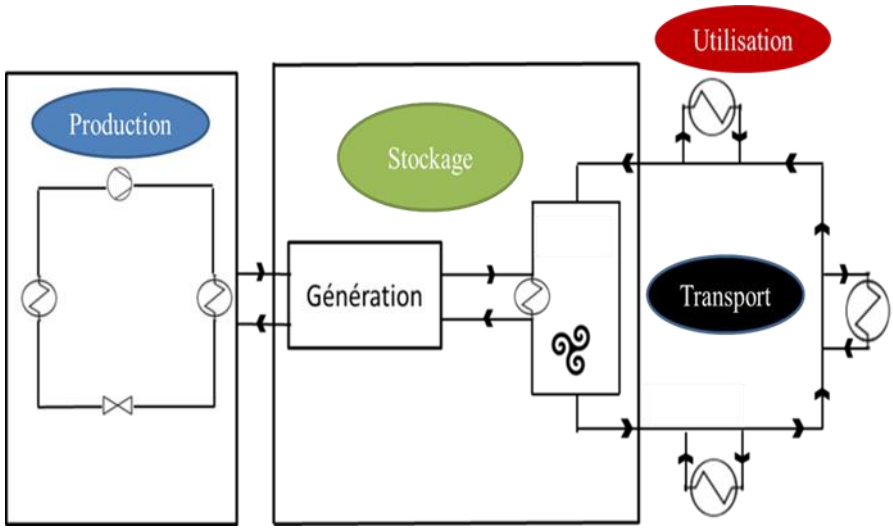


Figure 57 : Schéma du dispositif de réfrigération secondaire avec stockage

La simulation de fonctionnement du réseau de distribution consiste à modéliser la demande d'utilisateurs présents sur le réseau le long d'une ou plusieurs journées. La modélisation de ce système et de la demande utilisateur permet de comparer les systèmes (direct ou avec stockage) pour identifier le plus avantageux en termes d'économies d'énergie. Le modèle permet aussi de comparer différents types de matériaux à changement de phase. Les scénarios de fonctionnement seront également analysés.

3.5.2.1 *Groupe froid*

Le groupe froid est modélisé de manière à apporter l'énergie frigorifique nécessaire au fonctionnement du réseau de froid. Le groupe froid doit pouvoir alimenter le réservoir de stockage avec la quantité d'énergie requise selon différents scénarios : l'énergie est stockée la nuit (groupe froid en fonctionnement) et déstockée durant la journée. Le groupe froid peut aussi être démarré dans la journée afin d'alimenter directement les utilisateurs en froid. Dans ce modèle, le groupe froid est dimensionné de manière à remplir directement la demande des utilisateurs (stockage total), mais ne peut répondre de manière partielle à la demande (stockage « partiel » cf. section 1.3.1.4). Dans le cas où la production de froid répond directement aux besoins utilisateur (sans module de stockage), l'eau pure a été choisie comme fluide frigoporteur. De plus le modèle (avec module de stockage) offre la possibilité de faire un remplissage de la demande utilisateur sans passer par le stockage en définissant une valeur de puissance seuil en-dessous de laquelle le groupe froid doit remplir la demande.

3.5.2.2 *Réservoir de stockage*

Le réservoir de stockage modélisé pour le réseau de froid correspond à une cuve remplie par le matériau de stockage (eau, paraffine, glace, hydrates de CO_2, sel). Les dimensions de la cuve sont évaluées lors de l'étape de dimensionnement (cf 3.5.3.4). Les transferts thermiques entre le réservoir, l'ambiance, le groupe froid et le réseau (vers les utilisateurs) sont évalués grâce à la méthode présentée dans la partie 3.2. L'évolution de la température et de l'énergie stockée à l'intérieur du réservoir en fonction du matériau de stockage est effectuée à l'aide de la méthode de la capacité calorifique apparente.

Le couplage entre le groupe froid et le réservoir considère que le froid produit par le groupe froid est immédiatement transmis au réservoir, en supposant qu'il n'y a pas de pertes thermiques sur le trajet. Durant la journée, l'utilisation du stock d'énergie est basée sur une consigne de température extérieure. Au-delà d'une valeur seuil fixée, le groupe froid est arrêté et les besoins en froid sont remplis par le stock.

3.5.2.3 *Utilisateur sur le réseau*

Avant de modéliser les fluides frigoporteurs dans un échangeur de chaleur, il est nécessaire de modéliser le type de « prélèvement » des utilisateurs sur le réseau. Dans le cas des réseaux de distribution monotube, tel que pratiqué par certains industriels, le soutirage se fait généralement en aval d'une canalisation et l'échangeur rejette le fluide frigoporteur utilisé en amont. La Figure 58 représente cette configuration qui peut sembler contre-intuitive puisque le fluide frigoporteur que l'utilisateur soutire au réseau est déjà dégradé par sa propre utilisation. Cependant, cette architecture « soutirage aval / rejet amont » permet d'apporter une meilleure homogénéité à la zone de soutirage en évitant les changements brusques de fraction solide.

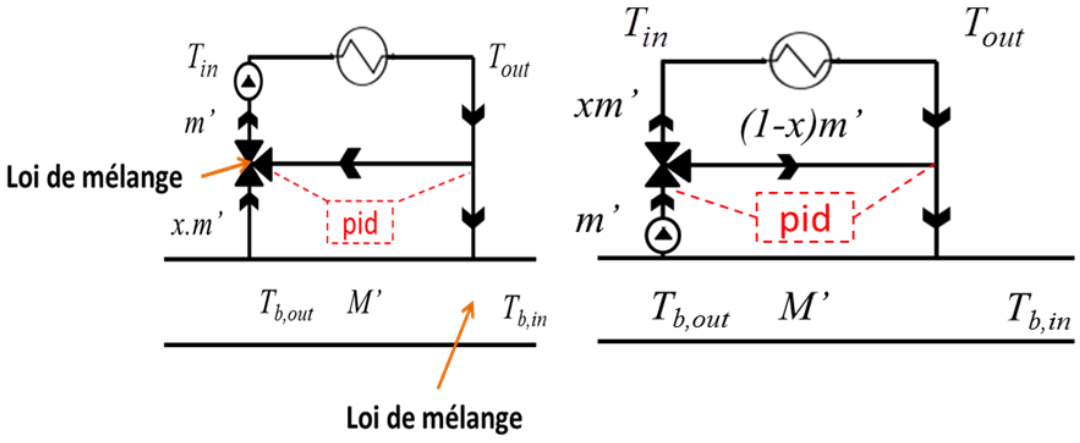


Figure 58: Piquage d'un utilisateur sur le réseau de distribution

Une fois le fluide frigoporteur soutiré, la demande de l'utilisateur pouvant être variable au cours du temps, il est nécessaire de contrôler sa température d'entrée ou son débit. Pour cela, il existe deux manières de procéder avec une régulation par PID. La première consiste à faire circuler un débit de fluide frigoporteur constant dans l'échangeur, avec une température d'entrée régulée grâce à un retour du fluide en sortie de l'échangeur (Figure 58 a). De ce fait une partie du fluide entrant dans l'échangeur provient non pas du réseau mais de l'échangeur lui-même. Cette méthode revient à faire un soutirage variable sur le réseau. La seconde

manière (Figure 58 b) consiste à soutirer une quantité de coulis constante sur le réseau. Ce soutirage constant est effectué tant que la pièce de l'utilisateur n'atteint pas sa consigne d'utilisation. Une fois la consigne atteinte le soutirage est arrêté. Afin de tenir compte de la dégradation énergétique du fluide frigoporteur dû au rejet de l'échangeur, un bilan enthalpique est effectué à la sortie de l'échangeur.

Après le soutirage, le fluide frigoporteur passe dans un échangeur de chaleur de type ventilo convecteur, modélisé à la manière d'un échangeur à flux croisé. Le flux d'air côté utilisateur entre à la même température le long de tout l'échangeur et est refroidi par le fluide frigoporteur. Le ventilo convecteur est situé dans une pièce qui échange de la chaleur avec l'extérieur. Ainsi à chaque instant, un bilan de chaleur est réalisé entre l'extérieur et le piquage réseau.

3.5.3 **Dimensionnement du réseau**

3.5.3.1 ***Principe du dimensionnement du système***

Avant de lancer une simulation du système de climatisation, un dimensionnement du réseau et de chacun de ses composants (réacteur, utilisateur, boucle, groupe froid) est effectué. Le dimensionnement requiert l'entrée de différents paramètres, dont certains sont globaux comme le type de fluide frigoporteur, la composition initiale du fluide frigoporteur (pression, concentration en soluté), le nombre d'utilisateurs, la puissance des utilisateurs. Grâce à ces paramètres, les constituants internes de chacun des blocs peuvent être définis. Cette partie présente les étapes de dimensionnement et explique l'interaction entre blocs.

3.5.3.2 ***Dimensionnement des besoins des utilisateurs***

Le dimensionnement des besoins des utilisateurs repose sur le calcul de la puissance nominale P_{nom} nécessaire pour refroidir une pièce selon la demande de l'utilisateur en fixant la température extérieure à 35 °C (cette température pourra être variable pour la simulation). Un échangeur de type ventilo convecteur est également dimensionné lors de cette étape pour que la puissance P_{nom} soit apportée à la pièce et la maintienne à la température de consigne T_{cons}. Le modèle résout ensuite le système d'équations ci-dessous afin de déterminer la surface d'échange de l'échangeur nécessaire pour apporter la puissance frigorifique. Un débit de soutirage au niveau de la boucle est également calculé de manière à assurer une variation de température définie en fonction du fluide frigoporteur. Dans le cas des fluides frigoporteurs monophasiques l'écart de température est généralement de 5 °C ; pour les fluides diphasiques, un équivalent (en termes de fraction massique et de température) a été recherché de manière à évaluer cet écart de température.

$$\dot{Q}_{air}\, Cp_{air}(T_{c,in} - T_{c,out}) = hS\Delta TLM \tag{165}$$

$$\Delta TLM = \frac{(T_{c,out} - T_{f,out}) - (T_{c,in} - T_{f,in})}{\log\left(\frac{T_{c,out} - T_{f,out}}{T_{c,in} - T_{f,in}}\right)} \tag{166}$$

$$\dot{Q}_{air}\, Cp_{air}(T_{c,in} - T_{c,out}) = \dot{Q}_{l}\, Cp_{l}(T_{f,out} - T_{f,in}) \tag{167}$$

Dans le cas d'un fluide frigoporteur monophasique, la limite maximale de température en entrée de l'échangeur est définie à 7 °C ce qui correspond à un usage industriel. Par contre dans le cas des fluides frigoporteurs diphasiques deux approches ont été réalisées. La

première fixe la même limite que pour un monophasique de manière à ne pas pénaliser le diphasique par une température inférieure. L'autre consiste à choisir la température de début de changement de phase comme température de sortie du dernier utilisateur, la température limite d'entrée sera donc définie par rapport au gradient thermique choisi dans l'échangeur. Cette méthode a été envisagée de manière à assurer qu'il y ait toujours du coulis en retour de la boucle et qu'il reste toujours des cristaux dans le réservoir afin d'éviter une possible surfusion avant renucléation. Cependant en fonction des conditions de formation cette limite de température peut être très défavorable aux systèmes diphasiques lorsque la température de changement de phase est basse. Les entrées et sorties du dimensionnement de l'échangeur sont décrites dans le Tableau 16.

Tableau 16: Entrée et sortie du modèle de dimensionnement utilisateur

Dimensionnement
Entrée
Puissance demandée $P_{nom,j}$
Température consigne $T_{consigne}$
Température maximale extérieure T_{ext}
Fraction / température initiale
DeltaT échangeur
Résultats
Débit soutirage & puissance pompe
Géométrie de l'échangeur

3.5.3.3 *Dimensionnement de la boucle*

La boucle de distribution de fluide frigoporteur a pour but d'acheminer le fluide frigoporteur aux piquages des utilisateurs. Dans les réseaux de distribution, la vitesse de circulation est généralement majorée par une vitesse d'écoulement de 1.2 $m.s^{-1}$ pour ne pas générer de trop forte turbulence ou de trop grandes pertes de charge et minorée par une valeur de 0.5 $m.s^{-1}$ afin d'empêcher une stratification du coulis. Le débit de circulation possède donc une valeur maximale définie par le diamètre des tubes de la boucle et la vitesse d'écoulement maximale. Le fluide frigoporteur en passant successivement chez les utilisateurs est de plus en plus dégradé énergétiquement. Cependant, en conditions industrielles, la seule façon d'assurer toutes les demandes est de limiter la température maximale dans le réservoir. Si la température dans le réservoir dépasse cette valeur, l'énergie stockée n'est pas suffisante pour apporter le froid nécessaire à tous les utilisateurs. Cette température maximale est déterminée à partir de la température limite chez l'utilisateur définie dans la partie 3.5.3.2.

Le dimensionnement de la boucle est donc initialisé par la température limite d'entrée dans le dernier échangeur (i.e. température de retour dans le réservoir). L'idéal est de faire coïncider cette température maximale avec une température proche du début de cristallisation du fluide diphasique utilisé. Le débit dans la boucle de circulation est défini de manière à ce que la température le long de la boucle n'excède pas une valeur définie par l'utilisateur. Connaissant cette valeur il est possible d'en déduire le débit, et grâce à la vitesse de circulation définie comme la limite haute de vitesse on en déduit le diamètre de la boucle. Ces grandeurs permettent de définir la température limite à l'intérieur du réservoir. Le dimensionnement de la boucle dépend du type de frigoporteur et des conditions initiales (pression, soluté).

Tableau 17: Entrées et sorties du modèle de dimensionnement de la boucle de distribution

Dimensionnement
Entrées
Longueur (m)
Isolation
Fraction / température initiale
Fraction / température finale
DeltaT boucle
Résultats
Puissance de pompage (W)
Diamètre
T_{max} réservoir

3.5.3.4 *Dimensionnement du réservoir*

Le dimensionnement du réservoir est effectué de manière à ce que la demande de puissance de chacun des utilisateurs soit assurée lors d'une journée représentative d'une année. Le dimensionnement débute par une évaluation de la quantité d'énergie stockée dans un réservoir de volume connu (fixé pour l'étape d'initialisation) calculé à partir de la température maximale définie par le dimensionnement de la boucle (cf. 3.5.3.3) et une température minimale associée au type de frigoporteur employé. La taille du réservoir est calculée afin de coïncider avec l'estimation de l'énergie attendue par la demande. Le réservoir est ensuite modélisé (cf. 3.2) pour simuler les échanges du réservoir avec les conditions extérieures et avec sa double enveloppe alimentée par le groupe frigorifique.

$$V_{cuve} = \frac{E_{stock}}{(H(T_{max}) - H(T_{min}))} \tag{168}$$

Tableau 18:Entrées et sorties du modèle de dimensionnement cuve

Dimensionnement
Entrées
Nombre N
Puissance de chacun des utilisateurs $\sum P_{nom}$
T_{max}
Matériau de stockage
Pression initiale /Fraction finale visée
DeltaT échangeur
Sorties
Dimension du réacteur (hauteur, diamètre)
Capacité de stockage (J) , fraction finale, gamme de température de stockage du réacteur T_{SR_max} & T_{SR_min}

3.5.3.5 *Dimensionnement du groupe froid*

Le groupe frigorifique n'est pas à proprement parler dimensionné. Un débit de fluide frigorigène est simplement évalué afin de remplir la demande de froid souhaitée, ce qui permet de connaître le nombre de groupes froid en parallèle nécessaire et leur travail associé. La puissance du groupe froid est évaluée suivant la demande d'énergie des utilisateurs de manière à pouvoir stocker cette énergie dans le réservoir sur une période de 6 h durant la nuit.

Tableau 19:Entrées et sorties du modèle de dimensionnement groupe froid

Dimensionnement
Entrées
Energie stockée
Durée du stockage
sorties
Puissance frigorifique

3.5.4 **Couplage des blocs**

Dans les parties précédentes, les différents blocs du système de réfrigération ont été présentés ainsi que leur dimensionnement. Cette partie explique comment les interactions entre blocs ont été réalisées afin de permettre une simulation en temps réel de la dynamique d'un réseau de distribution (coulis d'hydrates, TBPB, eau…).

Avant de lancer la simulation du réseau de distribution, le modèle doit connaître l'évolution de température extérieure au cours d'une journée. Pour cela, une fonction a été réalisée pour simuler les conditions météorologiques. Par ailleurs, des profils d'utilisateurs ont été proposés afin de créer des consignes de demande en froid fluctuantes au cours d'une journée.

La simulation débute avec le réservoir, dans lequel la température finale de stockage (température suffisante pour atteindre la quantité d'énergie souhaité) à atteindre est établie de manière à remplir la demande en énergie pour la journée à venir grâce aux conditions météorologiques, aux dimensions du réservoir, au type de frigoporteur et à la température limite du réservoir. Une fois cette étape réalisée, le fluide frigoporteur est introduit dans la boucle de circulation, où les pertes de charge sont évaluées ainsi que les échanges thermiques avec l'extérieur.

Arrivé à un premier piquage, le code évalue en fonction de la température de la pièce chez l'utilisateur si le coulis doit être soutiré ou non. Si l'utilisateur a besoin de climatisation, le coulis est soutiré et un bilan de puissance est réalisé entre l'échangeur, la pièce et l'extérieur. Cette utilisation est itérative de manière à tenir compte du rejet de coulis en amont. Si l'utilisateur n'utilise pas de climatisation car il n'est pas présent (scénario d'utilisation) ou si la température de la pièce n'en nécessite pas (inférieure à 25°C), le bilan de chaleur est tout de même réalisé avec un coulis statique dans l'échangeur et qui s'échauffe de pas de temps en pas de temps.

Après le premier utilisateur, le coulis va passer successivement chez les autres utilisateurs puis revenir au réservoir, où une loi de mélange est effectuée entre le fluide provenant de la boucle utilisateur et le fluide contenu dans le réservoir. Un bilan de puissance est également effectué entre la double enveloppe et le réservoir et l'extérieur. La prise en compte des pertes thermiques vers l'extérieur peut varier en fonction de la température de stockage dépendante du matériau de stockage utilisé.

Le groupe froid a quant à lui une consigne d'utilisation basée sur les températures maximale et minimale du réacteur à ne pas atteindre, ainsi que sur le moment de la journée. En effet, le groupe froid est programmé de manière à démarrer automatiquement la nuit au moment le plus frais de la journée, et à s'arrêter une fois la température de stockage minimale atteinte. Il peut également redémarrer si la température à l'intérieur du réservoir atteint la température maximale, de manière à continuer d'assurer la demande de la consigne des différents utilisateurs.

Un schéma représentant les interactions entre blocs est présenté sur la Figure 59. Ce modèle permet de visualiser l'interaction entre chaque bloc. Ce modèle permet d'obtenir l'évolution de température de chacun des utilisateurs, les puissances échangées en fonction de la position de l'utilisateur sur la boucle, les pertes de charge dans les échangeurs ainsi que dans la boucle, le travail du compresseur et l'évolution de température et de l'énergie stockée dans le réservoir.

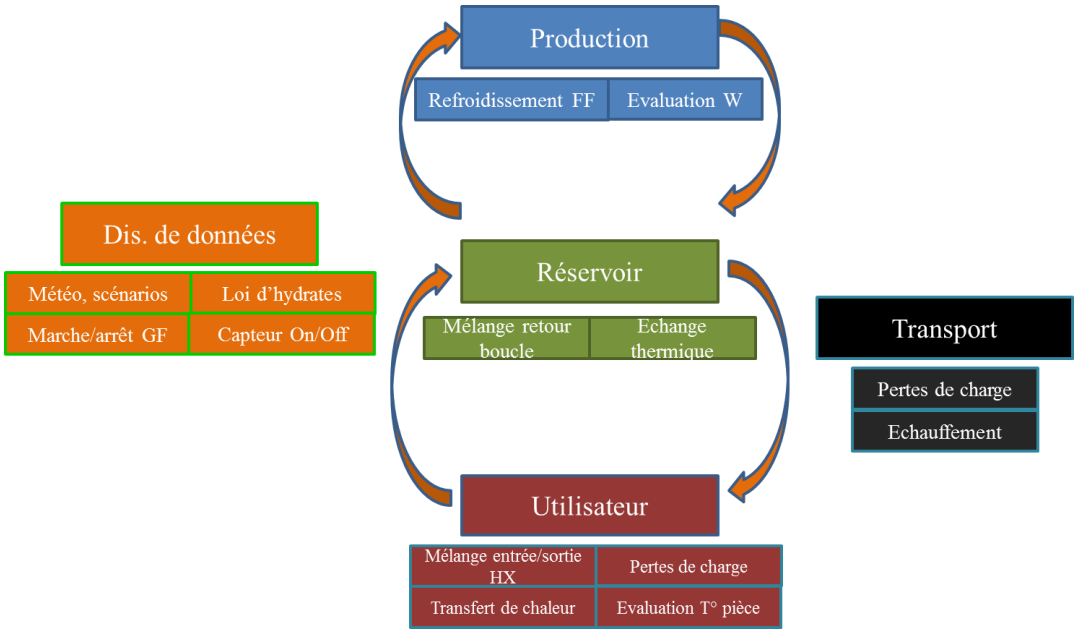


Figure 59: Schéma de l'interaction entre les différents blocs pour la simulation de l'utilisation d'un réseau de distribution

3.6 **Optimisation**

L'optimisation consiste à améliorer l'efficacité de fonctionnement d'un système. Ce procédé requiert l'élaboration d'algorithme spécifique qui s'applique à un code déjà existant. L'algorithme aura pour but uniquement de chercher les paramètres d'utilisation les plus efficaces. Afin d'appliquer ce type d'algorithme à notre système il a d'abord fallu choisir le modèle qui s'appliquait le mieux à notre domaine. Ensuite, les algorithmes d'optimisation demandant des puissances de calcul assez grandes, il aurait été difficile de les faire fonctionner sur le système présenté dans la partie 3.5. Ainsi, il a fallu modéliser un système simplifié pour faciliter le travail de l'algorithme. Ainsi, la réalisation d'un système simplifié a été nécessaire pour faciliter le travail de l'algorithme. Enfin, une fois les différents composants du système modélisés il intéressant d'envisager plusieurs configurations de manière à observer l'impact de la position de réservoir de stockage.

3.6.1 **Présentation de méthode d'optimisation**

L'efficacité du stockage thermique ou en d'autre termes le gain énergétique ou économique qu'il apporte à un système dépend à la fois du système considéré (choix du matériau de changement de phase, taille) (Zhang, Turner et al. 2011, Upshaw, Rhodes et al. 2015) et de son contrôle, c'est-à-dire la stratégie d'utilisation du réservoir (Sebzali, Ameer et al. 2014).

Que ce soit lors du dimensionnement ou du contrôle de l'installation, l'utilisation d'algorithme d'optimisation est nécessaire pour améliorer l'efficacité du système. Il est d'ailleurs préférable de coupler les deux objectifs de dimensionnement et de contrôle. Bien qu'il soit possible d'obtenir une bonne efficacité avec un système mal dimensionné et inversement. L'amélioration sera cependant moins importante.

L'optimisation est un procédé qui en présence d'une fonction J prenant ses arguments dans R^n et les envoyant dans R cherche à minimiser la valeur que renvoie cette fonction. L'équation (170) représente un cas d'optimisation sans contrainte car il n'y a pas de limites aux arguments que reçoit la fonction :

$$J(x^*) = \min_{x \in R^n} J(x) \tag{169}$$

Dans le cas de la modélisation avec contraintes, les arguments en entrée peuvent représenter des limites d'utilisation. Par exemple dans le cas du stockage thermique, la contrainte peut être de ne pas dépasser le niveau maximal de remplissage du réservoir de stockage.

Ooka et al. (2015) propose une revue bibliographique des différentes méthodes d'optimisation pour les systèmes de stockage thermique. Les méthodes d'optimisation qu'il présente peuvent être réparties entre deux classes de résolution : les méthodes heuristiques ou les méthodes du contrôle optimal (Figure 60). Les premières permettent seulement d'avoir une solution proche du résultat, tandis que les deuxièmes garantissent une solution exacte. Dans les méthodes heuristiques, on utilise des solutions basées sur une connaissance du système et des paramètres qui impactent son efficacité (Par exemple ne pas faire sécher son linge sous la pluie).Dans ces méthodes les solutions de type stockage total, partiel, groupe froid prioritaire sont classées. Ce genre de contrôle peut paraître simpliste, car le stockage est utilisé à partir d'un seuil de puissance, mais il permet tout de même d'effectuer un contrôle qui peut permettre de réaliser des économies d'énergie, la solution ne sera juste pas « optimale ». Les méthodes du contrôle optimal, à solution plus exacte, sont divisées entre les métaheuristiques et la « programmation mathématique ».

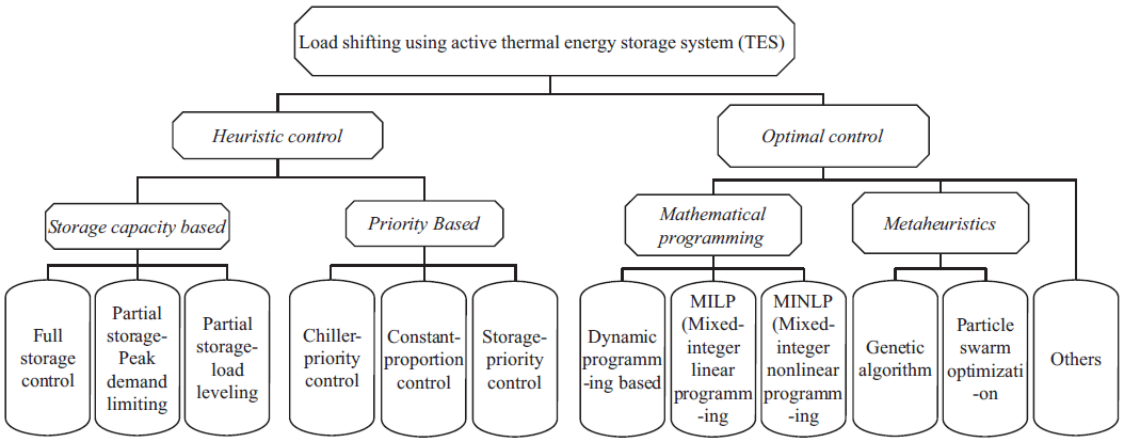


Figure 60 : Classification des méthodes d'optimisation (Ooka and Ikeda)

Les métaheuristiques sont des algorithmes d'optimisation généralement stochastique et itératif. Ces méthodes permettent de trouver une solution approchée au problème présenté. Le principe est de tester la fonction avec plusieurs solutions possibles aléatoires ou probabilistes et d'observer les minima. La zone de recherche est ensuite resserrée de manière itérative jusqu'à l'obtention d'une solution convenable. Dans ces méthodes, on trouve les méthodes de « particle swarm » ou « genetic algorithm ». Bien que la solution ne soit pas exacte, la précision de ces méthodes peuvent être améliorée en augmentant le nombre d'itérations. Un bon exemple d'utilisation de l'algorithme de « Particle swarm » est présenté dans l'article de Lee et al. (2009), où il est utilisé pour modéliser un système de stockage de glace appliqué à la climatisation.

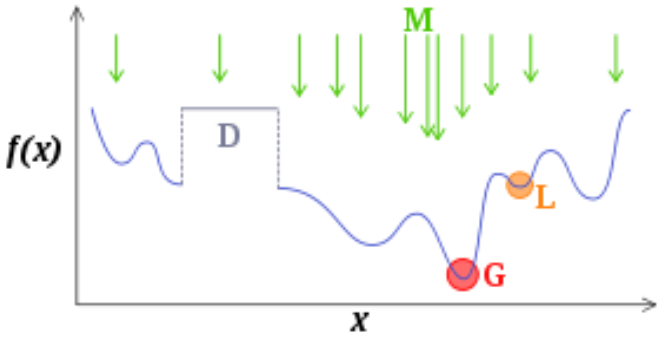


Figure 61: Optimisation métaheuristique

Dans les méthodes de « contrôle optimal », une solution exacte est recherchée, demandant généralement plus de temps de calcul ou des simplifications de calcul. Les méthodes les plus connues sont les méthodes de « Mixed-integer linear programming » et « Dynamic programming ».

Mixed-Integer Linear Programming

Le MILP consiste à créer une fonction coût comme sur l'équation (169) et à chercher à la minimiser ou à la maximiser. Pour cela, l'algorithme insère des couples de solutions de valeurs entières dans la fonction. L'algorithme calcule les différents sommets de la fonction à partir des couples. A partir de ces sommets il peut cibler les zones les plus susceptibles d'être un minimum. Avec ces premiers choix il fait ensuite varier les paramètres d'entrée de manière à minimiser ou maximiser la fonction. Le temps de calcul de cet algorithme dépend du nombre de solutions possibles. Néanmoins l'algorithme du simplex ou de « séparation et évaluation » par exemple permet de guider la solution en supprimant les branches dont la

solution proposée ne peut répondre aux besoins. Ce genre d'algorithme nécessite toutefois un ensemble de solutions élevées pour une fonction coût linéaire, par conséquent cette méthode n'a pas été choisie dans le cadre de ce travail.

Le MILP est cependant apprécié pour certains travaux de recherche car sa mise en œuvre est assez simple et si le système dépend de paramètres linéaires, l'algorithme donne une solution exacte. Dans les articles de Vetterli et al. (2012) Ashouri et al (2013) ainsi que Wakui et al. (2010), il est facile de constater que le MILP permet néanmoins d'optimiser des systèmes assez complexes décidant de négliger des équations en fonction de la finesse désirée du modèle.

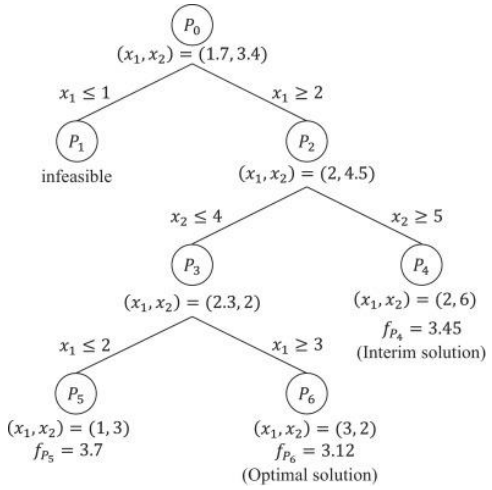


Figure 62: Séparation évaluation (Ooka and Ikeda)

Programmation Dynamique L'autre méthode de contrôle optimal utilisée est la méthode de programmation dynamique. Cette méthode consiste à observer tous les chemins envisageables pour relier un état à un autre, de les comparer afin de choisir le meilleur. Le principe est que le chemin optimal du système est la combinaison des minima de chaque sous-système. Comme représenté sur la Figure 63, l'algorithme part de la fin de la période considérée et remonte le temps pour déduire le chemin le moins coûteux.

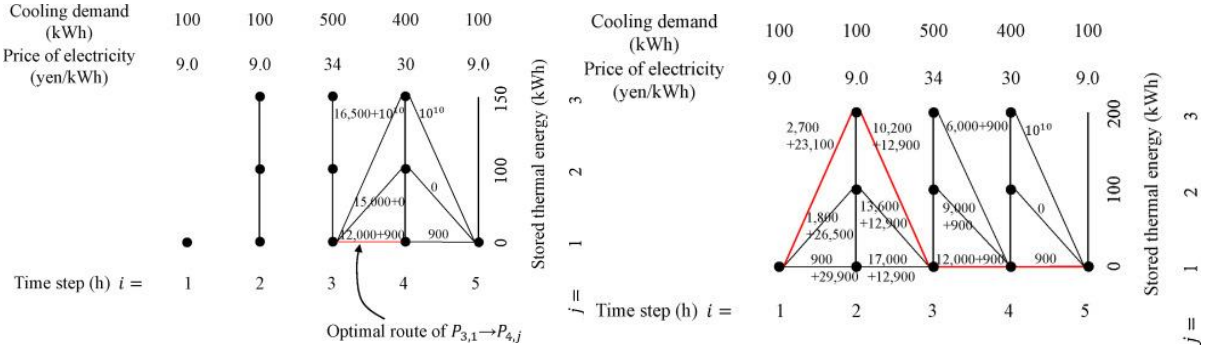


Figure 63: Algorithme de programmation dynamique

Cette méthode permet d'optimiser des problèmes non linéaires, étant donné qu'elle ne regarde que le coût : elle a ainsi été choisie comme méthode d'optimisation. Un exemple de cette méthode est présenté dans l'article de Chen et al. (2005) où elle est utilisée afin de modéliser un système de stockage de glace dans un système d'air conditionné.

3.6.2 **Présentation des composants à optimiser : modèles simplifiés**

Les modèles d'optimisation requièrent l'utilisation de modèles simplifiés car les algorithmes demandent une puissance de calcul importante. Pour cette raison, les modèles présentés dans les parties précédentes peuvent difficilement être couplés : ils ont du subir une simplification. Un schéma du modèle simplifié est représenté sur la Figure 64. Le principe de fonctionnement est que l'utilisateur doit recevoir une quantité de froid q_{bdlg}. Pour cela le système a le choix entre générer le froid produit directement avec le groupe froid, et donc générer une puissance q_{ch}, ou bien faire passer le fluide frigoporteur par le réservoir de stockage afin d'en extraire une puissance q_{IB} qui peut être ajustée en faisant circuler un débit plus ou moins important dans le réservoir changeant ainsi la puissance. Dans cette partie les modèles simplifiés des différents composants du système sont présentés.

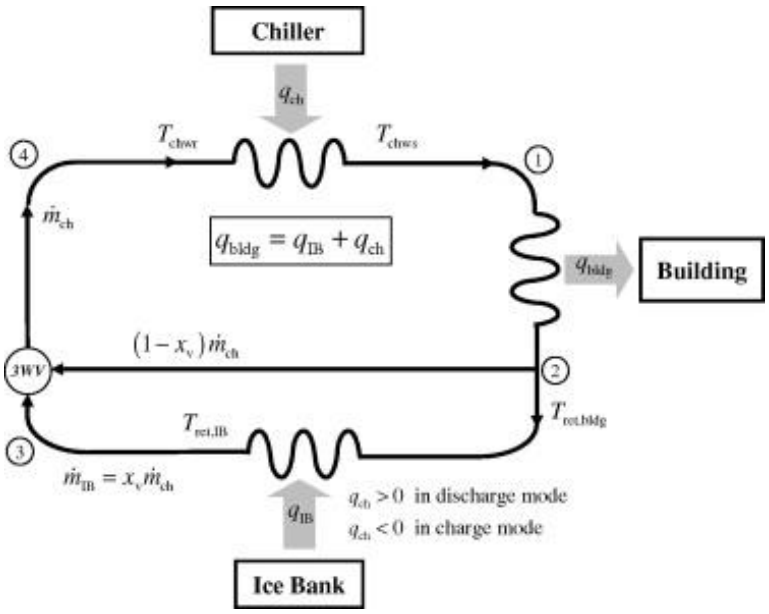


Figure 64: Schéma simplifié du système de réfrigération (Candanedo, Dehkordi et al. 2013)

Bâtiment

Le besoin en froid du bâtiment a été modélisé de manière simplifié en fonction de la température extérieure. La puissance est estimée en fonction d'une température extérieure et de la résistance thermique entre l'intérieur et l'extérieur du bâtiment. A l'instar de Candanedo et al. (2013), la journée a été divisée en segment de temps de durée identique. Ainsi la demande de puissance par heure a été évaluée comme la puissance moyenne demandée durant une heure exprimée par l'équation suivante :

$$q_{bldg} = \frac{1}{\Delta t}\int_{t}^{t+\Delta t}\frac{1}{R}(T_{ext}(t) - T_{bldg})Sdt \tag{170}$$

Où T_{bldg} représente la température de consigne à l'intérieur du bâtiment, R la résistance thermique du bâtiment en (K/W). Le but du modèle est de gérer la demande utilisateur de manière à ce qu'elle soit remplie soit par le groupe froid soit par le réservoir de stockage :

$$q_{bldg} = q_{ch} + q_{reservoir} \tag{171}$$

Afin de tenir compte de l'impact du fluide frigoporteur sur l'efficacité de l'échangeur, une efficacité d'échangeur est prise en compte dans le bilan. Ainsi la demande q_{bldg} côté utilisateur

est évaluée par l'équation 171 et la température requise pour remplir le besoin en puissance de l'utilisateur est évaluée à l'aide de l'efficacité suivant la formule suivante :

$$T_{f,e} = T_{c,e} - \frac{q_{bd\lg}}{\varepsilon \min(Q_f Cp_f, Q_c Cp_c)} \tag{172}$$

Où ε représente l'efficacité de l'échangeur, Q_c et Q_f les débits côté chaud et froid, et Cp_c et Cp_f les capacités calorifiques du fluide côté chaud et froid. Cette méthode limite donc l'utilisation du stockage car toutes les températures de stockage ne peuvent pas remplir la demande.

Groupe froid

La puissance fournie par le groupe froid (équation 173) est calculée de manière à faire correspondre la température de sortie du groupe froid et la température nécessaire à l'exigence de la demande côté utilisateur. Ainsi q_{ch} est défini par la relation suivante :

$$q_{ch} = Q_f Cp_f (T_{f,s} - T_{f,e}) \tag{173}$$

Néanmoins, la problématique de l'utilisation du groupe froid nécessite de connaître la puissance nécessaire pour remplir la demande. L'évaluation de ce paramètre dépend du travail du compresseur et donc des conditions de pression dans le circuit primaire de refroidissement elles-mêmes dépendant des conditions de température de consigne et extérieure. Ainsi la température répondant à l'exigence de la consigne utilisateur est évaluée sommairement (utilisation de l'efficacité d'un échangeur équation (172)), et l'évaporateur constituant le groupe froid est considéré comme parfait. Ainsi, la température de sortie est donc celle du fluide frigorigène permettant l'évaluation des pressions de condensation et d'évaporation grâce aux formules de Cleland (1986) :

$$P_{sat} = \exp(a_1 - \frac{a_2}{T_{sat} + a_3}) \tag{174}$$

Où a_1, a_2 et a_3 sont des coefficients représentatifs du fluide frigorigène choisi. Le travail de compression est ensuite évalué grâce à la différence entre l'enthalpie d'entrée et l'enthalpie de sortie :

$$\Delta h_{is} = \frac{c}{c-1} P_e v_e ((\frac{P_c}{P_e})^{\frac{c-1}{c}} - 1) \tag{175}$$

Où *c* est un coefficient dépendant à la fois du fluide et de la température d'évaporation. Le débit de circulation est donné par la relation :

$$\dot{m} = \frac{\eta_{vol} Vth}{v_{asp}} \tag{176}$$

Où :

$$\eta_{vol} = 0.95 - 0.0125 \frac{Pc}{Pe} \tag{177}$$

Le travail ainsi obtenu est :

$$W = \frac{\dot{m}\,\Delta h_{is}}{\eta_i \eta_{mo} \eta_{me}} \tag{178}$$

Où η_i, η_{mo} et η_{me} sont respectivement les rendements de la machine, moteur et mécanique.

Stockage

Le réservoir de stockage a été défini de manière à ce que la charge ou la décharge dépende à la fois de l'état de charge du réservoir (x_{res}) mais également de la température d'entrée du fluide dans le réservoir. Ainsi une efficacité à la charge est définie grâce à l'expression de Candanedo et al. (2013) :

$$\varepsilon_{res} = \begin{cases} 0.92 - 0.62x_{res} + 4.93x_{res}^2 - 17.07x_{res}^3 + 24.02x_{res}^4 - 12.12x_{res}^5 & \begin{cases} pour & q_{ib} < 0 \\ pour & q_{ib} > 0 \end{cases} \\ 0.49 - 0.81x_{res} + 0.98x_{res}^2 - 0.67x_{res}^3 \end{cases} \tag{179}$$

Cette expression donne la dépendance en fonction du taux de remplissage (énergétique) du réservoir. L'efficacité de transmission d'énergie au réservoir de stockage va donc dépendre de cette efficacité mais également de la température du fluide en entrée de réservoir comme le montre la relation suivante.

$$q_{stockage} = Q_f Cp_f \varepsilon_{res} (T_{e,res} - T_{s,res}) \tag{180}$$

Le niveau de charge du stockage est ensuite réactualisé par l'expression :

$$\varepsilon_{res,i+1} = \varepsilon_{res,i} - \frac{q_{stockage}}{C_{res}} \tag{181}$$

3.6.3 **Présentation des configurations étudiées**

Dans la littérature et dans l'industrie, plusieurs configurations d'utilisation de dispositif de stockage thermique sont rencontrées. En général, les auteurs étudient un seul des dispositifs et évaluent différents scénarios sans les comparer entre eux. Dans cette étude, une comparaison d'architecture et de scénarios est mise en place. Deux types de système sont proposés : un système dit « amont », un autre dit « aval ».

Système amont

Le système « amont » (Figure 65) possède un réservoir de stockage avant l'utilisateur. La charge peut être réalisée tout au long de la journée. Néanmoins, la limitation du débit de circulation dans la boucle impose une température maximale pour le réservoir de stockage. Ce type de système permet de réaliser aussi bien du stockage total que partiel (cf 1.3.1.3). Le stockage partiel est assuré par un pré-refroidissement du fluide par le groupe froid avant d'entrer dans le dispositif de stockage. Ce type de système a été étudié par Beghi et al (2014).

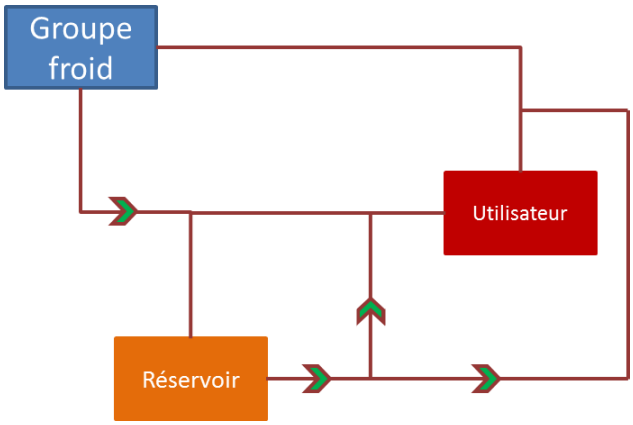


Figure 65: Système amont

Dans ce modèle une puissance limite sera définie à partir de laquelle le groupe froid doit être coupé (stockage total) ou doit stabiliser sa puissance (stockage partiel) à une valeur limite, le reste étant assuré par le réservoir de stockage. Ainsi dans cette configuration il existe trois cas possibles : la puissance demandée par l'utilisateur dépasse la puissance seuil, dans ce cas le fluide en retour de l'échangeur utilisateur est initialisé à 12 °C (température maximale dimensionnée par le système) et la température d'entrée dans l'échangeur est évaluée à l'aide de l'efficacité de l'échangeur.
Dans le cas où cette température est supérieure à celle du réservoir de stockage le flux de masse est dirigé vers le réservoir de stockage et une évaluation du débit passant dans le réservoir est effectuée afin que le fluide atteigne la température souhaitée. Le fluide doit être à une température supérieure à celle du stockage, mais dans l'hypothèse où le fluide n'est pas suffisamment refroidi par le stock, alors il pré-refroidi par le groupe froid. Si le réservoir de stockage est à une température trop haute et qu'il ne peut pas amener le fluide à la bonne température étant donné qu'il se trouve en aval du groupe froid il est automatiquement remplacé par le groupe froid.
Le deuxième cas correspond à une puissance utilisateur existante mais en dessous de la puissance maximale délivrable par le groupe froid. Dans ce cas le modèle doit laisser la possibilité de continuer la charge du réservoir de stockage. Pour cela une évaluation de la température d'entrée est à nouveau effectuée pour remplir la consigne, mais également une température d'entrée dans le stock pour charger. Si jamais la température de sortie du stock est inférieure à la température requise en entrée d'échangeur utilisateur, le fluide est envoyé à cette température chez l'utilisateur. Alors, une nouvelle température de sortie de l'utilisateur est évaluée afin de bien contrôler la température du fluide entrant dans le groupe froid et l'énergie fournie par celui-ci. Dans le cas où la température de stockage est supérieure à la température attendue par l'utilisateur, le stockage est arrêté.

Enfin le troisième cas correspond aux heures où la puissance utilisateur demandée est nulle. Ici le seul objectif du groupe froid est d'alimenter le réservoir de stockage.

Système aval

Ce système envisagé par Chen et al. (2005) (Figure 66) possède un réservoir de stockage après l'utilisateur. La charge peut être réalisée tout au long de la journée. Cependant lorsque la demande du coté utilisateur n'est pas nulle la charge du dispositif de stockage devient relativement complexe. Ce type de système est plus favorable à un stockage partiel. Dans ce cas le stockage pré-refroidi le fluide en entrée du groupe froid permettant de baisser la

puissance de celui-ci. Un avantage de ce système est qu'il permet d'utiliser des matériaux dont la température de changement de phase est plus élevée permettant ainsi d'augmenter le COP de la machine frigorifique durant la charge. Ce type de système a été étudié par Candanedo et al. (2013) et Cui et al. (2015). Le principe de fonctionnement est assez semblable au système amont mais possède tout de même une spécificité.

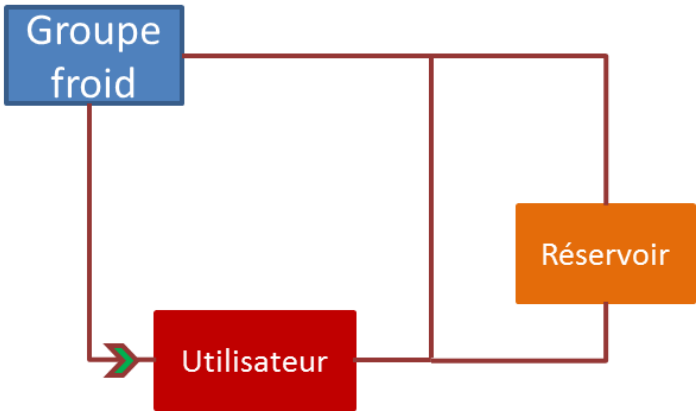


Figure 66: Système aval

Ainsi dans cette configuration il existe également trois cas possibles :

- La puissance demandée par l'utilisateur dépasse la puissance seuil, dans ce cas le fluide en retour de l'échangeur utilisateur est initialisé à 12 °C (température maximale dimensionnée par le système) et la température d'entrée dans l'échangeur est évaluée à l'aide de l'efficacité de l'échangeur. Dans le cas où cette température est supérieure à celle du réservoir de stockage le flux de masse est dirigé vers le réservoir de stockage et une évaluation du débit passant dans le réservoir est effectuée afin que le fluide atteigne la température souhaitée. Si le fluide doit être à une température supérieure à celle du stock, mais que celui-ci n'arrive pas à le refroidir suffisamment dû à des échanges thermiques trop faibles c'est le groupe froid qui refroidi le fluide jusqu'à la consigne. Si le réservoir de stockage stocke à trop haute température et qu'il ne peut pas amener le fluide à la bonne température, étant donné que cette fois-ci il se trouve en amont du groupe froid il peut pré-refroidir le fluide et le groupe froid complète. Ainsi cette configuration apporte une plus grande liberté dans la température de changement de phase.
- Le deuxième cas correspond à une puissance utilisateur existante mais en dessous de la limite. Dans ce cas le modèle empêche le réservoir de stocker de l'énergie car le principe du modèle est que tout le fluide passe chez l'utilisateur, ainsi pour qu'il puisse répondre à la demande utilisateur et stocker de l'énergie il faudrait baisser la température de manière assez peu réaliste. C'est ici que le choix de la température de changement de phase se perd.
- Enfin le troisième cas correspond aux heures où la puissance utilisateur demandée est nulle. Ici le seul objectif du groupe froid est d'alimenter le réservoir de stockage.

3.7 **Exergy**

Les parties précédentes tendent à évaluer le stockage sous forme de chaleur latente et le comparer au sensible d'un point de vue énergétique. Cette partie cherche à évaluer les mêmes dynamiques de stockage et déstockage mais d'un point de vue exergétique, afin de mesurer les irréversibilités thermodynamiques que les hydrates entraînent dans le système par leur changement de phase, leur circulation et bien sûr les échanges de chaleur. Dans un premier temps les bilans enthalpique et entropique seront présentés. Ensuite le calcul de l'exergie ainsi que les rendements exergétiques sera réalisé.

Les bilans 1er et 2nd principe seront exprimés grâce à la Figure 67 où un schéma simplifié des systèmes étudiés est représenté.

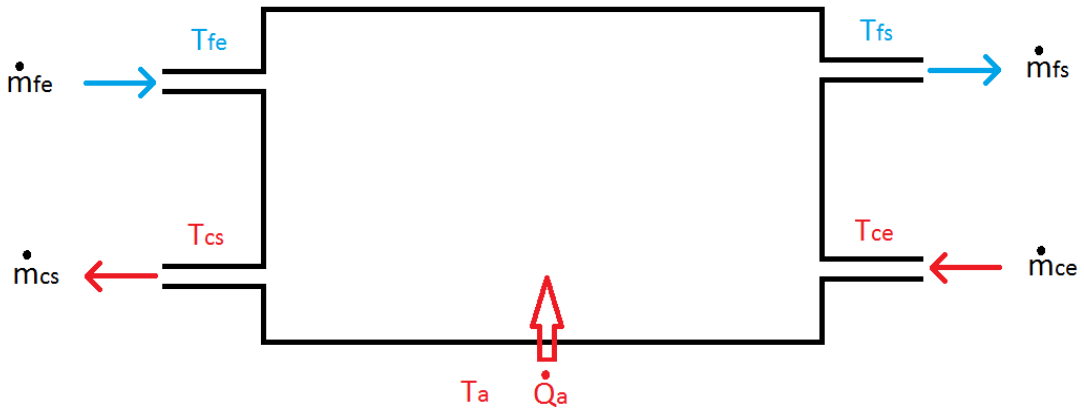


Figure 67: Schéma global simplifié de l'échangeur de chaleur et du réacteur

La Figure 67 s'inspire des travaux de Bejan (2002) pour représenter un schéma simplifié d'une analyse énergétique/exergétique appliquée à un système ouvert dans lequel deux fluides circulent à des températures différentes et qui échange de la chaleur avec son environnement. Le système est défini comme suit :

- Les entrées/sorties du fluide froid (débit massique $\dot{m}_{f,e}/\dot{m}_{f,s}$, température $T_{f,e}/T_{f,s}$) - et du fluide chaud (débit massique $\dot{m}_{c,e}/\dot{m}_{c,s}$, température $T_{c,e}/T_{c,s}$).

- L'échange thermique entre l'échangeur et l'extérieur (température T_a) est caractérisé par la chaleur Q_a.

L'application du premier principe donne les équations suivantes :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \sum_e \dot{m} h - \sum_s \dot{m} h + \dot{Q}_a + \dot{W}_f + \dot{W}_c \qquad (182)$$

Avec $\frac{dE}{dt}$: la variation d'énergie interne du système analysé.

$$dE = \sum_{mat} m_{mat} de_{mat} = \sum_{mat} m_{mat} c_{p,mat} dT \quad (183)$$

$\dot{Q}_a$: l'échange thermique entre le système et l'extérieur calculé par une intégration surfacique sur la surface externe de l'échangeur :

$$\dot{Q}_a = \int_{S_{ext}} h_{ext} \left(T_a - T_p\right) dS \quad (184)$$

Pour la partie coulis le terme $c_{p,mat} dT$ est remplacé par dh_f avec h_f l'enthalpie du coulis défini par une fonction d'état tenant compte de la fraction d'hydrates et des contributions de chaleur sensibles et latente :

$$h_f\left(T_{cal}\right) = \int_{T_{cc(xi)}}^{T_{cal}} \left(\Delta H \left.\frac{\partial X}{\partial T}\right|_{Tcc} + X(T) c_{p,hyd}(T) + \left(1 - X(T)\right) c_{p,liq,f}(T) \right) dT \quad (185)$$

Pour le fluide chaud (eau), la fonction de l'enthalpie s'écrit :

$$h_c\left(T_{cal}\right) = \int_{T_0}^{T_{cal}} c_{p,liq,c}(T) dT \quad (186)$$

Quant au second principe il s'écrit :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_e \dot{m} s - \sum_s \dot{m} s + \frac{\dot{Q}_a}{T_a} + \dot{S}_{gen} \quad (187)$$

Avec $\frac{dS}{dt}$: la variation d'entropie interne du système analysé. Elle est calculée de manière analogue à la variation de l'énergie interne :

$$dS = \sum_{mat} m_{mat} \frac{c_{p,mat}}{T} dT \quad (188)$$

$\dot{Q}_a$: l'échange thermique entre le système et l'extérieur calculé par une intégration surfacique sur la surface externe de l'échangeur :

$$\dot{Q}_a = \int_{S_{ext}} h_{ext}\left(T_a - T_p\right) dS \tag{189}$$

Pour la partie coulis $\frac{c_{p,mat}}{T} dT$ est remplacé par dS_f avec l'entropie spécifique s_f calculée par la fonction $s_f(T_{cal})$, une fonction d'état tenant compte de la fraction d'hydrates et des parties sensible et latente :

$$s_f(T_{cal}) = \int_{T_{cc(xi)}}^{T_{cal}} \left(\frac{\Delta H}{T} \frac{\partial wt}{\partial T}\bigg|_{Tcc} + \frac{wt(T) c_{p,S}(T)}{T} + \frac{(1 - wt(T)) c_{p,liq,f}(T)}{T} \right) dT \tag{190}$$

Pour le fluide chaud (eau), la fonction de l'entropie spécifique s'écrit comme suit :

$$s_c(T_{cal}) = \int_{T_0}^{T_{cal}} \frac{c_{liq,c}(T)}{T} dT \tag{191}$$

Donc, la génération de l'entropie à la suite de phénomènes irréversibles internes peut être calculée :

$$\dot{S}_{gen} = \frac{dS}{dt} - \left(\dot{m}_{f,e}\, s_f(T_{f,e}) + \dot{m}_{c,e}\, s_c(T_{c,e}) \right) + \left(\dot{m}_{f,s}\, s_f(T_{f,s}) + \dot{m}_{c,s}\, s_c(T_{cs}) \right) - \frac{\dot{Q}_a}{T_a} \tag{192}$$

En connaissant l'entropie générée par le système, il suffit de la multiplier par une température de référence T_0 afin d'obtenir les pertes exergétiques engendrées par le système comme montré ci-dessous :

$$\dot{P}_{ex} = T_0 \dot{S}_{gen} \tag{193}$$

Dans cette étude, la température de référence T_0 est définie comme étant la température ambiante de la cellule T_a = 10 °C.

Il est également envisageable de calculer l'exergie par une combinaison des deux principes en soustrayant le 1er au 2nd multiplié par la température de référence.

Une équivalence du rendement énergétique existe également, il suffit de diviser l'exergie engendrée pour obtenir une prestation divisée par l'exergie fournie pour cette prestation.

Chapitre IV : Résultats et discussion

4 Résultats et discussion

Dans ce chapitre, les principaux résultats obtenus à l'aide du dispositif expérimental et des différents modèles seront présentés et discutés selon les axes suivants : stockage, distribution, échangeur de chaleur, système global.

Concernant le stockage, l'étude concernera principalement les hydrates, et dans une moindre mesure la paraffine et la glace. Tout d'abord, l'impact des hydrates de CO_2 sur les caractéristiques énergétiques du stockage sera étudié sur le dispositif expérimental. Pour cela, le modèle de réacteur sera validé sur des données expérimentales, pour un système stockant uniquement de l'eau puis des hydrates de CO_2. Cette étape de validation du modèle permettra par la suite de mieux comprendre les mécanismes de formation et de stockage mais également de valider les propriétés des hydrates de CO_2 qui impactent la capacité de stockage. Le modèle et les résultats expérimentaux seront ensuite utilisés de manière à observer l'impact de différents paramètres sur l'efficacité du stockage, avec un focus particulier sur l'impact de la pression, mais aussi une étude paramétrique du niveau de remplissage de la cuve de stockage. Enfin une analyse exergétique du procédé de stockage sera présentée.

Après cette analyse des propriétés de stockage, les propriétés d'écoulement des coulis d'hydrates de CO_2 seront analysées expérimentalement puis serviront à valider un modèle de prédiction des pertes de charge d'un coulis en fonction de son débit de circulation et de sa teneur en hydrates. Par ailleurs, l'impact des hydrates de CO_2 sur un échangeur de chaleur sera observé expérimentalement, ce qui permettra également de valider un modèle d'échangeur de chaleur. Ce modèle d'échangeur sera ensuite couplé au modèle rhéologique afin de chercher un optimum d'utilisation d'un coulis d'hydrates (compromis entre puissance délivrée et puissance de pompage).

Après l'étude réalisée sur le dispositif expérimental, une étude sur un système de réfrigération secondaire couplé à un dispositif de stockage sera réalisée en se basant sur le modèle décrit dans la section 3.5. Cette partie intègrera tout d'abord une validation du couplage des modules stockage/déstockage, puis proposera une simulation de réseaux de distribution de froid. Ce modèle global proposera également une étude énergétique et exergétique des systèmes pour différents types de matériaux de stockage. Enfin une étude d'optimisation sera réalisée, d'après la méthode décrite dans la section 3.6, afin d'observer l'impact des scénarios d'utilisation de l'énergie stockée ainsi que de la position du réservoir de stockage sur la consommation énergétique du système.

4.1 Stockage d'énergie thermique

Plusieurs matériaux ont été étudiés dans le cadre de ce travail. Outre les hydrates de CO_2 qui représentent la majeure partie de l'étude, les dispositifs de stockage par paraffines et glace ont été modélisés. Cette section commence par les résultats expérimentaux et théoriques du réservoir de stockage d'hydrates (Cf 3.2.2). Plusieurs paramètres sont étudiés, notamment l'impact de la pression initiale sur la dynamique de stockage. On s'intéresse en particulier à différents critères de flexibilité, définis par Ulbig et al (2015), tels que l'énergie, la puissance, et le temps de charge. Une analyse exergétique est effectuée afin de comparer la performance du stockage par hydrate et par eau. La modélisation du changement de phase de la glace dans une cellule ATD (Analyse Thermo Différentielle) est également présentée. Les résultats de la modélisation des réservoirs de stockage par paraffine seront présentés en Annexe 7.

4.1.1 Stockage dans le dispositif expérimental

Cette partie traite de l'approche énergétique et exergétique réalisée sur le dispositif expérimental traité dans la section 2.1 et 3.7. Cette approche consiste tout d'abord à valider le modèle de réacteur présenté dans la section 3.2.2 qui servira par la suite à réaliser une étude prédictive sur un réservoir de stockage adimensionnel. Ensuite une étude expérimentale sur la dynamique de stockage utilisant des matériaux à changement de phase est présentée.

4.1.1.1 *Validation du modèle*

Le modèle du réservoir de stockage (Cf. 3.2) a été validé par des résultats expérimentaux obtenus sur le dispositif expérimental de la section 2.1. La validation est effectuée en deux étapes. Tout d'abord, un refroidissement de la cuve contenant uniquement de l'eau liquide est observé de manière à pouvoir vérifier si les échanges thermiques sont bien prédits par le modèle. La seconde étape a pour but de valider le modèle utilisé pour prédire le comportement thermique des coulis d'hydrates dans le réservoir.

4.1.1.1.1 Validation sur l'eau

Le modèle a dans un premier temps été testé sur de l'eau afin de valider les coefficients d'échange utilisés dans la double enveloppe et avec l'extérieur, ainsi que les transferts de chaleur dans les parois du réservoir. Les résultats du modèle ont été comparés avec ceux d'une expérience où le réservoir ne contenait que de l'eau et était soumis à un refroidissement jusqu'à l'équilibre thermique avec une consigne à 2 °C. Sur la Figure 68, les températures relevées durant l'expérience sont comparées aux températures prédites par le modèle. Une superposition des températures est observée avec une erreur inférieure à 0.1 °C durant toute l'expérience démontrant la justesse du modèle sans changement de phase, et donc sa capacité à prédire les transferts thermiques au travers des parois du réacteur.

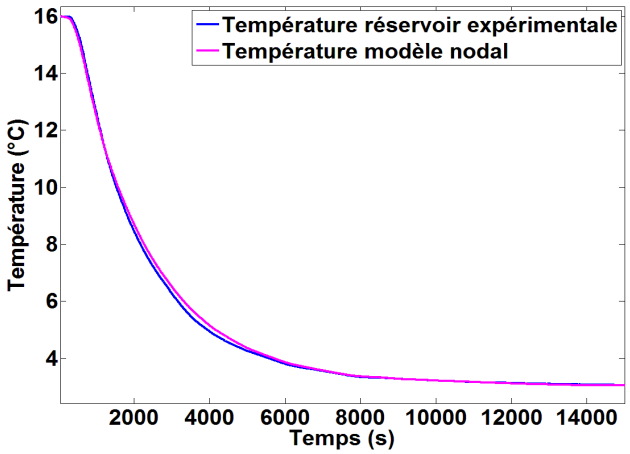


Figure 68: Comparaison des températures expérimentale et théorique du réacteur agité.

4.1.1.1.2 Validation sur des hydrates de CO_2

Par la suite, le modèle a été testé lors de formations d'hydrates de CO_2 de manière à valider le modèle de changement de phase utilisé dans la capacité calorifique apparente (Cf. 3.2.1.1). Les données de trois expériences réalisées à 3 pressions initiales différentes (2.5, 2.7 et 2.9 MPa) ont été utilisées. La formation d'hydrates peut être observée par le changement de pente de la courbe de refroidissement de la solution. La Figure 69 montre que le changement de phase commence à une température d'autant plus élevée que la pression initiale est grande :

cet effet sera étudié dans la section 4.1.1.2. A nouveau, le suivi en température entre expérimental et modèle est très proche. Un léger décalage est observable au moment du changement de phase. Cette erreur provient du fait que le modèle ne prend pas en compte le degré de surfusion inévitable dans ce type de procédé. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation montre la capacité du modèle à prédire correctement le changement de phase des hydrates. La dynamique de refroidissement est plus lente en comparaison de la Figure 68 représentant le refroidissement d'eau pure. Cette diminution de dynamique de charge est causée par le dégagement de chaleur généré par la formation de cristaux d'hydrates de CO_2 qui est donc bien pris en compte par le modèle.

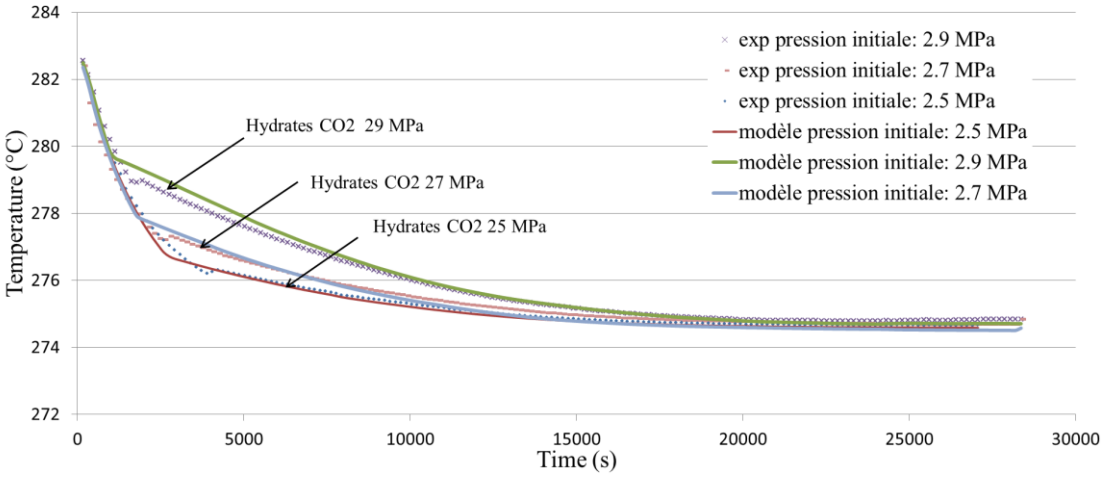


Figure 69: Comparaison courbe expérimentale et théorique de formation d'hydrates de CO_2 pour différentes pressions initiales

4.1.1.2 *Impact de la pression sur la dynamique de stockage*

L'ajout de matériau à changement de phase dans un dispositif de stockage permet d'augmenter la quantité d'énergie stockée grâce à l'utilisation de la chaleur latente. Néanmoins plusieurs auteurs ont souligné le fait que pour certains matériaux leur utilisation dégrade les transferts de chaleur (Velraj, Seeniraj et al. 1999) et diminue ainsi l'efficacité du stockage. De plus, stocker une quantité plus importante d'énergie peut requérir un temps de stockage plus important dégradant ainsi l'intérêt du dispositif de stockage en raison d'une perte de flexibilité. Le but de ce protocole est d'observer si l'utilisation de coulis d'hydrates sous pression dans le but de stocker de l'énergie peut être bénéfique pour l'efficacité du système. Pour cela, la dynamique de stockage sera observée pour des différentes formations d'hydrates en faisant varier la pression initiale. On étudiera en particulier l'influence de la pression sur la surfusion, sur l'énergie stockée et sur l'efficacité du stockage.

4.1.1.2.1 Influence de la pression sur la surfusion

Cette partie vise à étudier un critère pouvant diminuer l'efficacité du stockage : la surfusion. Il s'agit ainsi d'observer et de comparer les temps d'induction en fonction de la pression initiale, mais également l'écart par rapport à la courbe d'équilibre dans le but de savoir si le temps d'induction dépend de son écart à la courbe d'équilibre.

Ces évaluations sont réalisées grâce aux équations (105), (106), (107) et (108). Tout d'abord, le temps d'induction a été mesuré pour plusieurs pressions initiales (Figure 70) selon le protocole expérimental présenté dans la partie 2.2.2. La Figure 70 montre que le temps

d'induction diminue considérablement avec l'augmentation de la pression initiale. En effet pour une pression supérieure à 2.7 MPa, le temps d'induction est inférieur à 20 minutes tandis que pour les faibles pressions il peut dépasser l'heure. Ce temps d'induction est très préjudiciable pour l'efficacité du stockage étant donné que durant ce temps aucune énergie n'est réellement considérée comme stockée car la température du liquide va ré-augmenter au moment de la rupture de surfusion, l'énergie frigorifique sensible étant consommée.

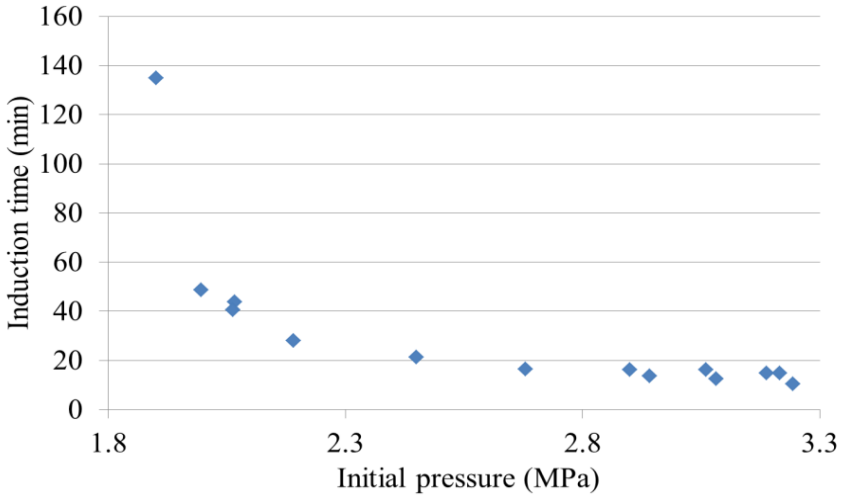


Figure 70 : Temps d'induction en fonction de la pression initiale

Lorsque la pression initiale du système est élevée, le système rencontre plus rapidement la courbe d'équilibre (*LHV*), observée sur le diagramme (*P*,*T*) (Figure 71), et donc pour des températures plus élevées. Or, le système étudié est refroidi grâce à des transferts de chaleur avec une source froide, ce qui fait que plus la température du système est élevée, plus les échanges thermiques avec la source froide sont élevés, induisant une plus forte dynamique de refroidissement. Cela implique que pour des pressions élevées la température du système s'écarte plus rapidement de la température de la courbe d'équilibre, ce qui pourrait favoriser la rupture de surfusion.

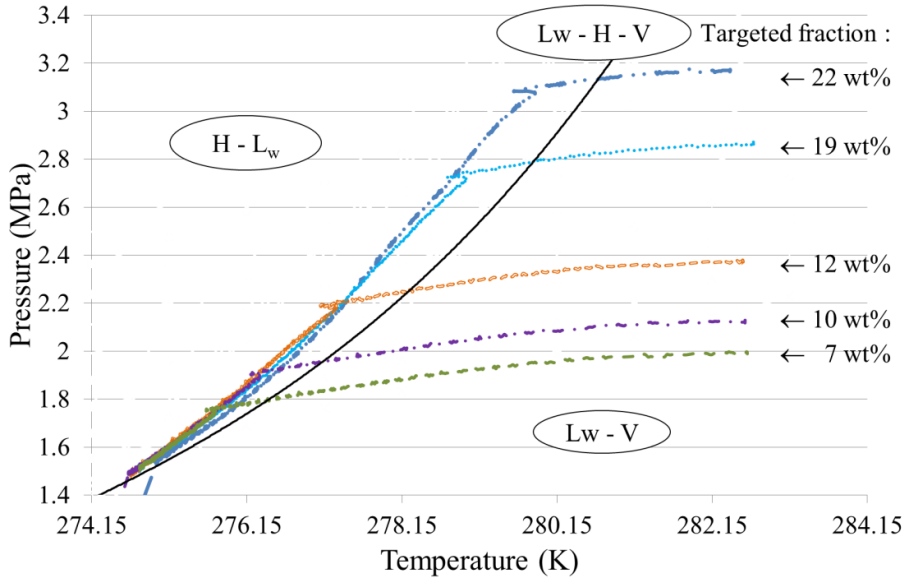


Figure 71: Représentation de la formation des coulis d'hydrates sur un diagramme (*P*,*T*)

C'est dans le but d'observer l'effet de l'écart avec la courbe d'équilibre que les pressions et températures de surfusion ont été mesurées (Figure 72). Les écarts par rapport à la courbe d'équilibre restent comparables pour les différentes pressions : le temps d'induction dépend donc principalement du temps de refroidissement. Pour les plus faibles pressions initiales, la température de changement de phase est plus basse, donc plus proche de la température de source froide, et ainsi avec une dynamique de refroidissement moins importante : ce système met donc un temps plus long à atteindre les conditions nécessaires à la cristallisation.

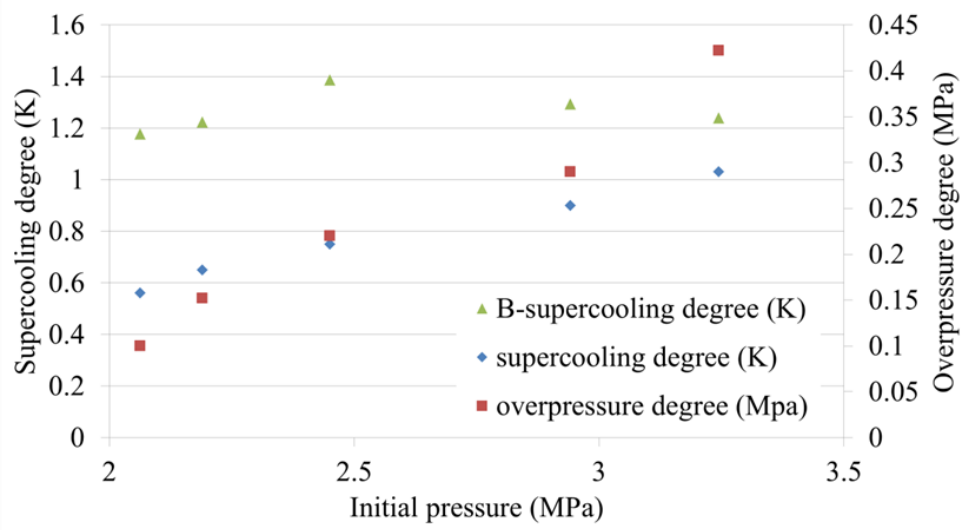


Figure 72: Ecart de température entre la température de changement de phase théorique et le début de surfusion et écart de pression entre la pression changement de phase théorique et le début de surfusion

Le fait que la durée de surfusion dépende de la pression initiale du système (en raison d'une température de changement de phase plus élevée) peut bien sûr être compensé par une température de consigne dans la double enveloppe plus basse. Cependant abaisser la température de consigne du groupe froid diminue son coefficient de performance. Dans ces systèmes il semble donc préférable de favoriser des pressions de stockage plus élevées de manière à réduire le temps d'induction.

4.1.1.2.2 Impact de la pression sur l'énergie stockée

La Figure 73 représente l'énergie stockée et la fraction d'hydrates évaluées à la fin du processus de stockage lorsque l'équilibre thermique a été atteint pour plusieurs pressions initiales. Comme illustré sur la Figure 73, la fraction massique d'hydrates augmente linéairement avec la pression initiale ; cette augmentation est évidente, étant donné la forme de l'équation de Marinhas présentée dans la section 2.2.2 où le nombre de moles d'hydrates dépend directement du nombre total de moles de CO_2 présent dans le système, qui est donné par le couple de condition initiale (P,T) du système encore à l'état vapeur-liquide. De plus, il apparait sur la Figure 71 que les conditions finales (P,T) de chaque système sont quasi-identiques avec une légère différence due aux conditions opératoires pouvant être éventuellement impactée par un gonflement de la phase liquide plus important. Le fait que la pression finale soit la même pour tous les systèmes est due au fait que la formation d'hydrates s'achève à une même température (fixée par la consigne du groupe froid) sur la courbe d'équilibre triphasique L_w-H-V malgré des conditions de pression initiales différentes (Figure 71). Ainsi, une pression initiale supérieure augmente forcément la quantité totale de CO_2 présente dans le système, et donc la fraction solide finale, compte tenu du fait que les

conditions finales sont identiques. Cette augmentation de fraction massique s'accompagne d'une augmentation notable de l'énergie stockée (Figure 73) qui s'explique par la grande différence entre la capacité de stockage importante sous forme latente (formation de cristaux) et moins importante sous forme sensible (refroidissement d'un matériau). Cependant, augmenter l'énergie stockée par le système n'est pas suffisant pour rendre un dispositif de stockage attractif ; il est nécessaire que celui-ci permette au système d'augmenter sa flexibilité. Les critères de flexibilité d'un dispositif de stockage ont été définis par Ulbig et al (2015) sous la forme de trois propriétés qui sont l'énergie, la puissance et la rampe de puissance, c'est-à-dire la capacité du dispositif à maintenir une puissance de charge constante (non dégradée au cours de la charge). Ces différents critères vont ainsi être étudiés dans ce chapitre pour un dispositif de stockage par coulis d'hydrates de CO_2.

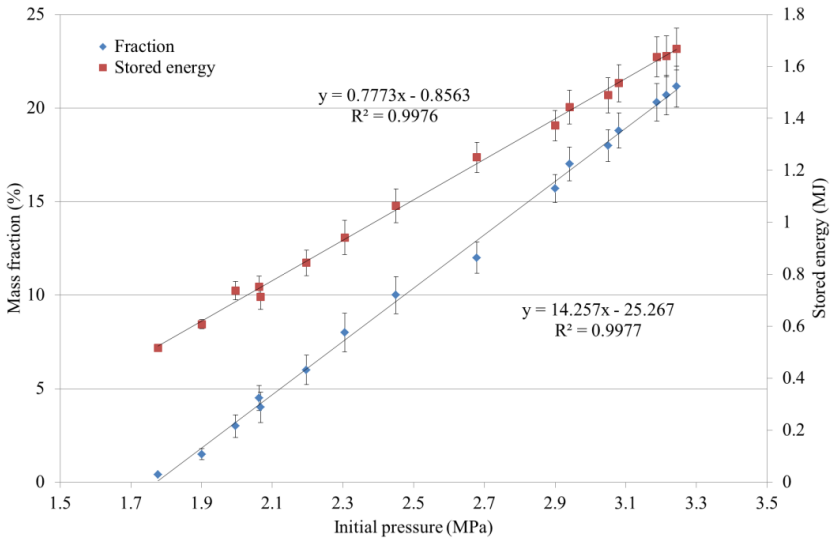


Figure 73: Fraction volumique atteinte et énergie stockée en fonction de la quantité de CO_2 initiale présente dans le système

4.1.1.2.3 Impact de la pression sur la dynamique de stockage

La Figure 74 représente l'évolution de température dans le réservoir pour différentes pressions initiales au moment de la charge du dispositif de stockage. Ces courbes sont toutes caractérisées par une descente en température, un pic de surfusion suivi d'une nouvelle dynamique de refroidissement jusqu'à atteindre un plateau de stabilisation. Plus la pression initiale est élevée, plus le pic de surfusion intervient tôt comme annoncé précédemment, alors que pour les faibles pressions (inférieure à 2.06 MPa) la dynamique de refroidissement commence à ralentir voir à atteindre un plateau de stabilisation avant la rupture de surfusion, ce qui se traduit par une longue période durant laquelle le système emmagasine peu d'énergie. La pente de refroidissement est plus prononcée pour les pressions plus élevées (pressions supérieures à 2.06 MPa) et les plateaux de stabilisation (post surfusion) semblent être atteints dans un laps de temps identique.

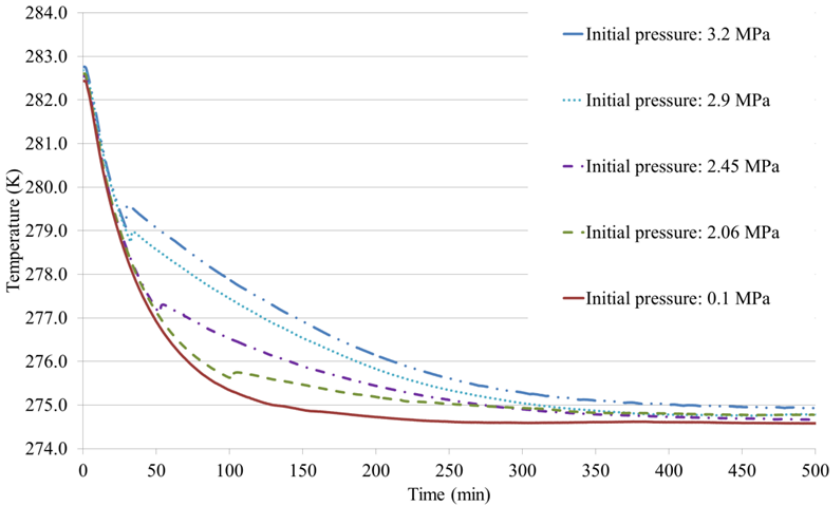


Figure 74: Dynamique de refroidissement de la cuve de stockage pour différentes pression initiales

La suite de l'étude analyse les événements se déroulant durant ce refroidissement, en termes d'énergie, de temps et de puissance. Dans cette section, l'énergie stockée sera d'abord évaluée au cours du temps pour ensuite remonter à une puissance moyenne durant le stockage (cf. section suivante). Cette vision permettra d'évaluer si l'augmentation de l'énergie stockée grâce aux hydrates ne l'a pas été aux dépens de l'efficacité de la dynamique de stockage par rapport au stockage sensible.

Dans la section précédente, il a été montré qu'il était possible d'augmenter la quantité d'énergie stockée en utilisant des pressions initiales plus élevées dans la cuve de stockage. Cependant, comme évoqué précédemment, le temps mis pour stocker cette énergie est également un critère à prendre en compte. De ce fait, le temps nécessaire pour atteindre différents niveaux de charge dans le système a été mesuré pour différentes valeurs de pression initiale. Comme indiqué dans la section 2.2.3, le pourcentage de charge correspond à la quantité d'énergie emmagasinée par le système au temps t divisé par le maximum d'énergie emmagasinée par le système à la fin du processus de stockage. L'évolution du pourcentage de charge a ainsi été évaluée et représentée sur la Figure 75 pour un système ne contenant d'abord pas d'hydrates en mettant le système à pression atmosphérique (0.1 MPa), et ensuite pour différentes pressions initiales (2.06, 2.45 et 3.2 MPa) de manière à changer la concentration en hydrates. Cette manière de représenter la dynamique de charge ne permet pas d'observer la quantité d'énergie stockée, il est cependant évident que la quantité d'énergie stockée par de l'eau seule est moins importante que lors de la présence d'hydrates comme indiqué sur la Figure 73.

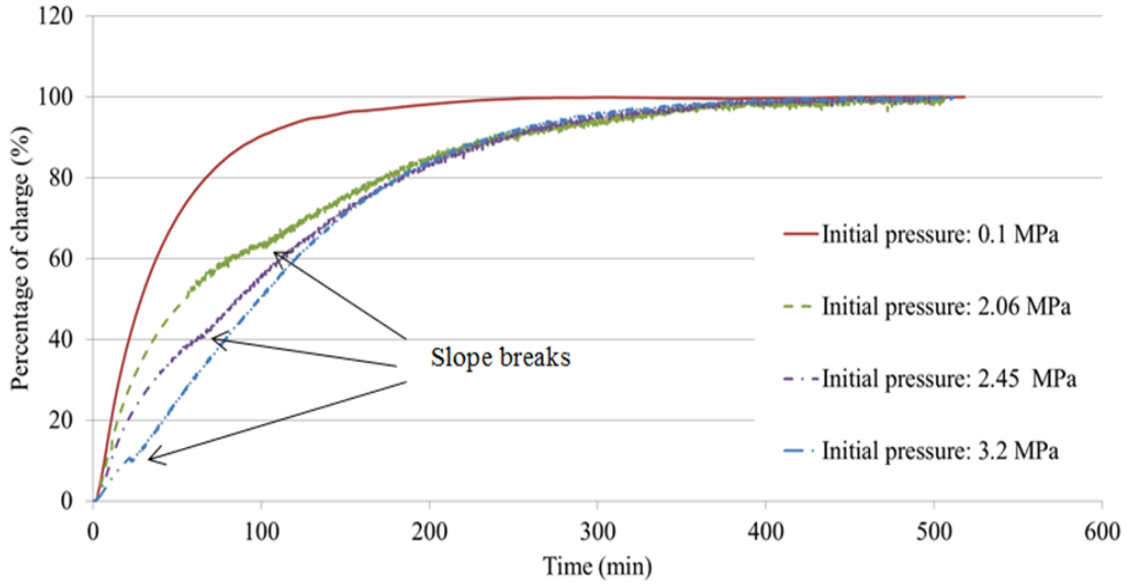


Figure 75: Evolution du pourcentage de charge en fonction du temps pour différentes fractions volumiques

La Figure 75 montre que les courbes représentant la charge des hydrates sont constituées de deux tendances séparées par une rupture de pente. En fait, durant la première phase, la courbe représente un stockage qui n'est due qu'à la chaleur sensible. Ainsi lors de la première phase, la différence de pente entre les courbes n'est pas due à une différence d'énergie stockée au cours du temps, étant donné que chaque système accumule la même quantité d'énergie dans l'état liquide-vapeur durant cette première période, mais découle surtout de la manière de normaliser la dynamique de stockage. Après un certain temps la pente de la courbe commence à décroitre en raison de l'équilibre thermique qui commence à s'établir entre le fluide contenu dans la cuve et la double enveloppe. Cependant dans le cas des systèmes formant des hydrates une rupture de pente a lieu témoignant du début de formation des hydrates. Cette seconde partie de la courbe intègre donc une augmentation de la capacité de stockage (stockage sensible + latent). De plus, la chaleur latente dégagée par la formation des hydrates permet de stabiliser le fluide à une température plus élevée, augmentant les transferts thermiques entre le coulis et la double enveloppe et donc la dynamique de stockage du système (Figure 75, augmentation de la pente de la courbe après la rupture de surfusion). Cependant dans le cas des pressions initiales les plus faibles (i.e. faible fraction d'hydrates formée), comme 2.06 MPa, la rupture de pente a lieu après un temps assez long, lorsque la dynamique de refroidissement est déjà ralentie par l'équilibre thermique qui s'installe. Ainsi, pour les plus basses pressions, l'augmentation en énergie stockée et l'amélioration de la dynamique de charge due au stockage latent sont faibles. Par contre dans le cas de pressions initiales plus importantes comme 2.45 et 3.2 MPa, la rupture de pente a lieu assez tôt lors de la charge, et à plus haute température permettant ainsi de maintenir une meilleure dynamique de charge grâce à des transferts thermiques plus importants.

Enfin, on constate sur la Figure 75 que les courbes représentant les charges pour des pressions de 2.06, 2.45 et 3.2 MPa se rejoignent à un pourcentage de 80 %, ce qui signifie que les systèmes à pressions initiales plus élevées peuvent stocker plus d'énergie pendant la même période. Cette constatation sera reprise par la suite avec des représentations en valeurs absolues Figure 77.

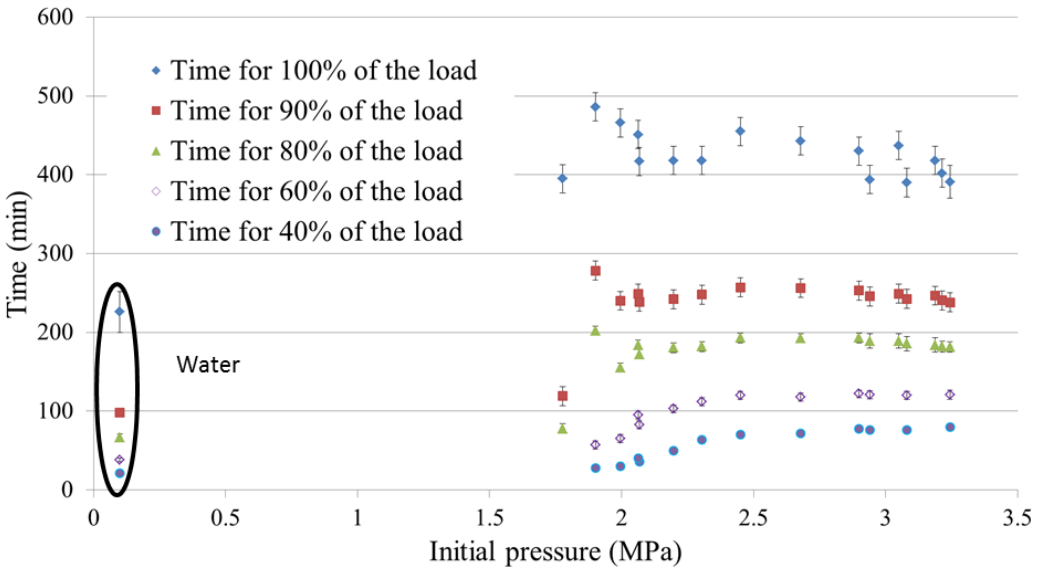


Figure 76: Temps de stockage en fonction du pourcentage de charge

Afin d'analyser quantitativement l'effet de la pression initiale sur le temps de charge, plusieurs pourcentages de charge ont été étudiés. La Figure 76 représente ces temps de charge en fonction de la pression initiale pour 40 %, 60 %, 80 %, 90 %, et 100 % de charge. Premièrement, il apparait que l'erreur de mesure du temps de charge augmente avec le taux de charge en raison d'une dynamique de refroidissement plus lente rendant le temps passé dans l'incertitude de calcul de l'énergie plus grand. On constate toutefois une tendance identique pour les différentes charges, avec une zone de transition autour de 2 MPa entre deux dynamiques de charge. A basse pression, la dynamique de charge est relativement rapide (faible temps), mais correspond à une quantité d'énergie stockée assez faible. A plus haute pression, le système stocke une quantité d'énergie plus importante, mais son temps de charge représenté en termes de pourcentage de charge est plus long. Cependant, un même pourcentage de charge pour des fractions d'hydrates différentes (différentes pressions initiales) n'est pas équivalent à une même énergie stockée. En conséquence, cette analyse de dynamique de stockage exprimée en termes de pourcentage de charge doit être accompagnée par une analyse de la dynamique exprimée en valeur absolue. Toutefois, afin de représenter des valeurs d'énergie et de temps qui peuvent être très différentes, il est possible de les normer par rapport aux valeurs de base pour l'eau.

Ainsi, la Figure 77 représente pour différentes pressions initiales l'énergie stockée normalisée par le maximum d'énergie stockée par l'eau (cf 2.2.3) en fonction du temps lui aussi normalisé par le temps nécessaire pour atteindre la charge complète de l'eau.

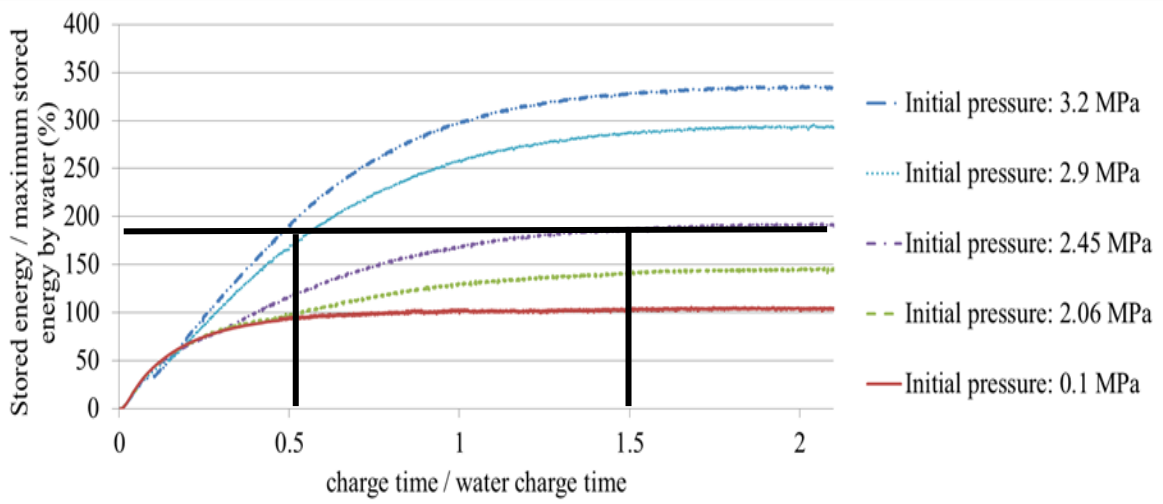


Figure 77:Pourcentage d'énergie stockée par rapport à l'eau en fonction du temps normé par le temps de charge de l'eau

La Figure 77 montre que les coulis d'hydrates (pression initiale allant de 2.06 à 3.2 MPa) sont capables de stocker plus d'énergie qu'un système composé uniquement d'eau durant le même laps de temps (jusqu'à 300 % pour une pression initiale de 3.2 MPa). De plus, la quantité d'énergie stockée par les hydrates augmente avec la pression initiale rendant possible de stocker la même quantité d'énergie pour des laps de temps différents. Par exemple, augmenter la pression initiale de 2.45 MPa à 3.2 MPa permet de stocker le double de l'énergie avec de l'eau mais durant un laps de temps qui diffère d'un facteur 3 : pour 180% de l'énergie stockée par l'eau, le temps de charge (normalisé) va de 1.5 à 0.5.

Le premier facteur expliquant cette dynamique de charge supérieure pour les pressions initiales élevées est tout simplement dû aux échanges de chaleur avec la source froide. En effet, comme évoqué précédemment, plus le changement de phase a lieu à des températures élevées plus le groupe froid peut soustraire de la chaleur dégagée par les hydrates au moment de leur formation grâce à la plus grande différence de température entre les deux sources. Par opposition, pour des pressions faibles, où la température de changement de phase est basse, l'écart de température avec la source froide sera faible et donc la formation des cristaux plus difficilement compensée.

L'autre facteur vient de la cinétique de formation des cristaux et de la forme de la courbe d'équilibre (Figure 78). Cette courbe d'équilibre n'est pas linéaire, mais plutôt de type exponentiel, ce qui fait que lorsque la température est élevée, le suivi de cette courbe impose au système de baisser plus en pression qu'en température et inversement pour un couple pression température faible. Or une forte variation de pression nécessite une forte formation de cristaux d'hydrates. Ainsi former à haute température est plus intéressant car la formation se fera en plus grande quantité et elle sera favorisée par l'écart de température avec la source froide.

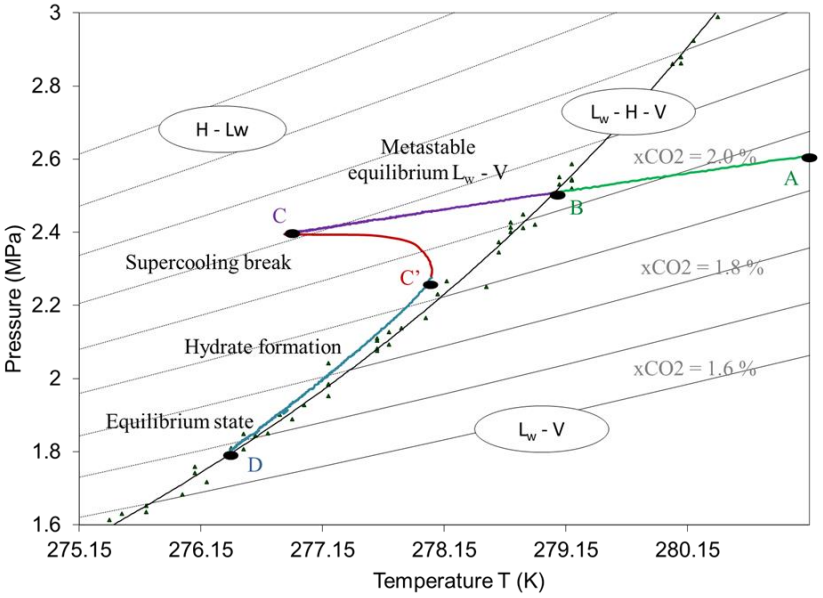


Figure 78: Diagramme de phase (P,T) du mélange eau-CO_2

L'évolution de la fraction d'hydrates en fonction de la température est représentée sur la Figure 79 pour différentes pressions initiales. Le premier constat est que ces courbes ne sont pas linéaires en fonction de la température, phénomène attendu au vu des observations faites sur la forme de la courbe d'équilibre.

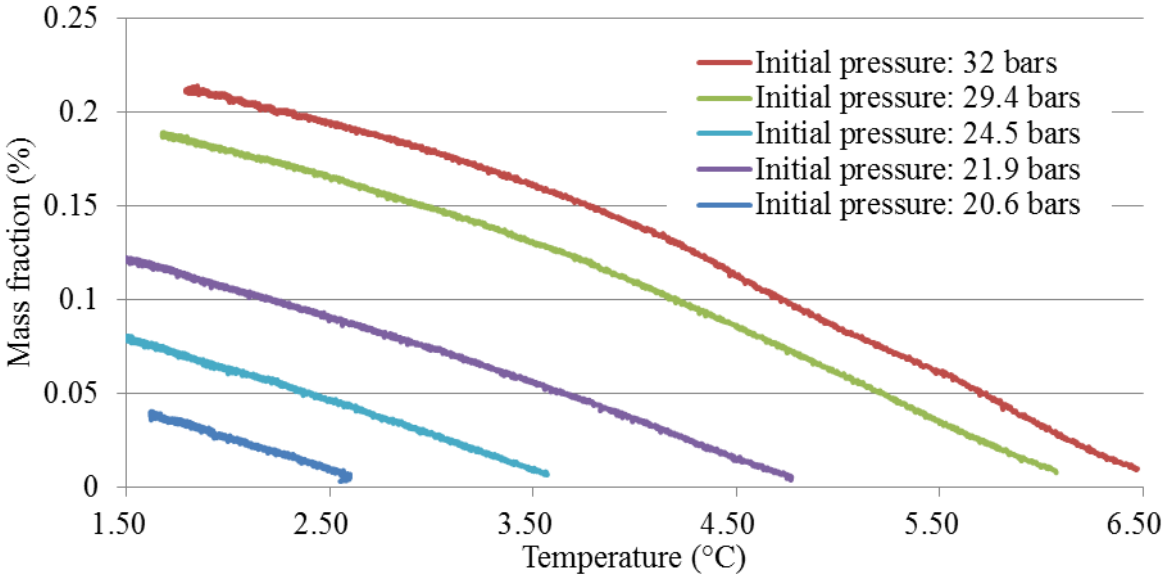


Figure 79: Evolution de la fraction d'hydrates en fonction de la température pour différentes pressions initiales

En traçant les dérivées de ces courbes en fonction de la température (Figure 80), on constate que le taux de formation (dérivée en fonction de la température des courbes représentées sur la Figure 79) des cristaux d'hydrates est toujours plus important en début de formation (phénomène dû au retour sur la courbe d'équilibre) et qu'au fur et à mesure du refroidissement ce taux de formation décroit. On voit d'ailleurs que les courbes des fortes pressions croisent celles des pressions plus basses. Cela témoigne du fait que qu'il serait peut-

être plus judicieux de stopper le stockage avant d'atteindre un palier de stabilisation en température. Ce phénomène explique également la diminution du temps de stockage pour les pressions les plus élevées car la formation se faisant à plus haute température et en plus grande quantité avec un gradient plus important avec la source froide permet de compenser plus facilement la chaleur dégagée par la formation d'hydrates

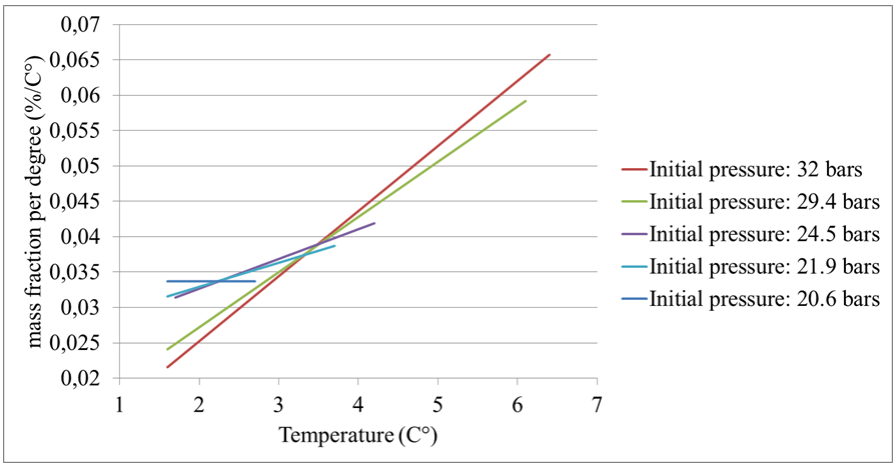


Figure 80: Dérivée de la fraction en fonction de la température

4.1.1.2.4 Impact de la pression sur la puissance stockée

Les résultats précédents semblent démontrer que dans le cas des hydrates de CO_2 il est avantageux de travailler à des pressions élevées car elles permettent d'emmagasiner plus d'énergie dans un temps équivalent.

Dans ce cas, la formation d'hydrates arrive plutôt dans la dynamique de stockage, et grâce à la chaleur latente de formation (exothermique), le fluide est stabilisé à plus haute température augmentant ainsi la vitesse de stockage liée aux transferts thermiques entre le fluide et la source froide. Une autre façon d'illustrer ce comportement est de représenter l'évolution de la puissance moyenne emmagasinée (cf 2.2.3) au cours du temps lors du processus de stockage (Figure 81), qui semble se dérouler selon trois étapes. La première étape correspond à une augmentation de la puissance moyenne échangée, correspondant au temps nécessaire au groupe froid pour atteindre sa température de consigne (descente de 282.15 K à 271.15 K). La descente en température du fluide contenu dans la cuve s'effectue avec un décalage dû à l'inertie du fluide qui provoque l'augmentation des échanges thermiques observés. Une fois la consigne atteinte par le groupe froid, les échanges thermiques vont alors logiquement diminuer, puisque les écarts de température entre le fluide dans la cuve et le groupe froid diminuent. Dans le cas de l'eau, cette seconde étape va se poursuivre jusqu'à la fin du processus de stockage, la puissance moyenne échangée est donc vouée à diminuer. Par contre, dans le cas des hydrates de CO_2, une troisième étape a lieu à partir du début de formation des hydrates, qui se traduit par un changement de pente de la courbe de puissance moyenne échangée,voir une ré-augmentation de la valeur de la courbe pour les pressions initiales les plus élevées (>2.94 MPa). Après cette rupture de pente, la puissance moyenne échangée va de nouveau diminuer mais plus lentement que dans le cas du stockage sensible en raison de la formation de cristaux. Il apparait que pour les pressions supérieures à 2.2 MPa, la formation d'hydrates permet de stabiliser la puissance échangée avec la double enveloppe ce qui améliore la dynamique de stockage.

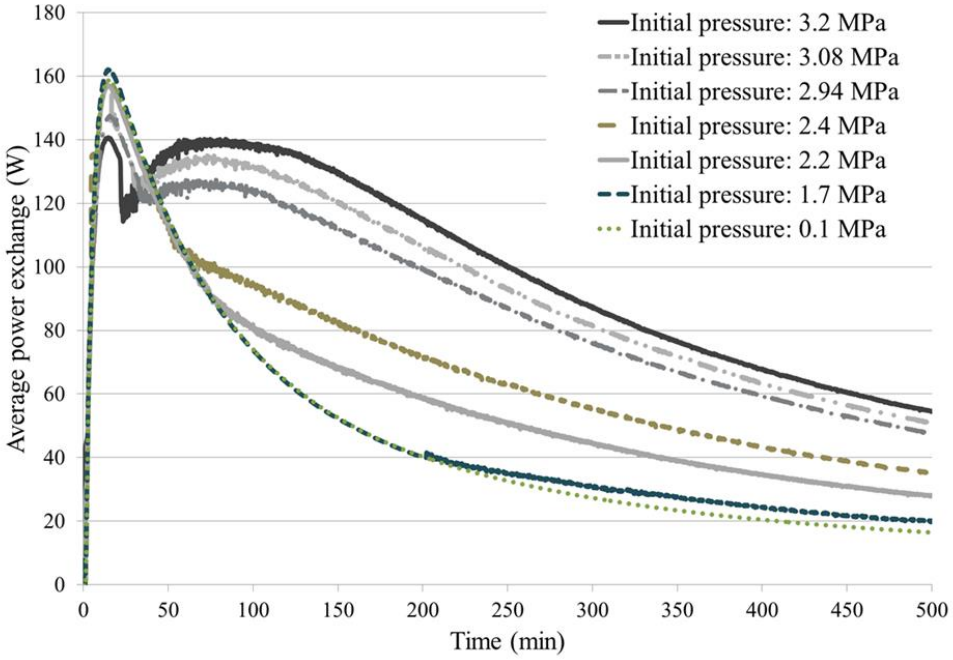


Figure 81: Evolution de la puissance moyenne échangée au cours du temps

De manière à prendre en compte le pourcentage de charge dans l'analyse de la puissance de stockage, la Figure 82 représente la puissance moyenne échangée en fonction de la pression initiale pour trois niveaux de pourcentage de charge. Comme vu précédemment sur la Figure 76, le temps de charge augmente logiquement avec le pourcentage de charge pour une pression initiale donnée. Cela explique pourquoi sur la Figure 82 la puissance moyenne échangée (inverse du temps) décroit avec le pourcentage de charge pour une pression initiale donnée. De plus, comme sur la Figure 76, la Figure 82 met en avant deux tendances avec une zone de transition située autour de 2 MPa. Pour une pression initiale en dessous de 2 MPa, la puissance moyenne échangée décroit avec l'augmentation de la pression. Cette diminution signifie que l'augmentation en temps de charge due à l'augmentation d'énergie stockée grâce aux hydrates (au dénominateur de la puissance) est plus importante en comparaison du gain en quantité d'énergie stockée (au numérateur de la puissance). A partir de 2 MPa, il apparait que la puissance moyenne échangée commence à augmenter, ce qui est concordant avec la stabilisation du temps de charge (Figure 76).

De plus la Figure 82 montre que pour un pourcentage de charge donné il existe une pression limite en-dessous de laquelle la puissance moyenne échangée est inférieure à celle de l'eau pour ce taux de charge. Pour des pourcentages de charge de 80 %, 90 % et 100 % ces pressions limites sont respectivement 2.9 MPa, 2.6 MPa et 2.4 MPa (correspondant à une fraction finale respectivement de 14 %, 11 % et 8 %. Au-delà de ces pressions, la puissance moyenne échangée est donc supérieure à celle de l'eau, signifiant une augmentation de la dynamique de charge. Le fait que la pression limite augmente avec le pourcentage de charge est dû au fait que la décroissance en puissance moyenne de l'eau est plus rapide que dans le cas des hydrates qui voit leur puissance moyenne stabilisée par la formation d'hydrates.

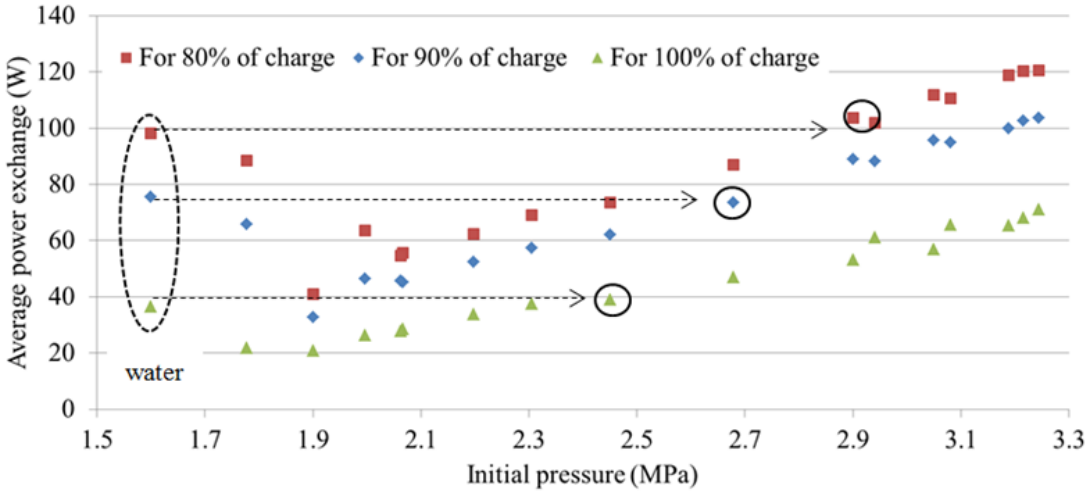
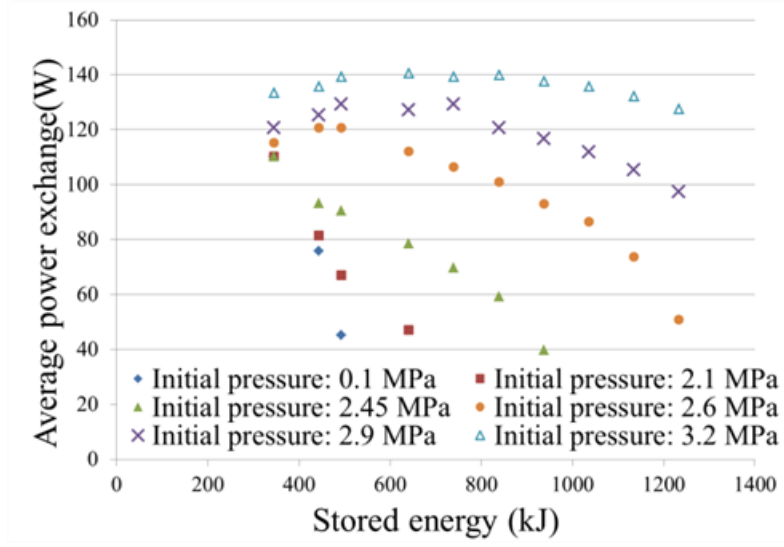


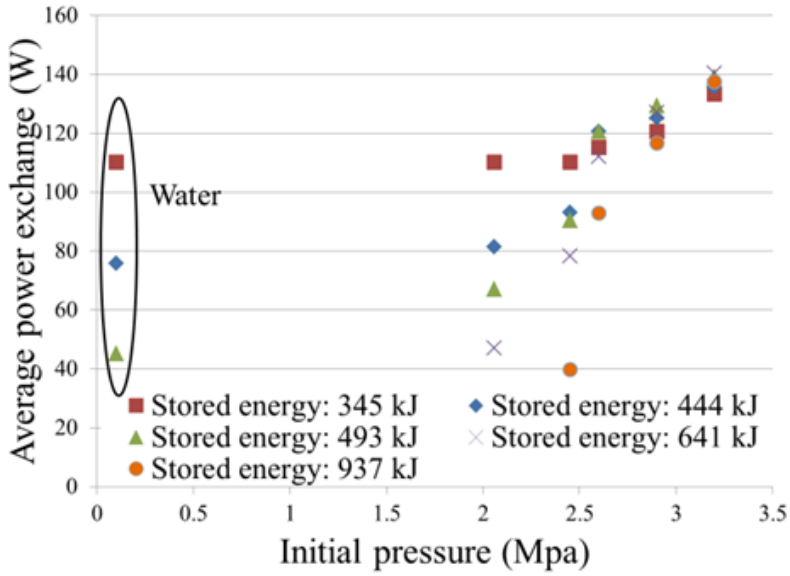
Figure 82: Evolution de puissance moyenne échangée en fonction de la pression et du taux de charge

Cependant, de la même manière, l'étude du pourcentage de charge doit être complétée par une comparaison de la puissance moyenne échangée pour plusieurs valeurs d'énergie stockée exprimées en valeur absolue. Ainsi la Figure 83 (a) représente la puissance moyenne échangée en fonction de quantité d'énergie stockée pour plusieurs pressions initiales. On note que pour les faibles pressions (0.1, 2.06 et 2.45 MPa) le système est capable de stocker le minimum d'énergie reportée sur la Figure 83 (a), 345 kJ (valeur correspondant à 70% de l'énergie stockée par de l'eau) avec une puissance moyenne échangée équivalente à celle de l'eau (110 W). Pour ces pressions initiales, le stockage repose uniquement sur la chaleur sensible du fluide (pas de formation d'hydrates à ce stade). Par contre, pour des pressions supérieures (2.6, 2.9 and 3.2 MPa), la formation d'hydrates a déjà eu lieu, ce qui permet d'augmenter les transferts thermiques entre le fluide et la double enveloppe résultant en une puissance moyenne échangée supérieure (118 – 135 W) pour la même quantité d'énergie stockée (345 kJ).
Il est également possible de stocker plus d'énergie dans le système mais avec diverses conséquences sur la puissance moyenne échangée. Pour les faibles pressions (0.1, 2.06 et 2.45 MPa), la puissance moyenne échangée décroit rapidement avec l'augmentation de l'énergie stockée. Cependant cette décroissance est plus prononcée dans le cas d'un système sans hydrates que pour des pressions plus élevées (2.06 et 2.45 MPa), où le changement de phase permet de limiter cette décroissance en stabilisant la température du fluide de stockage. Pour des pressions plus élevées (2.9 and 3.2 MPa), il est également possible de maintenir cette puissance moyenne échangée à une valeur constante (118 – 135 W) pour une gamme étendue d'énergie stockée (de 345 à 937 kJ).

Pour compléter cette analyse, la Figure 83 (b) représente $\dot{Q}_{av}$ en fonction de la pression initiale pour différentes valeurs d'énergie stockée. Cette figure montre que la présence d'hydrates permet d'augmenter la puissance moyenne échangée pour n'importe quelle valeur d'énergie stockée. Ainsi l'impact favorable de la pression initiale sur le stockage est clairement démontré puisqu'il été possible d'augmenter à la fois la quantité d'énergie stockée et la puissance. Il semble donc que les hydrates de CO_2 soient capables de remplir et d'améliorer les critères de flexibilité définis par Ulbig et al (2015), à savoir : la puissance, l'énergie et le temps de charge.



a)



b)

Figure 83: Impact de la pression sur la puissance moyenne échangée a) en fonction de l'énergie stockée b) en fonction de la pression initiale

4.1.1.2.5 Impact de la pression initiale sur l'efficacité de stockage

L'avantage du modèle du réacteur est qu'il permet d'évaluer les pertes dégagées vers l'extérieur au cours du temps ainsi que l'énergie transmise par le groupe frigorifique au fluide et l'énergie accumulée dans les parois. Cette évaluation thermique a été réalisée sur plusieurs configurations de stockage en faisant varier la pression initiale et pour différents niveaux de charge (Figure 84) : 4 conditions de stockage (pression initiale entre 1.8 et 3.2 MPa) ont été simulées, correspondant à différents niveaux d'énergie stockée (560 kJ, 680 kJ, 880 kJ et stockage total). Sur cette figure il apparait logiquement que dans le cas d'un stockage total les pertes de chaleur sont plus importantes à cause d'une durée de stockage plus longue (cf section4.1.1.2.3). On observe néanmoins que les pertes vers l'extérieur diminuent avec l'augmentation de la pression en raison de l'augmentation de la température de changement de phase et donc la réduction de l'écart de température entre le fluide dans le réacteur et l'extérieur (le temps de formation a peu d'influence car il ne varie que légèrement pour la large gamme de fraction étudiée). Grâce à l'analyse des courbes d'iso-énergie, on remarque

également que même pour une énergie stockée supérieure (880 kJ) à celle obtenue par le stockage de l'eau, il est possible de stocker cette énergie avec moins de perte thermique. Les cas où les pertes thermiques sont élevées correspondent à des durées de stockage importantes.

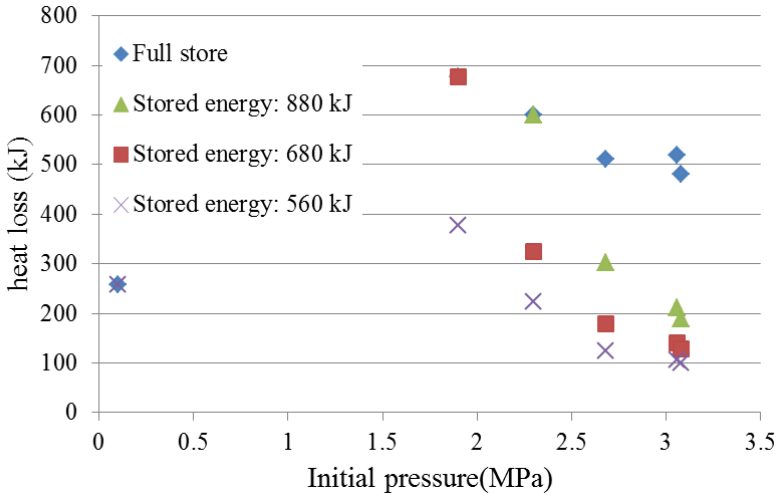


Figure 84: Pertes de chaleur en fonction de la pression initiale et du niveau de charge

Une efficacité du stockage peut être définie par le rapport entre l'énergie accumulée par le système et l'énergie totale comprenant l'énergie accumulée et les pertes comme définie dans la section 2.2.3. Cette valeur a été évaluée pour plusieurs pressions initiales et pour différentes quantités d'énergie stockée, comme le montre la Figure 85. Lors d'un stockage total, la baisse d'efficacité de stockage pour les faibles pressions (< 2 MPa) est à nouveau observée. L'efficacité dépasse alors le niveau de l'eau (0.69) uniquement à partir de 2.8 MPa c'est-à-dire pour des valeurs d'énergie stockée relativement importantes. Cependant une meilleure efficacité est de nouveau observée lorsque la charge du réservoir est arrêtée avant l'équilibre thermique. Une forte augmentation de l'efficacité est notée pour des stockages à niveau d'énergie équivalent et supérieur à l'eau surtout pour des valeurs de pression élevées. Ce résultat montre à nouveau l'intérêt dans le cas des hydrates de CO_2 de stocker de l'énergie dans un temps limité pour bénéficier d'une meilleure efficacité et limiter les pertes d'énergie vers l'extérieur.

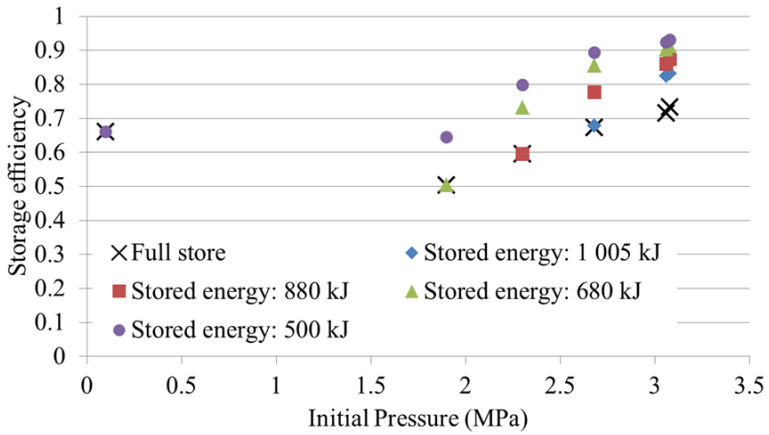


Figure 85: Efficacité de charge du réservoir de stockage en fonction de la pression initiale

Le modèle du réacteur a ensuite été utilisé pour prédire la puissance moyenne échangée durant la phase de chargement pour différents niveaux de pression initiale. Pour cette évaluation, le réservoir de stockage est considéré parfaitement calorifugé en négligeant les pertes vers l'extérieur. La puissance moyenne échangée a par la suite été représentée en fonction de l'énergie stockée (Figure 86). Sur cette figure, pour chaque pression initiale, le dernier point correspond à l'énergie maximale stockée à cette pression. Ainsi, dans le cas où le système est bien calorifugé, amener le système à stocker son maximum d'énergie est très pénalisant, tant que la cinétique de fin de stockage est lente. Néanmoins il apparait assez vite que même pour les basses pressions (23 bar), il est possible de stocker 1.5 fois plus d'énergie qu'avec de l'eau en gardant la même puissance moyenne au cours du stockage. Pour les pressions supérieures le bénéfice en puissance moyenne échangée est encore plus important. Ainsi il apparait que pour la plus forte pression testée (31 bar) l'énergie emmagasinée est 3 fois supérieure à celle de l'eau mais avec la même puissance moyenne de charge. Pour le double d'énergie stockée la puissance moyenne est 1.6 fois supérieure à l'eau signifiant qu'en plus de stocker plus d'énergie, cela se fait en moins de temps.

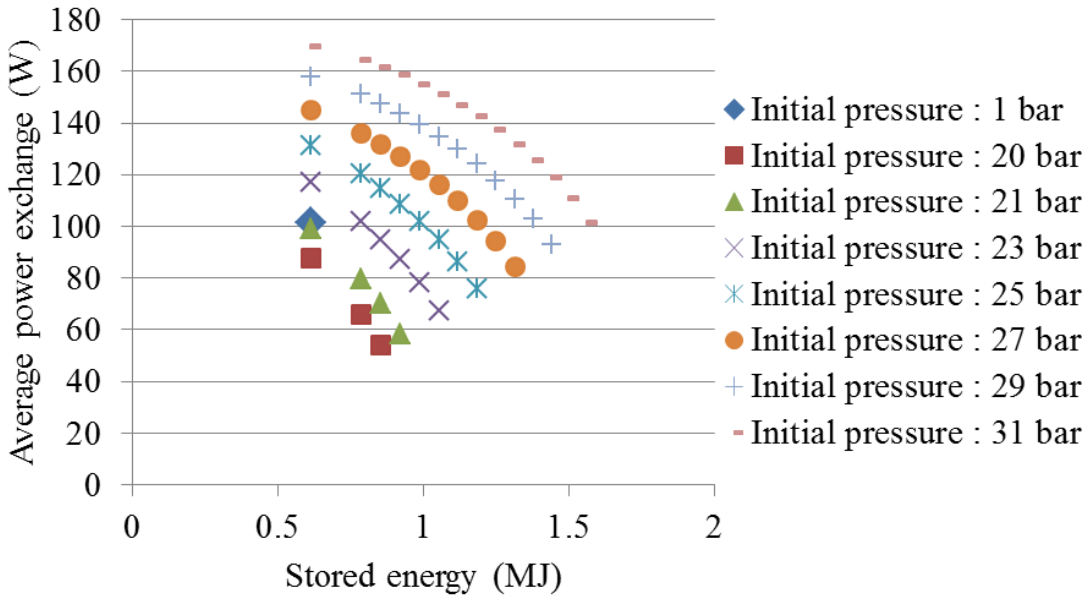


Figure 86: Puissance moyenne échangée pour différents niveaux de charge et niveaux de pression en négligeant les pertes thermiques

4.1.1.3 *Impact du niveau de remplissage de la cuve*

Dans le cas d'un réservoir de stockage diphasique sous pression, il est important de tenir compte du ratio volumique entre les phases liquide et vapeur. Dans cette étude, ce ratio est défini par le rapport V_{gaz}/V_{total}. L'influence de ce paramètre sur la quantité d'énergie stockée sera étudiée dans cette section grâce au modèle de réservoir (Cf. 3.2).

Afin d'analyser l'évolution de l'énergie stockée en fonction du ratio de remplissage, pour une pression initiale donnée, la température initiale (8 °C) est imposée pour toutes les simulations. Un 1er bilan sur le CO_2 (Cf. 3.2.1.1.1) est effectué afin d'évaluer la quantité de CO_2 initialement présente dans le système. Par la suite, le système est refroidi faisant à la fois varier la quantité de CO_2 dans la phase liquide et la phase vapeur. Le modèle évalue la quantité d'énergie stockée en considérant deux approches :

- la première intègre l'ensemble du refroidissement depuis l'étape initiale jusqu'à l'étape finale (sensible uniquement jusqu'à la courbe d'équilibre *L-H-V*, puis une fois la formation initiée sensible+latent)
- la deuxième commence le calcul d'énergie stockée à partir du changement de phase jusqu'à l'étape finale (sensible+latent). Ici, on ne tient donc pas compte du refroidissement jusqu'à la courbe triphasique *L-H-V*.

La différence entre ces deux méthodes est présentée sur la Figure 87 pour une pression initiale de 2.7 MPa pour différents niveaux de remplissage. Lorsque la phase de refroidissement antérieure au changement de phase est prise en compte (méthode 1), les systèmes dont le ratio est faible (donc plus d'eau que de gaz) possèdent un net avantage avant même la formation d'hydrates et le conserve jusqu'à la fin du stockage. En revanche, lorsque l'énergie est évaluée à partir du changement de phase, les systèmes possédant les plus grands ratios (plus de gaz) sont cette fois-ci supérieurs : le changement de phase commence à une température plus élevée avec une solubilité de CO_2 plus importante (Figure 39). La quantité de fraction stockée a néanmoins été limitée à 30 % car une fraction supérieure à celle-ci engendrerait trop de pertes de charge : c'est la raison pour laquelle le processus de stockage du système avec le ratio de 85 % et 70 % est arrêté avant que la température du coulis atteigne 0 °C (la température minimale autorisée dans le réservoir pour ne pas former de la glace).

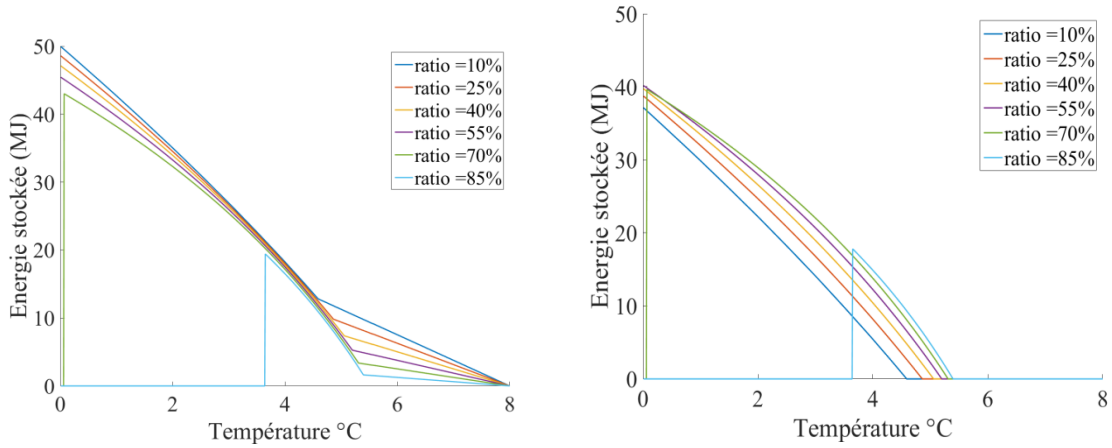


Figure 87: Evaluation de l'énergie stockée avec partie sensible dès le début de refroidissement (gauche) & à partir du changement de phase (droite)

Dans la suite du travail sur la modélisation d'un système global de distribution de froid (4.4), la 2ème méthode a été privilégiée : l'énergie stockée sera calculée à partir du changement de phase étant donné que dans de nombreux systèmes de réfrigération, il est d'usage de conserver un résidu de cristaux dans le réservoir afin d'éviter une surfusion avant le cycle de stockage suivant (rendant ainsi l'énergie « stockée » au-dessus du changement de phase inutile).

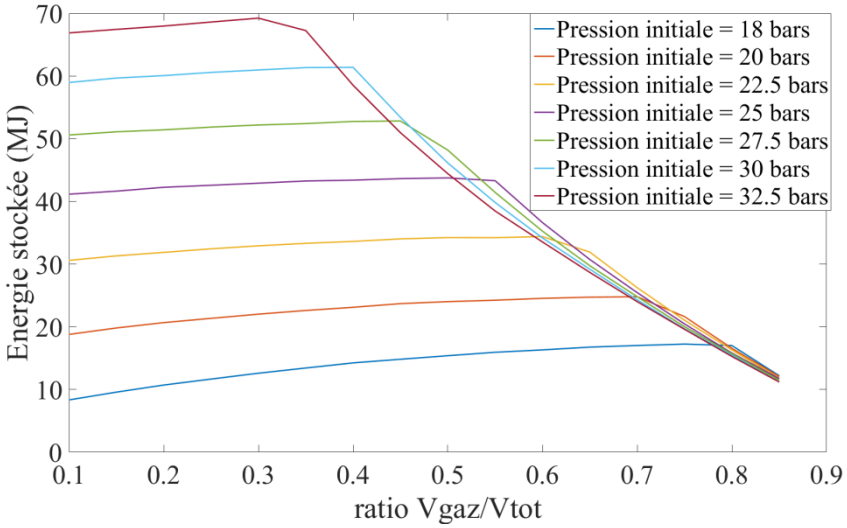


Figure 88: Energie stockée en fonction de la pression et du ratio V_{gaz}/V_{total}

La Figure 88 représente l'énergie stockée évaluée uniquement à partir du changement de phase en limitant la fraction finale à 30 %. Pour chaque pression initiale, le niveau d'énergie stockée augmente légèrement avec le ratio de gaz (pour les plus faibles ratios). Cette augmentation atteint un maximum, puis l'énergie stockée diminue quand le ratio augmente. Cela correspond en effet à une diminution de la quantité de coulis. Sur cette figure, on constate que plus la pression initiale est élevée plus la quantité d'énergie maximale est grande. Ceci est du à une plus grande fraction d'hydrates obtenue avec le même volume de liquide. Une baisse de l'énergie stockée est cependant observée à pression élevée quand le ratio augmente. Cela s'explique par la valeur de fraction massique limite imposée par le modèle qui limite ainsi la capacité de charge.

4.1.1.4 *Analyse exergétique du dispositif de stockage*

Dans cette partie, les résultats obtenus par l'approche exergétique (cf. 3.7) du réacteur sont abordés. Dans un premier temps, une analyse exergétique sur l'eau est présentée, avant de traiter la formation d'hydrates.

Cette partie a pour objectif de déterminer les irréversibilités engendrées par le système lors du refroidissement du réacteur.

4.1.1.4.1 Analyse exergétique du dispositif de stockage : cas de l'eau

La Figure 89 représente l'évolution au cours du temps des différentes contributions de l'entropie générée pour le stockage dans un fluide monophasique selon l'équation (192).

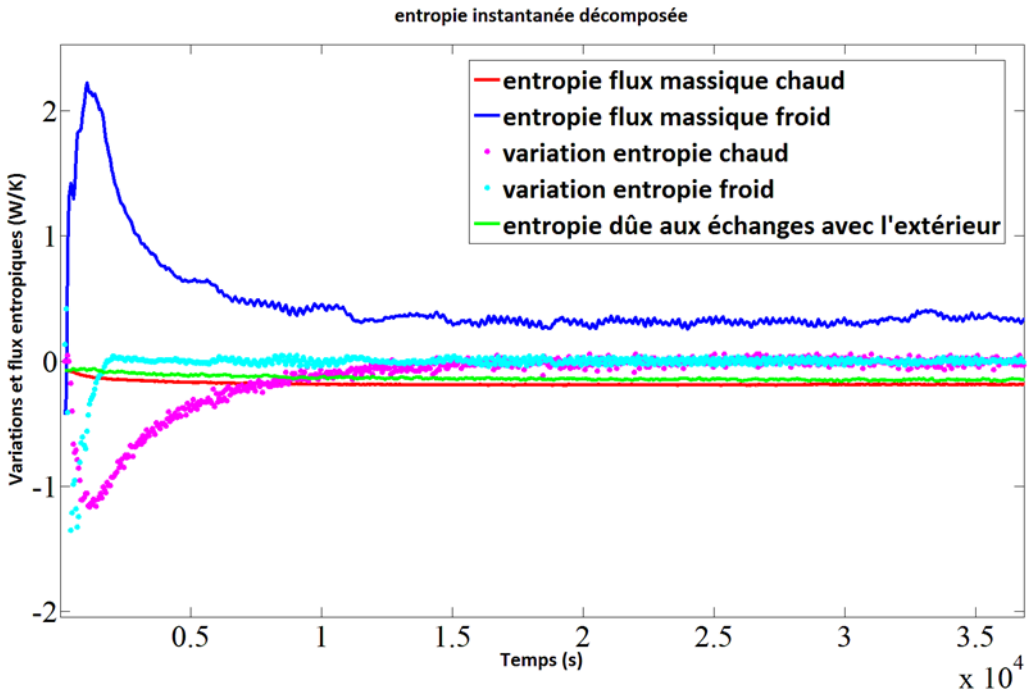


Figure 89: Evolution des différentes contributions de l'entropie générée dans le réacteur

Sur la Figure 89, il est important de détailler les différentes courbes :

- Le terme de variation d'entropie interne au cours du temps pour le fluide « chaud » et le fluide froid est représenté respectivement par la courbe violette et la courbe cyan.

- La variation du flux entropique du fluide « chaud » entre l'entrée et la sortie est décrite par la courbe rouge.

- La variation du flux entropique du fluide « froid » entre l'entrée et la sortie du système est représentée par la courbe bleue.

- Le flux entropique dû aux échanges de chaleur avec l'extérieur est représenté par la courbe verte.

Au sein du système « réacteur », le fluide froid est celui qui circule dans la double enveloppe. Le fluide chaud est le fluide à refroidir contenu dans le réacteur (ici l'eau). Dans un premier temps, le démarrage du groupe froid entraîne un pic de variation de l'entropie interne du fluide contenu dans la double enveloppe, correspondant au refroidissement du fluide. Une fois que le groupe froid atteint sa température de consigne, ce terme converge vers zéro témoignant d'une stabilité en température du fluide froid dans la double enveloppe. Concernant le flux d'entropie du fluide froid un pic identique à celui de l'entropie interne est observable pour ensuite converger vers une valeur stable. Ce pic correspond à nouveau à la mise en marche du système ainsi qu'à la dynamique de refroidissement. En effet, au début de l'expérience, la température du fluide froid descend très vite vers sa température de consigne tandis que le fluide à l'intérieur du réacteur est refroidi plus lentement en raison de sa plus forte inertie. Cet écart de température entre les deux fluides génère plus d'échange thermique et donc augmente les pertes de flux entropique du fluide froid (calculées grâce à la différence de température entre l'entrée et la sortie). Une fois que le réacteur est refroidi, le système se stabilise ainsi que les échanges de chaleur ce qui justifie le palier final. Par conséquent pour le fluide chaud, la variation du flux entropique se stabilise également.

Un comportement différent est observé côté fluide chaud à l'intérieur du réacteur. En effet, comme l'inertie du fluide est beaucoup plus grande, c'est le terme correspondant à la variation d'entropie interne qui varie le plus durant la phase de refroidissement. Aucun pic n'est réellement observable du côté du flux entropique car la température du fluide chaud n'évolue pas beaucoup entre l'entrée et la sortie du réacteur, les échanges thermiques extérieurs étant minimisés par l'isolation de l'installation. Ainsi la température du fluide évolue peu durant son passage dans le réacteur. Ce flux entropique augmente néanmoins au cours du temps en raison de la différence de température croissante entre la température du fluide et l'extérieur. La variation d'entropie est négative car il s'agit d'une diminution de la température du fluide chaud. En effet, par convention, une variation positive est associée à un échauffement (température de sortie supérieure à celle d'entrée), le système se désordonne. A l'inverse, une variation négative est associée à un refroidissement (température de sortie inférieure à celle d'entrée), le système s'ordonne. L'entropie générée par les transferts thermiques avec l'extérieur est quasi-constante durant toute la durée de l'essai puisque les transferts de chaleur au niveau des parois varient peu durant le refroidissement.

L'entropie générée par le système est calculée en sommant ces différentes contributions. Les pertes exergétiques du réacteur peuvent alors être obtenues en multipliant l'entropie par une température de référence T0. Dans cette étude, elle correspond à la température ambiante de la cellule qui se trouve à 10 °C.

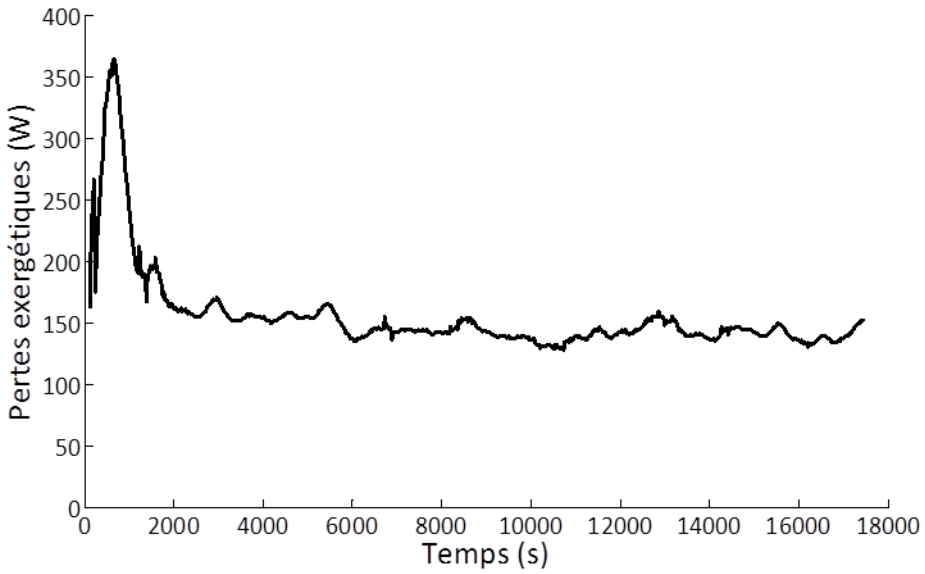


Figure 90: Entropie générée du système « réacteur » lors d'un refroidissement d'eau

La Figure 90 représente l'entropie générée par le système réacteur lors du refroidissement d'un fluide monophasique. Le pic d'entropie observé précédemment pour le fluide froid lié aux forts échanges thermiques entre les deux fluides est observable. Après ce pic l'entropie converge vers une valeur fixe signifiant que le système s'est stabilisé.

4.1.1.4.2 Analyse exergétique du dispositif de stockage : cas des hydrates

On s'intéresse ici à l'analyse exergétique d'un fluide soumis à un changement de phase. Sur la Figure 91, les 5 termes d'entropie sont à nouveau représentés. L'évolution de la variation d'entropie interne et celle due aux flux entropiques et aux pertes avec l'extérieur au cours du

temps pour les fluides chaud et froid dans le cas d'un coulis d'hydrates sont représentés pour une fraction solide de 12 %.

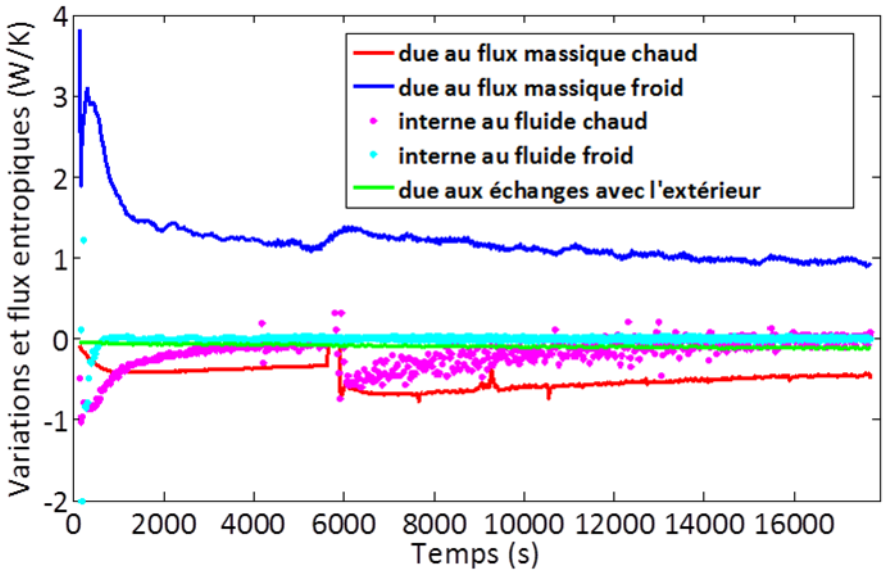


Figure 91 : Contributions de l'entropie générée dans le réacteur pour un coulis d'hydrates à 12%

Sur cette figure, on retrouve le même comportement que pour l'eau jusqu'à 6000 s étant donné que le refroidissement est encore par chaleur sensible. Néanmoins à 6000 s, la rupture de surfusion intervient et modifie le comportement du fluide chaud. Dans un premier temps, le flux massique d'entropie augmente à cause du réchauffement du fluide et diminue ensuite. Cette baisse montre un meilleur échange convectif grâce à la stabilisation en température du coulis qui augmente la différence de température avec l'extérieur. L'entropie interne augmente après la surfusion lors du refroidissement. En effet les échanges de chaleur avec la source froide sont amplifiés grâce au maintien d'un gradient thermique. La réduction de la température requiert plus d'énergie en raison de la formation des cristaux, et génère donc plus d'entropie. Concernant le fluide froid, le comportement est sensiblement identique malgré une augmentation des pertes à partir de la surfusion. Une fois le système stabilisé les mêmes plateaux observés pour l'eau sont observables.

De manière identique à l'eau en sommant ces contributions, les pertes exergétiques du coulis peuvent alors être obtenues comme représenté sur la Figure 92

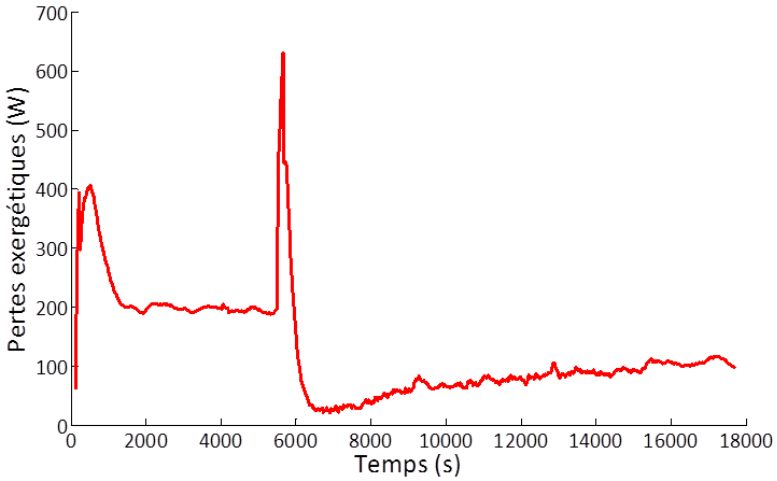


Figure 92 : Pertes exergétiques du réacteur pour un coulis d'hydrates à 12%

La rupture de surfusion des hydrates est clairement visible sur l'évolution des pertes exergétiques du système. Au moment de la rupture, les pertes augmentent très rapidement, dues à l'exothermicité du phénomène de cristallisation. Néanmoins, à la suite de ce pic, les pertes exergétiques tendent vers zéro, puis vers un autre palier de stabilisation autour de 100 W. Cette baisse exergétique est due à l'amplification des échanges entre les deux fluides. Le froid soustrait au système ayant un impact plus important car il permet de former des cristaux plus énergivore : l'énergie est mieux utilisée. Lorsque le système atteint par la suite un équilibre thermodynamique, les pertes tendent vers une valeur constante comme dans le cas de l'eau. Il faut rappeler que le groupe froid n'est pas inclus dans la modélisation.

Il est alors intéressant de comparer les pertes exergétiques entre un fluide monophasique et un coulis d'hydrates à 12%. La Figure 93 représente donc l'évolution des pertes pour ces deux fluides.

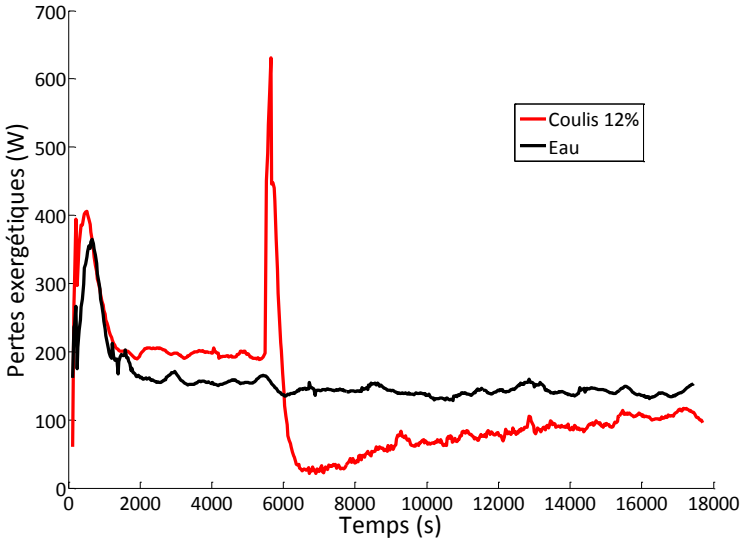


Figure 93 : Comparaison des pertes exergétiques entre l'eau et un coulis à 12%

Les pertes exergétiques liées à l'eau sont supérieures à celles du coulis une fois les hydrates formés (pas de gain pour l'eau), ce qui montre une meilleure stabilité du fluide diphasique. Cependant, avant la formation d'hydrates, le coulis présente des pertes exergétiques

supérieures à celles de l'eau. Ceci peut s'expliquer par le fait que le « futur » coulis possède une importante quantité de CO_2 dissous dans la phase liquide. Le mélange eau + CO_2 possédant une chaleur spécifique différente de celle de l'eau seule, la cinétique de refroidissement n'est donc pas la même pour les deux fluides, la génération d'irréversibilités et donc les pertes exergétiques sont également différentes. Cependant, pendant la formation des hydrates, le gain exergétique augmente pour le coulis, ce qui témoigne d'une stabilisation du système. Les pertes sont toujours inférieures à celles de l'eau une fois l'équilibre atteint, ce qui est dû à une meilleure capacité du coulis à supporter les variations de température grâce à la chaleur latente.

Les résultats de l'étude exergétique sur le réacteur montrent un avantage des fluides diphasiques sur les monophasiques lors de la formation de la phase solide. Bien que le mélange eau + CO_2 génère plus de pertes exergétiques, la formation apporte une meilleure stabilité au système en augmentant le gain exergétique.

4.1.2 **Stockage par paraffine**

La modélisation du changement de phase de la paraffine a été validée par la solution analytique pour une plaque semi-infinie. Une fois validée par cette méthode, une étude de l'influence des paramètres sur la dynamique des stockages a été réalisée. L'Annexe 7 présente ces travaux.

4.1.3 **Stockage glace**

La validation de la modélisation du changement de phase de la glace a été réalisée sur une cellule ATD (Analyse Thermique Différentielle). La cellule, représentée sous forme discrétisée sur la Figure 94, à l'instar du réacteur du dispositif expérimental a été modélisée suivant la méthode d'écrite dans la section 3.2.2.1. Le changement de phase de la glace a été modélisé grâce à la méthode de la capacité calorifique apparente décrite dans la section 3.2.1.1.2 appliqué au cas de la glace avec un changement de phase à température constante.

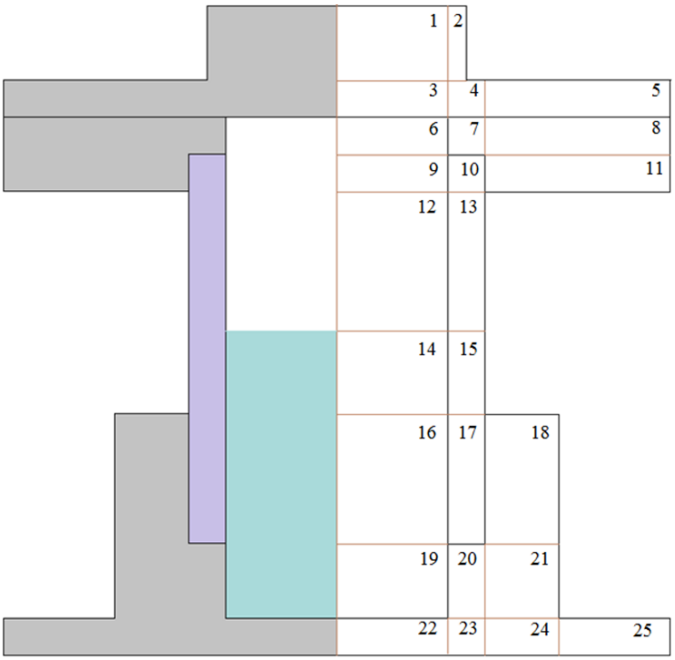


Figure 94: Schéma discrétisation cellule ATD

Le suivi de la température est représenté sur la Figure 95 dans le cas de la formation de glace dans la cellule où la totalité de l'eau contenue a été solidifiée, puis fondue. Dans le cas

présent, le changement de phase est réalisé à partir d'eau pure signifiant un changement de phase à température fixe égale à zéro. Afin de modéliser ce changement de phase, la rupture de surfusion a été activée expérimentalement en raison de l'absence d'un modèle de nucléation. Afin de représenter le changement de phase, le modèle évalue tout d'abord la fraction nécessaire à la remontée en température jusqu'à la température d'équilibre. La formation de glace amène instantanément le fluide à la température de changement de phase. Après que la formation soit initiée, un bilan de la chaleur extraite par le bain du système continu à être effectué. Cependant la chaleur extraite est traduite en tant que fraction de glace formée pour compenser le refroidissement de la phase liquide afin de rester à la température d'équilibre jusqu'à la prise en glace totale du fluide. Une fois le système entièrement pris en glace le système est à nouveau refroidi suivant les propriétés thermo physiques de la glace.

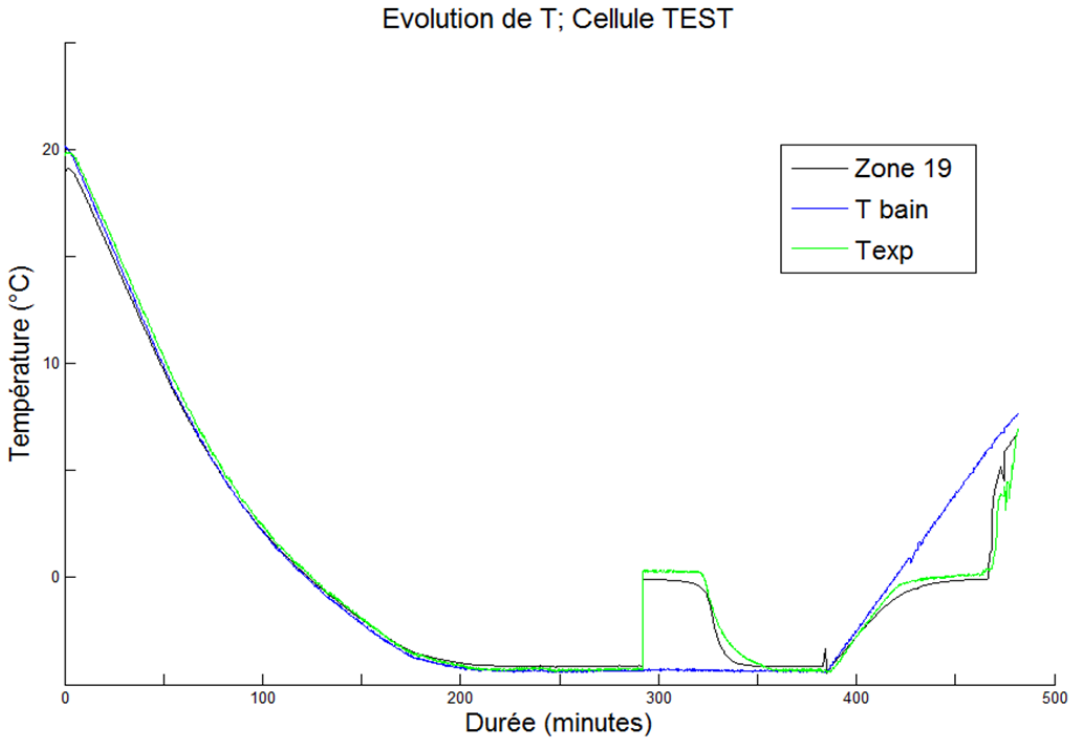


Figure 95: Comparaison donnée expérimentale et théorique de formation et fonte de glace

4.2 Distribution – calcul de pertes de charge

Dans une installation de réfrigération secondaire, une part non négligeable de l'énergie est utilisée afin de faire circuler le fluide frigoporteur. Comme présenté dans la partie 1.4.2, pour les coulis diphasiques, les pertes de charge dépendent aussi bien du débit de circulation que de la fraction volumique. Néanmoins, certains auteurs ont indiqué que pour chaque fraction volumique, il existe un nombre de Reynolds de transition laminaire turbulent différent, déterminant une gamme de débit volumique permettant de réduire les pertes de charge grâce à la re-laminarisation. Cette section présente les résultats de pertes de charge associées aux coulis d'hydrates de CO_2 étudiés, ainsi qu'une estimation des puissances de pompage.

4.2.1 Données expérimentales et validation

Dans le cas des hydrates de CO_2, une étude rhéologique a été menée sur des coulis dont la gamme de fraction solide volumique allait de 0 à 20% et le débit de circulation de 0 à 160 $l.h^{-1}$. Les résultats obtenus ont d'abord été représentés en fonction du nombre de Reynolds de Metzner-Reed (cf 1.4.2). Sur la Figure 96, on constate que dans le cas de coulis d'hydrates de CO_2 la perte de charge augmente avec le Reynolds et la fraction volumique, ce qui est un résultat attendu. Néanmoins, pour les fractions les plus élevées, le nombre de Reynolds ne dépasse pas 1500 témoignant d'un écoulement encore laminaire.

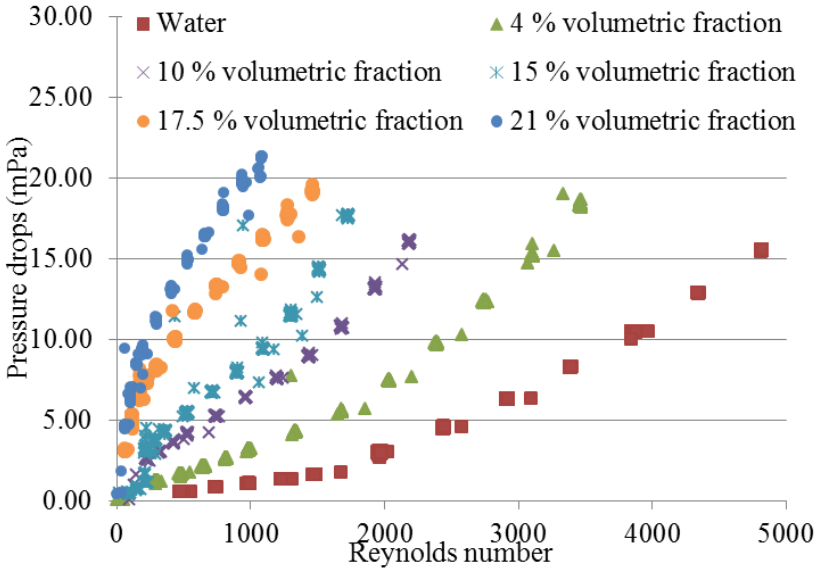


Figure 96: Pertes de charge en fonction du nombre de Reynolds et de la fraction volumique

Sur la Figure 97, les pertes de charge ont été présentées en fonction du débit de circulation. On constate que pour les faibles débits de circulation les pertes de charge augmentent avec la fraction volumique. Néanmoins, pour chaque fraction solide, il existe un débit à partir duquel les pertes de charge rejoignent celles de la phase porteuse (eau), dans nos conditions jusqu'à une fraction de 14 %. Pour les plus hautes fractions, les pertes de charge tendent à rejoindre celles de la phase porteuse. Ce résultat montre que les hydrates de CO_2 permettent une relaminarisation du coulis, ce qui peut avoir différentes conséquences sur l'énergie de distribution. Tout d'abord, le coulis d'hydrates de CO_2 ne pénalise pas forcément l'énergie de circulation, puisqu'il existe des régimes d'écoulement équivalents à ceux de la phase porteuse. Ensuite, comme montré dans la section 4.3, pour un même débit, la puissance frigorifique transmise est très supérieure avec les coulis d'hydrates de CO_2. Il est donc possible de diminuer le débit afin d'atteindre la puissance requise, diminuant ainsi les pertes

de charge. Une étude d'optimisation entre puissance échangée et pertes de charge est présentée par la suite (Cf. section 4.2.2 et 4.3.3).

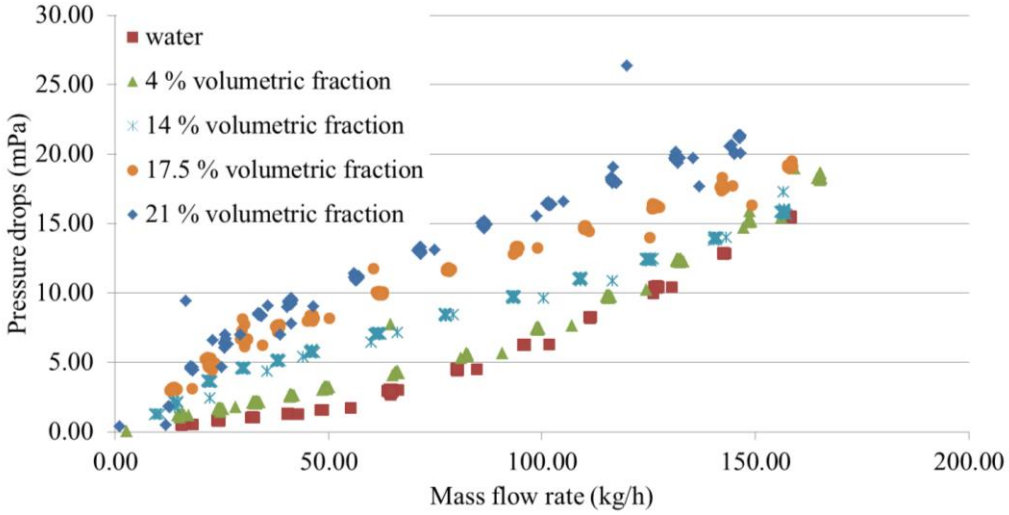


Figure 97:Pertes de charge en fonction de la vitesse d'écoulement et de la fraction volumique

Utilisant les résultats expérimentaux, la validation des modèles rhéologiques (présentés dans la partie 1.4.2) a été effectuée. Deux modèles de coefficient de frottement différents ont été utilisés pour les régimes laminaire et turbulent : dans le cas laminaire, le modèle de Poiseuille couplé avec un nombre de Reynolds de Metzner-Reed ; pour le régime turbulent, le modèle de Dodge Metzner en raison d'une meilleure précision par rapport à nos résultats expérimentaux. La comparaison des pertes de charge évaluées de manière expérimentale et théorique a été représentée sur la Figure 98 pour l'eau et 3 différentes fractions d'hydrates. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques a été observé : l'erreur maximale entre ces deux valeurs ne dépasse pas 15%.

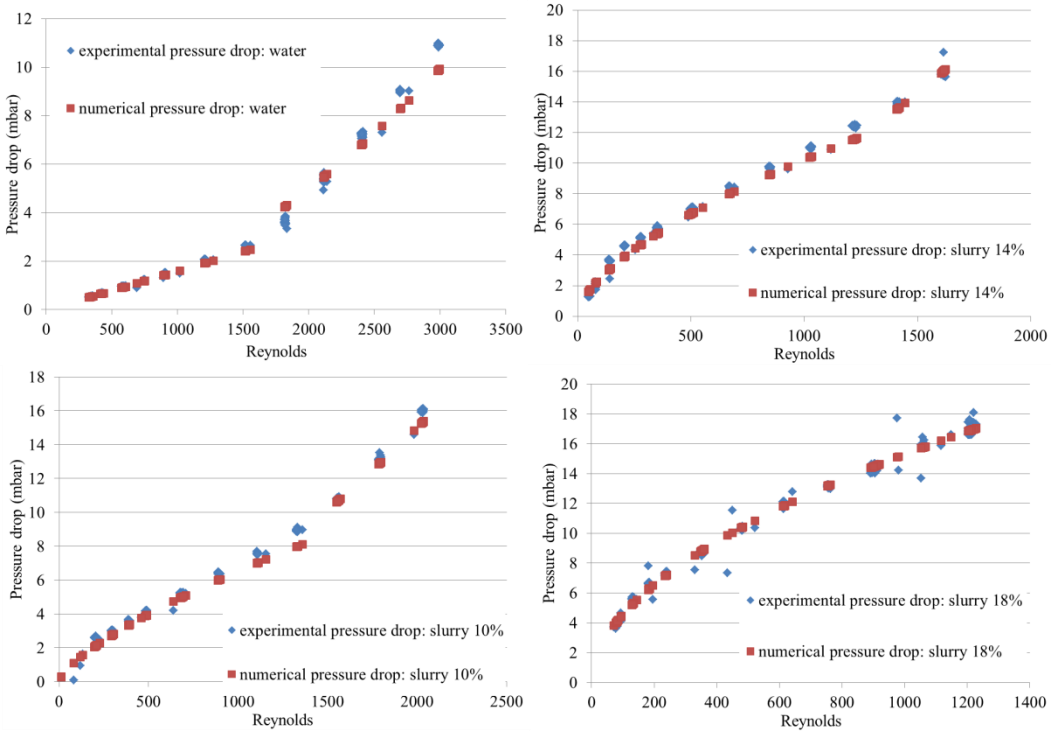


Figure 98: Validation modèle pertes de charge pour plusieurs fractions volumiques

4.2.2 **Application & Optimisation**

Après validation, les modèles de pertes de charge ont été utilisés pour optimiser un système de réfrigération secondaire. On présente dans cette partie la méthode employée par la suite pour modéliser un système de distribution de froid. Pour chaque fraction initiale dans la conduite, la puissance de pompage est évaluée grâce à l'équation :

$$P_{pompe} = \Delta P_{loss} \dot{Q}_v \tag{194}$$

Où les pertes de charge sont évaluées grâce aux corrélations validées dans la partie précédente.

Pour une puissance demandée par un utilisateur, le rapport entre cette puissance et la puissance de pompage est ensuite calculé de manière à déterminer la fraction d'hydrates permettant le meilleur compromis entre puissance de pompage et puissance échangée. Les calculs de puissance de pompage seront effectués pour un diamètre de la boucle de circulation dimensionné en fonction de la puissance moyenne demandée. Ainsi, si le système doit remplir des consignes d'utilisateur allant de 20 kW à 500 kW, le diamètre de la boucle sera dimensionné en fonction de la moyenne de ces valeurs extrêmes. Le modèle évalue ensuite pour ce diamètre le débit nécessaire pour remplir la consigne de puissance moyenne en considérant la fusion totale de la fraction d'hydrates contenue dans le coulis et en déduit une vitesse de circulation. Dans les réseaux de distribution existants, il existe une limite haute de vitesse de circulation de 1.2 $m.s^{-1}$ pour restreindre les pertes de charge, et une limite basse de 0.5 $m.s^{-1}$ afin d'éviter un régime qui pourrait engendrer une stratification du coulis dans la conduite. La valeur des rapports ne sera pas calculée dans le cas où la vitesse de circulation serait trop importante. Enfin si la vitesse évaluée est inférieure à la vitesse minimale définie elle sera réévaluée à cette vitesse minimale.
Cette analyse est illustrée par la Figure 99. Sur cette figure, pour chaque puissance échangée, il existe une fraction optimale. On constate un décalage vers les hautes fractions pour les plus grandes puissances : une fraction plus élevée permet de diminuer le débit de circulation, capacité de réduction limitée lorsque les fractions visées sont faibles. Cependant, pour les faibles puissances, l'augmentation de la fraction engendre plus de pertes de charge. Il existe un régime d'écoulement à partir duquel la puissance échangée prend le pas sur les pertes de charge générées.

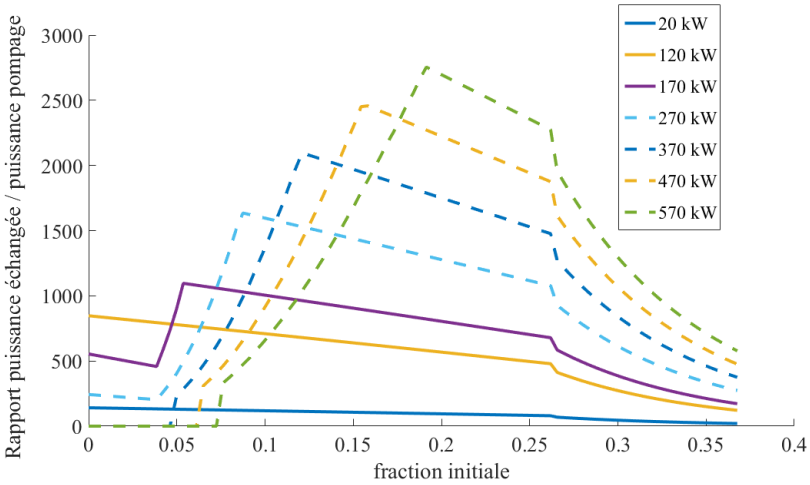


Figure 99: Evolution du rapport puissance échangée / puissance pompage en fonction de la fraction initiale et de la puissance utilisateur

La Figure 99 montre que la fraction optimale varie suivant la puissance demandée. Lorsque la puissance demandée est de 170 kW, la fraction optimale est de 5 % tandis qu'elle est de 20 % pour 570 kW, témoignant encore de la relativité de l'impact des pertes de charge sur le rapport.

Néanmoins, la fraction ou la puissance peuvent varier au cours d'une journée. Ainsi, la Figure 100 représente le rapport entre puissance échangée et puissance de circulation en fonction de la puissance demandée pour une plusieurs fractions d'hydrates. Il apparait sur cette figure que pour les faibles fractions d'hydrates le rapport est maximal pour les faibles puissances appelées, cependant leur rapport décroit très vite et la gamme de puissance délivrable est assez faible. Par contre, il apparait que plus la fraction est élevée plus la gamme augmente également, avec un pic situé à des valeurs élevées. Cependant, il semble qu'il y ait une limite de fraction étant donné que pour des fractions supérieures à 24 % la gamme de puissance étudiée ne permet pas d'atteindre le pic de fonctionnement. De plus le rapport de puissances pour les fractions supérieures à 24 % est relativement faible pour les valeurs de puissance étudiées montrant que la puissance de pompage pour faire circuler le fluide est très supérieure à la puissance échangée. Les fractions supérieures pourraient être intéressantes dans le cas d'un réseau dont les canalisations seraient dimensionnées pour atteindre une puissance supérieure.

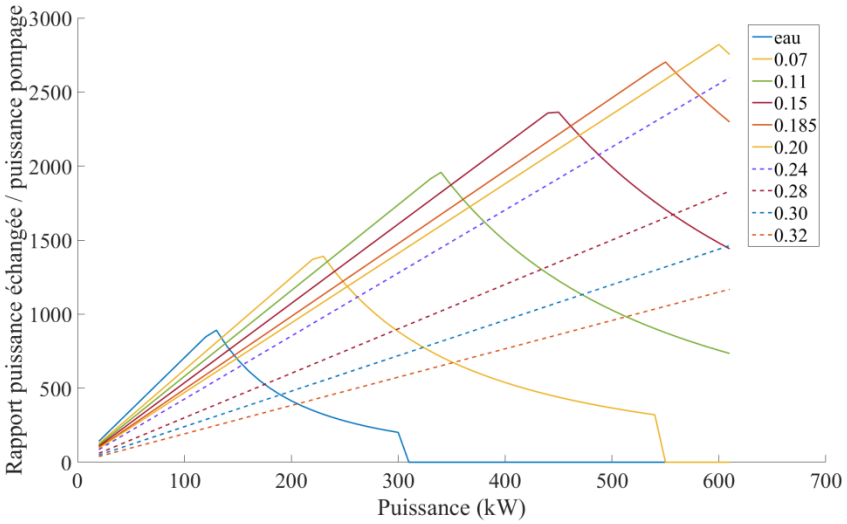


Figure 100 : Ratio puissance échangée sur puissance de circulation en fonction de la puissance appelée

4.3 Echangeur de chaleur

Dans cette partie, une approche similaire à celle de la partie 4.1 sur l'impact des hydrates de CO_2 est proposée, mais cette fois concernant la restitution de l'énergie. Premièrement, une validation du modèle d'échangeur de chaleur (cf. 3.3) est réalisée grâce aux données expérimentales obtenue sur l'échangeur (cf. 2.1.2.3). Une étude de la restitution de l'énergie dans l'échangeur de chaleur est ensuite menée. Enfin, le modèle d'échangeur est couplé au modèle de perte de charge (cf. 3.4) afin de déterminer un optimum de fonctionnement.

4.3.1 Validation du modèle d'échangeur

4.3.1.1 *Validation du modèle d'échangeur sur l'eau*

Le modèle d'échangeur coaxial (cf. 3.3) a tout d'abord été validé sur l'eau.

La Figure 101 présente les températures d'entrée et de sortie du fluide coté froid (a) et coté chaud (b) obtenues par l'expérience et par le modèle. Sur ces figures, un bon accord entre valeurs expérimentales et numériques est observé en périodes transitoire (mise en régime) et stationnaire. Les échanges thermiques dans l'échangeur sont bien évalués.

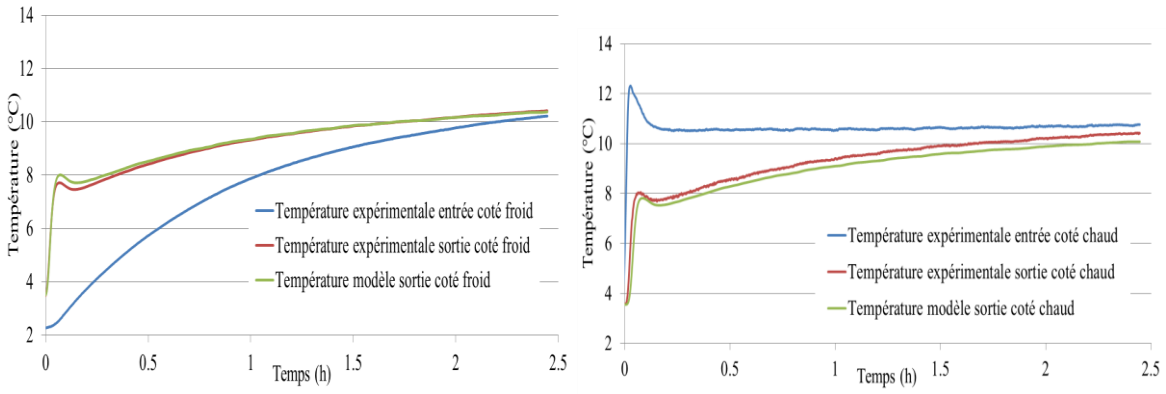


Figure 101: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivi en température a) pour de l'eau coté froid b) pour de l'eau coté chaud

4.3.1.2 *Validation du modèle d'échangeur sur les coulis*

La capacité du modèle à prédire le comportement thermique de l'échangeur a ensuite été testée sur deux coulis d'hydrates, avec une teneur en hydrates de 4 et 14.5 %, toujours avec un fluide chaud dont la température de consigne était de 12 °C. Cette validation a été réalisée afin d'évaluer la pertinence de l'approche « capacité calorifique apparente » (cf.3.2.1.1.2) dans l'échangeur de chaleur.

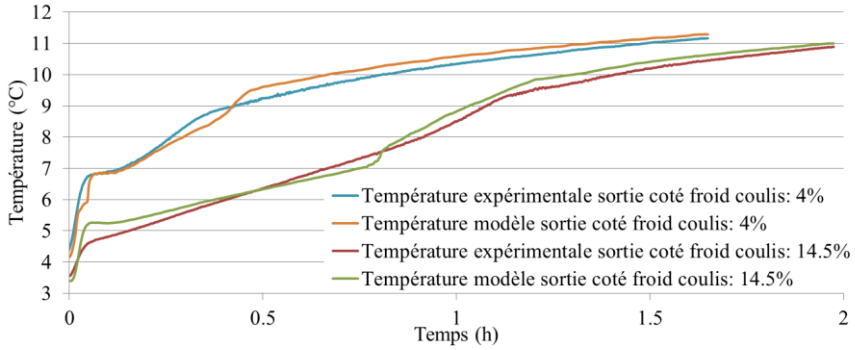


Figure 102: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivit en température pour des coulis d'hydrates à 4 et 14.5 % coté froid

La comparaison entre données théoriques et expérimentales est représentée sur les Figure 102 & Figure 103 et à nouveau un bon accord est observé, avec un écart légèrement plus important au moment du changement de phase.

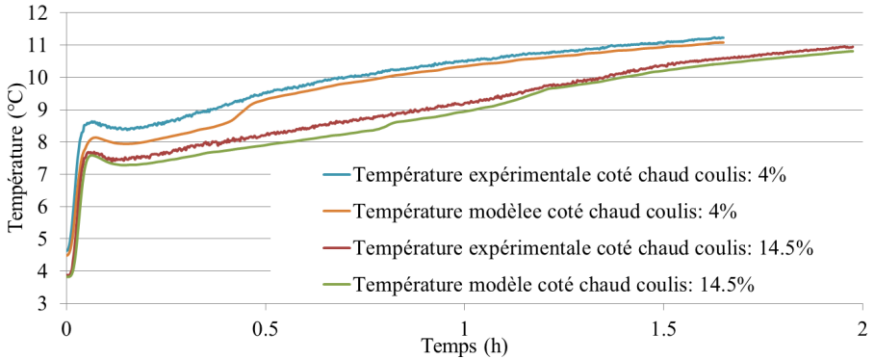


Figure 103: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivit en température pour des coulis d'hydrates à 4 et 14.5% coté chaud

La même validation a été réalisée pour une température de consigne du fluide chaud à 20 °C (Figure 104 & Figure 105) pour un coulis à 10 % d'hydrates afin d'étendre la gamme de température du modèle d'échangeur. L'accord modèle-expérience est de nouveau acceptable (écart maximum inférieur à 10 %) pour cet essai mais également pour les autres fractions étudiées (fraction d'hydrates de 0 à 15 %). Ces résultats permettent ainsi de valider l'approche de la capacité calorifique apparente dans un échangeur de chaleur.

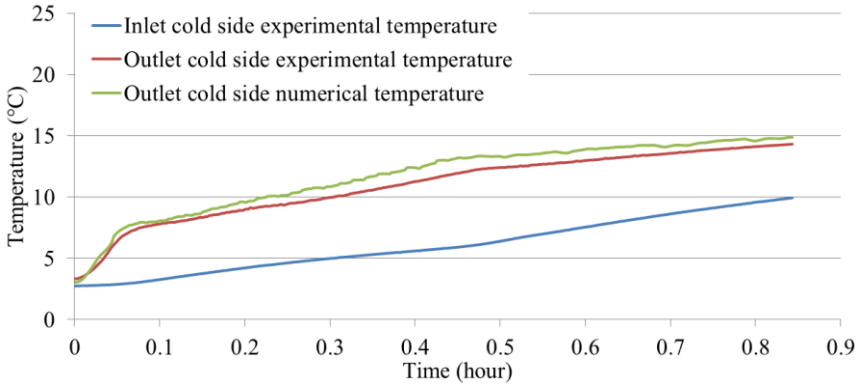


Figure 104:Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivi en température (côté froid) pour des coulis d'hydrates à 10% et température consigne chaud à 20 °C

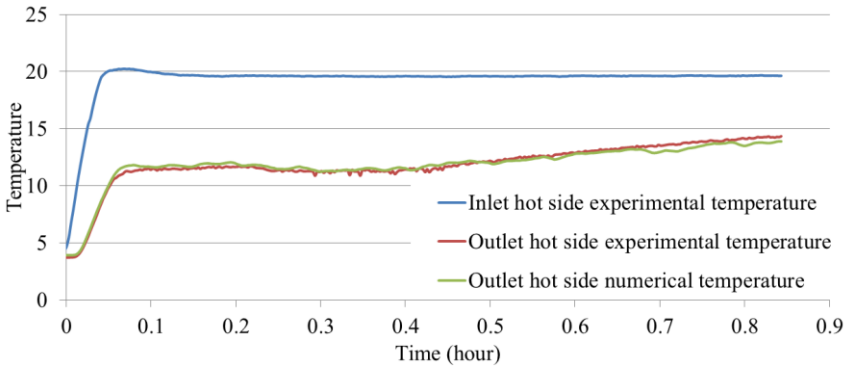


Figure 105: Validation du modèle d'échangeur de chaleur par suivi en température (côté chaud) pour des coulis d'hydrates à 10% et température consigne chaud à 20 °C

Ainsi, le modèle d'échangeur a été validé aussi bien pour de l'eau et pour des coulis d'hydrates de CO_2 pour différentes fractions solides et températures de consigne. La partie suivante présente en détail l'approche expérimentale associée à l'étude des coulis d'hydrates dans un échangeur de chaleur.

4.3.2 **Etude expérimentale - Impact de la fraction/pression initiale**

Dans cette partie, une étude expérimentale de l'utilisation de coulis d'hydrates de CO_2 dans un échangeur de chaleur pour différentes fractions massiques en hydrates a été réalisée afin d'évaluer l'impact des coulis sur le système. L'échangeur de chaleur tubulaire coaxial (Cf. section 2.1.2.3) a été utilisé pour cette étude. Pour cela, le protocole de formation et de dissociation présenté dans la section 2.2.1 a été appliqué. Les coulis ont été formés à partir de système initialement à une température d'environ 8 °C pour différentes pressions allant jusqu'à 3.0 MPa. Une fois la température et la pression stabilisée, le groupe de refroidissement est démarré à une consigne de -2 °C. Le fluide à l'intérieur de la cuve atteint une température finale de 4 °C permettant la formation de coulis avec une fraction allant de 0 à 13 %. Une fois le système stabilisé, le coulis est « envoyé » dans l'échangeur de chaleur dont la température de consigne est réglée à 12 °C. L'échangeur a été également utilisé avec de l'eau afin d'avoir une base de comparaison. Dans cette partie, l'évolution de la température de sortie des fluides côtés chaud et froid est représentée pour différentes fractions massiques initiales (avant envoi dans l'échangeur), ainsi que la puissance échangée. Enfin une analyse de l'impact de la fraction d'hydrates sur l'efficacité est proposée. Il est à noter que les différentes « fractions massiques » initiales du coulis correspondent à différentes « pression de formation » initiales (à une température constante). Les deux expressions sont donc souvent utilisées par la suite de façon équivalente.

4.3.2.1 ***Etude expérimentale - Impact de la fraction/pression initiale dans l'échangeur***

La Figure 106 représente l'évolution de température de sortie coté froid de l'échangeur de chaleur. Une diminution de la température de sortie de l'échangeur est constatée lorsque la pression (fraction solide) initiale du système augmente. Cette baisse de température de sortie est accompagnée par une durée de restitution plus longue.

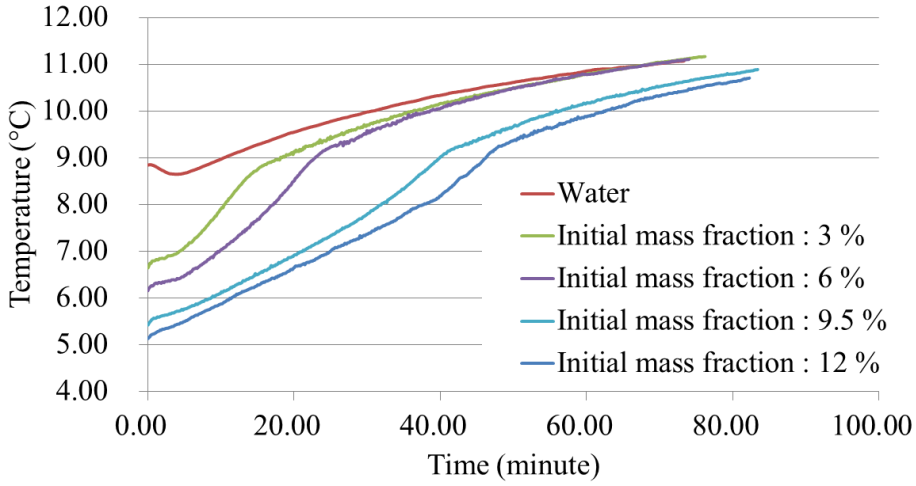


Figure 106: Température de sortie côté froid de l'échangeur

L'observation de la température côté froid n'est pas suffisante pour conclure si la baisse de température en sortie d'échangeur est due à un moins bon échange de chaleur avec le fluide chaud lorsque les hydrates sont présents dans le système ou à un autre effet (tel qu'une stabilisation thermique…). Ainsi, les températures de sortie du fluide chaud de l'échangeur ont également été représentées sur la Figure 107, et on constate à nouveau une baisse des températures de sortie coté chaud. Or, cette baisse de température côté chaud (pour un fluide monophasique) témoigne d'un accroissement de la puissance échangée dans l'échangeur. Mais malgré cet échange thermique accru, la température de sortie côté froid n'est pas plus élevée lorsque la fraction solide du coulis augmente. Grâce à ces deux figures, on peut donc en conclure que l'augmentation de la fraction d'hydrates ne détériore pas l'échange thermique, mais au contraire accroît les transferts thermiques dans l'échangeur, en permettant une meilleure stabilisation de la température du coulis (par inertie ou effet latent).

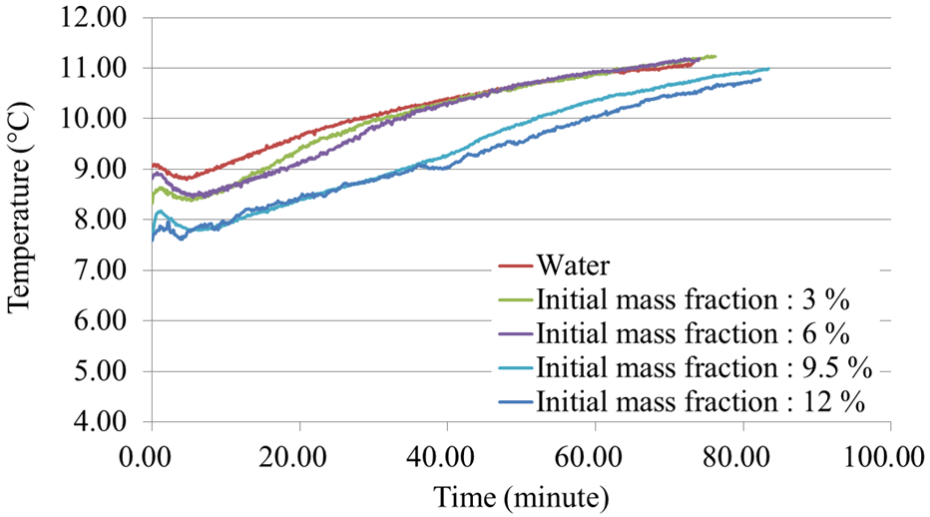


Figure 107: Température de sortie coté chaud de l'échangeur

La puissance échangée dans l'échangeur de chaleur a été évaluée et représentée sur la Figure 108 pour différentes concentrations d'hydrates et pour l'eau pour un même débit de circulation. En utilisant un coulis chargé à 13 % (P=3 MPa), il est possible d'avoir une augmentation d'environ 50 % de la puissance échangée par rapport à l'utilisation de l'eau.

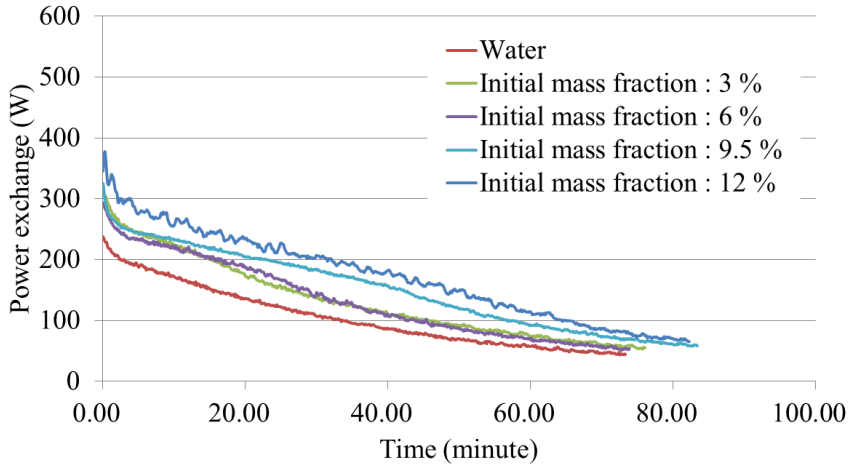


Figure 108: Puissance échangée dans l'échangeur en fonction de la fraction initiale de coulis d'hydrates

La stabilité en température apportée au coulis par la présence d'hydrates est analysée grâce à l'évaluation de la puissance sensible utilisée dans l'échangeur de chaleur. En effet la puissance totale échangée peut être répartie entre chaleur sensible exprimée par l'évolution de la température du fluide et chaleur latente correspondant à la fusion de cristaux. Ainsi, la Figure 109 représente l'évolution au cours du temps de la puissance sensible (obtenue par différence entre puissance totale et puissance latente). Sur cette figure l'influence des hydrates est évidente étant donné que la puissance sensible diminue avec l'augmentation de la teneur en hydrates. Le fait que le pic de chaleur sensible apparaisse plus tard dans le cas des fractions les plus élevées indique une stabilité de la température du fluide frigoporteur plus importante. Ce retard de pic confirme l'observation réalisée sur la Figure 108, où la puissance échangée était à la fois plus élevée pour les fortes fractions mais aussi plus stable en température dans le temps.

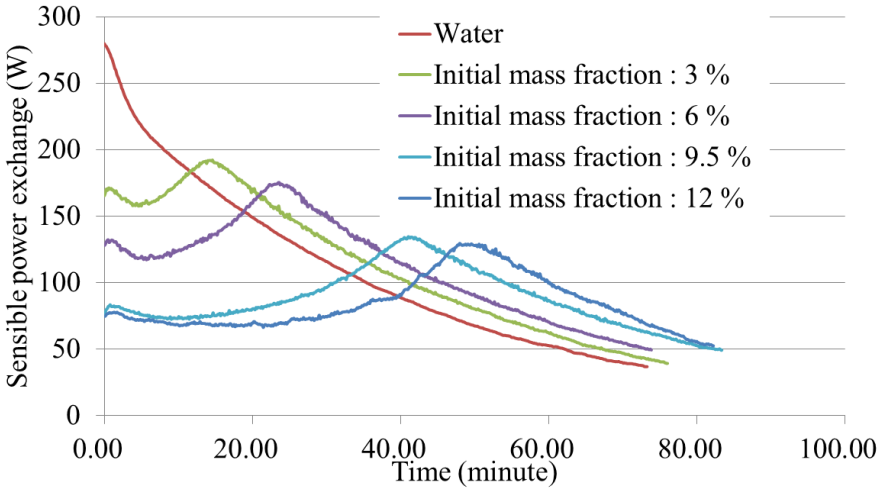


Figure 109: Contribution puissance sensible échangée dans l'échangeur en fonction de la fraction initiale de coulis d'hydrates

L'impact des hydrates traduit en termes d'efficacité de l'échangeur de chaleur, correspondant au rapport entre la puissance échangée et la puissance maximale échangeable, est représenté sur la Figure 110. Sur cette figure, on constate que plus la pression (fraction solide) initiale est élevée plus l'efficacité de l'échangeur est grande, et sur un temps plus long. Cette augmentation est due au fait que les échanges de chaleur sont favorisés en présence

d'hydrates. En effet, ils augmentent la stabilisation de la température apportée au fluide (son inertie) et ainsi accroît les écarts de température et donc le pincement.

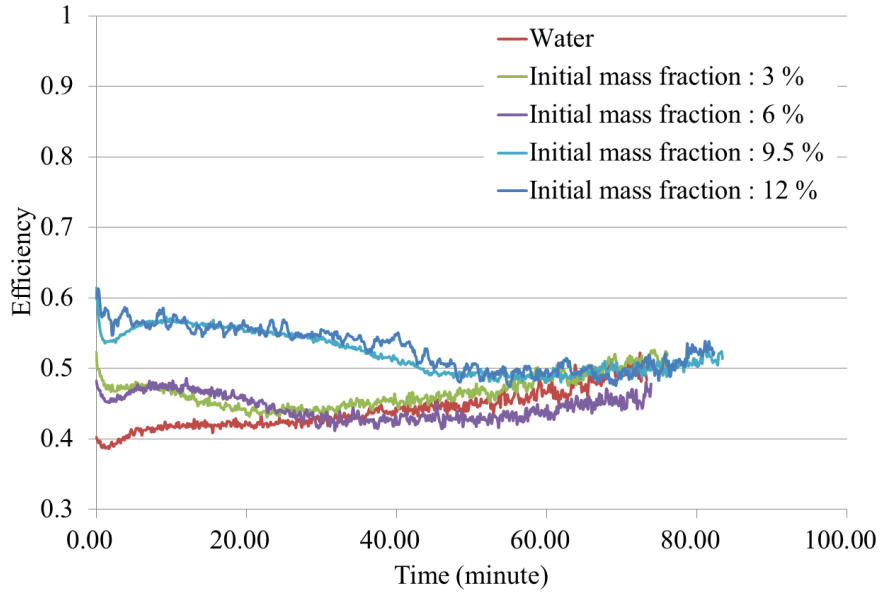


Figure 110: Efficacité de l'échangeur de chaleur en fonction de la fraction initiale de coulis d'hydrates

4.3.2.2 *Etude expérimentale – Interaction stockage / déstockage*

Afin de compléter l'étude sur l'impact de la pression initiée pour la dynamique de charge dans un réacteur (section 4.1), la même méthodologie a été appliquée au niveau de l'échangeur de chaleur. En raison de l'interaction entre stockage et déstockage, les résultats sur le temps de stockage et l'énergie accumulée ont été évalués pour chaque expérimentation afin d'observer l'impact sur la décharge (temps de déstockage, puissance moyenne). Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 20. Chaque valeur a également été normalisée par la valeur mesurée dans le cas de l'eau afin d'avoir un point de comparaison identique pour toutes les expériences et voir l'impact des hydrates en comparaison d'un système monophasique.

On constate ainsi que le temps de stockage est augmenté d'au moins 200 % dans le cas des hydrates de CO_2. Néanmoins, comme remarqué précédemment, ce temps de stockage décroit avec l'augmentation de la fraction d'hydrates. En comparant le temps de stockage avec l'énergie emmagasinée, on voit que pour une fraction inférieure à 10 % l'énergie stockée augmente moins en proportion que le temps de stockage (par rapport à l'eau), dégradant ainsi la dynamique de stockage. Par contre, pour des fractions supérieures à 10 %, le stockage par hydrates devient avantageux, par exemple dans le cas de la pression initiale de 30 bar l'augmentation de temps est de 220 % tandis que l'augmentation en énergie est de 310 %. Cependant ce mécanisme d'augmentation de l'énergie stockée n'est intéressant qu'à condition d'avoir une restitution avantageuse. Ainsi, en observant les temps de déstockage, on voit tout d'abord que le temps augmente avec la fraction initiale mais pas de manière proportionnelle à l'énergie stockée. En effet, le temps de déstockage n'est augmenté que de 170 % dans le cas du stock énergétique le plus important, une amélioration néanmoins comparable à celle du temps de stockage. Cependant en observant la puissance également mise en jeu dans l'échangeur, on constate qu'en plus d'une augmentation en temps de déstockage le coulis d'hydrates augmente également significativement la puissance échangée dans l'échangeur en passant de 130 W en moyenne à 242 W pour le coulis chargé initialement à 13 %.

Tableau 20: impact de la pression et de la fraction initiale d'hydrates sur l'échangeur de chaleur

Pression (bar)	Fraction initiale	Temps de Stockage (min)	Pourcentage d'augmentation	Energie (MJ)	Pourcentage d'amélioration	Temps de déstockage (min)	Pourcentage d'amélioration	Puissance moyenne (W)	Pourcentage d'amélioration
30	13	216	220.41	1.02	309.09	71.30	169.77	242.07	184.83
28	10	230	234.69	0.85	257.58	64.78	154.25	222.94	170.23
26	6.5	264	269.39	0.65	196.97	49.48	117.82	213.42	162.96
24	4	269	274.49	0.50	151.52	46.26	110.15	192.92	147.30
1	0	98	100.00	0.33	100.00	41.99	100.00	130.97	100.00

Ce type de résultats montre que le système peut améliorer à la fois la puissance échangée mais également le temps de restitution. Néanmoins dans certains cas la puissance de restitution n'a pas besoin de dépasser une certaine valeur. Ce type d'approche permet toutefois d'avoir une vision d'ensemble des conditions (température, fraction énergie, puissance) mises en jeu dans un dispositif complet de production / dissociation de coulis d'hydrates, ce qui présente un grand intérêt pour un dimensionnement de système fonctionnant en continu.

En complément de l'étude, il est important de mettre en perspectives les puissances thermiques par rapport aux puissances de pompages. En effet, la présence de cristaux d'hydrates dans le coulis génère plus de pertes de charge ce qui diminue l'efficacité du système à cause de la puissance de pompage

4.3.2.3 *Etude expérimentale – Interaction puissance thermique/pompage*

Afin d'évaluer l'impact du débit de circulation sur l'efficacité du système, le même protocole expérimental a été appliqué pour une fraction d'hydrates de 6 % et avec de l'eau pour différents débits de circulation. Dans les essais, la différence maximale de temps de charge entre l'eau et le coulis était de 175 % pour une augmentation de l'énergie stockée de 200%, système ainsi favorable à la charge par hydrates. Dans le cas présent, la température de consigne était de -4 °C au lieu de -2 °C. Ainsi en plus de la pression initiale, la température de consigne joue également sur la dynamique de stockage car un refroidissement plus rapide semble favoriser le passage de la rupture de surfusion en augmentant l'écart avec l'équilibre. La puissance échangée dans ces conditions d'étude est représentée sur la Figure 111. Sur cette figure, on observe à nouveau que la puissance échangée par les hydrates est supérieure au cas de l'eau même avec les faibles débits.

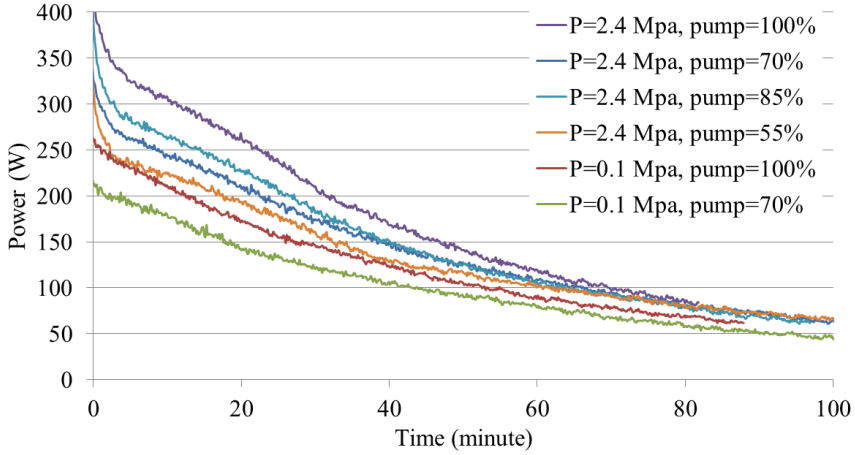


Figure 111: Comparaison de la puissance échangée en fonction débit entre eau et coulis d'hydrates

Le temps nécessaire pour déstocker l'énergie accumulée est représenté, ainsi que la puissance échangée, dans le Tableau 21. Le gain apporté par la présence d'hydrates sur la puissance est de nouveau visible car il permet de passer de 175 W à 232 W et d'augmenter le temps de déstockage de 130 %. Néanmoins, en faisant varier le débit de circulation on constate qu'il est possible de conserver une même puissance échangée mais en augmentant le temps de déstockage de 154 %.

Tableau 21: Comparaison des caractéristiques de charge en fonction du débit de circulation

Pompe		Temps déstockage (min)	Pourcentage d'amélioration	Puissance moyenne (W)	Pourcentage d'amélioration
Hydrates	100	51	127.5	232.4	120.7
	85	55.7	139.4	218.4	113.4
	70	61.7	154.2	202.6	105.2
	55	70.6	176.5	174.6	90.7
Eau	100	40	100	192.5	100
	70	43.9	109.8	159.1	82.6

Une étude complémentaire a été réalisée afin de comparer un coulis d'hydrates à 10 % et de l'eau. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 112. Dans les deux cas, la consigne utilisateur était la même avec une température de 12 °C et un débit de 125 l/h. Il faut noter que dans le cas de l'eau le débit du coté froid était de 100 l/h tandis qu'il n'était que de 33 l/h pour le coulis d'hydrates. Or, sur cette figure, il apparait que la puissance délivrée par les hydrates est supérieure à celle de l'eau alors que le débit est très inférieur. Les pertes de charges générées par l'eau sont au début deux fois supérieures allant jusqu'à 4 fois en fin de déstockage. Cela montre donc qu'il est tout à fait possible grâce à l'usage de fluide diphasique d'améliorer l'efficacité d'un échangeur de chaleur tout en diminuant la puissance de pompage.

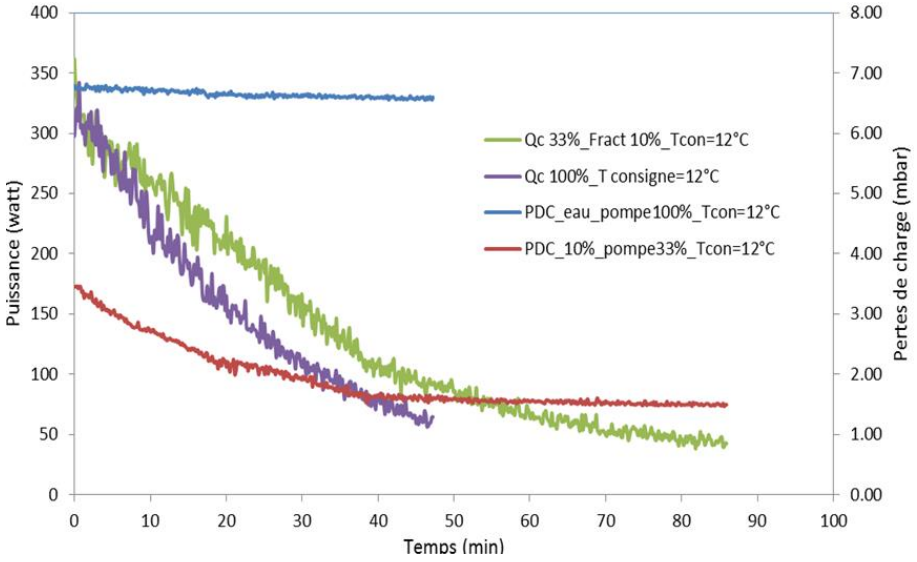


Figure 112 : Comparaison puissance et perte de charge entre de l'eau et un coulis d'hydrates à 10%

4.3.3 **Etude numérique - Optimisation**

Dans cette partie, la capacité du modèle à prédire les températures en sortie d'échangeur est utilisée afin d'évaluer la puissance échangée à l'intérieur de l'échangeur pour différentes

conditions opératoires. Le couplage entre le modèle d'échangeur de chaleur et le modèle de pertes de charge est également abordé sous la forme d'une étude d'optimisation. Ce couplage a pour but d'observer à la fois l'intérêt de l'utilisation des hydrates de CO_2 dans un échangeur de chaleur mais aussi d'estimer s'il existe une fraction d'hydrates optimale que ce soit pour les transferts thermiques et l'écoulement du fluide. Pour cela le modèle d'échangeur de chaleur a été utilisé pour plusieurs températures de consigne coté chaud (12, 15 & 18 °C), pour des fractions d'hydrates allant de 0 à 20 % et pour des débits d'écoulement allant de 50 à 160 $kg.h^{-1}$. Ces variations de consigne ont pour but d'observer l'influence des différents paramètres d'utilisation sur le comportement de l'échangeur et si le coulis permet d'apporter une meilleure stabilisation au système sur un nombre important de conditions.

4.3.3.1 *Etude numérique – Optimisation de la puissance échangée*

Dans un premier temps, la température de consigne (15 °C) et le débit ont été fixés pour le côté fluide chaud, et pour le côté fluide froid, différents débits et différentes fractions d'hydrates ont été testés. La puissance échangée pour chacune de ces configurations a été évaluée et représentée sur la Figure 113.

Plusieurs tendances sont observables, premièrement pour les faibles débits de circulation l'augmentation de la fraction permet d'augmenter la puissance échangée : de 125 % (pour le plus bas régime d'écoulement) à 109 % (pour les plus forts régimes) par rapport à celle de l'eau. Ainsi comme la consigne côté chaud (débit et température) reste identique, l'influence des hydrates diminue avec le débit.

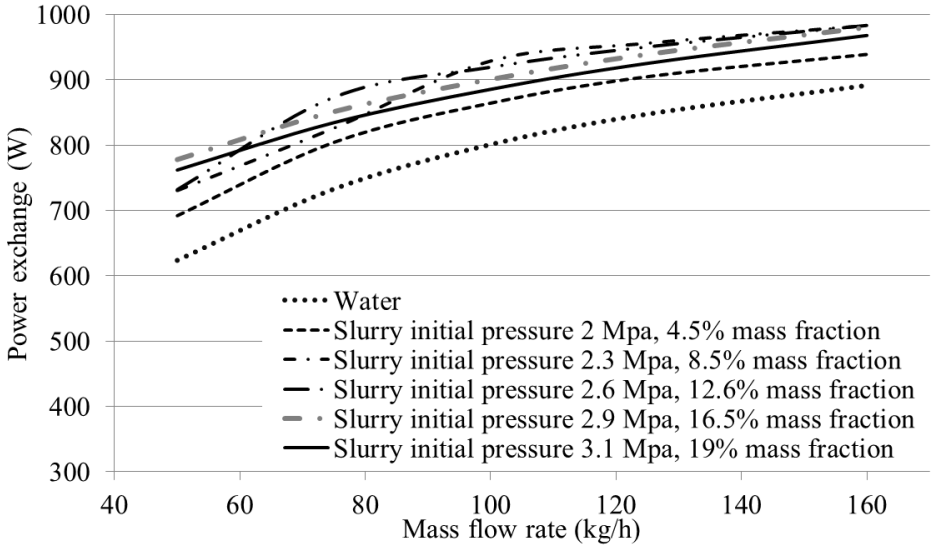


Figure 113: Puissance échangée dans l'échangeur en fonction du débit massique pour plusieurs concentrations d'hydrates et une température d'entrée de 1°C

Des simulations ont été réalisées pour différents niveaux de température du fluide froid (coulis) afin d'évaluer si la présence d'hydrates permettait une utilisation de l'échangeur à une température plus élevée. Les valeurs de puissance échangée en fonction de la température et de la pression du système ont été représentées sur la Figure 114. Pour chaque température, la puissance moyenne obtenue pour tous les débits est présentée. Sur cette figure à 1°C, la même tendance que sur la Figure 113 est observable, c'est-à-dire que la puissance échangée est proche pour toutes les pressions/fractions élevées et ne commence à diminuer que pour les pressions/fractions inférieures à 2.6 MPa. Néanmoins, l'évaluation de la puissance pour les températures supérieures montre des baisses plus prononcées de la puissance au fur et à

mesure que la pression initiale augmente : plus la pression initiale est basse, plus la courbe rejoint celle de l'eau à plus basse température. Ainsi pour des pressions initiales de 3.1 MPa et 2.9 MPa, la baisse de puissance lorsque la température du fluide froid en entrée passe de 1 à 4.5 °C est de 20 % tandis que dans le cas d'un coulis dont la pression initiale est de 2.3 MPa, la baisse est de 32 %. Dans le cas où la température passe de 1 à 6 °C, la baisse de puissance pour une pression de 3.1 MPa est de 30 % tandis qu'elle est de 43 % pour les autres. Une autre particularité est qu'il est possible d'échanger la même puissance que de l'eau à 1 °C ou à 2 °C avec un coulis respectivement à 3 °C ou à 5°C, ce qui permet donc d'élever la température de stockage du réservoir et ainsi augmenter le coefficient de performance de la machine frigorifique tout en limitant les pertes vers l'extérieur.

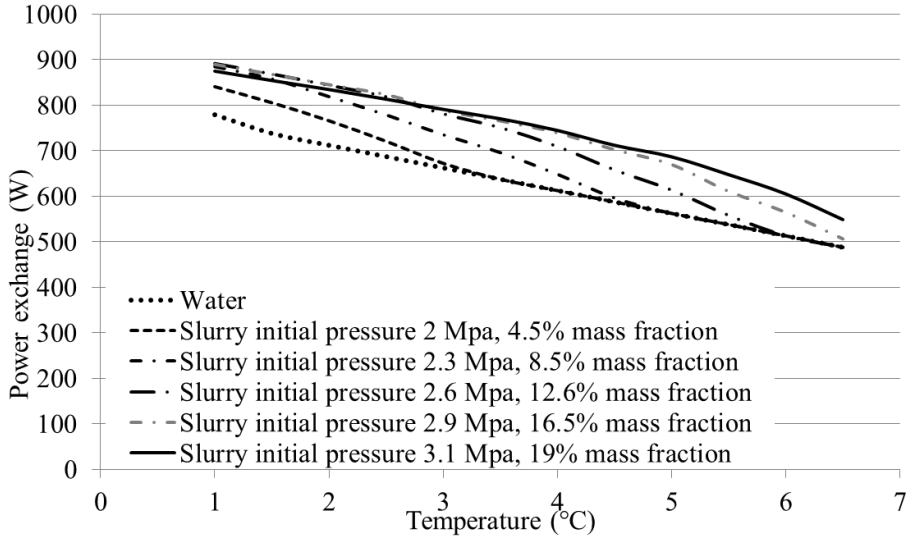


Figure 114:Puissance échangée dans l'échangeur en fonction de la température d'entrée pour plusieurs concentrations d'hydrates

La même étude, analysant l'impact de la pression, de la température et du débit côté froid sur la puissance échangée a été ensuite réalisée pour différentes températures de consigne côté chaud. Pour chaque température de consigne côté chaud, et afin de prendre en compte l'impact de la pression initiale, les valeurs de puissance ont été moyennées suivant les différentes consignes de température et de débit du fluide coté froid. La Figure 115 représente ces puissances moyennées en fonction de la pression et de la température de consigne coté chaud. Toutes les courbes présentent la même tendance, soit tout d'abord une élévation de la puissance en fonction de la pression jusqu'à atteindre un palier ou un maximum. Néanmoins, en fonction de la consigne en température, on remarque une différence sur la pression optimale (à l'endroit du pallier ou du maximum). Cette puissance optimale semble augmenter avec la température de consigne. En effet, plus la température de consigne est élevée plus les échanges de chaleur sont intensifiés. Ainsi, lorsque la fraction d'hydrates est plus importante, elle facilite la stabilisation en puissance échangée et en température du fluide (par inertie, effet latent).

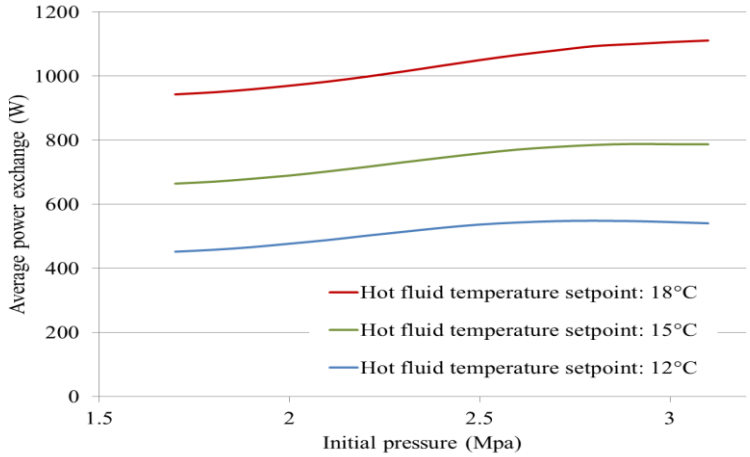


Figure 115: Puissance moyenne échangée dans l'échangeur en fonction de la pression du circuit

4.3.3.2 *Etude numérique – Couplage puissance échangée/perte de charge*

Le couplage entre le modèle d'échangeur et le modèle de pertes de charge a été effectué en évaluant la fusion d'hydrates le long de l'échangeur et en calculant les pertes de charge associée le long de l'échangeur en fonction de la fraction d'hydrates. La valeur des pertes de charge ainsi obtenue est en suite divisée par la valeur modélisée de la puissance échangée dans l'échangeur.

La Figure 116 représente ce rapport entre perte de charge et puissance échangée. Sur les figures précédentes, une stabilité en puissance était généralement observée à partir d'une valeur seuil, or dans le cas présent les courbes ont d'abord tendance à décroitre en raison de l'augmentation plus significative de la puissance échangée en comparaison des pertes de charge. Mais après avoir atteint un minimum, les courbes remontent avec la pression initiale en raison d'une augmentation des pertes de charge due à l'augmentation de la fraction solide (pression initiale plus élevée). On constate à nouveau que le minimum est atteint pour des pressions différentes en fonction de la puissance désirée. Dans la gamme des conditions étudiées, ces valeurs minimales correspondent à un fonctionnement optimal obtenu avec une pression initiale entre 2,7 et 2,9 MPa (fractions solide entre 12 et 16 %).

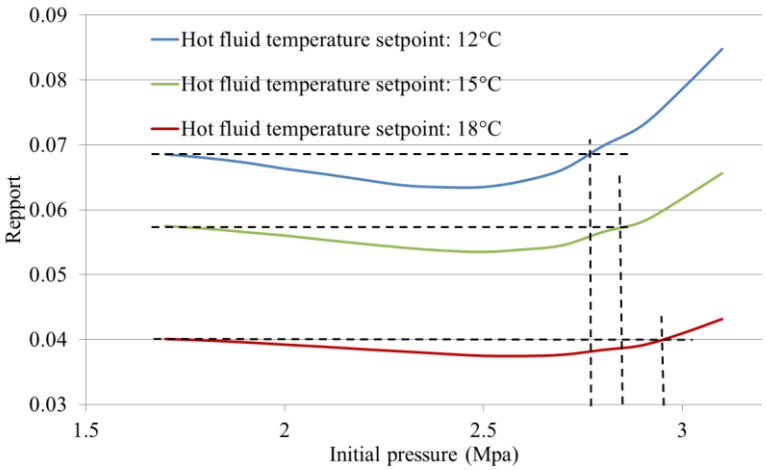


Figure 116: Rapport entre puissance de pompage et puissance moyenne échangée dans l'échangeur en fonction de la pression du circuit

4.3.4 Analyse exergétique dans un échangeur de chaleur

Cette partie présente les résultats de l'étude exergétique réalisée sur l'échangeur de chaleur pour des fluides monophasique et diphasique.

4.3.4.1 *Analyse exergétique dans un échangeur de chaleur : cas de l'eau*

De manière identique à l'étude réalisée sur la formation dans le réacteur, cette étude exergétique au niveau de l'échangeur débute par une analyse sur un fluide monophasique. La Figure 117 montre l'évolution des différents termes contributifs de l'entropie pour un essai réalisé avec une température de groupe chaud de 20 °C et de groupe froid de -3 °C.

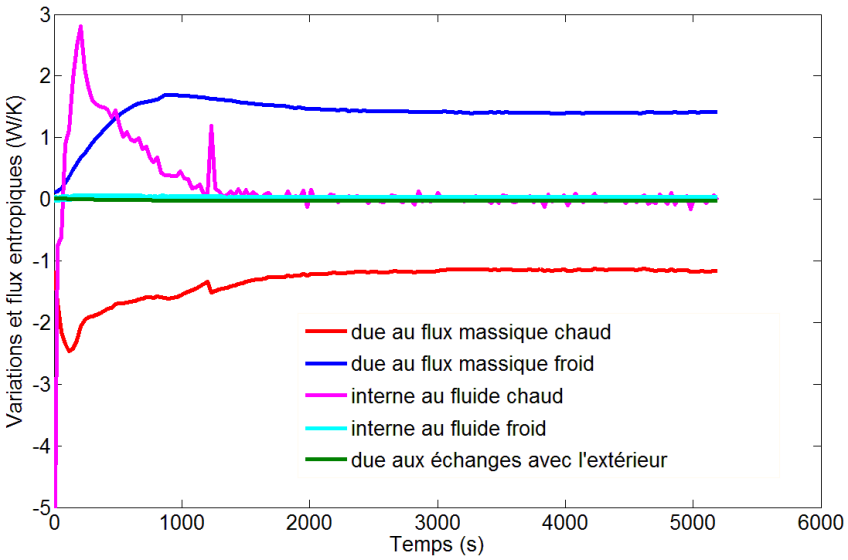


Figure 117 : Evolution des différentes contributions de l'entropie générée pour de l'eau

Après les premiers instants de mise en route du groupe chaud, le terme de variation d'entropie interne devient beaucoup plus important pour le fluide chaud en provenance du vulcatherme (magenta) que pour le fluide froid en provenance du réservoir (cyan). Cela peut être attribué à l'inertie de la cuve (4 l) contenant le fluide chaud qui est beaucoup plus importante que celle du fluide contenu dans le serpentin (400 ml). Or, l'eau contenue dans la cuve est chauffée en amont par un groupe chaud et passe d'une température proche de celle du fluide froid à une température de consigne élevée : sa variation d'entropie est donc très élevée. En revanche, le fluide froid se réchauffe uniquement par l'intermédiaire de la cuve ce qui rend le mécanisme plus lent et donc la variation d'entropie interne faible. L'entropie interne des deux fluides tend par la suite vers une valeur nulle aussi bien pour le fluide froid que le fluide chaud.

Concernant l'évolution de la variation des flux entropiques, on constate des valeurs initiales proches de zéro au lancement du groupe chaud, car les fluides chaud et froid possèdent des températures proches. Après le lancement du groupe chaud, la montée en température permet d'augmenter le gradient thermique entre les deux fluides faisant augmenter de part et d'autre les flux entropiques. Une fois l'équilibre thermique atteint, ces deux flux se stabilisent synonyme d'un gradient thermique constant. Quant aux pertes vers l'extérieur, elles sont quasi nulles grâce à l'isolation thermique du système.

En sommant ces différentes contributions, il est possible d'obtenir l'entropie totale générée par l'échangeur lors de son fonctionnement et par conséquent les pertes exergétiques comme montré sur la Figure 118:

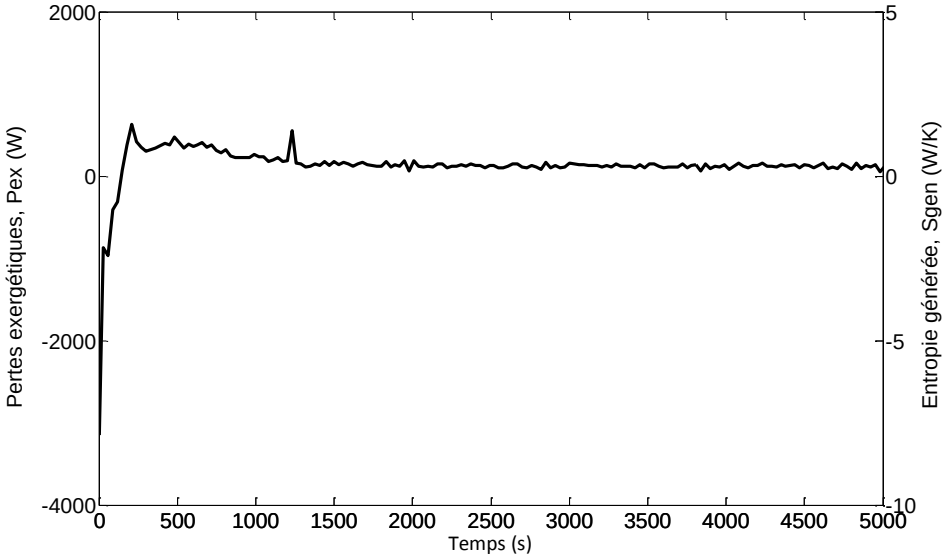


Figure 118 : Pertes exergétiques pour de l'eau TGC = 20 °C TGF = -3°C

Lors du processus de réchauffement, les pertes exergétiques sont tout d'abord négatives, dues à l'inertie initiale de l'échangeur et au temps de séjour du fluide. En effet, avant la mise en régime du système, la température de sortie du fluide chaud peut être temporairement plus élevée que sa température d'entrée, ce qui inverse le flux interne côté chaud (cf. Figure 117). Par la suite, les pertes exergétiques augmentent et enfin diminuent jusqu'à devenir quasi-nulles une fois l'équilibre atteint. En effet, après la mise en route de l'échangeur, le gradient thermique entre les fluides froid et chaud augmente rapidement, ce qui entraine de fortes pertes exergétiques. Cependant lorsque le fluide froid commence à s'échauffer, le gradient thermique diminue entrainant également une diminution des pertes. Comme montré sur la Figure 118, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la variation d'entropie interne tend vers une valeur nulle. L'entropie due aux pertes vers l'environnement est également quasi-nulle et la variation d'entropie due aux flux thermiques s'annule par compensation entre les fluides froid et chaud. C'est pourquoi les pertes exergétiques deviennent quasi-nulles lorsque l'équilibre est atteint.

4.3.4.2 *Analyse exergétique dans un échangeur de chaleur : cas des coulis*

Afin d'évaluer l'impact des coulis d'hydrates sur la génération d'entropie dans l'échangeur, les différentes contributions de l'entropie générée ont été évaluées et représentées sur la Figure 119. Le tracé ci-dessous a été réalisé pour des coulis d'hydrates avec une fraction solide de 12 % et une température de groupe chaud de 20 °C. La pression (fraction) peut également avoir un impact sur les pertes exergétiques, cependant ce paramètre n'est pas encore pris en compte dans cette étude.

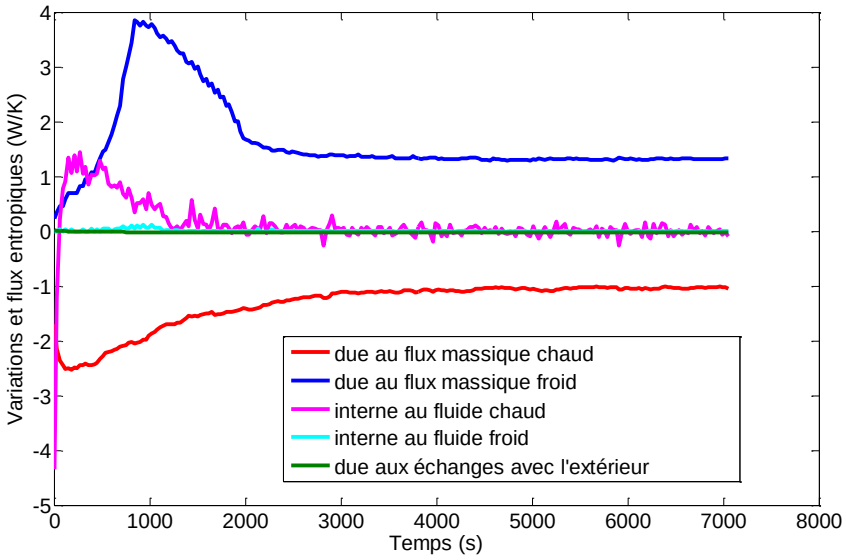


Figure 119 : Différentes contributions de l'entropie générée pour un coulis d'hydrates

La tendance générale des courbes Figure 119 reste proche de celles obtenues pour l'eau. La variation d'entropie due aux échanges avec l'extérieur reste quasi-nulle pour les mêmes raisons qu'énoncées précédemment. La variation de l'entropie interne présente toujours un important écart entre fluide froid et fluide chaud bien que la variation de l'entropie du fluide chaud semble inférieure à celle obtenue dans le cas de l'eau. La plus grande différence entre l'eau et le coulis provient de la variation des flux entropiques. En effet, lors de la mise en route de l'échangeur, une importante variation d'entropie apparait (positivement) pour le fluide froid. Comme montré lors de l'étude énergétique, la présence d'hydrates dans le système retarde l'élévation de température, permettant ainsi de maintenir un gradient thermique plus important entre l'entrée et la sortie de l'échangeur pendant un temps plus long. Cette importante différence de température explique la génération d'entropie durant les premières minutes de l'essai. Par la suite, les hydrates se dissocient, le gradient thermique diminue donc et la variation d'entropie devient similaire à celle obtenue dans l'essai sur l'eau. Cependant, la variation du flux entropique du fluide chaud présente des valeurs négatives importantes, tout comme dans le cas de l'eau.

En sommant ces différentes contributions et en multipliant l'entropie totale générée par une température de référence (ambiante de l'essai), les pertes exergétiques peuvent alors être obtenues comme montré sur la Figure 120.

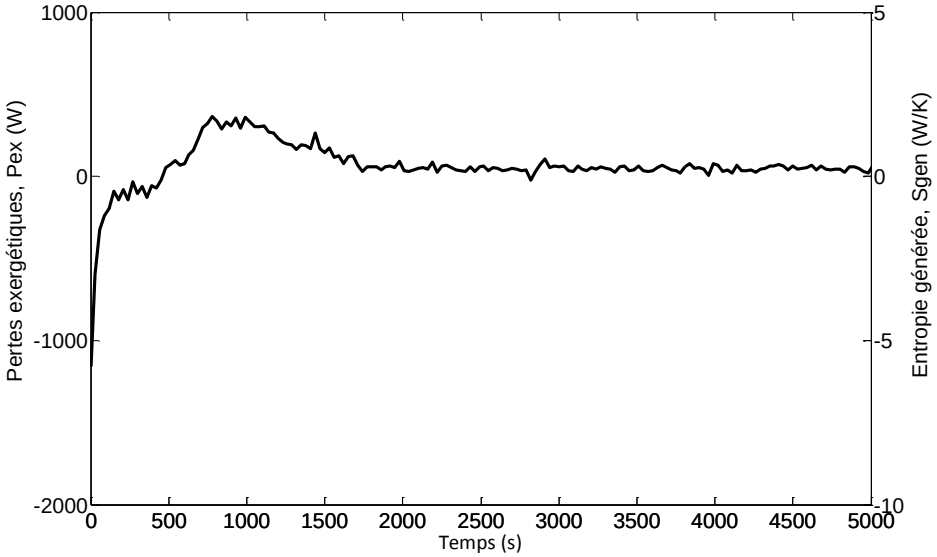


Figure 120 : Pertes exergétiques pour un coulis à 12 % avec TGC = 20 °C et TGF =-3 °C

Sur la Figure 120, l'évolution des pertes exergétiques peut être observée. On constate une augmentation des pertes exergétiques (initialement négatives) lors de la mise en régime de l'échangeur pour les mêmes raisons que précédemment. Puis ces pertes se stabilisent pendant une courte période (500 s) avant d'augmenter de nouveau, lorsque les hydrates se dissocient. Une fois que les températures se stabilisent, le gradient thermique diminue et les pertes exergétiques deviennent quasi-constantes comme dans le cas de l'eau. La présence d'hydrates semble ainsi avoir un effet retardant sur la génération d'entropie. De plus, une fois le système à l'équilibre, les différentes composantes de l'entropie sont soit nulles, soit se compensent entre elles d'où une entropie totale générée quasi-nulle.

La comparaison eau et coulis et l'étude de l'influence de la fraction solide sur les pertes exergétiques a finalement été évaluée. La Figure 121 représente ainsi l'évolution des pertes exergétiques pour deux différentes fractions solides ainsi que la comparaison avec un fluide monophasique (l'eau).

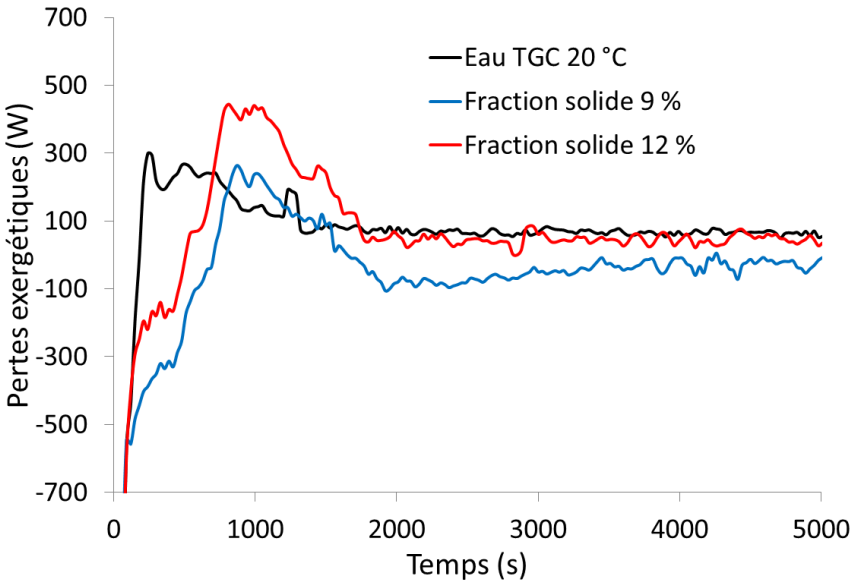


Figure 121: Influence de la fraction solide et comparaison avec de l'eau

Dans un premier temps, il est important de constater que la fraction solide influence les pertes exergétiques durant la phase de dissociation. En effet, le coulis à 12 % génère plus de pertes que celui à 9 %, ce qui s'explique par une plus grande quantité d'énergie échangée par chaleur latente. Une fois les hydrates dissociés, les pertes diminuent jusqu'à devenir équivalentes à celles générées par le fluide monophasique. Il est cependant intéressant de remarquer que l'eau liquide génère plus de pertes que les coulis au début du réchauffement. En effet, la présence d'hydrates dans le coulis stabilise le système durant les premières minutes de l'essai en échangeant de l'énergie par chaleur latente et retarde le réchauffement par chaleur sensible. La génération de pertes exergétiques ne s'en trouve pas diminuée pour le coulis, mais simplement retardée. Une fois tous les hydrates dissociés, les pertes exergétiques tendent vers une valeur quasi-constante proche de 0. Ainsi, la présence d'hydrates dans le système ne permet pas de diminuer sur toute la durée d'utilisation les pertes exergétiques générées par le réchauffement du fluide, mais simplement de retarder cette génération comme mentionné précédemment. Toutefois, la conclusion importante est que l'utilisation de coulis ne semble pas rédhibitoire en comparaison de l'utilisation d'un fluide monophasique.

4.4 Système global

Cette partie présente les résultats des différents modèles couplés entre eux afin d'évaluer le comportement global d'installations de réfrigération. Tout d'abord, les résultats validés sur le dispositif expérimental seront présentés. Puis une étude plus approfondie sur la consommation énergétique d'un réseau de distribution de froid en fonction de différents matériaux de stockage sera présentée.

4.4.1 Validation du couplage des modules stockage/déstockage

Dans cette partie les résultats obtenus par le couplage des modèles de réservoir et d'échangeur de chaleur coaxial (Cf. 3.2& 3.3) sont présentés et validés par des données expérimentales. Pour rappel, le couplage est réalisé par le biais d'un bilan de flux massique et enthalpique dans le réservoir comme indiqué dans la section 3.5.1. Ainsi, le modèle considère les échanges du réservoir de stockage avec le milieu ambiant et la source froide, réalise un bilan thermique dans l'échangeur de chaleur et le fluide en sortie d'échangeur, puis transmet ces informations dans le module de réservoir où un bilan enthalpique est effectué.

Afin de valider cette approche, le modèle a été comparé aux données dans le réservoir et dans l'échangeur lors d'une expérience de cycle de formation-dissociation d'hydrates. La Figure 122 représente tout d'abord l'évolution de température du fluide à l'intérieur du réservoir de stockage. Sur cette figure, on constate que le modèle est capable de prédire les conditions expérimentales, avec une erreur de température tout au long de la simulation n'excédant pas 0.5 °C (hormis au moment au moment de la nucléation, le modèle ne considérant pas de surfusion). Le modèle est assez fidèle à la mesure, en particulier durant la dissociation des hydrates (rupture de pente avant la remontée en température finale).

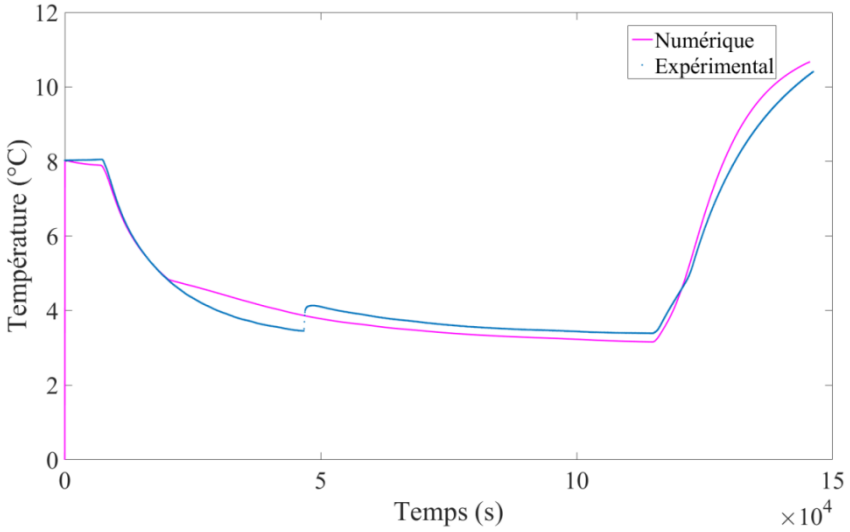


Figure 122: Evolution de la température du fluide à l'intérieur du réservoir de stockage

Les températures de sortie de l'échangeur de chaleur sont également représentées sur la Figure 123. On remarque à nouveau un bon accord entre le modèle et la mesure de température du fluide à l'intérieur de l'échangeur de chaleur aussi bien avec que sans hydrates, avec une erreur inférieure à 0.5 °C.

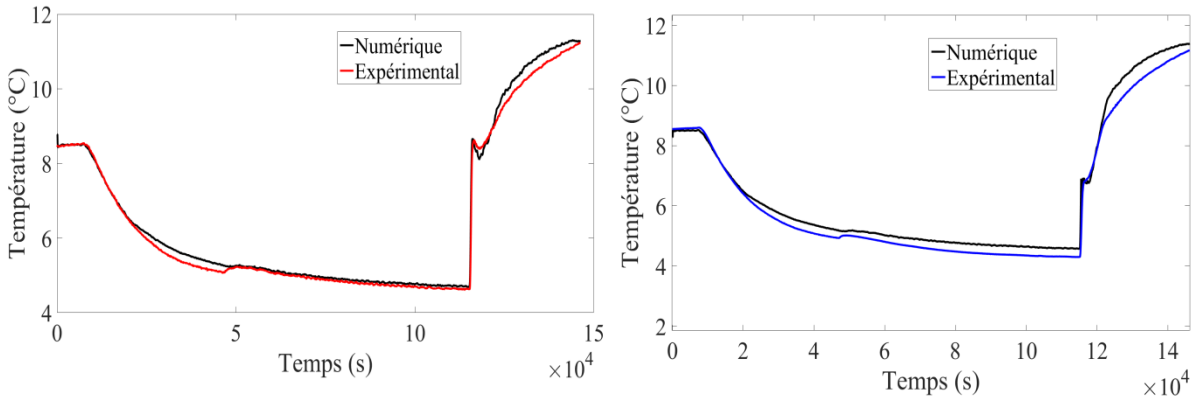


Figure 123: a)Evolution de la température de sortie côté chaud de l'échangeur de chaleur b)Evolution de la température de sortie côté froid de l'échangeur de chaleur

Ce résultat permet de valider le couplage entre le réacteur et l'échangeur de chaleur. Par la suite, le système comprenant les 3 modules (stockage, distribution dans les canalisations et restitution d'énergie) sera utilisé pour étudier les différents matériaux, scénarios d'utilisation et pour observer l'impact du stockage sur un réseau de distribution de froid.

4.4.2 **Simulation d'un réseau industriel de distribution de froid**

Cette partie présente les résultats du modèle de simulation de système de réfrigération secondaire appliqué à la climatisation. Tout d'abord, une comparaison des performances énergétiques entre un système équipé d'un réservoir de stockage avec de l'eau et un système direct sans stockage sera effectuée. L'influence de l'évolution des températures extérieures sur l'efficacité du système sera considérée. Ensuite une comparaison sera réalisée entre différents matériaux de stockage aussi bien en termes d'énergie qu'en termes de dimensionnement des différents équipements du système. Lors de l'utilisation d'un réservoir de stockage, le gestionnaire du réseau a néanmoins toujours la possibilité de gérer la consigne de fonctionnement de son groupe froid, c'est-à-dire de choisir lorsque l'utilisation du stock est la plus intéressante. Ainsi une étude sera présentée pour évaluer l'impact de la température seuil de fonctionnement du groupe froid sur l'énergie consommée, mais également l'impact que ce paramètre peut avoir sur le dimensionnement de la taille de réservoir.

4.4.2.1 ***Dimensionnement et fonctionnement du réseau direct***

4.4.2.1.1 Approche énergétique

Dans un réseau de distribution de chaleur/froid, le fluide calo/frigoporteur utilisé subit obligatoirement des variations de température au fur et à mesure où la puissance thermique est délivrée aux utilisateurs. Ainsi, le dimensionnement du réseau de froid direct a été réalisé de manière à prendre en compte l'impact du gradient de température le long du circuit sur la consommation énergétique du groupe froid et sur le reste du système. Cette étude a été faite pour un pic de température extérieure à 40 °C, en faisant l'hypothèse que le réseau devait être dimensionné pour des conditions de fonctionnement extrêmes : cela correspond à une puissance de groupe froid maximale de 300 kW. Ainsi le système a été testé pour une différence de température de 5, 4, 3 et 2 °C entre le départ et le retour du fluide vers le groupe froid. Pour ce faire, la température de consigne du groupe froid doit être adaptée, puisque le dernier utilisateur sur le réseau doit recevoir un fluide à une température maximale de 7 °C (1ère contrainte de dimensionnement). Cela implique que la température de départ varie, ce qui

explique l'adaptation de la consigne du groupe froid. De plus, on considère que le réseau doit délivrer à l'ensemble de ces utilisateurs une puissance globale constante (2ème contrainte). Ainsi, faire varier le gradient de température sur le réseau implique une variation du débit d'écoulement du fluide. Cela a pour conséquence de faire varier le diamètre de canalisation étant donné que la vitesse d'écoulement est fixée (1.2 $m.s^{-1}$: 3ème contrainte). Les résultats du dimensionnement ont été représentés dans le Tableau 22.

Tableau 22: Test de fonctionnement du réseau sur 24 h

dT boucle	1.5	3	4	5
Diamètre (cm)	21.85	15.65	13.6	12.2
débit $kg.s^{-1}$	45.2	23.2	17.56	14.14
Energie pompage (GJ)	0.468	0.363	0.326	0.3
Energie groupe froid (GJ)	3.1	4.73	5.97	6.8

Sur ce tableau, un lien apparait clairement entre l'énergie consommée par le groupe froid et le diamètre des conduites. En effet la consommation énergétique du groupe froid est moins importante lorsque le gradient de température est faible. Cette amélioration vient du fait que le fluide étant plus stable en température, il n'y a pas besoin de l'amener à une température plus basse pour que les utilisateurs en fin de réseau puissent être fournis en froid. Le groupe froid peut donc travailler à une température plus élevée avec une meilleure efficacité. Ainsi, la question est de savoir quel choix privilégier pour un dimensionnement optimal. Le critère économique peut être envisagé à cette étape.

4.4.2.1.2 Approche économique : choix du dimensionnement

Comme montré sur le Tableau 22 le choix du gradient thermique impacte l'efficacité énergétique du réseau, néanmoins ce choix ne repose pas uniquement sur le fonctionnement du réseau mais également sur les coûts d'installation. Une analyse des coûts d'investissement et de fonctionnement a ainsi été réalisée à l'aide des données répertoriées dans les Tableau 23, Tableau 24 et Tableau 25 pour un réseau de distribution de 1 km.

Tableau 23: récapitulatif des coûts d'installation (Vetterli and Benz 2012, Yan, Shi et al. 2016)

	Coût
Groupe froid	215 €/kW
Canalisation	1000-2000 €/ml

Tableau 24 : Prix d'électricité (Yan, Shi et al. 2016)

	Coût (€/kWh)
Heure normale	0.13
Heure creuse	0.08
Heure de pointe	0.25
Scénario ¾ normale ¼ pointe	0.16

Tableau 25 : Coût d'installation et de fonctionnement (24 h)

	D 12.2	D 13.6	D 15.65	21.85
Coût mètre linéaire (€)	1183	1300	1470	1989
Coût fonctionnement électricité (€)	368.0	326.3	264.0	184.9

Le Tableau 25 présente les résultats obtenus pour les diamètres de 12.2 et 15.65 cm. Une loi linéaire a été réalisée pour calculer les prix de canalisation en fonction du diamètre (en s'appuyant sur le Tableau 23). Au final la différence de prix de l'installation entre les deux circuits est de 287 k€ (24 % du prix du D12.2). Ce coût ne comprend pas le coût du groupe froid, qui est le même pour toutes les configurations, étant donné qu'il n'y a pas de stockage et que le groupe est dimensionné pour le pic de température de 40 °C (350 kW). L'investissement sur le groupe froid sera intégré par la suite au moment de l'étude du stockage.
Par ailleurs, en tenant compte des différences de prix d'électricité, avec un scénario de ¾ heure normale et ¼ heure de pointe (Tableau 24), le gain journalier du réseau de diamètre D15.65 serait par exemple de 104 €/jour ou 38 k€/an en supposant un pic de chaleur de 40 °C tous les jours de l'année (hypothèse forte) par rapport à un réseau de diamètre de 12.2 cm. Le retour sur investissement (RSI) par rapport au D12.2 demanderait donc 7.5 années supplémentaires sans compter les coûts de maintenance. Rappelons que le cas D12.2 devrait fonctionner à une température de groupe froid plus basse. Ainsi, l'hypothèse de pic de chaleur de 40 °C est défavorable au cas D12.2. On peut donc considérer que le RSI est encore supérieur pour le cas D15.65 dans des conditions d'utilisations moins extrêmes. Pour un diamètre intermédiaire (D13.6) le RSI serait du même ordre car il y a certes une baisse des coûts d'installation mais le gain énergétique est moins important.

En conclusion, ce résultat montre que l'augmentation du diamètre (pour gagner sur le coût de fonctionnement) ne semble pas être une solution économiquement pertinente. De plus, la tendance montre que les gestionnaires de réseau veulent généralement diminuer les débits de circulation ainsi que les diamètres de canalisation pour réduire les frais d'investissement. Dans la présente étude, le choix se portera donc sur le gradient thermique de 5 °C (D12.2).

4.4.2.2 *Comparaison système direct et système avec stockage de l'eau*

4.4.2.2.1 Approche énergétique

L'intégration d'un dispositif de stockage dans un réseau de distribution a pour but d'apporter des avantages au système tout en compensant les coûts d'investissement supplémentaires. Grâce à la modélisation, l'impact du réservoir de stockage sur le système est étudié en simulant de manière dynamique la réponse de la demande de plusieurs utilisateurs en froid. Ainsi, un réseau constitué de trois utilisateurs en série nécessitant chacun 100 kW de climatisation a été modélisé. Afin d'intégrer des effets liés à la dynamique, des scénarios d'utilisation différents sont attribués aux utilisateurs (Figure 124). Ces profils décalés permettent entre autres d'estimer l'impact des marches-arrêts d'utilisateur sur le fonctionnement du système.

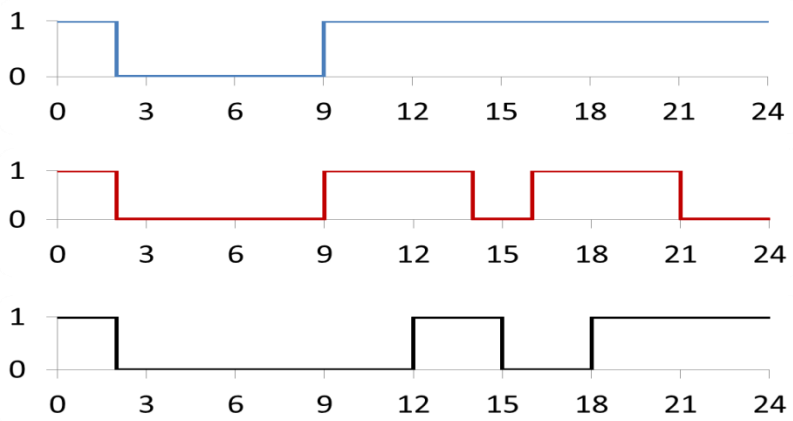


Figure 124: Consigne d'utilisation au cours du temps (1 :on ; 0 :off)

L'évolution de température pendant la journée a également été prise en compte pour les calculs, comme le montre la Figure 125, avec un pic en milieu d'après-midi à 41 °C, température considérée supérieure à la normale alors que le système a été dimensionné pour une température extérieure maximale de 35 °C. Ce pic de température a été choisi afin d'observer la capacité des fluides frigoporteurs à compenser un flux de chaleur supérieur à la valeur attendue. Le système est dimensionné de manière à maintenir les pièces des utilisateurs entre une température de 25 et 26 °C lorsque leur consigne d'utilisation est en mode « on ».

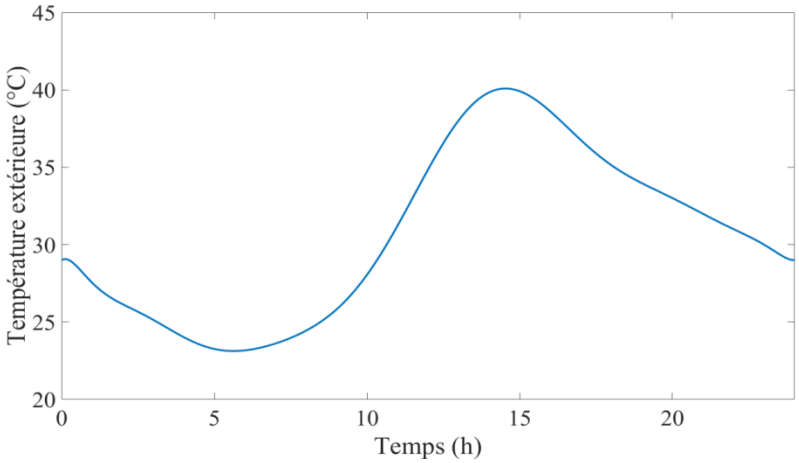


Figure 125: Evolution température extérieure le long d'une journée

La simulation des deux systèmes (direct et avec stockage total la nuit) a permis de quantifier l'énergie dépensée par le groupe froid pour remplir la demande des utilisateurs. La Figure 126 présente des profils de consommation très différents : l'utilisation du stock (consommation énergétique durant la nuit) permet de compenser l'utilisation du groupe froid pendant toute la journée. Dans le cas présent, les résultats indiquent une consommation énergétique de 6.8 GJ pour le système direct et de 4.6 GJ pour le système muni d'un réservoir de stockage.

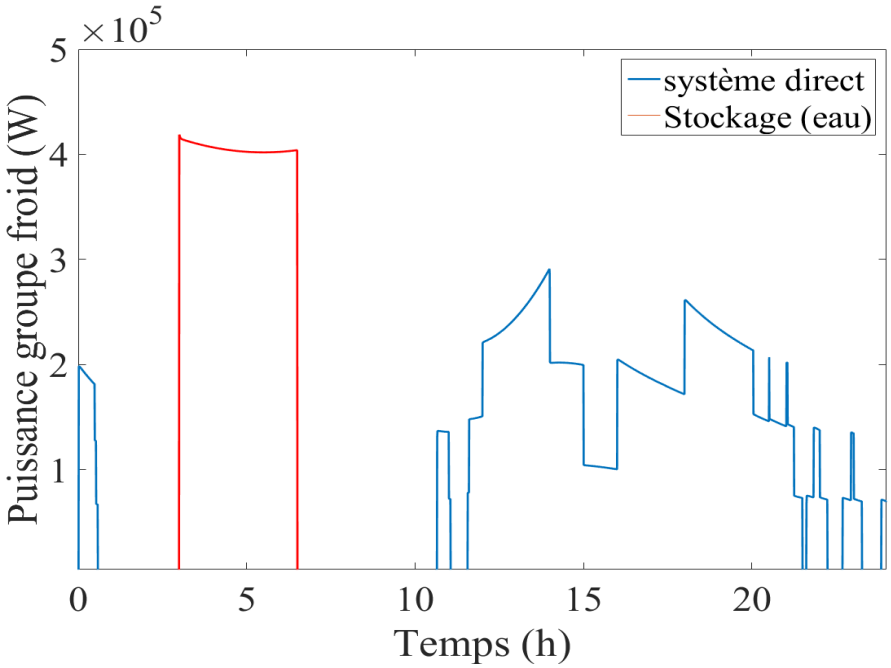


Figure 126: Comparaison puissance groupe froid des systèmes avec et sans stockage

Cette différence de consommation s'explique aisément par une analyse du coefficient de performance (COP) de la machine frigorifique. La Figure 127 représente le coefficient de performance de la machine au moment où cette dernière est utilisée. Logiquement, le COP du système avec stockage (en marche pendant la nuit, donc à plus basse température) est supérieur à celui du système sans stockage.

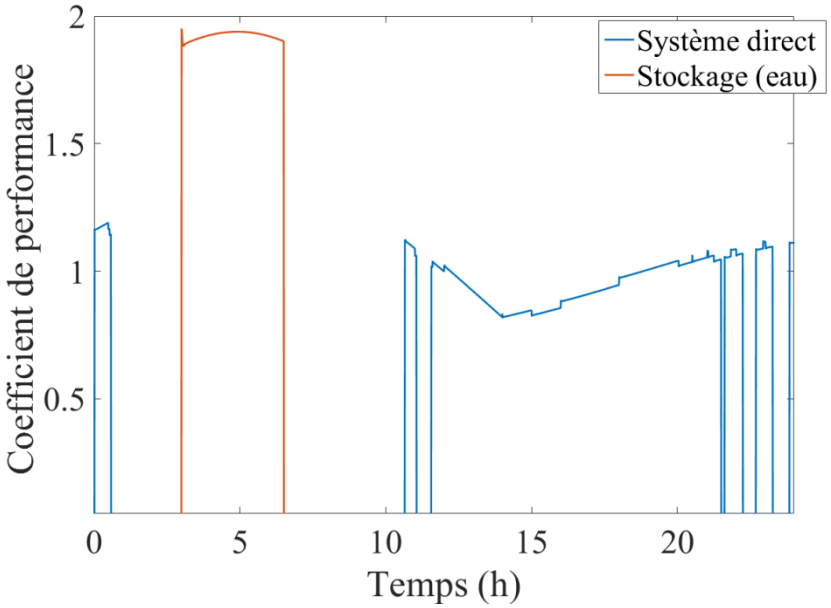


Figure 127: Comparaison coefficient de performance du groupe froid des systèmes avec et sans stockage

4.4.2.2.2 Approche économique : intérêt du stockage

Une évaluation des coûts énergétiques et économiques des deux systèmes est menée afin d'observer si en plus d'être avantageux énergétiquement, l'intégration du réservoir de stockage peut l'être économiquement.

Tableau 26: Comparaison des coûts d'investissement et de fonctionnement des systèmes direct et avec stockage de l'eau

Système secondaire	Direct	Stockage				
Groupe froid (kW)	350	463	350	300	250	200
Coût groupe froid (k€)	**75**	99.545	75.25	64.5	53.75	43
Réservoir de stockage (m^3)	-	2230	1685	1443	1203	960
Cuve de stockage	-	85 €/m^3				
Coût réservoir de stockage (k€)	-	189.55	143.225	122.655	102.255	81.6
Coût canalisation (k€)	2 380	2380	2380	2380	2380	2380
Investissement (k€)	**2 455**	2593.85	2523.23	2491.91	2460.76	2429.35
Surcoût investissement Stockage / Direct (k€)	-	213.85	143.23	111.91	80.76	49.35
Consommation énergétique (MWh)	1.9	1.17	1.48	1.61	1.69	1.83
Coût consommation énergétique annuelle (k€/an)	175	44.29	58.37	64.73	73.33	92.14
Gain consommation énergétique Stockage / Direct (k€/an)	-	89.47	75.39	69.03	60.43	41.62
Retour sur investissement (an)	-	2.39	1.90	1.62	1.34	1.19

Les frais d'investissement du réseau de froid avec stockage dépasse le coût du système direct en particulier à cause du coût du réservoir de stockage. Ces coûts supplémentaires sont également dus au groupe froid, dans le cas d'un stockage nocturne total dimensionné avec une puissance plus importante (463 kW, permettant de pouvoir stocker intégralement l'énergie requise la nuit, sans utilisation du groupe froid le jour). Ce cas de figure semble contre-productif avec un surcoût de 214 k€ en intégrant le coût du réservoir. Par conséquent, afin de limiter ce coût, plusieurs autres scénarios ont été envisagés avec cette fois un stockage

nocturne modifié : cas d'un groupe froid dimensionné à 350 kW (identique à la puissance du système direct) 300, 250 et 200 kW (cas du downsizing, suffisamment puissant pour compenser le besoin dans la journée). Pour ces deux derniers cas, le stockage nocturne ne permet pas de compenser totalement l'énergie nécessaire pendant la journée : le groupe froid doit donc fonctionner la nuit et le jour, cependant à un niveau de puissance réduit, ce qui a un impact positif sur l'investissement du groupe froid. Au final, pour ces deux cas, le coût d'investissement du groupe froid est réduit, et le coût d'investissement total (stockage-groupe froid) est réduit. Dans la suite de l'étude, le pourcentage d'énergie stockée (énergie décalée entre le jour et la nuit) sera un paramètre pris en compte dans l'étape d'optimisation du système. Par ailleurs, dans le cas présent, en raison de l'utilisation des heures nocturnes moins chères, le système peut compter sur des frais de fonctionnement plus faible, ce qui représente le second effet positif. En supposant que le climat permette des conditions assez similaire tout au long de l'année, le gain de consommation énergétique du système avec stockage varie de 89 à 42 k€/an permettant un RSI variant d'environ 2.4 ans à 1 ans, ce qui peut a priori constituer une solution viable économiquement. Cependant, l'utilisation de l'eau comme matériau de stockage amène à une taille du réservoir très importante qui pénalise un tel système. Par la suite, il sera donc intéressant d'étudier d'autres matériaux. Néanmoins, en termes de RSI, l'utilisation d'un réservoir de stockage semble plus avantageuse pour le système que l'augmentation de la taille des canalisations.

4.4.2.2.3 Comportement thermique du réseau

L'utilisation du modèle permet également d'obtenir les données de fonctionnement du réseau en termes de variations de température et donc de respect des consignes. L'évolution de température chez différents utilisateurs le long de la journée est présentée sur la Figure 128. Sur cette figure, la consigne de régulation est visible et son fonctionnement marche arrêt également avec une oscillation de 1°C. Des pics importants de température sont remarqués l'après-midi (pic de température extérieure de la journée). Dans le cas des utilisateurs 2 & 3, le pic correspond à une consigne « off », puis on constate que la redescente en température montre la capacité du réseau à faire revenir la pièce à la température requise. En revanche pour l'utilisateur 1, bien que la consigne soit « on », le système peine à maintenir la consigne compte tenu du fait que la température extérieure est bien supérieure à la température pour laquelle le système a été dimensionné.

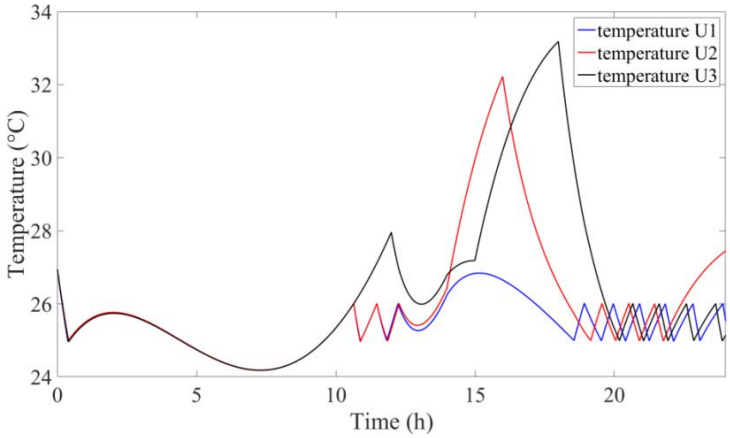


Figure 128:Evolution des températures de pièce des utilisateurs au cours du temps pour de l'eau

Afin de mieux comprendre la dynamique de refroidissement du réseau, les puissances échangées dans chaque échangeur ont été représentées sur la Figure 129. Tout d'abord, on

constate que la puissance dimensionnée pour l'utilisateur (100 kW) est généralement dépassée. Cela provient du fait que le dimensionnement est réalisé pour remplir la consigne de puissance dans le cas le plus défavorable qui n'est pas forcément atteint durant une journée. Ensuite, on distingue deux types de courbe, celle de l'utilisateur 1 (bleu) qui maintient sa climatisation allumée toute la journée, délivrant donc une puissance assez stable, et celles des deux autres utilisateurs, qui doivent contrebalancer une forte hausse de température de leur habitation en raison de la consigne off qui précède. Ainsi, la capacité du système à remplir la consigne et même à augmenter la puissance requise est observable sur cette représentation.

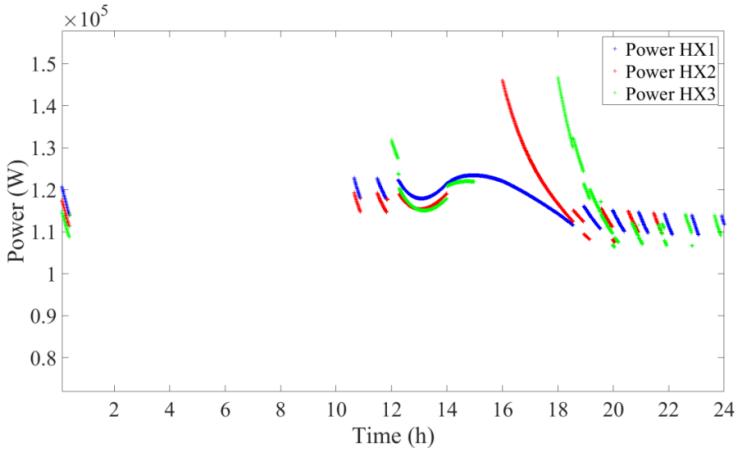


Figure 129: Puissance échangée chez les différents utilisateurs

4.4.2.2.4 Dimensionnement et paramètre d'utilisation du stockage de l'eau

Dans la partie 4.4.2.2, il a été montré que pour une cuve de 2230 m^3, le stockage thermique était bénéfique au système (en tenant compte d'un temps de retour sur investissement inférieur à ce qu'on observerait avec des tailles de canalisation trop importante). Néanmoins, la taille de la cuve est un critère qu'il est intéressant d'optimiser afin de rendre le système économiquement attractif. Or, le volume de stockage dépend des critères d'écoulement du fluide frigoporteur car ces derniers impactent les températures de fonctionnement de la boucle, qui eux-mêmes auront un impact sur le réservoir. Dans ce cadre, il est donc intéressant d'observer l'impact du débit de circulation et des conditions d'écoulement. Dans le cas de l'eau, la température en sortie du dernier échangeur est fixée à 12 °C, valeur utilisée dans un système de réfrigération secondaire classique. Quatre valeurs (1.5, 3, 4 et 5 °C) de différence de température entrée sortie de l'échangeur et de gradient de température le long de la distribution sont considérées. On précise ici qu'il est tout à fait normal de proposer des différences de température variables entre le réseau principal de distribution et les réseaux locaux des utilisateurs. En effet, grâce à l'ajustement des débits d'écoulement, on peut par exemple avoir une différence de température plus élevée pour un utilisateur que pour le réseau principal. Les résultats du dimensionnement sont représentés sur le Tableau 27. Pour une différence de température de 1.5 °C dans l'échangeur et la boucle, une taille de cuve de 449 m^3 est requise. Néanmoins, les conditions d'obtention de cette taille de cuve sont liées à un débit d'écoulement dans la boucle et dans les échangeurs très élevé, impliquant soit de très grandes pertes de charge soit un diamètre de canalisation très important. En augmentant le gradient de température le long de la boucle, on constate une augmentation significative de la taille de cuve, qui peut toutefois être atténuée en diminuant le delta T échangeur (entraînant à nouveau une augmentation des pertes de charge). Dans la partie comparaison avec le système direct, il a déjà était montré qu'un trop faible gradient de température demanderait des coûts d'installation trop important. La problématique est la même dans le cas du gradient de

température dans l'échangeur. En effet, limiter le gradient de température reviendrait soit à augmenter le débit de circulation (et les pertes de charge) de manière trop importante ou des échangeurs de petite dimension mis en parallèle. Ainsi malgré l'avantage évident en termes de dimensionnement de cuve dans le cas de l'eau, le gradient de température est fixé à 5 °C.

Tableau 27: Résultat du dimensionnement du système avec stockage de l'eau

dT boucle (°C)	1.5				3				4				5			
Diamètre (cm)	21.85				15.65				13.6				12.2			
Débit (kg/h)	45.2				23.2				17.56				14.14			
dT HX	1.5	3	4	5	1.5	3	4	5	1.5	3	4	5	1.5	3	4	5
Débit HX (kg/h)	16	8	6	4.9	16	8	6	4.9	16	8	6	4.9	16	8	6	4.9
Surface HX (m^2)	8.3	8.0	7.9	7.8	8.3	8.0	7.9	7.8	8.3	8.	7.9	7.8	8.3	8.0	7.9	7.8
Vcuve (m^3)	449	540	625	745	540	680	821	1038	626	821	1037	1406	742	1033	1400	2167

4.4.2.2.5 Impact de la température extérieure / géographie

Le modèle permet d'évaluer et de comparer la consommation énergétique en fonction du mode de fonctionnement du réseau (direct / stockage), du matériau et de l'évolution de la température extérieure. Ce dernier paramètre est intéressant à prendre en compte car il justifie en partie le gain apporté par le stockage thermique de froid, qui permet d'utiliser les heures les plus fraîches de la nuit améliorant ainsi le COP de la machine frigorifique. L'impact du stockage thermique a donc été évalué grâce au modèle en testant des conditions de variation de température jour/nuit différentes, telles que représentées sur la Figure 130. Pour chaque cas, le modèle a été utilisé une première fois sans dispositif de stockage afin d'évaluer la consommation associée qu'aurait un système direct, et une seconde fois avec un dispositif de stockage pour voir l'amélioration apportée par l'emploi d'un tel dispositif. Les conditions d'utilisation du dispositif de stockage sont celles définies dans la partie précédente, toujours avec de l'eau.

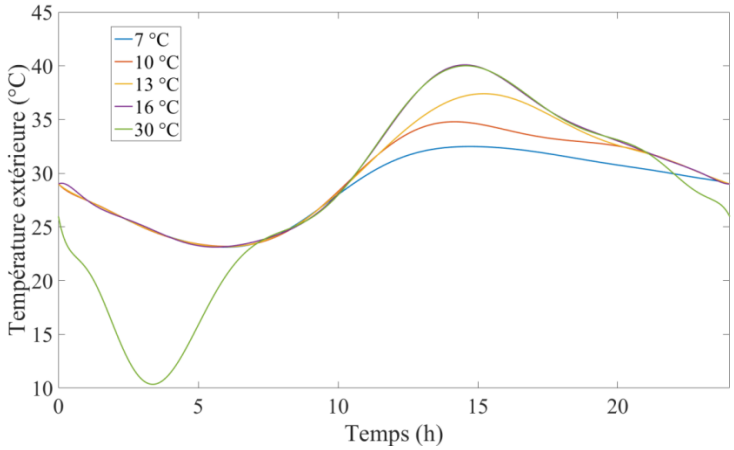


Figure 130: 5 Evolutions journalières étudiées de température extérieure

Les résultats obtenus sur l'évolution de la consommation électrique des systèmes avec stockage en fonction de l'amplitude jour / nuit sont représentés sur la Figure 131. Les valeurs de consommation énergétique ont été normalisées par la consommation du système sans stockage. Sur cette figure, il apparaît logiquement que plus l'amplitude jour nuit est élevée

plus le système est rentable avec l'ajout d'un réservoir de stockage en termes de consommation énergétique (l'amélioration due à l'effacement n'est pas prise en compte).

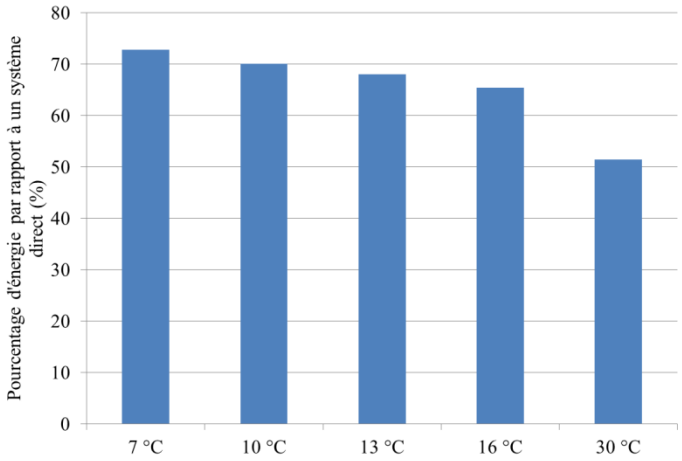


Figure 131: Modification de la consommation énergétique du système par l'ajout d'un dispositif de stockage en fonction de l'amplitude jour / nuit

Cette approche sur l'impact en fonction de la température journalière a été menée de manière à observer pour quels types de climat le stockage thermique pouvait être le plus intéressant. Ainsi par exemple les climats tropicaux peuvent avoir des fluctuations de température journalière inférieure à 10 °C tandis que dans les climats désertiques les variations peuvent atteindre 30 °C. Or comme représenté sur la Figure 131 l'économie d'énergie réalisée pour une amplitude de température de 10 °C est de 30 % tandis que pour une variation de 30 °C elle peut atteindre 50 %, ce qui est nettement plus avantageux dans les calculs de faisabilité du stockage thermique. La répartition des différents climats que l'on trouve sur terre est représentée Figure 132, les climats favorables au stockage thermique de froid sont principalement les climats désertiques, équatoriaux, tropicaux continentaux et méditerranéens de par leur température annuellement assez élevée. Le stockage thermique de froid semble assez attractif de par la forte représentation de ces climats sur cette carte.

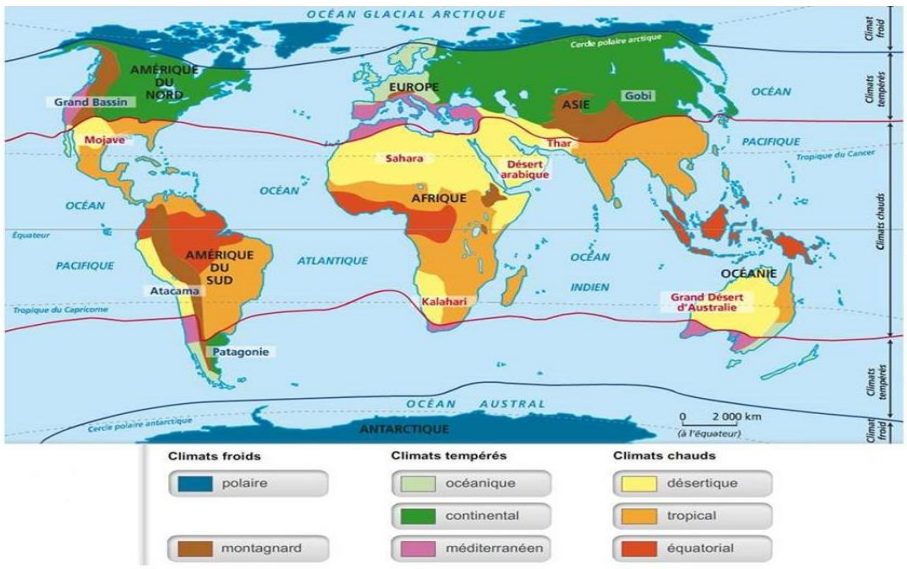


Figure 132: Climat de la terre

4.4.2.3 *Comparaison des matériaux de stockage*

Le choix du matériau peut se révéler crucial dans l'amélioration du dispositif car il peut avoir un impact sur le reste du système. Un test de consommation énergétique a été réalisé pour différents matériaux de stockage (hydrates de CO_2, TBPB, paraffine) avec différentes conditions initiales de stockage. Dans un premier temps, les résultats obtenus avec des capsules de paraffine (plaque et sphère) sont présentés. Le modèle sera ensuite utilisé pour évaluer l'impact des coulis sur le dimensionnement du réservoir de stockage, en fonction du matériau, ainsi que sur le reste du système (réseau de distribution et utilisateurs).

4.4.2.3.1 Encapsulation

Dans cette partie, les résultats obtenus pour le stockage par encapsulation sont présentés. Dans le cas présent, l'étape de charge du réservoir de stockage se fait par un échange de chaleur direct entre la paraffine et le fluide frigoporteur, contrairement au stockage sous forme de coulis où le fluide frigoporteur servant au stockage circule dans une double enveloppe. Pour rappel, le stockage par nodule consiste à disposer dans un réservoir des nodules contenant un matériau à changement de phase et de stocker et extraire de l'énergie grâce à un fluide frigoporteur qui circule entre les nodules. Ce fluide frigoporteur transmet ensuite l'énergie aux différents utilisateurs en circulant dans le réseau de distribution. Différentes géométries de nodules ont été testées : sphériques, parallélépipédiques et cylindriques. Dans cette partie, seuls les résultats de consommation énergétique pour les capsules sphériques et parallélépipédiques seront présentés. Les paramètres testés sont la température et l'enthalpie de changement de phase des PCM et la taille des capsules. Une compacité de 66 % est considérée.

a) Capsules parallélépipédiques

Dans un premier temps, le système de cuve contenant des capsules parallélépipédiques a été testé pour des paraffines dont la température de changement de phase est de 3 °C et une enthalpie de changement de phase de 200 kJ/kg. La consommation énergétique pour des plaques de même longueur et largeur a été testée pour une même quantité de matériau (masse) mais pour des plaques d'épaisseur différentes : 3, 4, 5, 6 et 7 cm (correspondant respectivement à des nombres de plaques de 128, 96, 76, 64 et 54). Les résultats sur la consommation énergétique du système en fonction de l'épaisseur des plaques sont représentés sur la Figure 133. La consommation énergétique du système augmente significativement avec l'épaisseur des plaques. Cette augmentation s'explique à la fois par la différence du nombre de plaques mais également par la dynamique de changement de phase de chaque plaque. Tout d'abord, un plus grand nombre de plaques (plus faible épaisseur) implique une augmentation de la surface d'échange avec le fluide. Ensuite, la diminution de l'épaisseur de plaque réduit le gradient thermique à l'intérieur des plaques, ce qui implique que le centre de la plaque est plus influencé par la température du fluide, permettant ainsi de meilleurs transferts thermiques lors du changement de phase des couches successives. Ces deux phénomènes combinés permettent au groupe froid de travailler à une température plus élevée avec un meilleur COP. Le temps de charge est également réduit de par l'amélioration de l'efficacité des transferts thermiques. Il est intéressant de constater que la modification de l'épaisseur de la plaque de paraffine peut tout de même changer la consommation énergétique de 10 %.

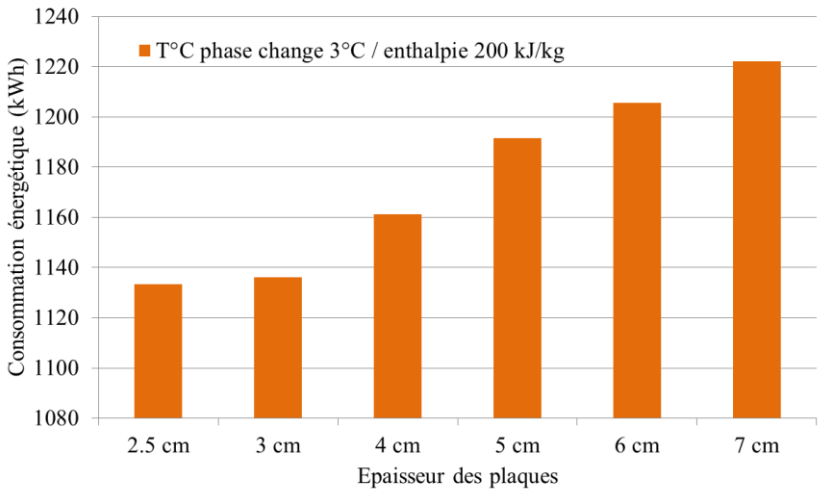


Figure 133: Consommation énergétique en fonction de l'épaisseur des plaques

Une autre campagne de modélisation sur les plaques de paraffine a été mise en place, cette fois en maintenant l'épaisseur des plaques à 4 cm et en changeant la température de changement de phase et l'enthalpie. Les différences d'enthalpie de changement de phase (150, 200 et 300 kJ/kg) impliquent également une variation du nombre de plaques entre les systèmes pour conserver la même capacité de stockage : le nombre de plaques est respectivement 128, 96 et 64 (similaires au cas précédent, mais cette fois avec une épaisseur constante de 4 cm et non des épaisseurs variables). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 134. Tout d'abord, il apparait logiquement que la température de changement de phase impacte la consommation énergétique étant donné que le groupe froid fonctionne à des températures différentes. De même, l'enthalpie de changement de phase a un effet sur la consommation énergétique (plus faible consommation avec une plus faible enthalpie). Cette fois encore l'augmentation du nombre de plaques renforce les échanges favorisant ainsi la plus basse enthalpie. Cependant, en se plaçant à une température de changement de phase de 3 °C, le système avec une enthalpie de changement de phase de 300 kJ/kg et une épaisseur de plaque de 4 cm (cf. Figure 134) peut être comparable au système précédent possédant une épaisseur de 6 cm et une enthalpie de 200 kJ/kg (cf. Figure 133). Il est donc intéressant de constater qu'augmenter l'enthalpie de changement de phase et diminuer l'épaisseur des plaques est équivalent en termes de consommation énergétique à augmenter l'épaisseur de la plaque et diminuer l'enthalpie. Toutefois, augmenter l'épaisseur de plaque augmente le volume stocké, ce qui peut être défavorable. On préfèrera donc une enthalpie plus élevée couplée à des épaisseurs de plaques plus faibles (à nombre de plaques constantes).

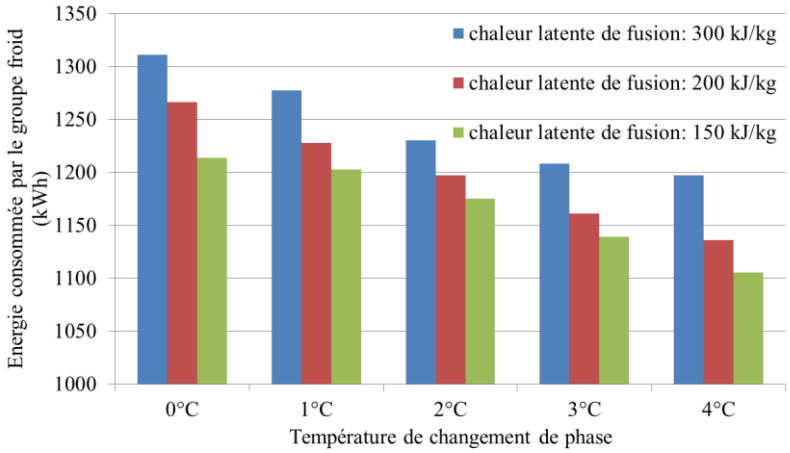


Figure 134: Impact de l'enthalpie et de la température de changement de phase sur la consommation énergétique du groupe froid.

Néanmoins, l'usage de PCM possédant une faible enthalpie peut devenir un avantage car cela permet de solidifier le centre de la paraffine plus rapidement et ainsi améliorer la dynamique de charge (à épaisseur de plaque constante). En définitive pour une même épaisseur de plaque, il semble plus intéressant d'utiliser un matériau avec une enthalpie relativement faible et un nombre de plaques important pour améliorer l'efficacité du système. Toutefois, dans ce cas, le volume de stockage ne doit pas être limitant.

b) Capsules sphériques

La suite de l'étude concerne la paraffine encapsulée sous forme de capsules sphériques. Ici, l'influence de la taille de la capsule est analysée ainsi que celle de l'enthalpie de changement de phase. Tout d'abord l'impact du diamètre a été testé sur des capsules de diamètre allant de 3 à 11 cm pour une enthalpie de changement de phase de 200 kJ/kg et une température de changement de phase de 3 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 135. La consommation énergétique est dans le même ordre de grandeur que dans le cas des plaques, avec une plus faible consommation pour les diamètres plus petits. Néanmoins, le passage d'un diamètre de 3 cm à un diamètre de 6 cm n'impacte que modérément la consommation énergétique. Ce n'est qu'à partir de 7 cm que cette augmentation devient plus significative.

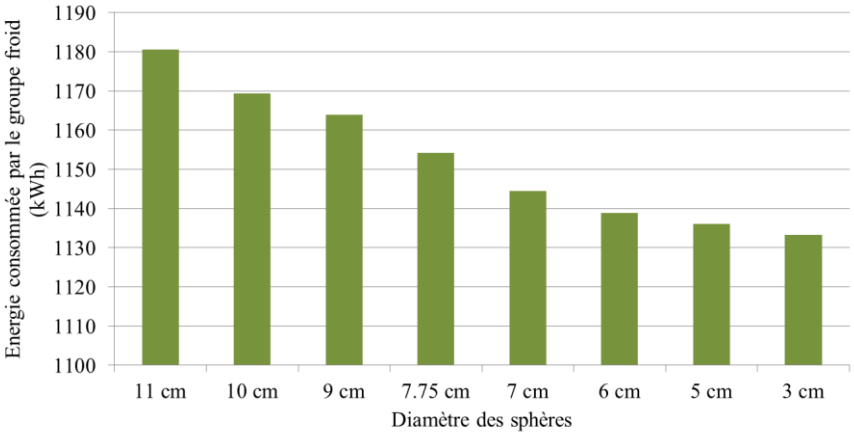


Figure 135: Impact du diamètre des capsules sur la consommation énergétique (Enthalpie de changement de phase à 200 kJ/kg)

L'impact de l'enthalpie de changement de phase sur la consommation énergétique a également été estimé. Il s'avère que l'augmentation d'enthalpie demande une plus grande consommation, surtout pour les grands diamètres de sphères comme le montre la Figure 136.

En effet, pour une capacité de stockage équivalente, l'augmentation du diamètre et de l'enthalpie de changement de phase implique une forte diminution du nombre de sphères contenues dans le réservoir et donc de la surface d'échange, limitant les transferts thermiques et augmentant le gradient thermique dans les sphères. Ainsi il est préférable de favoriser un nombre de sphères plus important en choisissant des diamètres plus petit ou en prenant des matériaux de faible densité énergétique (cependant dans ce cas, le volume peut être limitant).

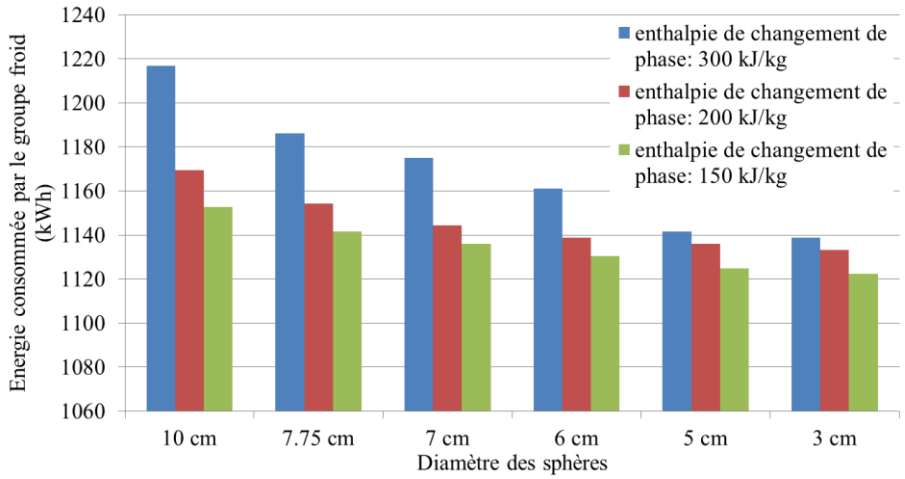


Figure 136: Impact du diamètre des capsules et de l'enthalpie de changement de phase sur la consommation énergétique

En conclusion de cette partie, il est d'abord intéressant de préciser que l'utilisation des capsules sphériques est globalement plus intéressante que l'utilisation de plaques grâce à une amélioration des transferts thermiques. Ensuite, il semble plus intéressant de favoriser des petites capsules que ce soit en diminuant l'épaisseur ou le diamètre. Une alternative peut aussi être de diminuer l'enthalpie de changement de phase mais cela entraîne également la nécessité d'augmenter la taille du réservoir de stockage, ce qui peut être limitant.

4.4.2.3.2 Coulis d'hydrates

Le même type de dimensionnement que pour le stockage par de l'eau a été réalisé avec des hydrates de CO_2 et de sel de TBPB. Le paragraphe suivant présente les résultats de dimensionnement d'un système de stockage et distribution de froid utilisant des hydrates de CO_2 pour une pression initiale de 32 bar. Deux méthodes de dimensionnement ont été appliquées. La première consiste à conserver des cristaux en sortie d'échangeur à chaque instant impliquant une baisse de température de fonctionnement du circuit. La deuxième garde la même température limite de 12 °C à la sortie d'échangeur impliquant qu'à certains moments le système n'utilise pas le changement de phase (gradient de température de la boucle trop faible ou pression du système trop basse). Les résultats sont présentés dans le Tableau 28.

Dans le cas du dimensionnement en gardant des cristaux en sortie de boucle, il est important de fixer un gradient de température le long du réseau qui soit assez faible pour limiter la taille de la cuve. En effet, la température limite d'entrée de boucle est déduite de la température de changement de phase en sortie de l'échangeur. Ainsi étant donné que la limite basse du réservoir est mise à 0 °C (pour prévenir la formation de glace) le choix d'un gradient de température trop important peut induire un écart entre les deux températures limites très faible menant à des tailles de réservoir élevées (équation 168). Par contre, pour ce qui est des débits de circulation, la présence de coulis est très avantageuse comparé aux systèmes avec de l'eau, car la densité énergétique volumique des coulis d'hydrates permet de réduire la taille de

conduite. Par exemple, pour atteindre une différence de température aller-retour de 1.5 °C dans le réseau de distribution, un système monophasique tel que l'eau nécessitait un diamètre de 22 cm, contre 12 cm un coulis d'hydrates. Dans le cas où le système ne doit pas contenir d'hydrates en sortie d'échangeur, la taille de cuve est très faible comparée à l'eau pour n'importe quel différence de température.

Tableau 28: Dimensionnement d'un système utilisant hydrates de CO_2 - 32 bar

	T°C limite T changement de phase				T°C limite 12 °C			
dT boucle (°C)	1.5				1.5			
Diamètre (cm)	11.8				11.8			
Débit (kg/s)	13.23				13.23			
dT HX (°C)	1.5	3	4	5	1.5	3	4	5
Débit HX (kg/s)	3.51	1.95	1.56	1.32	15.9	7.95	5.97	3.65
Surface HX (m^2)	6.15	6.03	5.95	5.88	8.3	8	7.9	7.8
Vcuve (m^3)	507	900	1494	>3000	279	311	340	386

Dans la présente étude, il semble donc préférable d'opter pour un gradient de température de 1.5 °C dans la boucle lorsqu'un coulis est utilisé car cela permet d'avoir une température de fonctionnement élevée tout en restant sur des tailles de canalisation similaires à l'eau. Pour ce qui est du gradient dans l'échangeur, dans le cas où il est nécessaire d'avoir des hydrates en sortie, le choix peut se porter sur un gradient de 1.5 °C pour ne pas engendrer une température maximale du réservoir trop basse. Dans le cas où la présence d'hydrates en sortie n'est pas nécessaire, une différence de température de 5 °C a été choisie ce qui permet de garder une partie utilisateur similaire à un système utilisant de l'eau ce qui permettra d'analyser l'impact des hydrates sur cette partie en comparaison de l'eau.

4.4.2.3.2.1 Cas du dimensionnement avec la température limite en sortie d'échangeurs

Dans cette partie, les résultats de la méthode de dimensionnement visant à conserver une même température limite de 12 °C à la sortie des échangeurs sont présentés. Dans ce cas, il est possible que le système se comporte à certains moments comme un système monophasique.

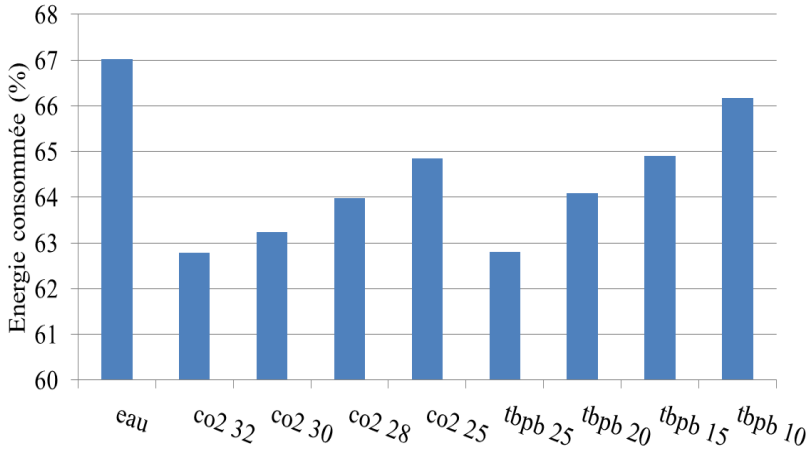


Figure 137:Pourcentage d'énergie consommée par rapport au système sans stockage en fonction du matériau de stockage et des conditions initiales

La Figure 137 présente l'énergie consommée par différents systèmes de stockage : avec de l'eau, des hydrates de CO_2 à différentes pressions initiales et des hydrates de TBPB de différentes concentrations en sel, représentée en pourcentage par rapport à un système direct.

Pour tous les systèmes avec stockage, l'énergie consommée est toujours inférieure à celle d'un système direct. De plus, il semble que les fluides diphasiques permettent de baisser nettement la consommation énergétique comparé au stockage à l'eau. En effet pour de l'eau la consommation énergétique est diminuée de 33 % par rapport à un système direct tandis que la baisse est de 37 % pour un coulis d'hydrates avec une pression de 32 bar. Le choix du matériau influence non seulement le fonctionnement du groupe froid mais modifie également les écoulements, les puissances échangées et la taille du réservoir. Certaines de ces valeurs sont représentées sur le Tableau 29. On constate ainsi que le choix du matériau va grandement impacter la taille du réservoir. Pour l'eau, la taille du réservoir est de 2 400 m^3 tandis que pour des hydrates de TPBP la taille est de 336 m^3 pour une fraction de 25 %.

Tableau 29: Données de dimensionnement et énergie consommée pour un système dimensionné entièrement

Materiau	**eau**	**CO_2 Hydrates**				**TBPB hydrates**			
condition initiale		Pression initiale (bars)				Concentration sel			
		32	30	28	25	0.138	0.123	0.11	0.092
changement de phase		6.7	6.1	5.5	4.9	6.3	5.7	4.9	
Fraction max		17	15	12.5	8.3	25	20	15	10
Taille réservoir (m^3)	2167	386	407	455	557	336	395	480.7	636.1
Puissance HX (kW)	121	133.9	136.7	134.3	131.3	132.5	133.2	130.6	127.4
Energie pompage (GJ)	0.13	0.12	0.144	0.135	0.129	0.16	0.139	0.13	0.128

De plus, malgré une viscosité supérieure dans le cas des coulis, l'énergie de pompage peut être inférieure ou équivalente à celle de l'eau. En général, les coulis ont une meilleure performance grâce à une puissance délivrée supérieure dans les échangeurs de chaleur et donc un temps de fonctionnement de l'échangeur moins important. Bien que cette diminution de temps de fonctionnement ne diminue pas la puissance de pompage elle peut néanmoins diminuer l'énergie de pompage. La Figure 138 représente la puissance de pompage calculée par le modèle dans chacun des échangeurs. Sur cette figure, il apparait que la puissance de pompage n'est pas identique tout le long de la journée en raison de la fraction d'hydrates qui évolue au cours de l'utilisation du réservoir de stockage, ce qui diminue les pertes de charge.

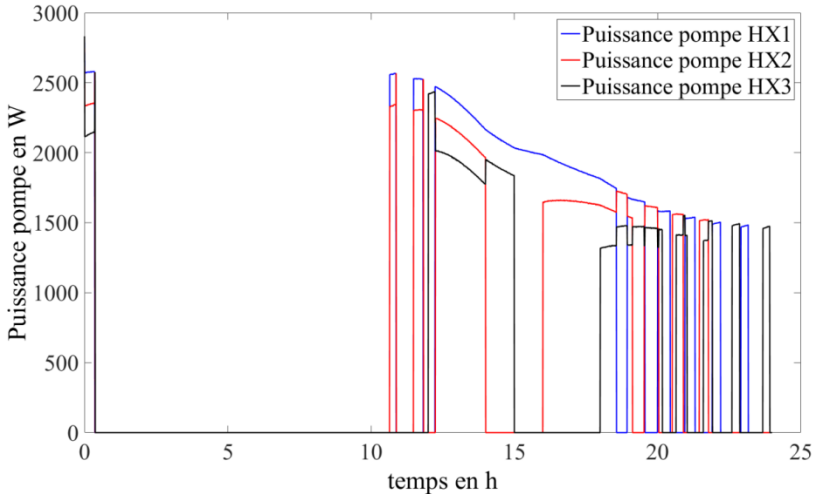


Figure 138: Pertes de charge dans les échangeurs utilisateurs dans le cas des hydrates

L'impact des coulis dans les échangeurs a également été évalué par le modèle. Ainsi, la puissance échangée dans les échangeurs en fonction du matériau choisi est représentée sur la Figure 139, où il apparait que la puissance délivrée par les coulis est nettement supérieure à celle de l'eau en raison d'une stabilité thermique plus importante à l'intérieur des échangeurs de chaleur (comme montré expérimentalement). Cette stabilité thermique se traduit également par de faibles écarts de puissance entre les différents utilisateurs. On remarque ainsi que les écarts de puissance sont plus resserrés dans le cas des coulis d'hydrates de CO_2 possédant une enthalpie de changement de phase plus importante.

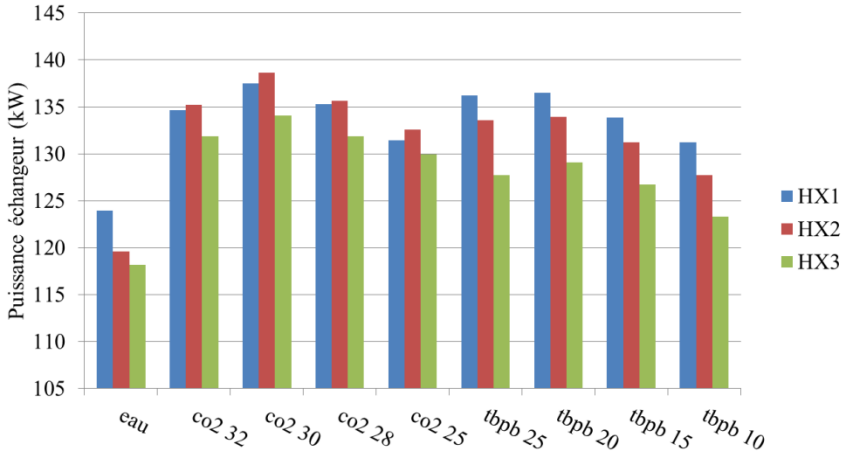


Figure 139: Puissance moyenne échangée dans les échangeurs de chaleur

Enfin sur la Figure 140 sont représentées les températures de pièce des différents utilisateurs utilisant soit un coulis d'hydrates de CO_2, soit de l'eau. Sur cette figure la capacité du coulis à mieux refroidir la pièce est mise en avant car lorsque les utilisateurs 2 & 3 mettent en marche leur climatisation, la température redescend plus rapidement à la température de consigne. Quant à l'utilisateur 1, la température de pièce dans le cas du coulis est 1 °C inférieure à celle de l'eau prouvant encore la capacité du coulis à mieux respecter la température de consigne.

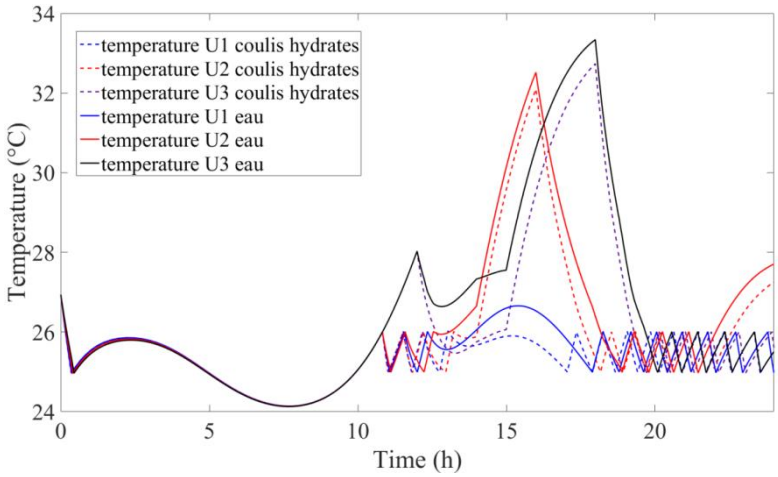


Figure 140: Comparaison de la température des utilisateurs pour coulis d'hydrates et eau

4.4.2.3.2.2 Cas du dimensionnement avec fraction non nulle en fin de réseau

L'autre mode de dimensionnement des utilisateurs (présence d'hydrates en sortie d'échangeur) a également été testé pour les différents matériaux et les résultats en termes de consommation énergétique ont été représentés sur la Figure 141. Sur cette figure, la dépendance de la consommation énergétique du système en fonction des conditions de formation est de nouveau constatée : la consommation énergétique baisse avec la pression initiale en CO_2 ou la concentration en TBPB. Cette amélioration provient de l'augmentation de la température de changement de phase, permettant ainsi de faire fonctionner le système à une température plus élevée (avec un meilleur COP).

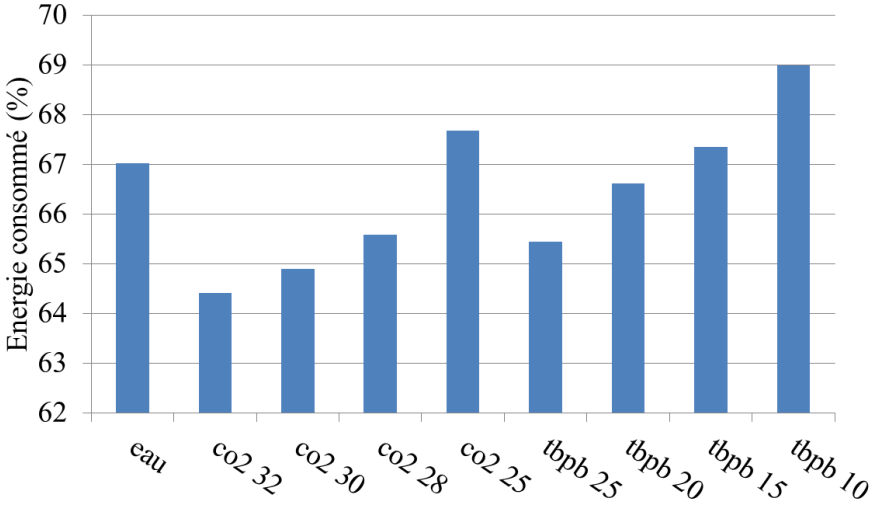


Figure 141: Pourcentage d'énergie consommée par rapport au système sans stockage en fonction du matériau de stockage et des conditions initiales (dimensionnement avec présence d'hydrates en sortie d'échangeurs)

Ces résultats de consommation énergétique du groupe froid peuvent être complétés par la consommation énergétique des pompes, les tailles de réservoir, les puissances échangées chez les utilisateurs. Sur le Tableau 30 sont représentées les valeurs obtenues pour le dimensionnement du système en prenant en compte les différents matériaux. Tout d'abord, il est à noter qu'une fraction visée différente pour chaque matériau et condition se traduit par des tailles de réservoir différentes. Le dimensionnement du réservoir est réalisé de manière à

ce qu'il reste toujours des hydrates dans le réservoir et pour le dernier utilisateur. De cette façon, la température maximale atteinte dans le réservoir va aussi dépendre des conditions initiales (et de la température de changement de phase correspondant à ces conditions). Ensuite, on constate pour le dimensionnement des utilisateurs que la surface d'échangeur est moins importante lorsque des fluides diphasiques sont employés, le débit de circulation est également réduit (sauf pour les cas des hydrate de CO2 à 25 bar et de TBPB à 0.092). Des comportements contraires sont visibles dans nos résultats, en effet la surface d'échange augmente avec la fraction tandis que le débit de circulation lui diminue. Ce phénomène vient de nos conditions de résolution des équations qui imposent un dimensionnement des échangeurs lorsque le système est au pire moment de la journée et le fluide constituant le stock à sa température la plus élevée. Ainsi la température du fluide servant à dimensionner l'échangeur est plus élevée dans le cas des fractions supérieures ce qui peut parfois augmenter la surface d'échange. Ce phénomène est différent pour l'eau où un gradient entrée-sortie de cinq degrés est imposé. Au final, cette baisse de surface d'échange et de débit est très intéressante en termes de coût d'installation mais également de pertes de charge, dans le cas des hydrates de CO_2 en particulier où les valeurs sont inférieures à celle de l'eau.

Tableau 30: données de dimensionnement et énergie consommée pour un système dimensionné entièrement

Material	**Water**	**CO_2 Hydrates**				**TBPB hydrates**			
Initial condition		25	28	30	32	0.092	0.11	0.12	0.14
Compressor work (GJ)	4.557	4.38	4.413	4.46	4.602	4.4505	4.53	4.58	4.691
Pump work (GJ)	1.306	1.263	1.2499	1.2539	1.2533	1.3928	1.4587	1.527	1.58
Phase change temperature	0	4.9	5.5	6.1	6.7		4.9	5.7	6.3
higher mass fraction	0	8.3	12.5	15	17	10	15	20	25
Tank size (m^3)	2 167	1125	792	621	517	2000	1494	841	634
Heat exchanger surface (m^2)	7.79	5.46	5.7	5.8	6	5.4	5.6	5.82	6
Mass flow rate (kg/s)	4.78	5.11	4.35	4.0	3.74	4.9	3.9	3.2	

Néanmoins, la contrepartie d'une température d'utilisation plus élevée et d'une surface d'échange plus faible a pour conséquence une puissance échangée par les échangeurs légèrement plus faible dans le cas des fluides diphasiques comme le montre la Figure 142. Sur cette figure, on constate que l'eau permet un meilleur échange. Toutefois, la différence de puissance entre les différents utilisateurs est moins importante pour les coulis montrant une meilleure stabilité dans ces cas. Il serait possible de modifier l'écart de puissance entre les échangeurs en modifiant l'écart de température entre l'entrée et la sortie de l'échangeur.

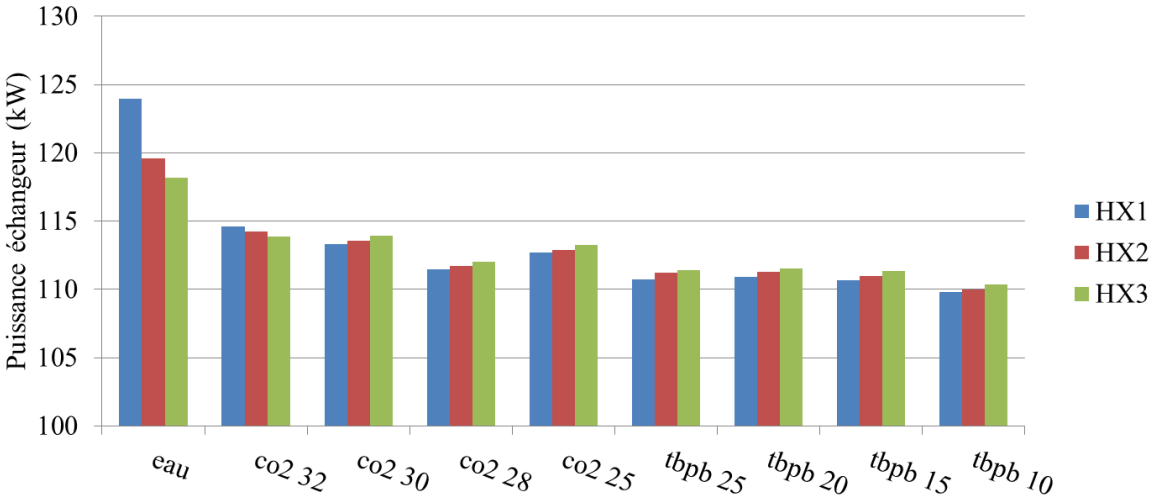


Figure 142: Puissance moyenne échangée dans les échangeurs de chaleur (dimensionnement avec présence d'hydrates en sortie d'échangeurs)

Enfin, il est important de vérifier les niveaux de température chez les utilisateurs. Pour rappel, le système était dimensionné de manière à maintenir les pièces des utilisateurs entre une température de 25 et 26 °C lorsque leur consigne d'utilisation est en mode « on ». Sur la Figure 143 sont représentées les températures moyennes chez les différents utilisateurs. On constate que malgré la plus faible puissance délivrée par les coulis la température demandée est parfaitement atteinte dans tous les cas. Ainsi la baisse de puissance due à une plus petite surface d'échangeur est tout à fait maîtrisée et acceptable pour ce qui est de la gestion de la température interne. Car la légère baisse en puissance est compensée par un temps d'utilisation de l'échangeur plus important.

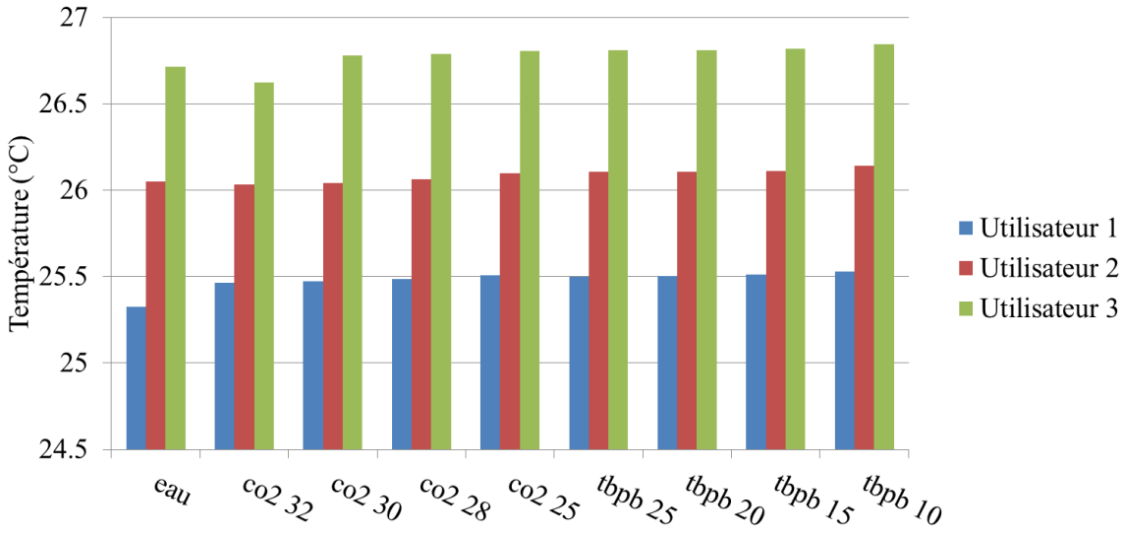


Figure 143: Température moyenne des utilisateurs en fonction des matériaux choisis (dimensionnement avec présence d'hydrates en sortie d'échangeurs)

Ainsi, en reprenant les différentes valeurs calculées de consommation énergétique et d'installation, il est clair que l'usage de fluide diphasique peut être un atout pour les systèmes de climatisation car ils permettent non seulement de réduire la taille des installations, mais aussi de réduire la consommation énergétique tout en satisfaisant la demande.

4.4.2.4 *Analyse entropique*

En s'appuyant sur la méthode de dimensionnement garantissant une fraction d'hydrates non nulle en sortie de boucle (retour vers le stock), une analyse entropique des différents éléments du système ainsi que du système complet a été réalisée selon les différents matériaux de stockage utilisés ainsi que pour le système direct (cf. équations présentées dans la partie 3.7). L'objectif est d'estimer l'intérêt du stockage (positif ou négatif) d'un point de vue entropique en observant son impact sur le système. Tout d'abord, il est noté que l'entropie générée d'un système direct est nettement supérieure à celle d'un système avec stockage (quel que soit le matériau de stockage) à cause d'un travail fourni par le groupe froid plus important (perte de rendement de la machine): Figure 144.

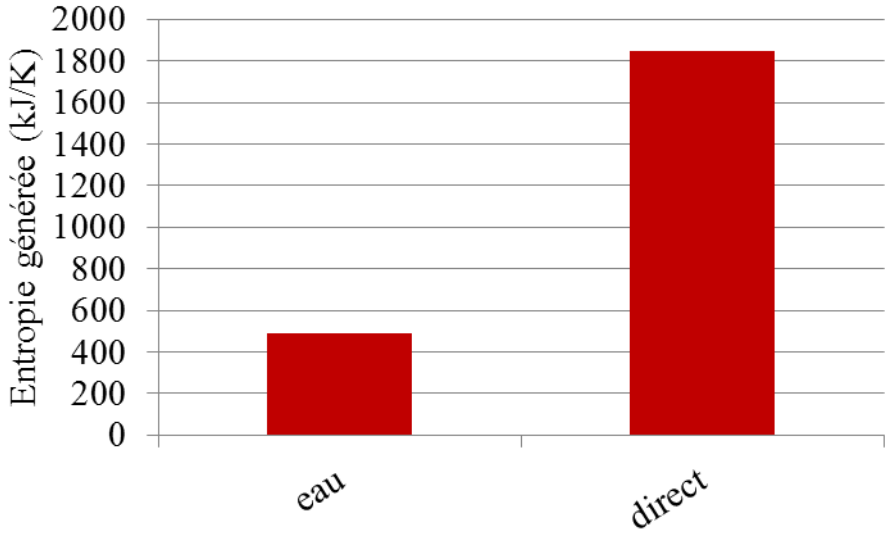


Figure 144: Comparaison de l'entropie générée par le système direct et stockage par de l'eau

Ensuite l'entropie générée a été comparé en fonction du matériau et de ses conditions initiales d'utilisation (pression, concentration en soluté) afin de faire varier la capacité de stockage et la quantité de cristaux formés. L'analyse s'est également portée sur les différents composants du modèle de manière à observer les endroits les plus producteurs d'entropie (Figure 145). L'entropie générée du système semble d'abord décroitre lorsqu'un matériau à changement de phase est utilisé comme matériau de stockage. Ensuite il semble également que la capacité de stockage du matériau permette d'influer sur la génération d'entropie car l'entropie générée décroit en fonction de l'augmentation de la pression initiale du système ou de la concentration en TBPB. La plus grande source de génération d'entropie est le groupe froid, résultat attendu étant donné que c'est ici que le froid est produit. C'est dans le groupe froid que l'impact du matériau de stockage se fait le plus sentir avec une diminution importante de l'entropie générée avec l'augmentation de fraction massique d'hydrates. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la température de changement de phase grâce à des conditions initiales (pression, concentration en soluté). Une autre explication pourrait être que l'énergie délivrée par le compresseur sert à former une quantité de cristaux plus importante permettant de stabiliser le système. Cependant il semble que la présence de cristaux dans l'échangeur augmente la génération d'entropie peut être en raison d'un désordre apporté au système par la fusion des cristaux. Pour finir si l'entropie générée dans le réservoir semble encore réduite par la présence de cristaux elle semble néanmoins augmentée avec la fraction d'hydrates.

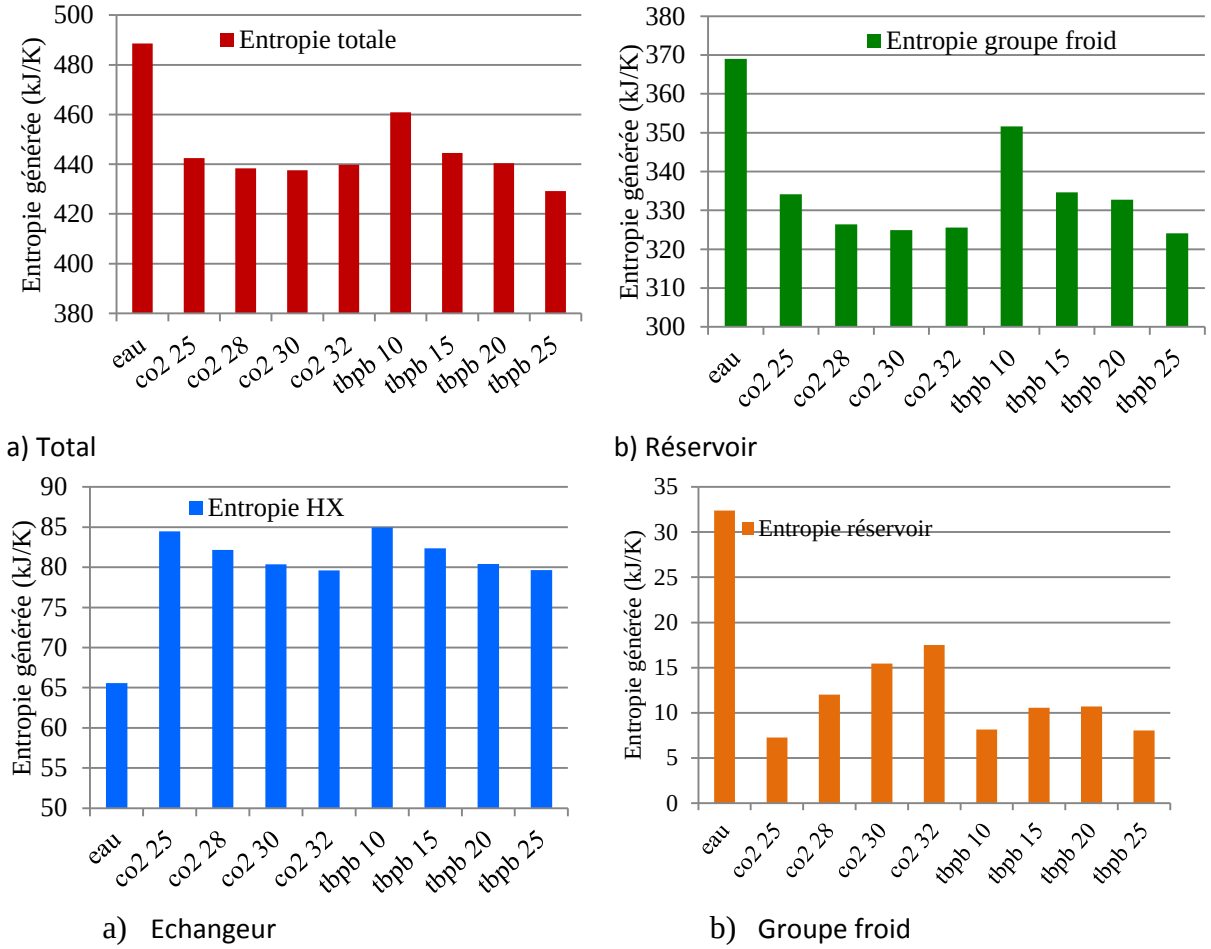


Figure 145: Entropie générée par le système complet et ses composantes

4.4.2.5 *Impact de la gestion du groupe froid*

Les précédents résultats ont été principalement obtenus avec un scénario de stockage nocturne total où le réservoir doit compenser la consommation énergétique d'une journée. Il a été vu que ce mode de stockage peut être optimisé avec du stockage partiel. La suite du document traite de ce point, avec l'étude du pourcentage d'énergie décalée. En effet, la taille de cuve obtenue est généralement dimensionnée pour des journées où la consommation est surévaluée (i.e. pic de température atteint quelques jours dans l'année). Pour limiter ce surdimensionnement, il est possible de considérer des scénarios différents avec une compensation du groupe froid par le réservoir de stockage uniquement lorsque la puissance demandée dépasse une valeur limite (comme dans le cas d'une température extérieure trop élevée).

Cependant, il est intéressant de poursuivre ici l'analyse du mode de stockage total. On peut garder dans ce cas un dimensionnement du système avec une configuration de stockage total c'est-à-dire que le groupe froid marche en tout ou rien, ne pouvant pas être utilisé en même temps que la cuve de stockage. Néanmoins, il est tout à fait possible de choisir le niveau de puissance à partir duquel le groupe froid est arrêté et laisse place à l'utilisation du réservoir de stockage dont la pression a été montée à 32 bar de manière à permettre la formation d'hydrates de CO_2. Ainsi, en simulant une variation de température avec un pic de fonctionnement à 40 °C, le scénario d'utilisation du réservoir de stockage a été testé pour se déclencher à partir de différente température (28, 30, 31.5, 33, 34.5, 36 et 39 °C). Ces

scénarios ont permis dans chaque cas d'évaluer l'énergie consommée mais aussi la taille de cuve correspondante. Ainsi sur la Figure 146, l'évolution de la taille du réservoir et de la consommation énergétique en fonction de la température seuil est représentée. Il apparait que lorsque la consigne de coupure de groupe froid est en dessous de 30 °C l'impact de cette consigne sur la consommation énergétique et la taille de la cuve est peu important. En augmentant la température seuil à 34.5 °C, la taille de la cuve est réduite de 50 % tandis que la consommation énergétique, elle, n'augmente que de 25 %. Il semble alors être intéressant de limiter la taille du réservoir (encombrant et demandant un coût d'installation) contre une augmentation de la consommation énergétique étant donné que l'utilisation du stockage permet de diminuer la consommation.

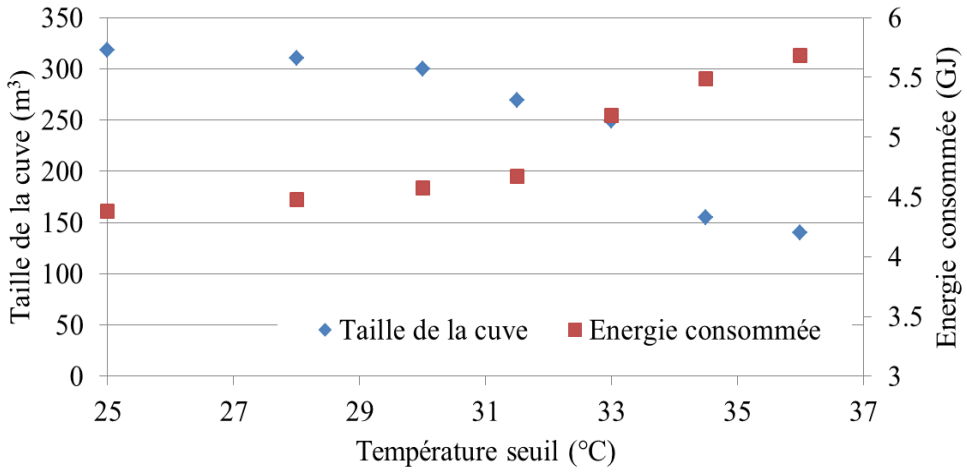


Figure 146: Evolution de la taille de la cuve et de l'énergie consommée en fonction de la température de consigne

4.4.2.6 *Impact de la taille du stockage*

Une comparaison entre divers matériaux de stockage a été réalisée afin d'estimer l'amélioration apportée à un système par des coulis en termes de dimensionnement et de consommation énergétique. De plus, l'impact de la taille de la cuve de stockage a été étudié et le scénario d'utilisation modifié en testant plusieurs périodes d'utilisation dans la journée. Sur la Figure 147, une comparaison de l'utilisation du groupe froid est représentée en fonction d'un stockage dimensionné pour une journée et pour une cuve de taille fixée arbitrairement. Sur cette figure, on constate une différence de comportement dans le cas du stockage total, le groupe froid n'étant allumé que la nuit. Il apparaît que dans le cas de la cuve arbitraire, il est nécessaire de redémarrer le groupe froid durant la journée. Il est donc ici question d'un écrêtage plutôt que d'un effacement de la consommation au cours de la journée. Les résultats montrent que le gain énergétique est moins bon dans le cas de la cuve arbitraire de plus faible dimension. De plus, pour charger cette cuve, il est possible de se contenter d'un groupe froid de puissance inférieure étant donné durant la nuit une longue période est disponible pour stocker une quantité d'énergie plus faible, et donc avec un coût inférieur.

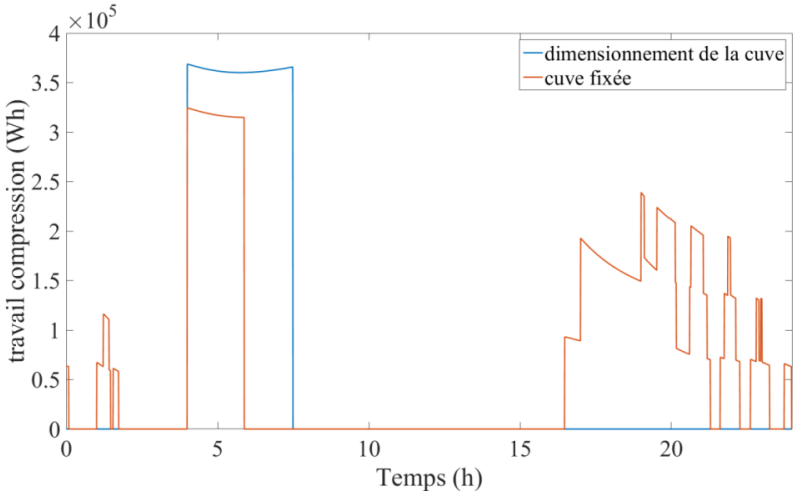


Figure 147: Puissance du compresseur au cours du temps dans le cas du stockage par fluide monophasique

Dans le cas où le stockage contient une quantité d'énergie inférieure à celle de la demande utilisateur, il est néanmoins possible de choisir le moment d'utilisation du stock. L'impact de la gestion du stock sur les performances énergétiques du réseau de froid a été étudié. Pour réaliser cette étude, 3 cuves de contenances distinctes ont été testées à des instants de la journée différents. La première cuve utilisée correspond à la taille de la cuve obtenue dans le cas d'un stockage par coulis d'hydrates avec une pression initiale de 32 bar, cependant le matériau contenu dans la cuve est de l'eau. Les résultats obtenus en termes d'énergie sont représentés sur la Figure 148. Un minimum apparaît aux alentours de 35 °C signifiant que l'utilisation du stock est plus efficace lorsqu'il est utilisé de manière à remplacer le groupe froid pour écrêter le pic de consommation à partir de cette température. Dans le cas d'un seuil de température supérieure, la consommation augmente à nouveau signifiant que la quantité d'énergie stockée dans la cuve aurait pu être utilisée pour écrêter plus d'énergie dans la journée (l'énergie consommée la nuit correspond toujours à l'énergie délivrée par le stockage dans la journée, il n'y a pas de résidu). Dans le cas d'une température seuil inférieure, le stock n'est pas suffisamment important pour écrêter toute la plage de température supérieure. Ainsi, le groupe froid doit être redémarré plus tôt à des températures non favorables.

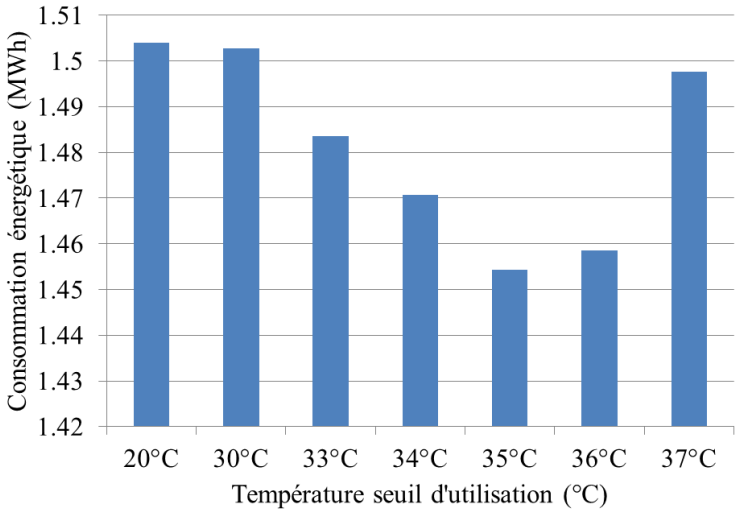


Figure 148: Energie consommé par le groupe froid pour une même cuve en fonction de la période d'utilisation

Une étude similaire a été réalisée avec une taille de cuve 25 % et 50 % supérieure. Les résultats de consommation énergétique obtenus pour ces réservoirs ont été représentés Figure 149. Il apparaît que la température optimale de début d'utilisation du stock varie en fonction de la taille de la cuve et que la consommation énergétique diminue avec l'augmentation de la taille de cuve. La valeur minimale de consommation est toujours suivie par la même remontée de consommation énergétique en raison d'une utilisation du stock incomplète. La baisse de consommation énergétique provient du fait que plus la cuve est grande, plus elle est capable de stocker une importante quantité d'énergie, permettant au système de bénéficier encore plus des heures de la nuit plus fraiches. La baisse de température seuil est due également à l'augmentation de la quantité d'énergie stockée qui permet d'augmenter l'écrêtage.

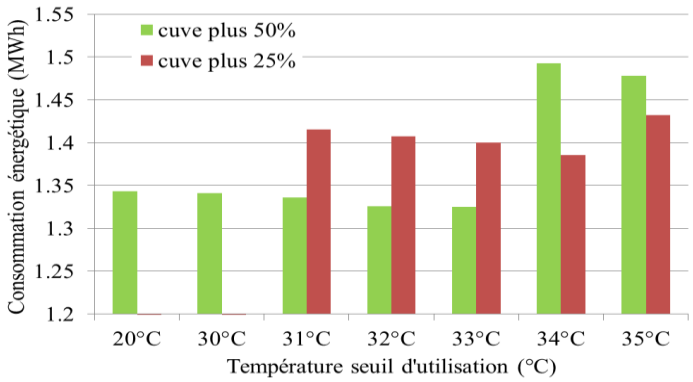


Figure 149: Consommation énergétique en fonction du scénario d'utilisation de la cuve de stockage pour deux réservoirs de tailles différentes.

4.4.2.7 *Conclusion sur l'étude du système global*

Dans cette partie il a été montré que l'intégration d'un dispositif de stockage avait un effet bénéfique sur la consommation énergétique du système. En effet, en fonction de la variation de température journalière, il a été montré que le système pouvait économiser jusqu'à 50 % d'énergie grâce à une amélioration du coefficient de performance. Cependant l'ajout d'un dispositif de stockage requiert beaucoup de place, une isolation assez importante pour garder des pertes thermiques inférieures à 1 % journalier, et le groupe froid utilisé doit être d'une puissance supérieure à celle d'un système normal afin de pouvoir réaliser un écrêtage journalier. Toutefois, il est possible de diminuer la puissance du groupe froid en considérant un scénario d'utilisation du stockage pour un écrêtage journalier de durée inférieure. Ensuite, une comparaison entre différents matériaux a été réalisée, d'abord sur un système dont seule la partie stockage avait été modifiée. Sur ce système, il a été constaté que l'utilisation d'un fluide diphasique permettait de diminuer considérablement la taille du réservoir de stockage grâce à la chaleur latente. Ensuite, la consommation énergétique du groupe froid est sensiblement diminuée grâce à un système capable de stocker de l'énergie à plus haute température, améliorant ainsi le coefficient de performance et diminuant également les coûts d'isolation. Concernant l'impact des coulis diphasiques sur la partie réseau, la présence des cristaux permet d'augmenter considérablement la puissance des échangeurs de chaleur présents chez les utilisateurs, avec des coulis en circulation pendant une durée plus courte. Cependant, malgré un temps de circulation plus court pour les coulis, lorsque la fraction solide est trop importante, les pertes de charge dépassent également celles du réseau utilisant un fluide monophasique. Il a été testé un dimensionnement spécifique à l'utilisation de coulis en choisissant la température limite d'utilisation de manière à ce qu'il y ait toujours quelques cristaux à la sortie du dernier échangeur. Ce type de dimensionnement modifie à la fois le

débit de circulation dans les échangeurs mais également la surface d'échange et la taille de la cuve.

4.4.3 **Réseau système simplifié**

Dans cette partie une analyse des différentes configurations du réseau est présentée utilisant les modèles simplifiés développés dans le cadre de ce travail (cf.3.6). Afin d'analyser les avantages et inconvénients de différents systèmes envisagés, une comparaison a été mise en place en proposant des simulations pour les mêmes consignes d'utilisation et les mêmes utilisateurs mais avec des paramètres variables : un réservoir de stockage situé soit en amont soit en aval de l'utilisateur ; une consigne d'effacement plus ou moins importante ; différentes températures de changement phase. Les scénarios étudiés seront le « stockage total » consistant en un arrêt total du groupe froid et le « stockage partiel» consistant en un écrêtage du pic en heure de pointe, c'est-à-dire que le réservoir de stockage compense uniquement la puissance demandée au-delà d'une certaine limite définie. Dans le cas du scénario de « stockage total», le groupe froid utilisé sera soit de puissance équivalente à celui utilisé pour le système direct ou bien de puissance deux fois supérieure, tandis que dans le cas du « stockage partiel» il sera soit de puissance équivalente soit contraint par la limite de puissance imposée.

Tableau 31: scénarios de fonctionnement

	Jour	nuit
Stockage total	$P_{chiller}$ =0	$P_{chiller}$ =P système direct
	$P_{chiller}$ =0	$P_{chiller}$ =2*P système direct
stockage partiel	$P_{chiller}$ =P_{lim}	$P_{chiller}$ =P système direct
	$P_{chiller}$ =P_{lim}	$P_{chiller}$=P_{lim}

4.4.3.1 ***« Stockage total » et système « amont »***

Le premier système à avoir été testé est le système dit « amont » (Cf. Figure 65) c'est-à-dire que le réservoir de stockage se situe avant l'utilisateur. Le scénario de stockage total a d'abord été étudié pour plusieurs températures de changement de phase et valeur d'écrêtage avec un groupe froid de taille équivalente au système direct. Dans le cas du stockage total, lorsque la puissance demandée dépasse la consigne, c'est l'intégralité de la puissance demandée qui est compensée par le réservoir de stockage. A noter que lorsque le réservoir n'arrive pas à remplir la consigne utilisateur, il est immédiatement remplacé par le groupe froid rendant une partie de l'énergie stockée inutile. Le travail nécessaire durant la nuit pour stocker cette énergie inutile est cependant comptabilisé de manière à pénaliser énergétiquement cette configuration. La Figure 150 représente la consommation énergétique en fonction de plusieurs pourcentages d'énergie décalée compris entre 40 et 85 % de l'énergie totale et pour différentes températures de changement de phase. Le pourcentage d'énergie décalée représente le pourcentage qui est stocké la nuit et restitué le jour (donc pas fourni directement par le groupe froid le jour). Il apparaît que la consommation énergétique diminue avec la température de changement de phase. Dans ce système, la consommation sans stockage est de 622 kWh pour une puissance maximale appelée de 150 kW. Il apparait que pour ce système, il est difficile de réaliser des économies d'énergie étant donné qu'une gamme limitée de valeurs est en dessous de la consommation du système régulier. Au-dessus d'une valeur d'énergie décalée de 75 %, aucun des systèmes ne consomme moins d'énergie et, il apparaît que le système doit posséder une température de changement de phase assez élevée. Ce problème vient du fait que dans le cas présent le groupe froid possède la même puissance que celui utilisé normalement le jour. Il est donc difficile de stocker toute l'énergie

nécessaire le jour uniquement la nuit avec un groupe froid de même puissance sur une durée plus courte. Le système est donc contrain de stocker de l'énergie en même temps qu'il remplit la consigne utilisateur ce qui l'oblige à travailler à pleine puissance pendant des heures du jour où le COP est moins bon. Ceci explique également le fait que plus la température de changement de phase est haute moins la consommation est élevée.

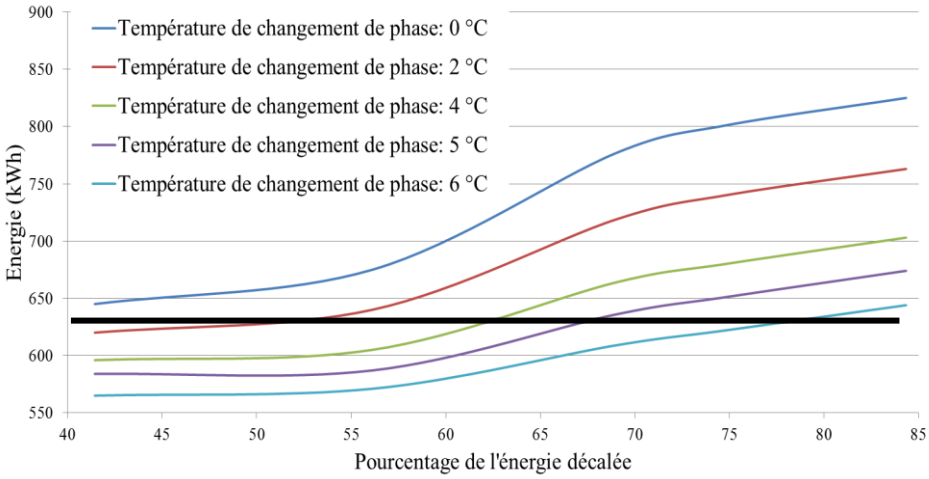


Figure 150: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes température de changement de phase pour le système groupe froid - stockage – utilisateur en mode stockage total

Afin d'observer l'impact de l'ajout d'un groupe de plus forte puissance pour améliorer la phase de stockage, les mêmes simulations ont été lancées mais cette fois-ci avec un groupe froid de puissance deux fois supérieure (cf. Figure 151).

Les résultats montrent que le fait de stocker sur les heures de nuit permet de réduire grandement la consommation énergétique. Il apparait que même pour un décalage de 85 % de l'énergie, le système arrive à consommer moins d'énergie jusqu'à une température de changement de phase de 4 °C, et en dessous de 60 % d'énergie décalée tous les systèmes arrivent à économiser de l'énergie. Cependant, l'ajout d'un groupe froid de puissance deux fois supérieure augmente les coûts d'installation (comme expliqué précédemment). Cette tendance semble confirmer que plus la température de stockage est élevée, plus le système peut économiser de l'énergie et l'utilisation d'un groupe froid de puissance supérieure peut être intéressant.

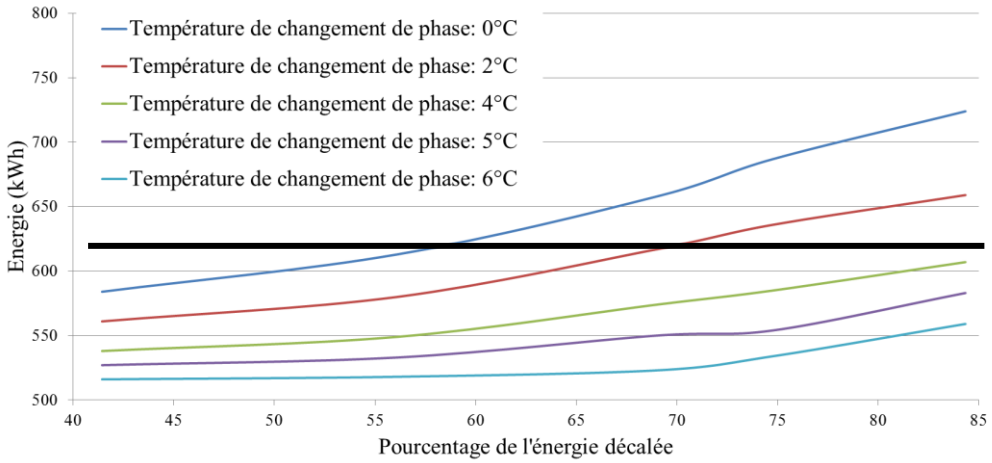


Figure 151: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes température de changement de phase pour le système groupe froid - stockage – utilisateur en mode stockage total pour un groupe froid de puissance deux fois supérieure

4.4.3.2 *« Stockage partiel» et système « amont »*

Le test a ensuite été réalisé en mode « stockage partiel» pour un système dont le groupe froid est limité au seuil de puissance maximal. Pour cette configuration, il apparait que tous les systèmes permettent de réaliser des économies. Il semble que dans un premier temps l'augmentation de la puissance écrêtée permette pour toutes les températures de changement de phase de réduire l'énergie consommée. Néanmoins, les systèmes dont la température à changement de phase est plus élevée semblent favorisés. Il apparait qu'à partir d'une certaine quantité d'énergie écrêtée, la consommation énergétique augmente témoignant de l'incapacité du groupe froid à stocker plus d'énergie durant les heures de la nuit. En effet, comme la puissance du groupe froid diminue, le groupe froid doit de nouveau fonctionner la journée à des horaires moins favorables énergétiquement. Néanmoins, le fait d'avoir une température de stockage élevée est bénéfique au système. Dans cette approche, on constate donc que l'utilisation d'un scénario de stockage partiel permet de réaliser des économies d'énergie mais également de baisser la puissance du groupe froid (downsizing), diminuant ainsi les coûts d'installation.

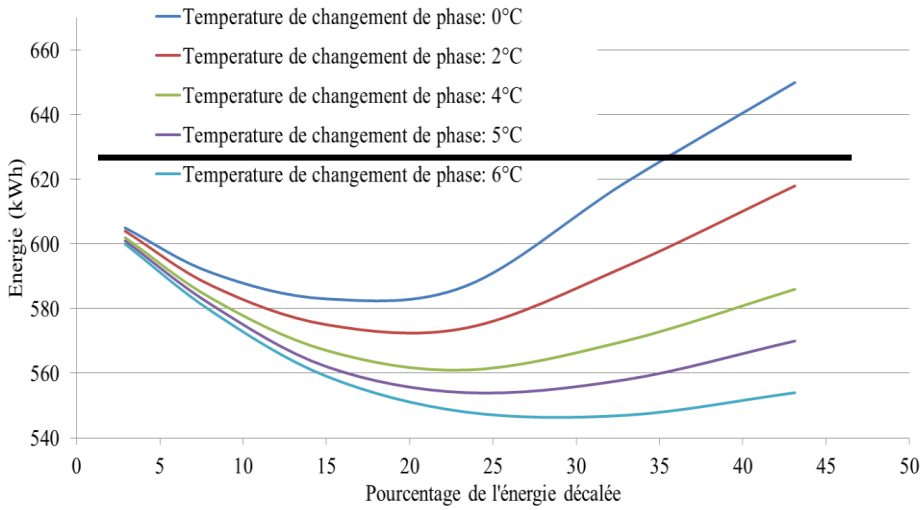


Figure 152: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes températures de changement de phase pour le système groupe froid - stockage – utilisateur en mode stockage partiel

4.4.3.3 *« Stockage total » et système « aval »*

Le stockage total a également été évalué sur un dispositif de stockage dit aval (Cf. Figure 66), permettant cette fois d'atteindre des températures de stockage plus élevées. La puissance du groupe froid a été choisie égale à un système classique. Les résultats sont représentés sur la Figure 153. Sur cette figure, deux températures de stockage supplémentaires ont été représentées : 8 °C et 10 °C. Si le stockage à 10 °C ne permet pas de réaliser des économies d'énergie, il reste néanmoins énergétiquement plus avantageux que les températures de 0 et 2 °C. Par contre, pour ce qui est du stockage à 8 °C bien que le stockage soit fait à une température « élevée » il semble capable de réaliser des économies, ce qui était tout à fait impossible dans le cas du système amont. Toutefois, les résultats obtenus sont moins bons que

pour le stockage amont étant donné que le système doit fonctionner à plus basse température pour compenser le réservoir, dégradant ainsi l'efficacité de la charge et de la décharge.

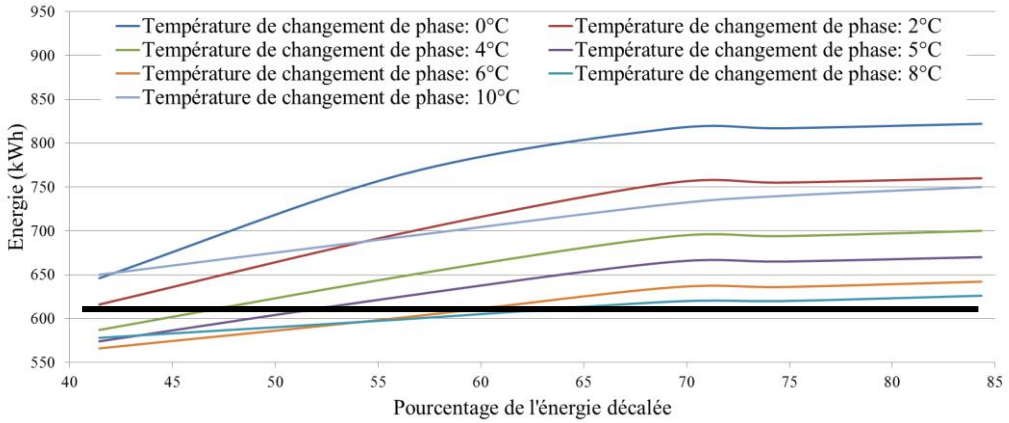


Figure 153: Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes températures de changement de phase pour le système groupe froid – utilisateur - stockage en mode stockage total

4.4.3.4 *« Stockage partiel » et système « aval »*

Enfin le stockage partiel a été testé et représenté sur la Figure 154 pour le système aval. Dans cette configuration, ce mode de stockage apparait très avantageux, car il permet un stockage jusqu'à 10 °C avec un gain énergétique meilleur que dans les cas précédents. En mode « stockage total », le stockage à 10°C bien que possible n'était pas avantageux du fait qu'il était nécessaire de relancer le groupe froid pour combler l'utilisation du réservoir, alors que dans ce scénario il était supposé remplacer entièrement le groupe froid. Ainsi, le système devait stocker de l'énergie et ne pas l'utiliser. Or, dans le cas présent, il apparait qu'il est tout à fait possible d'utiliser l'énergie en refroidissant simplement avec le réservoir et en continuant le refroidissement avec le groupe froid si nécessaire. Ainsi, pour les températures atteignables par le système amont, le système aval est un peu moins efficace. Mais pour des températures plus élevées, ce système semble être plus intéressant pour les faibles quantités d'énergie stockées. Comme précédemment, il semble y avoir un optimum correspondant à un écrêtage d'environ 30 %.

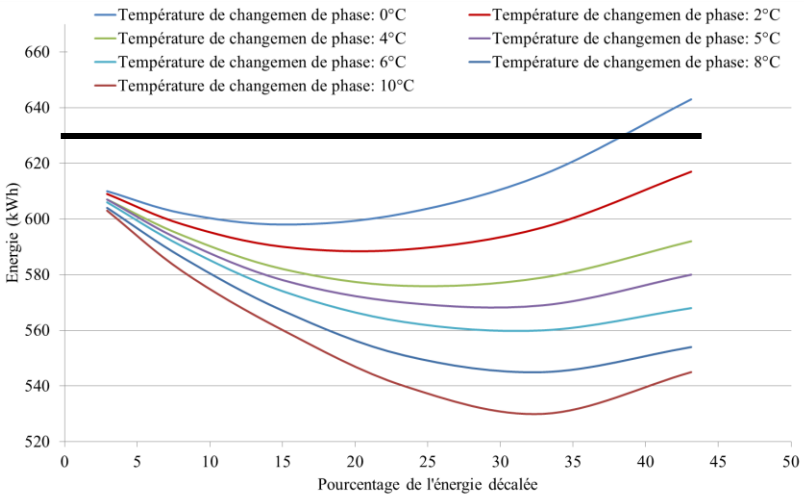


Figure 154:Représentation de l'énergie consommée en fonction de l'énergie décalée pour différentes températures de changement de phase pour le système groupe froid – utilisateur - stockage en mode stockage partiel

Conclusions & perspectives

Conclusions & perspectives

L'objectif de cette thèse est d'observer l'impact de l'intégration de dispositif de stockage thermique sur les systèmes de réfrigération secondaire en fonction du matériau/fluide utilisé grâce à une approche énergétique (et exergétique), complétées par une prise en compte de critères économiques. Cette approche s'appuie sur des caractérisations des propriétés thermophysiques de différents matériaux à l'échelle macroscopique. Certains de ces matériaux ont ensuite été analysés à l'échelle du laboratoire à l'aide de dispositifs expérimentaux. L'étude à ces deux échelles a permis l'élaboration de modèles prédictifs dans le but de développer un outil simulant le comportement d'un système industriel de réseau de froid.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été menée sur les dispositifs de réfrigération primaire et secondaire ainsi que sur les différents dispositifs de stockage thermique et leurs applications. L'objectif était de préciser la problématique de l'étude mais également de justifier les choix faits en termes de méthodes de stockage. Ainsi, à l'issue de cette première étape bibliographique, le choix et l'intérêt potentiel du stockage thermique par matériaux à changement de phase (MCP) appliqué à la réfrigération secondaire (réseau de froid pour la climatisation) ont été confirmés. Pour étudier l'impact du stockage sur un tel système, une nouvelle étude a été mise en œuvre sur différents MCP utilisables dans ces installations et plus précisément sur leur condition d'utilisation, ainsi que leurs propriétés rhéologiques et thermiques.

La caractérisation du stockage thermique a été réalisée au moyen d'un dispositif expérimental pré-pilote composé d'un réacteur de formation (réservoir de stockage), d'une boucle de circulation et d'un échangeur de chaleur coaxial, respectivement pour l'étude des propriétés de stockage de froid (dynamique de charge des MCP), d'écoulement (rhéologie des fluides) et de transfert thermique lors de la restitution d'énergie (dynamique de décharge). Une étude des caractéristiques de charge du réservoir de stockage a tout d'abord été effectuée avec une comparaison entre le stockage par un fluide monophasique (l'eau) et un fluide diphasique (coulis d'hydrates) suivant différentes conditions opératoires. L'objectif était de vérifier si la grande capacité de stockage des hydrates ne se faisait pas au détriment de la dynamique (puissance thermique). Cette étude a d'abord confirmé l'intérêt des hydrates en termes d'accumulation énergétique dans le réservoir, avec une augmentation de la capacité de stockage d'un facteur 3 par rapport à l'eau suivant les mêmes conditions de température de groupe froid utilisées pour le refroidissement du système. Cette étude a été complétée par une analyse de la dynamique de charge, avec pour premier résultat le fait qu'en présence d'hydrates dans le système, le temps requis pour une charge totale est globalement le même quelle que soit la fraction formée. Ainsi, la puissance frigorifique moyenne accumulée par le système lors de la charge peut être ajustée par les conditions de pression et température des hydrates. La comparaison avec les puissances atteintes par l'eau a permis de définir une pression initiale limite au-dessus de laquelle le stockage par coulis d'hydrates devient nettement plus attractif en termes à la fois de puissance et d'énergie stockée (amélioration par un facteur 3), dans les mêmes conditions de température.

Une étude rhéologique a également été menée sur les coulis d'hydrates de CO_2 afin d'estimer les pertes de charge potentielles pour une application de réseau de distribution de froid. Cette caractérisation a été menée selon la méthode du viscosimètre d'Ostwald, en s'appuyant sur le modèle d'Herschel-Bulkley pour l'identification des paramètres rhéologiques. Cette étude a montré un caractère rhéofluidifiant des coulis pour des fractions solides volumiques allant de 0 à 20 %. Le modèle empirique développé à partir de ces données rhéologiques a permis non seulement d'évaluer la viscosité, et donc les pertes de charge, en fonction de la fraction

volumique, mais également de sélectionner des modèles prédictifs pour estimer ces pertes de charge en fonction des régimes d'écoulement : Poiseuille et Dodge-Metzner. Les résultats obtenus ont également montré un effet de re-laminarisation du fluide en présence de cristaux d'hydrates. Cette relaminarisation permet donc au fluide d'atteindre le régime turbulent à plus haut débit. Ce résultat ouvre donc la perspective d'une utilisation de fluide diphasique avec des pertes de charge réduites.

Après avoir analysé la dynamique de charge grâce à l'utilisation d'hydrates de CO_2, l'impact des hydrates a été analysé au moment de la décharge grâce à l'utilisation de l'échangeur de chaleur présent sur le dispositif expérimental. En effet, si les hydrates peuvent stocker rapidement une grande quantité d'énergie, il est important de vérifier s'ils sont capables de la restituer dans de bonnes conditions de transfert thermique. Pour cela, l'impact des coulis d'hydrates a été testé sur un échangeur de chaleur pour différentes fractions formées. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux de l'eau. La première observation a montré que les hydrates permettent de stabiliser la température du fluide frigoporteur. Cette stabilisation a pour effet d'intensifier les transferts thermiques dans l'échangeur, augmentant ainsi l'énergie transmise au cours du temps et donc l'efficacité de l'échangeur de chaleur. Cette augmentation de puissance échangée prouve tout d'abord la capacité des hydrates à restituer l'énergie dans de bonnes conditions thermiques. Par ailleurs, bien que les pertes de charge soient supérieures lorsque les conditions d'utilisation sont identiques (même débit), il a été montré qu'en baissant le débit de circulation du coulis, il était possible d'avoir la même puissance échangée que pour l'eau mais avec des pertes de charges 2 à 3 fois inférieures à celles obtenues pour l'eau. Grâce à ces études thermiques et rhéologiques, il a donc été montré que les hydrates pouvaient avoir un impact positif sur tous les composants du système.

Les différentes études réalisées sur le dispositif expérimental ont également servi à l'élaboration de différents modèles permettant de prédire la formation d'hydrates dans un réservoir ou bien leur fonte dans un échangeur. Ces différents modèles ont pu montrer l'impact des conditions de formation des hydrates sur les pertes thermiques du réservoir grâce à un stockage à plus haute température, le rendant donc plus efficace. Un modèle d'échangeur de chaleur a également était conçu et validé sur le dispositif expérimental. L'utilisation de ce modèle couplé au modèle de prédiction de pertes de charge a permis de réaliser une étude menant à la détermination d'une fraction optimale dans l'échangeur permettant d'augmenter au maximum la puissance échangée sans générer un excès important de pertes de charge dans le système.

La modélisation d'un système de taille industrielle a ensuite été mise en œuvre en se basant à la fois sur les modèles réalisés et validés sur le dispositif expérimental, sur une étude bibliographique approfondie sur la modélisation des différents composants de système et sur les données d'installations fournies par le partenaire industriel du projet associé à la thèse (ANR Crisalhyd). Les différents composants modélisés sont un groupe de réfrigération, un réservoir de stockage, une boucle de circulation et des utilisateurs constitués par une pièce échangeant avec l'extérieur et un échangeur de chaleur.

Le modèle industriel a permis de réaliser une comparaison entre des systèmes de réfrigération secondaire avec et sans stockage. Dans le cas du stockage, plusieurs matériaux ont été considérés : eau, hydrates de CO_2, de sels, paraffine (capsule rectangulaire, sphérique). Dans un premier temps, le modèle a servi à dimensionner de manière réaliste le système (taille canalisation, débit …) en se basant sur des critères énergétiques et économiques. En règle générale, il a été observé que l'utilisation de matériau à changement de phase permettait une nette diminution des tailles de réservoir de stockage venant ainsi améliorer le retour sur investissement du dispositif de stockage. Dans le cas des coulis, deux choix de régulation du

réseau ont été proposés, avec une influence sur le dimensionnement et la consommation du système. Ainsi, conserver un résidu de cristaux en sortie d'échangeur permet de réduire la taille des échangeurs et l'énergie de pompage, tandis que maintenir des conditions de restitution de froid chez l'utilisateur similaires à celle de l'eau entraîne une réduction de la taille du réservoir de stockage avec un abaissement de la consommation énergétique. Le choix de dimensionnement/régulation peut donc être orienté en fonction des besoins et contraintes du site industriel envisagé.

A la suite de cette étude de dimensionnement, le modèle a été employé pour simuler les performances de fonctionnement des systèmes, avec et sans stockage, en s'appuyant à nouveau sur des critères à la fois énergétiques et économiques. Concernant la consommation énergétique, il a été montré que l'utilisation du changement de phase permettait d'améliorer le fonctionnement du groupe froid. Une analyse exergétique a également montré que la présence de matériaux à changement de phase permettait de décroitre la génération d'entropie du système grâce essentiellement à de meilleures performances du groupe froid. Un calcul de retour sur investissement a enfin été élaboré en fonction de la quantité d'énergie écrêtée durant une journée, avec des résultats montrant un possible retour sur investissement entre 1 et 2.5 ans, montrant la viabilité d'un tel projet.

Afin d'approfondir l'étude de l'impact du scénario de stockage sur les performances du système, un modèle d'optimisation a été mis en place en simplifiant les paramètres du réseau de distribution industriel, permettant ainsi d'améliorer les temps de résolution. Ce modèle avait pour but en particulier de comparer l'impact de la position du réservoir de stockage (amont ou aval de l'utilisateur) et de la quantité d'énergie écrêtée (énergie stockée la nuit et restituée le jour en complément du groupe froid) sur la consommation énergétique pour différent scénarios envisagés (stockage total ou partiel). Les résultats ont montré que le stockage amont présentait de meilleures performances en termes de consommation énergétique, tandis que le stockage aval permettait d'augmenter la gamme de température de changement de phase. Concernant les scénarios de stockage, il semble que le stockage total implique une utilisation du groupe froid à plus basse température, ce qui entraine un surcoût énergétique. De plus, le groupe froid doit être de plus forte puissance pour permettre une charge totale sur la période nocturne (plus courte que la période d'utilisation dans la journée), ce qui entraîne des coûts d'installation plus importants, et devient contre-productif par rapport à l'objectif initial de downsizing. Le stockage partiel représente alors un bon compromis entre une consommation d'énergie améliorée et un meilleur dimensionnement de système. Enfin, le modèle d'optimisation a également montré qu'il existait un optimum d'énergie écrêtée (de l'ordre de 30 %, dépendant du niveau de température du coulis) permettant de réduire d'environ 10 % la consommation d'énergie liée au fonctionnement du système. En dessous de cet optimum, l'intérêt du stockage est moins important, au-dessus de cet optimum, le système présente un surcoût de consommation.

En perspective de cette étude, il semble intéressant de poursuivre l'étude de caractérisation des coulis dans différentes configurations permettant une intensification des transferts et un meilleur contrôle des propriétés thermodynamiques, rhéologiques, thermiques et cinétiques. L'objectif est de pouvoir réduire les coûts énergétiques et économiques, de dimensionnement et de fonctionnement, liés aux différentes étapes de stockage, transport et restitution d'énergie. Par ailleurs, une étude de l'impact environnemental et socio-économique du système permettrait de compléter la présente étude énergétique. L'objectif serait d'évaluer le potentiel de pénétration technologique des systèmes de stockage par MCP en s'appuyant sur des méthodes d'ecodesign (cycle de vie, performances industrielles), d'analyse de risque et d'acceptabilité.

Table des références

Références

Abarr, M., B. Geels, J. Hertzberg and L. D. Montoya (2016). "Pumped thermal energy storage and bottoming system part A: Concept and model." Energy.

Abbassi, I. E., J. Castaing-Lasvignottes, J.-P. Bédécarrats, J.-P. Dumas and A. Mimet (2010). "Energetic performances of a refrigerating loop using ice slurry." Applied Thermal Engineering **30**(8–9): 962-969.

ADEME (2013). "Etude sur le potentiel du stockage d'énergies."

Al-Abidi, A. A., S. Bin Mat, K. Sopian, M. Y. Sulaiman, C. H. Lim and A. Th (2012). "Review of thermal energy storage for air conditioning systems." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(8): 5802-5819.

Alva, G., Y. Lin, L. Liu and G. Fang (2017). "Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review." Energy and Buildings **144**: 276-294.

Ameri, M., S. H. Hejazi and K. Montaser (2005). "Performance and economic of the thermal energy storage systems to enhance the peaking capacity of the gas turbines." Applied Thermal Engineering **25**(2–3): 241-251.

Amin, N. A. M., M. Belusko, F. Bruno and M. Liu (2012). "Optimising PCM thermal storage systems for maximum energy storage effectiveness." Solar Energy **86**(9): 2263-2272.

Andersson, V. and J. S. Gudmundsson (2000). Flow properties of hydrate-in-water slurries. Annals of the New York Academy of Sciences. **912:** 322-329.

Arce, P., M. Medrano, A. Gil, E. Oró and L. F. Cabeza (2011). "Overview of thermal energy storage (TES) potential energy savings and climate change mitigation in Spain and Europe." Applied Energy **88**(8): 2764-2774.

Arkar, C. and S. Medved (2005). "Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres." Thermochimica Acta **438**(1–2): 192-201.

Arteconi, A., N. J. Hewitt and F. Polonara (2012). "State of the art of thermal storage for demand-side management." Applied Energy **93**(0): 371-389.

Arteconi, A., N. J. Hewitt and F. Polonara (2013). "Domestic demand-side management (DSM): Role of heat pumps and thermal energy storage (TES) systems." Applied Thermal Engineering **51**(1–2): 155-165.

Arzamendia Lopez, J. P., F. Kuznik, D. Baillis and J. Virgone (2013). "Numerical modeling and experimental validation of a PCM to air heat exchanger." Energy and Buildings **64**(0): 415-422.

Ashouri, A., S. S. Fux, M. J. Benz and L. Guzzella (2013). "Optimal design and operation of building services using mixed-integer linear programming techniques." Energy **59**: 365-376.

Ayel, V., O. Lottin and H. Peerhossaini (2003). "Rheology, flow behaviour and heat transfer of ice slurries: a review of the state of the art." International Journal of Refrigeration **26**(1): 95-107.

Ban, M., G. Krajačić, M. Grozdek, T. Ćurko and N. Duić (2012). "The role of cool thermal energy storage (CTES) in the integration of renewable energy sources (RES) and peak load reduction." Energy **48**(1): 108-117.

Barbieri, E. S., F. Melino and M. Morini (2012). "Influence of the thermal energy storage on the profitability of micro-CHP systems for residential building applications." Applied Energy **97**: 714-722.

Bayés-García, L., L. Ventolà, R. Cordobilla, R. Benages, T. Calvet and M. A. Cuevas-Diarte (2010). "Phase Change Materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: Preparation, characterization and thermal stability." Solar Energy Materials and Solar Cells **94**(7): 1235-1240.

Beata, N.-Å. e. (2006). "Heat transfer of ice slurry flows in tubes." International Journal of Refrigeration **29**(3): 437-450.

Bechiri, M. and K. Mansouri (2015). "Analytical solution of heat transfer in a shell-and-tube latent thermal energy storage system." Renewable Energy **74**(0): 825-838.

Bédécarrats, J. P., J. Castaing-Lasvignottes, F. Strub and J. P. Dumas (2009). "Study of a phase change energy storage using spherical capsules. Part II: Numerical modelling." Energy Conversion and Management **50**(10): 2537-2546.

Bedecarrats, J. P., F. Strub, C. Peuvrel and J. P. Dumas (2003). Heat transfer and pressure drop of ice slurry in a heat exchanger. International Congress of Refrigeration, Washington, D.C.

Beghi, A., L. Cecchinato, M. Rampazzo and F. Simmini (2014). "Energy efficient control of HVAC systems with ice cold thermal energy storage." Journal of Process Control **24**(6): 773-781.

Bejan, A. (2002). "Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture." International Journal of Energy Research **26**(7): 545-565.

Bel, O. and A. Lallemand (1999). "Etude d'un fluide frigoporteur diphasique: Caractéristiques thermophysiques intrinsèques d'un coulis de glace." International Journal of Refrigeration **22**(3): 164-174.

Bellan, S., T. E. Alam, J. González-Aguilar, M. Romero, M. M. Rahman, D. Y. Goswami and E. K. Stefanakos (2015). "Numerical and experimental studies on heat transfer characteristics of thermal energy storage system packed with molten salt PCM capsules." Applied Thermal Engineering **90**: 970-979.

Bellan, S., J. Gonzalez-Aguilar, M. Romero, M. M. Rahman, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos and D. Couling (2014). "Numerical analysis of charging and discharging performance of a thermal energy storage system with encapsulated phase change material." Applied Thermal Engineering **71**(1): 481-500.

Bellas, I. and S. A. Tassou (2005). "Present and future applications of ice slurries." International Journal of Refrigeration **28**(1): 115-121.

Ben Lakhdar, M. A., J. Guilpart and A. Lallemand (1999). "Experimental study and calculation method of heat transfer coefficient when using ice slurries as secondary refrigerant." Heat and Technology **17**(2): 49-55.

Bendapudi, S., J. E. Braun and E. A. Groll (2008). "A comparison of moving-boundary and finite-volume formulations for transients in centrifugal chillers." International Journal of Refrigeration **31**(8): 1437-1452.

Benmansour, A., M. A. Hamdan and A. Bengeuddach (2006). "Experimental and numerical investigation of solid particles thermal energy storage unit." Applied Thermal Engineering **26**(5–6): 513-518.

Bonacina, C. and G. Comini (1973). "On the solution of the nonlinear heat conduction equations by numerical methods." International Journal of Heat and Mass Transfer **16**(3): 581-589.

Bonacina, C., G. Comini, A. Fasano and M. Primicerio (1973). "Numerical solution of phase-change problems." International Journal of Heat and Mass Transfer **16**(10): 1825-1832.

Bony, J. and S. Citherlet (2007). "Numerical model and experimental validation of heat storage with phase change materials." Energy and Buildings **39**(10): 1065-1072.

Brottes, l. (2015). https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000027310001&categorieLien=id.

Brousseau P., L. M. (2005). "Numerical simulation of a multi-layer latent heat thermal energy storage system." international Journal of Energy Research.

Cabeza, L. F., A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia and A. I. Fernández (2011). "Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(3): 1675-1695.

Cabeza, L. F., M. Ibáñez, C. Solé, J. Roca and M. Nogués (2006). "Experimentation with a water tank including a PCM module." Solar Energy Materials and Solar Cells **90**(9): 1273-1282.

Cabeza, L. F., L. Miró, E. Oró, A. de Gracia, V. Martin, A. Krönauer, C. Rathgeber, M. M. Farid, H. O. Paksoy, M. Martínez and A. I. Fernández (2015). "CO2 mitigation accounting for Thermal Energy Storage (TES) case studies." Applied Energy **155**: 365-377.

Calvet, N., X. Py, R. Olivès, J.-P. Bédécarrats, J.-P. Dumas and F. Jay (2013). "Enhanced performances of macro-encapsulated phase change materials (PCMs) by intensification of the internal effective thermal conductivity." Energy **55**(0): 956-964.

Candanedo, J. A., V. R. Dehkordi and M. Stylianou (2013). "Model-based predictive control of an ice storage device in a building cooling system." Applied Energy **111**(0): 1032-1045.

Castell, A., M. Belusko, F. Bruno and L. F. Cabeza (2011). "Maximisation of heat transfer in a coil in tank PCM cold storage system." Applied Energy **88**(11): 4120-4127.

Castell, A., C. Solé, M. Medrano, J. Roca, L. F. Cabeza and D. García (2008). "Natural convection heat transfer coefficients in phase change material (PCM) modules with external vertical fins." Applied Thermal Engineering **28**(13): 1676-1686.

Chae, Y. T. and R. K. Strand (2013). "Modeling ventilated slab systems using a hollow core slab: Implementation in a whole building energy simulation program." Energy and Buildings **57**: 165-175.

Chen, C., L. Liang, Y. Zhang, Z. Chen and G. Xie (2014). "Heat transfer performance and structural optimization design method of vertical phase change thermal energy storage device." Energy and Buildings **68, Part B**(0): 679-685.

Chen, H.-J., D. W. P. Wang and S.-L. Chen (2005). "Optimization of an ice-storage air conditioning system using dynamic programming method." Applied Thermal Engineering **25**(2–3): 461-472.

Chen, H., T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li and Y. Ding (2009). "Progress in electrical energy storage system: A critical review." Progress in Natural Science **19**(3): 291-312.

Chen, S.-L., C.-L. Chen, C.-C. Tin, T.-S. Lee and M.-C. Ke (2000). "An experimental investigation of cold storage in an encapsulated thermal storage tank." Experimental Thermal and Fluid Science **23**(3–4): 133-144.

Chi, J. and D. Didion (1982). "A simulation model of the transient performance of a heat pump." International Journal of Refrigeration **5**(3): 176-184.

Chidambaram, L. A., A. S. Ramana, G. Kamaraj and R. Velraj (2011). "Review of solar cooling methods and thermal storage options." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(6): 3220-3228.

Christensen, K. G. and M. Kauffeld (1997). Heat transfert measurement with ice slurry. IIR/IIF International Conference, Maryland.

Clain, P., A. Delahaye, L. Fournaison, N. Mayoufi, D. Dalmazzone and W. Fürst (2012). "Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow." Chemical Engineering Journal **193–194**: 112-122.

Cleland, A. C. (1986). "Computer subroutines for rapid evaluation of refrigerant thermodynamic properties." International Journal of Refrigeration **9**(6): 346-351.

Cui, B., S. Wang, C. Yan and X. Xue (2015). "Evaluation of a fast power demand response strategy using active and passive building cold storages for smart grid applications." Energy Conversion and Management **102**: 227-238.

D. Leducq, J. G., G. Trystram (2003). "LOW ORDER DYNAMIC MODEL of A VAPOR COMPRESSION CYCLE FOR PROCESS CONTROL DESIGN." J. Food Process.

Darbouret, M., M. Cournil and J. M. Herri (2005). "Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants." International Journal of Refrigeration **28**(5): 663-671.

De Falco, M., M. Capocelli and A. Giannattasio (2016). "Performance analysis of an innovative PCM-based device for cold storage in the civil air conditioning." Energy and Buildings **122**: 1-10.

Delahaye, A., L. Fournaison and J. Guilpart (2010). "Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation method." International Journal of Refrigeration **33**(8): 1639-1647.

Delahaye, A., L. Fournaison, S. Jerbi and N. Mayoufi (2011). "Rheological Properties of CO2 Hydrate Slurry Flow in the Presence of Additives." Industrial & Engineering Chemistry Research **50**(13): 8344-8353.

Delahaye, A., L. Fournaison, S. Marinhas, I. Chatti, J. P. Petitet, D. Dalmazzone and W. Furst (2006). "Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO2 hydrates applied to secondary refrigeration." Industrial & Engineering Chemistry Research **45**(1): 391-397.

Delahaye, A., L. Fournaison, S. Marinhas and M. C. Martinez (2008). "Rheological study of CO2 hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration." Chemical Engineering Science **63**(13): 3551-3559.

Delahaye, A., L. Fournaison, S. Marinhas and M. C. Martínez (2008). "Rheological study of hydrate slurry in a dynamic loop applied to secondary refrigeration." Chemical Engineering Science **63**(13): 3551-3559.

Desrues, T., J. Ruer, P. Marty and J. F. Fourmigué (2010). "A thermal energy storage process for large scale electric applications." Applied Thermal Engineering **30**(5): 425-432.

Dincer, I. (2002). "On thermal energy storage systems and applications in buildings." Energy and Buildings **34**(4): 377-388.

Dolado, P., A. Lazaro, J. M. Marin and B. Zalba (2011). "Characterization of melting and solidification in a real scale PCM-air heat exchanger: Numerical model and experimental validation." Energy Conversion and Management **52**(4): 1890-1907.

Dubovsky, V., G. Ziskind and R. Letan (2011). "Analytical model of a PCM-air heat exchanger." Applied Thermal Engineering **31**(16): 3453-3462.

Dutil, Y., D. R. Rousse, N. B. Salah, S. Lassue and L. Zalewski (2011). "A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(1): 112-130.

Englezos, P., N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai and P. R. Bishnoi (1987). "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates." Chemical Engineering Science **42**(11): 2647-2658.

Fan, L.-W., X. Fang, X. Wang, Y. Zeng, Y.-Q. Xiao, Z.-T. Yu, X. Xu, Y.-C. Hu and K.-F. Cen (2013). "Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials." Applied Energy **110**(0): 163-172.

Farzaneh-Gord, M. and M. Deymi-Dashtebayaz (2011). "Effect of various inlet air cooling methods on gas turbine performance." Energy **36**(2): 1196-1205.

Felix Regin, A., S. C. Solanki and J. S. Saini (2009). "An analysis of a packed bed latent heat thermal energy storage system using PCM capsules: Numerical investigation." Renewable Energy **34**(7): 1765-1773.

Fleming, E., S. Wen, L. Shi and A. K. da Silva (2013). "Thermodynamic model of a thermal storage air conditioning system with dynamic behavior." Applied Energy **112**(0): 160-169.

Fournaison, L., A. Delahaye, I. Chatti and J. P. Petitet (2004). "CO2 hydrates in refrigeration processes." Industrial and Engineering Chemistry Research **43**(20): 6521-6526.

Fournaison L., G. J. (2000). "Frigoporteurs monophasiques ou diphasiques ?" Revue générale du froid.

Fowler, D. L., W. V. Loebenstein, D. B. Pall and C. A. Kraus (1940). "Some Unusual Hydrates of Quaternary Ammonium Salts." Journal of the American Chemical Society **62**(5): 1140-1142.

Fu, L., G. Ding, Z. Su and G. Zhao (2002). "Steady-state simulation of screw liquid chillers." Applied Thermal Engineering **22**(15): 1731-1748.

Fu, L., G. Ding and C. Zhang (2003). "Dynamic simulation of air-to-water dual-mode heat pump with screw compressor." Applied Thermal Engineering **23**(13): 1629-1645.

Gao, Q., X.-Z. Zhou, Y. Jiang, X.-L. Chen and Y.-Y. Yan (2013). "Numerical simulation of the thermal interaction between pumping and injecting well groups." Applied Thermal Engineering **51**(1–2): 10-19.

Gil, A., M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba and L. F. Cabeza (2010). "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(1): 31-55.

Grald, E. W. and J. W. MacArthur (1992). "A moving-boundary formulation for modeling time-dependent two-phase flows." International Journal of Heat and Fluid Flow **13**(3): 266-272.

GREThh (1987). Manuel technique : Transfert de chaleur dans les tubes de section circulaire.

Grozdek, M., R. Khodabandeh and P. Lundqvist (2009). "Experimental investigation of ice slurry flow pressure drop in horizontal tubes." Experimental Thermal and Fluid Science **33**(2): 357-370.

Guilpart, J., Fournaison, L, Ben Lakhdar, M.A., Flick, D., Lallemand, A (1999). "Experimental study and calculation method of transport characteristics of ice slurries." First workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration.

Guilpart, J., E. Stamatiou, A. Delahaye and L. Fournaison (2006). "Comparison of the performance of different ice slurry types depending on the application temperature." International Journal of Refrigeration **29**(5): 781-788.

Günther, E., T. Schmid, H. Mehling, S. Hiebler and L. Huang (2010). "Subcooling in hexadecane emulsions." International Journal of Refrigeration **33**(8): 1605-1611.

H. Oyama, T. E., W. Shimada, S. Takeya, J. Nagao,T. Uchida, and H. Narita (2003). "An experimental study of gas-hydrate formation by measuring viscosity and infrared spectra." Canadian Journal of Physics.

Haeseldonckx, D., L. Peeters, L. Helsen and W. D'haeseleer (2007). "The impact of thermal storage on the operational behaviour of residential CHP facilities and the overall CO2 emissions." Renewable and Sustainable Energy Reviews **11**(6): 1227-1243.

Halawa, E., F. Bruno and W. Saman (2005). "Numerical analysis of a PCM thermal storage system with varying wall temperature." Energy Conversion and Management **46**(15–16): 2592-2604.

Halawa, E. and W. Saman (2011). "Thermal performance analysis of a phase change thermal storage unit for space heating." Renewable Energy **36**(1): 259-264.

Hashimoto, S., K. Kawamura, H. Ito, M. Nobeoka, K. Ohgaki and Y. Inoue (2011). Rheological study on tetra-n-butyl ammonium salt semi-clathrate hydrate slurries. 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, United Kingdom.

Hawlader, M. N. A., Uddin, M. S. and Zhu, H. J. ((2002)). ", Encapsulated phase change materials for thermal energy storage: Experiments and simulation." Int. J. Energy Res., **26:** : 159–171. doi: 110.1002/er.1773.

Heier, J., C. Bales and V. Martin (2015). "Combining thermal energy storage with buildings – a review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **42**(0): 1305-1325.

Hermes, C. J. L. and C. Melo (2008). "A first-principles simulation model for the start-up and cycling transients of household refrigerators." International Journal of Refrigeration **31**(8): 1341-1357.

Hu, X. and Y. Zhang (2002). "Novel insight and numerical analysis of convective heat transfer enhancement with microencapsulated phase change material slurries: Laminar flow in

a circular tube with constant heat flux." International Journal of Heat and Mass Transfer **45**(15): 3163-3172.

Huang, J., T. Wang, P. Zhu and J. Xiao (2013). "Preparation, characterization, and thermal properties of the microencapsulation of a hydrated salt as phase change energy storage materials." Thermochimica Acta **557**(0): 1-6.

Huang, L., M. Petermann and C. Doetsch (2009). "Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications." Energy **34**(9): 1145-1155.

Ionescu, C. (2008). Etude expérimentale et théorique de l'écoulement et des transferts thermiques d'un fluide frigoporteur diphasique dans un canal rectangulaire de type échangeur à plaques. PhD, Insa Lyon, Ecole doctorale MEGA

Ionescu, C., P. Haberschill, I. Kiss and A. Lallemand (2007). "Local and global heat transfer coefficients of a stabilised ice slurry in laminar and transitional flows." International Journal of Refrigeration **30**(6): 970-977.

Jamekhorshid, A., S. M. Sadrameli and M. Farid (2014). "A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium." Renewable and Sustainable Energy Reviews **31**(0): 531-542.

Jerbi, S., A. Delahaye, J. Oignet, L. Fournaison and P. Haberschill (2013). "Rheological properties of CO2 hydrate slurry produced in a stirred tank reactor and a secondary refrigeration loop." International Journal of Refrigeration **36**(4): 1294-1301.

Jian-you, L. (2008). "Numerical and experimental investigation for heat transfer in triplex concentric tube with phase change material for thermal energy storage." Solar Energy **82**(11): 977-985.

Johar, D. K., D. Sharma, S. L. Soni, P. K. Gupta and R. Goyal (2017). "Experimental investigation and exergy analysis on thermal storage integrated micro-cogeneration system." Energy Conversion and Management **131**: 127-134.

Jolly, P. G., C. P. Tso, Y. W. Wong and S. M. Ng (2000). "Simulation and measurement on the full-load performance of a refrigeration system in a shipping container." International Journal of Refrigeration **23**(2): 112-126.

Jones, B. J., D. Sun, S. Krishnan and S. V. Garimella (2006). "Experimental and numerical study of melting in a cylinder." International Journal of Heat and Mass Transfer **49**(15–16): 2724-2738.

Jones, B. W. and R. Powell (2015). "Evaluation of distributed building thermal energy storage in conjunction with wind and solar electric power generation." Renewable Energy **74**(0): 699-707.

Kamath, V. A., G. D. Holder and P. F. Angert (1984). "Three phase interfacial heat transfer during the issociation of propane hydrates." Chem. Eng. Sci. **39**: 1435-1442.

Karthikeyan, S., G. Ravikumar Solomon, V. Kumaresan and R. Velraj (2014). "Parametric studies on packed bed storage unit filled with PCM encapsulated spherical containers for low temperature solar air heating applications." Energy Conversion and Management **78**: 74-80.

Kauffeld, M., M. J. Wang, V. Goldstein and K. E. Kasza (2010). "Ice slurry applications." International Journal of Refrigeration **33**(8): 1491-1505.

Kauffeld M., K. M., Egolf (2005). "Hand Book on Ice Slurries, Fundamentals and Engineering." IIR.

Kawanami, T., S. Fusako and M. Yamada (1998). Cold heat removal characteristics from slurry ice as a new phase change material. IIR/IIF International Conference, Oslo.

Kayansayan, N. and M. Ali Acar (2006). "Ice formation around a finned-tube heat exchanger for cold thermal energy storage." International Journal of Thermal Sciences **45**(4): 405-418.

Khadiran, T., M. Z. Hussein, Z. Zainal and R. Rusli (2016). "Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **57**: 916-928.

Kitanovski, A., D. Vuarnoz, D. Ata-Caesar, P. W. Egolf, T. M. Hansen and C. Doetsch (2005). "The fluid dynamics of ice slurry." International Journal of Refrigeration **28**(1): 37-50.

Knodel, B. D., D. M. France, U. S. Choi and M. W. Wambsganss (2000). "Heat transfer and pressure drop in ice-water slurries." Applied Thermal Engineering **20**(7): 671-685.

Kousksou, T., A. Jamil, T. El Rhafiki and Y. Zeraouli (2010). "Prediction of the heat transfer coefficient for ice slurry flows in a horizontal pipe." Energy Conversion and Management **51**(6): 1311-1318.

Kumano, H., T. Hirata and T. Kudoh (2011). "Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (first report: Flow characteristics)." International Journal of Refrigeration(In press).

Kumano, H., T. Hirata and T. Kudoh (2011). "Experimental study on the flow and heat transfer characteristics of a tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate slurry (second report: Heat transfer characteristics)." International Journal of Refrigeration(In press).

Kumano, H., T. Hirata, R. Shouji and M. Shirakawa (2010). "Experimental study on heat transfer characteristics of ice slurry." International Journal of Refrigeration **33**(8): 1540-1549.

Kurata, O., N. Iki, T. Matsunuma, T. Maeda, S. Hirano, K. Kadoguchi, H. Takeuchi and H. Yoshida (2014). "Micro gas turbine cogeneration system with latent heat storage at the University: Part II: Part load and thermal priority mode." Applied Thermal Engineering **65**(1–2): 246-254.

Kuravi, S., J. Trahan, D. Y. Goswami, M. M. Rahman and E. K. Stefanakos (2013). "Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants." Progress in Energy and Combustion Science **39**(4): 285-319.

Laor, K. and H. Kalman (1996). "Performance and optimum dimensions of different cooling fins with a temperature-dependent heat transfer coefficient." International Journal of Heat and Mass Transfer **39**(9): 1993-2003.

Lee, D. W., E. S. Yoon, M. C. Joo and A. Sharma (2006). "Heat transfer characteristics of the ice slurry at melting process in a tube flow." International Journal of Refrigeration **29**(3): 451-455.

Lee, W.-S., Y. T. Chen and T.-H. Wu (2009). "Optimization for ice-storage air-conditioning system using particle swarm algorithm." Applied Energy **86**(9): 1589-1595.

Li, B. and A. G. Alleyne (2010). "A dynamic model of a vapor compression cycle with shut-down and start-up operations." International Journal of Refrigeration **33**(3): 538-552.

Liu, M., F. Bruno and W. Saman (2011). "Thermal performance analysis of a flat slab phase change thermal storage unit with liquid-based heat transfer fluid for cooling applications." Solar Energy **85**(11): 3017-3027.

Liu, M., W. Saman and F. Bruno (2011). "Validation of a mathematical model for encapsulated phase change material flat slabs for cooling applications." Applied Thermal Engineering **31**(14–15): 2340-2347.

Llopis, R., R. Cabello and E. Torrella (2008). "A dynamic model of a shell-and-tube condenser operating in a vapour compression refrigeration plant." International Journal of Thermal Sciences **47**(7): 926-934.

López-Navarro, A., J. Biosca-Taronger, J. M. Corberán, C. Peñalosa, A. Lázaro, P. Dolado and J. Payá (2014). "Performance characterization of a PCM storage tank." Applied Energy **119**(0): 151-162.

Ma, Z. W. and P. Zhang (2011). "Pressure drop and heat transfer characteristics of clathrate hydrate slurry in a plate heat exchanger." International Journal of Refrigeration **34**(3): 796-806.

Ma, Z. W. and P. Zhang (2012). "Pressure drops and loss coefficients of a phase change material slurry in pipe fittings." International Journal of Refrigeration **35**(4): 992-1002.

Ma, Z. W. and P. Zhang (2013). "Pressure drop and heat transfer characteristics of tetra-n-butyl ammonium bromide clathrate hydrate slurry during flow melting and generating in a double-tube heat exchanger." Experimental Thermal and Fluid Science **44**: 227-234.

Ma, Z. W., P. Zhang, R. Z. Wang, S. Furui and G. N. Xi (2010). "Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes." International Journal of Heat and Mass Transfer **53**(19–20): 3745-3757.

MacArthur, J. W. and E. W. Grald (1989). "Unsteady compressible two-phase flow model for predicting cyclic heat pump performance and a comparison with experimental data." International Journal of Refrigeration **12**(1): 29-41.

Mago, P. J. and A. D. Smith (2012). "Evaluation of the potential emissions reductions from the use of CHP systems in different commercial buildings." Building and Environment **53**: 74-82.

Mao, Q. (2016). "Recent developments in geometrical configurations of thermal energy storage for concentrating solar power plant." Renewable and Sustainable Energy Reviews **59**: 320-327.

Marinhas, S., A. Delahaye and L. Fournaison (2007). "Solid fraction modelling for CO2 and CO2-THF hydrate slurries used as secondary refrigerants." International Journal of Refrigeration **30**(5): 758-766.

Marinhas, S., A. Delahaye and L. Fournaison (2007). "Solid fraction modelling for CO2 and CO2–THF hydrate slurries used as secondary refrigerants." International Journal of Refrigeration **30**(5): 758-766.

Marum (2009). http://www.marum.de/en/General_information_on_Gas_Hydrates.html.

Mayoufi, N. (2010). Caractérisation de coulis d'hydrates contenant du CO2 appliqué à des systèmes frigorifiques, ENSTA.

Mayoufi, N., D. Dalmazzone, A. Delahaye, P. Clain, L. Fournaison and W. Fürst (2011). "Experimental Data on Phase Behavior of Simple Tetrabutylphosphonium Bromide (TBPB)

and Mixed CO2 + TBPB Semiclathrate Hydrates." Journal of Chemical & Engineering Data **56**(6): 2987-2993.

Mayoufi, N., D. Dalmazzone, W. Fürst, L. Elghoul, A. Seguatni, A. Delahaye and L. Fournaison (2012). "Phase behaviour of tri-*n*-butylmethylammonium chloride hydrates in the presence of carbon dioxide." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **109**(1): 481-486.

Mcadams, W. H. (1933). Heat Transmission **2nd Ed.**

McKinley, T. L. and A. G. Alleyne (2008). "An advanced nonlinear switched heat exchanger model for vapor compression cycles using the moving-boundary method." International Journal of Refrigeration **31**(7): 1253-1264.

Medrano, M., A. Gil, I. Martorell, X. Potau and L. F. Cabeza (2010). "State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(1): 56-72.

Melinder, A. (1997). "propriétés thermophysiques des frigoporteurs liquides." institut international du froid.

Mellari, S. (2016). "Experimental investigations of ice slurry flows in horizontal pipe based on monopropylene glycol." International Journal of Refrigeration **65**: 27-41.

Ministère de l'écologie, d. d. d., des transports et du logement (2009). "Rapport sur la production de gaz à effet de serre des systèmes de climatisation et leur impact sur l'écosystème et l'environnement, singulièrement dans les collectivités d'Outre-mer." Rapport.

Monteiro, A. C. S. and P. K. Bansal (2010). "Pressure drop characteristics and rheological modeling of ice slurry flow in pipes." International Journal of Refrigeration **33**(8): 1523-1532.

Moreno, P., C. Solé, A. Castell and L. F. Cabeza (2014). "The use of phase change materials in domestic heat pump and air-conditioning systems for short term storage: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **39**: 1-13.

Mosaffa, A. H. and L. Garousi Farshi (2016). "Exergoeconomic and environmental analyses of an air conditioning system using thermal energy storage." Applied Energy **162**: 515-526.

N., M. (2010). "Caractérisation de coulis d'hydrates contenant du CO2 appliqués à des systèmes frigorifiques."

Naranjo Palacio, S., K. J. Kircher and K. M. Zhang (2015). "On the feasibility of providing power system spinning reserves from thermal storage." Energy and Buildings **104**: 131-138.

Nedjar, B. (2002). "An enthalpy-based finite element method for nonlinear heat problems involving phase change." Computers & Structures **80**(1): 9-21.

Niezgoda-Żelasko, B. and W. Zalewski (2006). "Momentum transfer of ice slurry flows in tubes, experimental investigations." International Journal of Refrigeration **29**(3): 418-428.

Nithyanandam, K. and R. Pitchumani (2014). "Optimization of an encapsulated phase change material thermal energy storage system." Solar Energy **107**(0): 770-788.

Ohtsubo, T., S. Tsuda and K. Tsuji (1991). "A study of the physical strength of fenitrothion microcapsules." Polymer **32**(13): 2395-2399.

Oignet, J. (2015). "Approche exergétique d'un procédé de réfrigération secondaire par coulis d'hydrates."

Oignet, J., A. Delahaye, J.-P. Torré, C. Dicharry, H. M. Hoang, P. Clain, V. Osswald, Z. Youssef and L. Fournaison (2017). "Rheological study of CO2 hydrate slurry in the presence

of Sodium Dodecyl Sulfate in a secondary refrigeration loop." Chemical Engineering Science **158**: 294-303.

Oignet, J., H. M. Hoang, V. Osswald, A. Delahaye, L. Fournaison and P. Haberschill (2017). "Experimental study of convective heat transfer coefficients of CO2 hydrate slurries in a secondary refrigeration loop." Applied Thermal Engineering **118**: 630-637.

Ooka, R. and S. Ikeda "A review on optimization techniques for active thermal energy storage control." Energy and Buildings.

Oró, E., L. Miró, M. M. Farid, V. Martin and L. F. Cabeza (2014). "Energy management and CO2 mitigation using phase change materials (PCM) for thermal energy storage (TES) in cold storage and transport." International Journal of Refrigeration **42**: 26-35.

Oyama, H., T. Ebinuma, W. Shimada, S. Takeya, J. Nagao, T. Uchida and H. Narita (2002). Viscosity increase before nucleation of CO_2 gas hydrate. 4th Int. Conf. on Gas Hydrates, Yokohama, Japon.

P., C. (2014). "Couplage entre le stockage et distribution de froid par coulis d'hydrates."

Padet, J. (2005). "Transient convective heat transfer." Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering **27**(1): 74-95.

Pangborn, H., A. G. Alleyne and N. Wu (2015). "A comparison between finite volume and switched moving boundary approaches for dynamic vapor compression system modeling." International Journal of Refrigeration **53**(0): 101-114.

Peng, H., H. Dong and X. Ling (2014). "Thermal investigation of PCM-based high temperature thermal energy storage in packed bed." Energy Conversion and Management **81**: 420-427.

Perry, R. and C. Chilton, Eds. (1934). Chemical Engineers' handbook.

Pielichowska, K. and K. Pielichowski (2014). "Phase change materials for thermal energy storage." Progress in Materials Science **65**(0): 67-123.

Pintaldi, S., C. Perfumo, S. Sethuvenkatraman, S. White and G. Rosengarten (2015). "A review of thermal energy storage technologies and control approaches for solar cooling." Renewable and Sustainable Energy Reviews **41**(0): 975-995.

Provatas, N., N. Goldenfeld and J. Dantzig (1999). "Adaptive Mesh Refinement Computation of Solidification Microstructures Using Dynamic Data Structures." Journal of Computational Physics **148**(1): 265-290.

Regin, A. F., S. C. Solanki and J. S. Saini (2008). "Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **12**(9): 2438-2458.

Ruddell, B. L., F. Salamanca and A. Mahalov (2014). "Reducing a semiarid city's peak electrical demand using distributed cold thermal energy storage." Applied Energy **134**(0): 35-44.

Salunkhe, P. B. and P. S. Shembekar (2012). "A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(8): 5603-5616.

Sebzali, M. J., B. Ameer and H. J. Hussain (2014). "Comparison of energy performance and economics of chilled water thermal storage and conventional air-conditioning systems." Energy and Buildings **69**: 237-250.

Shah, M. M. (1979). "A general correlation for heat transfer during film condensation inside pipes." intern. J. Heat Mass Transfer **22**: 547-556.

Shirazi, A., B. Najafi, M. Aminyavari, F. Rinaldi and R. A. Taylor (2014). "Thermal–economic–environmental analysis and multi-objective optimization of an ice thermal energy storage system for gas turbine cycle inlet air cooling." Energy **69**(0): 212-226.

Sloan, E. D. and C. A. Koh (2007). Clathrate Hydrates of natural gases.

Smith, A. D., P. J. Mago and N. Fumo (2013). "Benefits of thermal energy storage option combined with CHP system for different commercial building types." Sustainable Energy Technologies and Assessments **1**: 3-12.

Solomon, G. R. and R. Velraj (2013). "Analysis of the heat transfer mechanisms during energy storage in a Phase Change Material filled vertical finned cylindrical unit for free cooling application." Energy Conversion and Management **75**(0): 466-473.

Spur, R., D. Fiala, D. Nevrala and D. Probert (2006). "Performances of modern domestic hot-water stores." Applied Energy **83**(8): 893-910.

Stamatiou, E. and M. Kawaji (2005). "Thermal and flow behavior of ice slurries in a vertical rectangular channel-Part II. Forced convective melting heat transfer." International Journal of Heat and Mass Transfer **48**(17): 3544-3559.

Stefan, J. (1889). "Uber einige probleme der theorie der warmeleitung." Sber Akad Wiss Wien.

Strbac, G. (2008). "Demand side management: Benefits and challenges." Energy Policy **36**(12): 4419-4426.

Takao, S., H. Ogoshi and S. Matsumoto (2001). "New air conditioning systems using hydrate slurry." NKK Technical Report **174**: 6-11.

Tamasauskas, J., M. Poirier, R. Zmeureanu and R. Sunyé (2012). "Modeling and optimization of a solar assisted heat pump using ice slurry as a latent storage material." Solar Energy **86**(11): 3316-3325.

Tay, N. H. S., M. Belusko and F. Bruno (2012). "Designing a PCM storage system using the effectiveness-number of transfer units method in low energy cooling of buildings." Energy and Buildings **50**(0): 234-242.

Tay, N. H. S., M. Belusko and F. Bruno (2012). "An effectiveness-NTU technique for characterising tube-in-tank phase change thermal energy storage systems." Applied Energy **91**(1): 309-319.

Teggar, M. (2010). "Comparative study of heat transfert during solidification of phase change materials inside three different capsules." International Journal of Heat and Technology: 17-22.

Thongwik, S., T. Kiatsiriroat and A. Nuntaphan (2008). "Heat transfer model of slurry ice melting on external surface of helical coil." International Communications in Heat and Mass Transfer **35**(10): 1335-1339.

Torregrosa-Jaime, B., A. López-Navarro, J. M. Corberán, J. C. Esteban-Matías, L. Klinkner and J. Payá (2013). "Experimental analysis of a paraffin-based cold storage tank." International Journal of Refrigeration **36**(6): 1632-1640.

Trp, A., K. Lenic and B. Frankovic (2006). "Analysis of the influence of operating conditions and geometric parameters on heat transfer in water-paraffin shell-and-tube latent thermal energy storage unit." Applied Thermal Engineering **26**(16): 1830-1839.

Ulbig, A. and G. Andersson (2015). "Analyzing operational flexibility of electric power systems." International Journal of Electrical Power & Energy Systems **72**: 155-164.

Ullmann, A. and H. Kalman (1989). "Efficiency and optimized dimensions of annular fins of different cross-section shapes." International Journal of Heat and Mass Transfer **32**(6): 1105-1110.

Upshaw, C. R., J. D. Rhodes and M. E. Webber (2015). "Modeling peak load reduction and energy consumption enabled by an integrated thermal energy and water storage system for residential air conditioning systems in Austin, Texas." Energy and Buildings **97**(0): 21-32.

V, W. (1990). "Flow boiling - a simple correlation for convective heat transfer component." International Heat Transfer Conference, Jerusalem.

Vakilaltojjar, S. M. and W. Saman (2001). "Analysis and modelling of a phase change storage system for air conditioning applications." Applied Thermal Engineering **21**(3): 249-263.

Velraj, R., R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber and K. Schwarzer (1999). "HEAT TRANSFER ENHANCEMENT IN A LATENT HEAT STORAGE SYSTEM1." Solar Energy **65**(3): 171-180.

Verma, P., Varun and S. K. Singal (2008). "Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material." Renewable and Sustainable Energy Reviews **12**(4): 999-1031.

Vetterli, J. and M. Benz (2012). "Cost-optimal design of an ice-storage cooling system using mixed-integer linear programming techniques under various electricity tariff schemes." Energy and Buildings **49**: 226-234.

Voelker, C., O. Kornadt and M. Ostry (2008). "Temperature reduction due to the application of phase change materials." Energy and Buildings **40**(5): 937-944.

Voller, V. R. and C. Prakash (1987). "A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems." International Journal of Heat and Mass Transfer **30**(8): 1709-1719.

Vyshak, N. R. and G. Jilani (2007). "Numerical analysis of latent heat thermal energy storage system." Energy Conversion and Management **48**(7): 2161-2168.

Vysniauskas, A. and P. R. Bishnoi (1983). "A kinetic study of methane hydrate formation." Chemical Engineering Science **38**(7): 1061-1072.

Wakui, T., R. Yokoyama and K.-i. Shimizu (2010). "Suitable operational strategy for power interchange operation using multiple residential SOFC (solid oxide fuel cell) cogeneration systems." Energy **35**(2): 740-750.

Wang, F., G. Maidment, J. Missenden and R. Tozer (2007). "The novel use of phase change materials in refrigeration plant. Part 1: Experimental investigation." Applied Thermal Engineering **27**(17–18): 2893-2901.

Wang, F., G. Maidment, J. Missenden and R. Tozer (2007). "The novel use of phase change materials in refrigeration plant. Part 2: Dynamic simulation model for the combined system." Applied Thermal Engineering **27**(17–18): 2902-2910.

Wang, F., G. Maidment, J. Missenden and R. Tozer (2007). "The novel use of phase change materials in refrigeration plant. Part 3: PCM for control and energy savings." Applied Thermal Engineering **27**(17–18): 2911-2918.

Wang, K., M. Eisele, Y. Hwang and R. Radermacher (2010). "Review of secondary loop refrigeration systems." International Journal of Refrigeration **33**(2): 212-234.

Wenji, S., X. Rui, H. Chong, H. Shihui, D. Kaijun and F. Ziping (2009). "Experimental investigation on TBAB clathrate hydrate slurry flows in a horizontal tube: Forced convective heat transfer behaviors." International Journal of Refrigeration **32**(7): 1801-1807.

Willatzen, M., N. B. O. L. Pettit and L. Ploug-Sørensen (1998). "A general dynamic simulation model for evaporators and condensers in refrigeration. Part I: moving-boundary formulation of two-phase flows with heat exchange: Modèle général dynamique pour évaporateurs et condenseurs frigorifiques. Partic I: Formulation des conditions aux limites variables de flux biphasiques avec échange de chaleur." International Journal of Refrigeration **21**(5): 398-403.

Wu, J., E. Gagnière, F. Jay and C. Jallut (2015). "Population balance modeling for the charging process of a PCM cold energy storage tank." International Journal of Heat and Mass Transfer **85**(0): 647-655.

Wu, S., G. Fang and Z. Chen (2012). "Discharging characteristics modeling of cool thermal energy storage system with coil pipes using n-tetradecane as phase change material." Applied Thermal Engineering **37**(0): 336-343.

Xiao, R., S. He, C. Huang, Z. Feng and S. Fan (2007). "Convectional heat transfer of TBAB clathrate hydrate slurry flow in copper tube." Huagong Xuebao/Journal of Chemical Industry and Engineering (China) **58**(9): 2205-2210.

Xiao, R., S. Wu, L. Tang, C. Huang and Z. Feng (2006). Experimental investigation of pressure-drop of clathrate hydrate slurry (CHS) flow of tetra butyl ammonium bromide (TBAB) in straight pipe. Proceedings of 10th International Conference on Thermal Energy Storage, New Jersey, USA.

Xu, J., Y. Li, R. Z. Wang and W. Liu (2014). "Performance investigation of a solar heating system with underground seasonal energy storage for greenhouse application." Energy **67**: 63-73.

Xu, J., R. Z. Wang and Y. Li (2014). "A review of available technologies for seasonal thermal energy storage." Solar Energy **103**(0): 610-638.

Xu X., C. D. (1996). "Dynamic Simulation Model of a Vapor Compression Domestic Refrigerator Running With R134a."

Xydis, G. (2013). "Wind energy to thermal and cold storage—A systems approach." Energy and Buildings **56**(0): 41-47.

Yan, C., W. Shi, X. Li and Y. Zhao (2016). "Optimal design and application of a compound cold storage system combining seasonal ice storage and chilled water storage." Applied Energy **171**: 1-11.

Youssef, Z., A. Delahaye, L. Huang, F. Trinquet, L. Fournaison, C. Pollerberg and C. Doetsch (2013). "State of the art on phase change material slurries." Energy Conversion and Management **65**(0): 120-132.

Zalba, B., J. M. Marín, L. F. Cabeza and H. Mehling (2003). "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications." Applied Thermal Engineering **23**(3): 251-283.

Zhang, P. and Z. W. Ma (2012). "An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(7): 5021-5058.

Zhang, P., Z. W. Ma and R. Z. Wang (2010). "An overview of phase change material slurries: MPCS and CHS." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(2): 598-614.

Zhang, W.-J. and C.-L. Zhang (2006). "A generalized moving-boundary model for transient simulation of dry-expansion evaporators under larger disturbances." International Journal of Refrigeration **29**(7): 1119-1127.

Zhang, Y., K. Yang, X. Li and J. Xu (2013). "The thermodynamic effect of thermal energy storage on compressed air energy storage system." Renewable Energy **50**: 227-235.

Zhang, Z., W. D. Turner, Q. Chen, C. Xu and S. Deng (2011). "Tank size and operating strategy optimization of a stratified chilled water storage system." Applied Thermal Engineering **31**(14–15): 2656-2664.

Zhao, C. Y. and G. H. Zhang (2011). "Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications." Renewable and Sustainable Energy Reviews **15**(8): 3813-3832.

Zhao, D. and G. Tan (2015). "Numerical analysis of a shell-and-tube latent heat storage unit with fins for air-conditioning application." Applied Energy **138**(0): 381-392.

Zhao, W., S. Neti and A. Oztekin (2013). "Heat transfer analysis of encapsulated phase change materials." Applied Thermal Engineering **50**(1): 143-151.

Zhu, L., R. Hurt, D. Correia and R. Boehm (2009). "Detailed energy saving performance analyses on thermal mass walls demonstrated in a zero energy house." Energy and Buildings **41**(3): 303-310.

Zivkovic, B. and I. Fujii (2001). "An analysis of isothermal phase change of phase change material within rectangular and cylindrical containers." Solar Energy **70**(1): 51-61.

Zsembinszki, G., P. Moreno, C. Solé, A. Castell and L. F. Cabeza (2014). "Numerical model evaluation of a PCM cold storage tank and uncertainty analysis of the parameters." Applied Thermal Engineering **67**(1–2): 16-23.

Annexe

ANNEXE 1 : Avantage multi échelle des dispositifs de stockage

Le stockage électrique possède des avantages à échelle multiple et pour différents acteurs du système électrique. Il permet au gestionnaires de réseaux de :

- optimiser ses infrastructures en reportant les investissements de renforcement du réseau ;
- intégrer la production d'énergie intermittente en s'assurant d'une fourniture stable d'électricité ;
- contribuer à la stabilité du fonctionnement des réseaux : sécuriser les prévisions d'équilibre d'offre / demande en optimisant les capacités de pointe et d'effacement ;
- contribuer à la sécurité et la qualité de la fourniture d'électricité aux consommateurs ;
- disposer de services système plus efficaces mettant à profit les performances des moyens de stockage.
-

Pour les producteurs disposant d'installations dispatchables (capable de réaliser un suivit de charge):

- mettre à profit le stockage comme outil d'arbitrage sur les marchés de l'énergie ;
- optimiser le dimensionnement de ses installations en couplant production et stockage ;
- anticiper les futures obligations de capacité et profiter de la mise en place du marché d'échanges ;
- se prémunir contre les risques économiques moyen et long terme (augmentation du prix des énergies fossiles et du CO_2).
-

Pour les producteurs disposant d'installations intermittentes :

- mettre à profit le stockage comme outil d'arbitrage sur les marchés de l'énergie ;
- optimiser le dimensionnement de ses installations en couplant production et stockage ;
- anticiper les futures obligations de capacité et profiter de la mise en place du marché d'échanges ;
- se prémunir contre les risques économiques moyen et long terme (augmentation du prix des énergies fossiles et du CO_2).
-

Pour les consommateurs industriels :

- trouver un optimum économique à leur consommation d'énergie en intégrant le stockage au cœur de leur activité et de leurs procédés ;
- générer des revenus d'effacement grâce aux dispositifs actuels et anticiper la mise en place du marché de capacités ;
- sécuriser leur approvisionnement en électricité et de s'assurer de la qualité d'alimentation pour leurs installations.
-

Pour les territoires :

- trouver un optimum économique à leur consommation d'énergie en intégrant le stockage au cœur de leur activité et de leurs procédés ;
- générer des revenus d'effacement grâce aux dispositifs actuels et anticiper la mise en place du marché de capacités ;
- sécuriser leur approvisionnement en électricité et de s'assurer de la qualité d'alimentation pour leurs installations.

Annexe 2 : Caractéristique des différents dispositifs de stockage

Tableau 32: comparaison des densités énergétiques, des espérances de vie et de l'influence environnementale des principales méthodes de stockage

Systems	Puissance		Durabilité du stockage		Coût d'investissement		
	Power rating	Discharge time	Self discharge per day	Suitable storage duration	$/kW	$/kWh	¢/kWh-Per cycle
PHS	0.1–5000 MW	1–24 h+	Very small	H–m	600–2000	5–100	0.1–1.4
CAES	5–300 MW	1–24 h+	Small	H–m	400–800	2–50	2–4
Battery	0–20 MW	S–h	0.1–15%	M–d	300–4000	200–6000	20–6000
Fuel cells	0–50 MW	S–24 h+	Almost zero	H–m	10<comma>000+	6000–20<comma>000	6000–20<comma>000
Metal-Air	0–10 kW	S–24 h+	Very small	H–m	100–250	10–60	
Flow battery	30 kW–15 MW	S–10 h	Small	H–m	600–2500	150–1000	5–80
Solar fuel	0–10 MW	1–24 h+	Almost zero	H–m	–	–	–
SMES	100 kW–10 MW	mS–8 s	10–15%	M–h	200–300	1000–10<comma>000	1000–10<comma>000
Flywheel	0–250 kW	mS–15 M	100%	S–m	250–350	1000–5000	3–25
Capacitor	0–50 kW	mS –60 M	40%	S–h	200–400	500–1000	
Super-capacitor	0–300 kW	mS –60 M	20–40%	S–h	100–300	300–2000	2–20
AL-TES	0–5 MW	1–8 h	0.50%	M–d	Minutes–days	20–50	
CES	100 kW–300 MW	1–8 h	0.5–1.0%	M–d	200–300	3–30	2–4
HT-TES	0–60 MW	1–24 h+	0.05–1.0%	M–m	Minutes–months	30–60	

Tableau 33: Comparaison des propriétés de puissance, de durabilité et de coût des principales méthodes de stockage

Systems	Energy and power density				Life time and cycle life	
	Wh/kg	W/kg	Wh/L	W/L	Life time (years)	Cycle life (cycles)
PHS	0.5–1.5		0.5–1.5		40–60	
CAES	30–60		3–6	0.5–2.0	20–40	
Battery	30–200	75–315	50–500	10–500	5–20	500–10000
Fuel cell	800–10 000	500+	500–3000	500+	5–15	1000+
Metal-Air	150–3000		500–10 000			100–300
Flow battery	10–50		16–60		5–15	2000 -12 000
Solar fuel	800–100 000		500–10 000		–	–
SMES	0.5–5	500–2000	0.2–2.5	1000–4000	20+	100 000+
Flywheel	10–30	400–1500	20–80	1000–2000	∼15	20 000+
Capacitor	0.05–5	∼100 000	2–10	100 000+	∼5	50 000+
Super -capacitor	2.5–15	500–5000	10–30	100 000+	20+	100 000+
AL-TES	80–120		80–120		10–20	
CES	150–250	10–30	120–200		20–40	
HT-TES	80–200		120–500		5–15	

Annexe 3 : différentes famille de matériaux de stockage

Il existe de nombreux types des matériaux à changement de phase répartis en trois catégories : organiques, inorganiques et eutectiques qui peuvent être un mixe sous forme organique-organique, inorganique-inorganique ou organique-inorganique. Chacun de ces types de MCP possède ses propres caractéristiques qui seront listés dans cette partie. Zalba et al. (2003), complété par la suite par Khadiran et al. (2016), ont réalisé un revue bibliographique présentant les différents types de matériaux à changement de phase, ainsi que leur propriétés respectives.

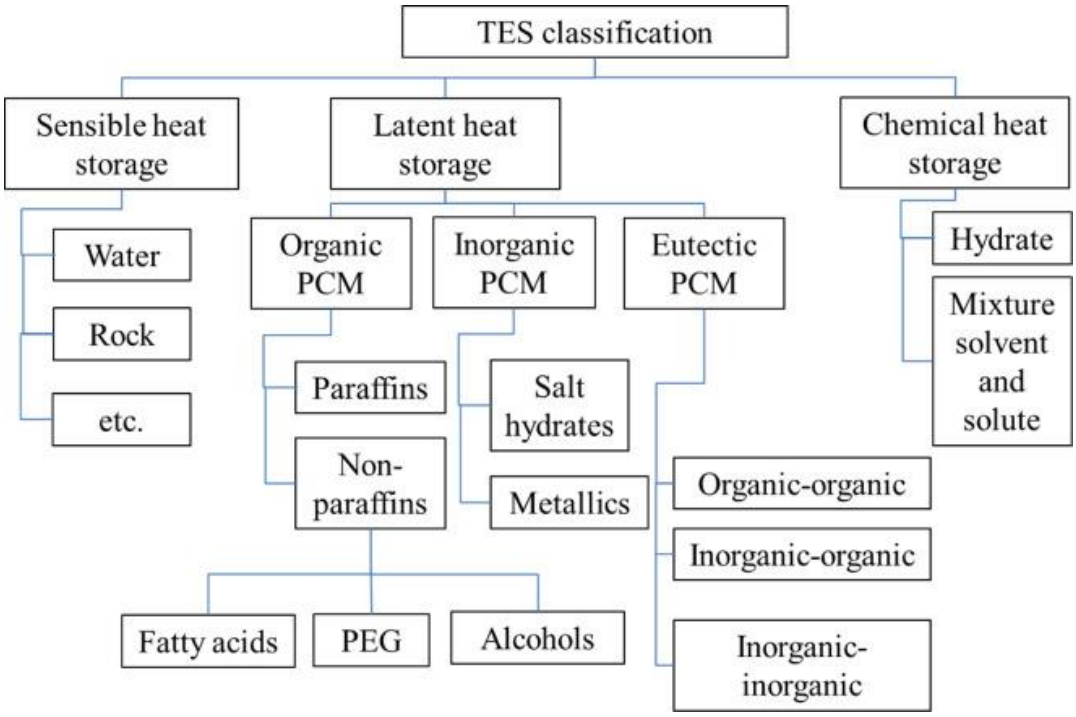


Figure 155 : Types de MCP

4.4.3.5 *MCP organiques*

Les MCP organiques regroupent les paraffines et les acides gras, polyéthylène glycol et alcohols. Ces MCP présentent l'avantage d'avoir une fusion congruente pour un grand nombre de cycle. On parle de fusion congruente lorsque le liquide issu de la fusion d'un solide possède la même composition chimique. Cette caractéristique permet d'avoir un composé qui garde des propriétés thermo-physique au cours des utilisations. Les principaux avantages des MCP organiques sont leur stabilité thermique, faible surfusion, fusion congruente, propriétés auto-nucléante, pas de ségrégation, inerte, non toxique, peut de changement de volume lors du changement de phase, s'adapte aux matériaux de construction, faible tension de vapeur, large gamme de température, bonne chaleur latente de fusion, recyclable, faible coût. Les désavantages liés à leur utilisation sont qu'il peut y avoir des fuites de paraffine liquide, ils possèdent généralement des conductivités thermiques très faible ralentissant les transferts thermiques, et ils sont inflammables.

4.4.3.5.1 Paraffines

Les paraffines sont constituées de chaine d'alkanes de formule C_nH_{2n+2}. Leur chaleur latente de fusion est située entre 150 et 250 kJ/kg et leur capacité calorifique ente 2.1 et 2.4 kJ/kg. Ces valeurs dépendent de la longueur des chaines d'alkanes. La masse volumique des paraffines est d'environ 800kg/m^3 et leur conductivité thermique est de 0.2 $Wm^{-1}K^{-1}$. Les paraffines sont de bons matériaux de stockage car elles sont chimiquement inertes, non-corrosives, incolores, durables, peu coûteuses, non polluantes et non toxiques. Les inconvénients des paraffines sont leur inflammabilité et leur faible conductivité thermique.

4.4.3.5.2 Acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques aliphatiques, c'est-à-dire qu'ils sont également constitués de chaîne carboné. Leur formule est de la forme $CH_3(CH_2)_{2n}$-COOH. La composition des acides gras étant très proche des paraffines ; leurs propriétés thermo physiques sont équivalentes à ces dernières. Ils proviennent de graisse animale ou végétale ce qui fait qu'ils sont généralement plus chers et donc moins utilisés que les paraffines.

4.4.3.6 *MCP inorgatique*

Un composé inorganique est une molécule comportant au moins un atome métallique. Les MCP dit inorganiques sont divisés entre les hydrates de sels et les composés métalliques. Les composés métalliques ne trouvent leurs applications qu'à haute température, ils ne seront donc pas étudiés dans cette partie. Les avantages de ces matériaux sont qu'ils possèdent une forte densité énergétique, ininflammable, forte conductivité thermique. Par contre ils sont souvent soumis à un fort degré de surfusion, leur fusion n'est pas congruente, le changement de volume lors du changement de phase est important, corrosif, les différentes composants peuvent se séparer à partir de plusieurs cycles.

4.4.3.6.1 Hydrates de sels

Les hydrates de sels sont des composés répondant à la formule $AB.nH_2O$. Ils sont le fruit de la cristallisation de l'eau et de la dissolution des sels. L'énergie interne du système varie avec l'hydratation ou la déshydratation des sels. L'équation de changement d'état s'écrit :

$$ABnH2O + \Delta H = mH2O + (n - m)H2O + AB \quad (195)$$

Ces MCP sont utilisés sur une large plage de température qui va de 8 à 140°C. Leur masse volumique varie de 1300 à 2000 $kg.m^{-3}$en fonction des sels utilisés. Grâce à leur composition leur conductivité thermique est très bonne car elle se situe entre 0.5 et 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$. La chaleur latente des sels hydratés est comprise entre 150 et 250 $kJ.kg^{-1}$.

Les sels hydratés sont peu coûteux et leur changement de phase n'entraîne pas de forte variation de volume. Leurs inconvénients sont qu'ils subissent une forte surfusion lorsque le milieu n'est pas agité, ils sont corrosifs ce qui rend leur utilisation dans des conteneurs métalliques assez complexe. De plus un bon nombre d'hydrates de sels présentent une fusion non congruente ce qui limite leur utilisation.

Annexe 4 : Critère de sélection des MCP

Pour être utilisé, un MCP doit répondre à des critères thermo-physiques, cinétiques, chimiques et économiques comme référencé par Pielichowska et al. (2014) ou encore Cabeza et al. (2011) dans leur revue bibliographique. Ces propriétés sont listées ci-dessous :

Propriétés thermiques :

- Température de solidification en accord avec l'utilisation
- Chaleur latente importante
- Bonne conductivité thermique

Propriétés physiques :

- Bonne équilibre de phase
- Haute densité
- Faible variation de volume au moment du changement de phase

  Faible pression d'utilisation

Propriétés cinétiques

- Faible surfusion
- Cinétique de cristallisation rapide

Propriétés chimiques

- Stabilité chimique au fil des cycles
- Compatibles avec les autres matériaux utilisés
- Non toxique
- Inflammable

Propriétés économiques

- Abondant
- Accessible
- Faible coût

Parmi les différents types de MCP présentés précédemment, peu peuvent répondre à tous ces critères à la fois. Par exemple l'utilisation de paraffine peut être assez contraignante néanmoins une solution pour faciliter son utilisation est de l'isoler du fluide frigoporteur en l'encapsulant. Ainsi avec la large gamme de changement de phase des paraffines ils peut être intéressant de l'utiliser dans notre système. Ainsi parmi tous les matériaux utilisables dans le bâtiment référencés par Cabeza et al. (2011) ainsi que Zalba et al. (2003) les matériaux envisageables dans notre systèmes sont pour le stockage sensible l'eau, et pour le stockage latent les paraffines et l'eau. De plus étant donné les conclusions Wang et al. (2010) sur l'intérêt de l'utilisation de fluide frigoporteur diphasique à forte densité énergétique il peut également être intéressant d'envisager l'utilisation de coulis dans ces systèmes car leur usage peut également impacter le système dans sa totalité.. Les différents type de coulis existant ont

été référencés par Zhang et al. (2012) ainsi que Youssef et al..(2013) dans leur revue bibliographique dans laquelle ils évoquent d'abord les coulis de glace et leur limite pour ensuite présenter différents types de coulis d'hydrates (CO_2, TBAB, TBPB etc…) ou encore les coulis de paraffine microencapsulée. Que ce soit sous forme de coulis ou de matériaux à changement de phase encapsulé l'utilisation des matériaux à changement de phase nécessite ou dépendent de connaissance de propriétés thermophysique ou de l'utilisation de technologie diverses visant à un simple usage ou encore à améliorer le procédé. La partie suivante présente ainsi les différentes méthodes d'utilisation de MCP (encapsulation, coulis) et certains procédés caractéristique de leur emploie.

Annexe 5 : Evaluation du nombre de mole d'hydrates dans le système

$$nCO_{2,tot} = nCO_{2,gaz} + nCO_{2,liq} + nCO_{2,hydrates} \quad \textbf{(}196\textbf{)}$$

En exprimant la quantité de CO_2 en fonction des propriétés thermophysique du CO_2 de sa solubilité et en développant les différents termes il est possible d'isoler le nombre de mole d'hydrates en fonction des propriétés des autres phases et obtenir une expression de cette quantité en fonction du couple température, pression de la quantité initiale de CO_2 et de du volume initial de liquide comme représenté dans la relation suivante :

Différents termes développant la quantité de CO_2 sous forme liquide dépend de la solubilité du CO_2 dans le liquide considéré, de la masse volumique du liquide, son volume et de sa masse molaire (équation 197)

$$n_{CO_2,l} = \sigma_{CO_2} \frac{\rho_{H_2O} V_l}{M_{H_2O}} \quad (197)$$

La quantité de CO_2 sous forme gazeuse dépend de la pression partielle de CO_2 dans le gaz de sa compressibilité de sa température du volume libre pour le gaz et de la constante des gaz parfait.

$$n_{CO_2,g} = \left(\frac{P_{CO_2}}{Z(P_{CO_2},T)T}\right)\frac{V_g}{R} \quad (198)$$

Quant à la quantité de CO_2 sous forme solide elle est égale à la quantité de mole d'hydrates

$$n_{CO_2,h} = n_h \quad (199)$$

L'équation 197 peut ainsi être exprimée en fonction des équations 198, 199 et 200 pour donner l'équation 202

$$n_{tot} = \sigma_{CO_2} \frac{\rho_{H_2O} V_l}{M_{H_2O}} + \left(\frac{P_{CO_2}}{Z(P_{CO_2},T)T}\right)\frac{V_g}{R} + n_h \quad (200)$$

Lors de la formation d'hydrates et plus généralement lors du refroidissement de la cuve, la phase liquide ne possède pas un volume constant, pour tenir compte des variations de la phase liquide le volume de liquide sont exprimés de manière à tenir compte du fluide retiré au liquide pour former les hydrates ainsi que du CO_2 présent dans le fluide faisant varier sa masse molaire. Cette dépendance est exprimée grâce à l'équation 201.

$$V_l = (n_{H_2O,l} - nb_h n_h)(M_{H_2O} + \sigma_{CO_2} M_{CO_2}) \tag{201}$$

Le volume de la phase gazeuse est déduit du volume total V_{tot} du système car de manière analogue à la quantité de CO_2 le volume total du système peut être vu comme la somme des trois phases (équation 202).

$$V_{tot} = V_g + V_l + V_h \tag{202}$$

Le volume occupé par les hydrates s'exprime en fonction du nombre de mole d'hydrates multiplié par leur masse molaire et divisé par la masse volumique (équation 203).

$$V_h = \frac{n_h M_h}{\rho_h} \tag{203}$$

Le volume de gaz peut ainsi être déduit par la relation 204.

$$V_g = V_{tot} - \frac{(n_{H_2O,l} - nb_h n_h)(M_{H_2O} + \sigma_{CO_2} M_{CO_2})}{\rho_{liq}} - \frac{n_h M_h}{\rho_h} \tag{204}$$

L'équation 205 peut donc être exprimé en remplaçant les volumes liquide et gazeux par l'équation 204

$$n_{CO_2,tot} = \sigma_{CO_2} \frac{\rho_{H_2O}(n_{H_2O,l} - nb_h n_h)(M_{H_2O} + \sigma_{CO_2} M_{CO_2})}{M_{H_2O}} + \left(\frac{P_{CO_2}}{Z(P_{CO_2}, T)T}\right) \frac{\left(V_{tot} - (n_{H_2O,l} - nb_h n_h)(M_{H_2O} + \sigma_{CO_2} M_{CO_2}) - \frac{n_h M_h}{\rho_h}\right)}{R} + n_h \tag{205}$$

Le nombre de mole d'hydrates formés au cours de la formation s'obtient donc en isolant le terme n_h qui donne l'équation 206.

$$n_h = \frac{n_{CO_2,tot} - \sigma_{CO_2,H_20}\, n_{H_20,tot} - \frac{P_{CO_2}}{ZRT}\left(V_{tot} - \frac{n_{H_2O,tot}(M_{H_20} + \sigma_{CO_2,H_20} M_{CO_2}}{\rho_{liq}}\right)}{1 - \sigma_{CO_2,H_20} nb_h + \frac{P_{CO_2}}{ZRT}\left(\frac{nb_h(M_{H_20} + \sigma_{CO_2,H_20} M_{CO_2})}{\rho_{liq}} - \frac{M_h}{\rho_h}\right)} \tag{206}$$

Annexe 6 : Approche adimensionnelle

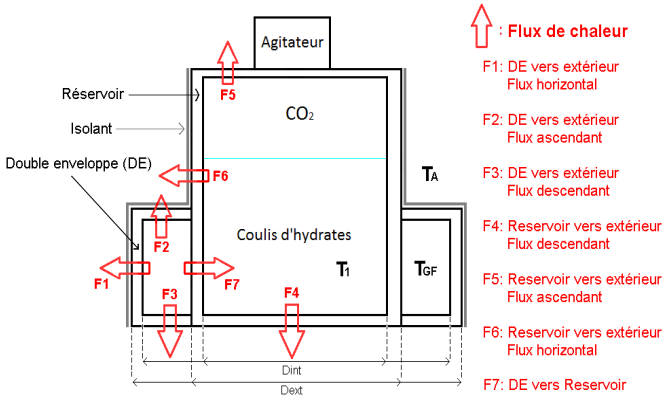


Figure 156 : Schéma simplifié du réacteur et des flux de chaleur

La modélisation adimensionnelle du réacteur a nécessité un bilan des flux de chaleur. Le schéma ci-contre montre les flux de chaleurs venant perturber le système. Les parois du réacteur sont assimilées à des résistances thermiques. Ci-dessous est représenté le réacteur réduit à un système adimentionnel sous forme de résistances thermiques.

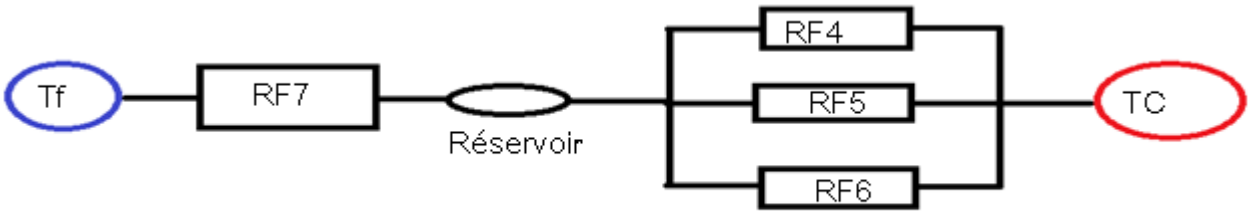


Figure 157: Résistances thermiques

En utilisant l'équation de la chaleur on arrive à calculer la température interne du réacteur

Le calcul des résistances thermiques est réalisé grâce à la loi de fourrier.

$$Jq = -\lambda \mathrm{grad}(T) * S \qquad (207)$$

Où Jq (W) correspond au courrant de chaleur, et λ à la conductivité thermique ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

Cette équation donne le « courant » de chaleur passant aux travers d'une parois soumis à un gradient de température. Elle permet également de calculer des résistances dans toutes les familles de coordonnées dans le cas où le flux de chaleur est constant.

A l'état stationnaire, les conductances thermiques ont pu être évaluées :

En coordonnées cartésiennes (pour une surface plane) :

$$1/K = e/\lambda S \qquad (208)$$

En cylindrique (pour les parois du réacteur) :

$$1/K = \ln(Rext/Rint)/(2\pi\,\lambda L) \qquad (209)$$

En sphérique (fond du réacteur hémisphérique)

$$1/K = \frac{1}{2\theta\lambda} * \left(\frac{1}{R1} - \frac{1}{R2}\right) \qquad (210)$$

Afin de modéliser l'évolution des températures dans le réacteur un bilan de puissance est appliqué. La puissance (frigorifique) reçue par l'eau est égale à la somme des flux provenant de la double enveloppe et des pertes vers l'extérieur :

$$Qstockée = QGF + Qext \qquad (211)$$

Où Qext (W) correspond aux pertes par les parois du réacteur.

En termes d'évolution de température, l'équation résultante s'écrit:

$$\frac{mCpdTeau}{dt} = -Kde(Teau - Tde) - Kext(Teau - Text) \qquad (212)$$

En regroupant les termes de cette relation, une équation différentielle du premier ordre à coefficient constant est obtenue :

$$\frac{mCpdTeau}{dt} = -Teau(Kext + Kde) + KextText + KdeTde \qquad (213)$$

En la résolvant il devient possible d'écrire l'évolution de la température en fonction du temps et des conditions extérieures :

$$\mathrm{Teau(t)} = (\mathrm{Text} - \frac{(\mathrm{KdeTde} + \mathrm{KextText})}{(\mathrm{Kext} + \mathrm{Kde})}) * \exp(-\frac{(\mathrm{Kext} + \mathrm{Kde})}{(\mathrm{mCp})}\mathrm{t}) + \frac{(\mathrm{KdeTde} + \mathrm{KextText})}{(\mathrm{Kext} + \mathrm{Kde})} \quad (214)$$

On retrouvre dans cette expression l'état final correspondant à la compensation des flux de chaleur provenant de l'extérieur ainsi que de la double enveloppe et le temps caractéristique dans l'exponentielle qui régit la dynamique du refroidissement. Ces valeurs dépendent directement des résistances thermiques. Les résistances conductives dépendant essentiellement de la géométrie du système, ce programme a permis de valider les informations sur les coefficients de convection.

Ce programme permet ainsi de calculer la température mais aussi les flux de chaleur dans le système via le calcul des résistances thermiques et permet donc de quantifier les pertes.

Cette modélisation permet de suivre correctement le comportement du fluide dans les parties stationnaires ainsi qu'au cours du refroidissement (partie transitoire). Cependant, le programme ne prenant pas en compte les températures de parois (résistances thermiques calculées à l'état stationnaire), il rend le bilan énergétique moins précis. Une approche nodale a donc été préférée pour inclure l'état transitoire des parois.

Annexe 7 : Validation modèle nodule de paraffine et étude paramétrique

Paramètre d'utilisation des nodules

Les méthodes dites « d'utilisation » permettent de définir des critères qu'un utilisateur peut décider de faire varier pour optimiser les performances du système une fois que les paramètres géométriques sont fixés. Les paramètres permettant de faire varier le temps de charge (ou décharge) sont la température du fluide frigoporteur et le débit (données d'entrée). Dans le cas d'un réservoir rempli de nodules, Bellan et al. (2014) ont démontré en faisant varier le débit du fluide frigoporteur, que le temps de charge et décharge étaient plus court pour des débits plus grands, résultat attendu étant donné que l'augmentation de vitesse du fluide entraîne entre autres une augmentation des transferts convectifs. Néanmoins, Castell et al. (2011), en définissant l'efficacité de la charge et de la décharge d'un réservoir de MCP ont, tout en confirmant ce résultat, démontré que l'efficacité du système baissée avec l'augmentation du débit.

$$\varepsilon = \frac{T_{in} - T_{out}}{T_{in} - T_{PCM}} \tag{215}$$

Cette baisse d'efficacité vient du fait que lorsque le fluide frigoporteur circule plus vite, sa température a moins le temps d'évoluer. Les travaux de Wu et al. (2012), basés sur un système similaire, confirment ces observations en comparant pour des débits différents le temps de charge du MCP et la température de sortie du fluide. Néanmoins, il est à noter que les résultats de Castell et al. ne sont justifiés que dans le cas de la décharge où effectivement le module de stockage a pour but d'amener le fluide à une température suffisante pour remplir la demande utilisateur. En effet, la baisse de l'écart de température entre l'entrée et la sortie rend surtout le contrôle sur la température moins précis étant donné qu'on s'arrange généralement pour que le fluide sorte à une température proche de la température de changement de phase du matériau utilisé. Par contre, au moment de la charge, le but réel n'est pas d'amener le fluide frigoporteur à une température donnée mais de transmettre ou extraire le plus de puissance à la paraffine. Ainsi, ce calcul d'efficacité n'est pas vraiment représentatif de l'objectif de charge. Il semble néanmoins que le débit ne soit pas un paramètre à réellement prendre en compte pour l'amélioration des transferts de chaleur car visiblement ce paramètre ne joue que sur la puissance extraite mais ne permet pas un réel contrôle. En effet l'impact sur la dynamique de charge du débit massique et de la température a également été étudié par Torregrosa-jaime et al. (2013) sur un réservoir rempli entièrement de paraffine. Dans leur étude, ils montrent que la température du fluide a un impact plus important que le débit. En fait, au-delà d'un certain débit massique, la température de sortie n'évolue plus tellement, de plus la couche de paraffine a une épaisseur suffisamment importante pour ne plus subir la convection générée par le fluide et n'est guidé que par sa faible conduction. Liu et al. (2011) montrent l'impact de la température d'entrée du fluide caloporteur sur le changement de phase des capsules de MCP contenu dans un réservoir. Ses travaux indiquent logiquement que plus la température du fluide est éloignée de la température de changement de phase, plus rapide sera la charge. Ces résultats sont confirmés par Chen et al. (2014) dans un système similaire

Agir sur la température d'entrée du fluide semble donc être un moyen intéressant pour contrôler l'utilisation du réservoir de stockage. Néanmoins, lors du déstockage, la température

d'entrée du fluide sera principalement gouvernée par les utilisateurs, ainsi il sera plus difficile de contrôler la restitution de l'énergie stockée dans le MCP. Il est donc difficile d'employer les méthodes dites d'utilisation pour améliorer les performances d'un système de stockage. Le couplage entre température et débit doit ainsi être sérieusement considéré au moment de la conception du système. Toutefois, l'amélioration des transferts de chaleur dans les systèmes de stockage par nodule peut être réalisée grâce aux méthodes structurelles.

Impact des structures des nodules

Les méthodes structurelles correspondent aux améliorations des transferts thermiques dans le système réalisées durant sa mise en place. Ces améliorations sont référencées par Al-Abidi (2012) qui les répartie en deux familles : augmentation de la surface d'échange et utilisation de matériaux conducteurs.

En ce qui concerne les échangeurs, citons simplement les travaux d'Amin et al. (2012) et Tay et al. (2012) qui ont observé l'influence de l'épaisseur des parois et la répartition du MCP sur les transferts de chaleur. D'après ces auteurs, un critère de dimensionnement important est d'optimiser la surface d'échange sans dégrader l'énergie stockée. Ce type de résultat est relativement connu pour d'autres systèmes de stockage thermique.

Concernant l'utilisation de matériaux conducteurs, une classification peut se faire selon trois méthodes : l'insertion de particules conductrices dans le MCP, l'utilisation d'ailettes et l'encapsulation du MCP dans une matrice :

- Les particules insérées dans le MCP sont généralement des métaux dispersés dans le MCP afin d'améliorer sa conductivité thermique. Fan et al. (2013) ont étudié l'impact de nanofibre de carbon dans un échantillon de paraffine. Pour réaliser cette étude, ils ont sélectionné trois types de nanofibre et ont évalué l'influence de la concentration sur l'enthalpie de changement de phase, la conductivité et la température de solidification. Les résultats montrent que la présence de fibres n'influence pas la température de changement de phase mais que l'enthalpie décroit linéairement avec la fraction de fibre. Ce résultat est attendu étant donné que la présence de fibres n'est pas censé agir sur l'équilibre thermodynamique mais en revanche diminue la quantité de paraffine. Néanmoins, la conductivité thermique peut être améliorée de 170%. Ainsi, cette méthode peut améliorer les transferts thermiques tout en conservant les niveaux de température d'équilibre du système. De leur côté Calvet et al. (2013) ont étudié l'impact de nanoparticule sur le temps de solidification et de fusion de capsule de paraffine et montré une diminution de 20% pour une fraction de 5% de nanoparticules. Néanmoins, à partir d'une certaine fraction solide, le temps de changement de phase n'évolue plus de façon significatif.
- L'utilisation de métal à l'échelle macroscopique comme les ailettes ou les anneaux est également très étudiée car plus facile à mettre en œuvre, en particulier dans l'industrie. Velraj et al. (1999) ont comparé le comportement dynamique des systèmes de stockage avec ou sans ailettes ou anneaux métalliques et montré à nouveau une baisse de la capacité de stockage mais un temps de changement de phase très inférieur et une augmentation de la conductivité thermique. Néanmoins Solomon et al. (2013) ont étudié l'impact de la taille des ailettes sur l'amélioration des transferts et ont remarqué que pour une largeur de tube donnée, la taille des ailettes n'améliore plus le procédé à partir d'une certaine longueur. La configuration des ailettes est également étudiée par

plusieurs autres études (Laor and Kalman 1996),(Ullmann and Kalman 1989),(Castell, Solé et al. 2008).

- Enfin, la taille des capsules ainsi que leur forme est un paramètre crucial de l'utilisation de la paraffine. Ainsi, Teggar et al. (2010) ont montré l'impact du choix de capsule sur le temps de stockage et Zhao et al. (2013) ont montré l'impact du diamètre des capsules sphériques sur la puissance restituée.

Dans les méthodes structurelles, l'efficacité des transferts de chaleur dans le système de stockage est évaluée grâce à l'efficacité de l'échangeur. Tay et al. (2012) définissent l'efficacité d'un système de stockage par la formule :

La validation de cette approche numérique a été réalisée avec la méthode numérique pour une plaque semi-infinie. En effet la solution analytique est connu pour être représentative d'un changement de phase et l'avancement du front de fusion. Ainsi la Figure 158 représente la superposition des résultats de la modélisation numérique par la méthode de Cp apparent et la solution analytique dans le cas d'un changement de phase à température constante pour une plaque semi-infinie. Sur cette figure il est visible que l'écart en température des deux courbes est très faible hormis durant les premiers instants du changement de phase. Cet écart inférieur à 1 degré en moyenne et ne dure pas plus de 20 minutes sur un processus de plusieurs heures, l'approche par Cp apparent a été considérée comme validée.

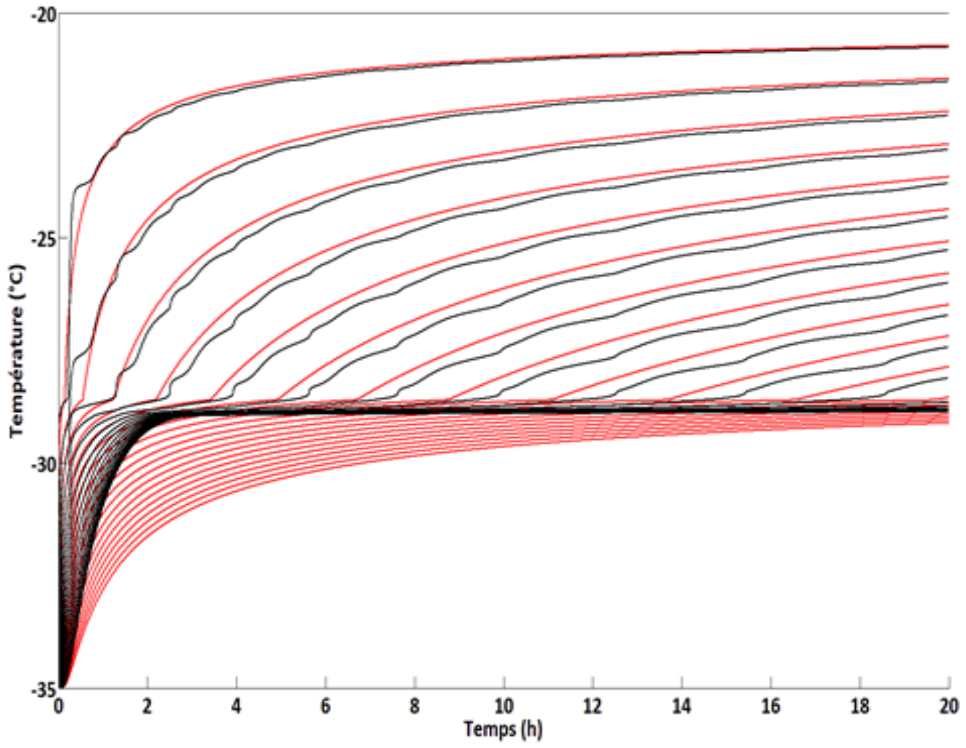


Figure 158: Superposition des résolutions numérique et analytique
La Figure 159 représente l'écart de température en surface au cours du changement de phase.

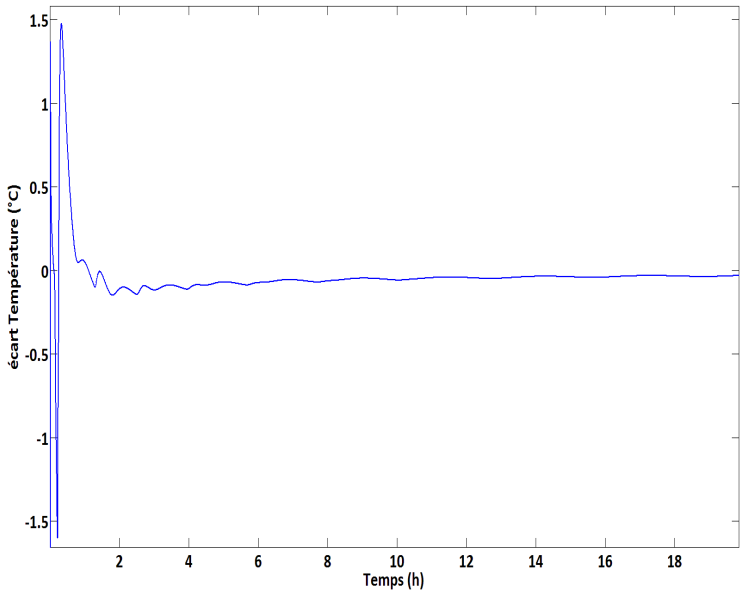


Figure 159: Ecart de température de surface

Dans cette section, les configurations représentatives du stockage de paraffine sont présentées. Mao (2016) a référencé les différents moyens d'utiliser les matériaux à changement encapsulés dans une installation, de nombreuses géométries existent. Néanmoins dans le cadre de cette étude, les réservoirs contenant des capsules sous forme rectangulaires et sphériques sont considérés.

Capsule rectangulaire

La première configuration qui va être présenté est l'encapsulation sous forme de capsule rectangulaire. Ce type de réservoir de paraffine, représenté sur laFigure 53, consiste à faire circuler un fluide frigoporteur autour des plaques de paraffine afin d'effectuer des cycles de stockage et déstockage d'énergie grâce au changement de phase de la paraffine. Pour cela, dans le cas d'utilisation de ce type de réservoir pour la climatisation, le stockage de l'énergie se fait grâce à la circulation d'un fluide frigoporteur dont la température d'entrée dans le réservoir sera à une température inférieure à la température de changement de phase de la paraffine, ainsi le fluide en circulant entre les plaques soustraira de la chaleur à la paraffine lui permettant de baisser sa température et de se solidifier. Dans le cas du déstockage le fluide frigoporteur entre à une température supérieure à celle de la paraffine et se refroidira à son contact. La dynamique de stockage et déstockage dépend de plusieurs paramètres tel que la température d'entrée du fluide frigoporteur, son débit ainsi que la taille des capsules et leur espacement. Ces paramètres ont déjà été étudiés par Halawa et al.(2011) ainsi que par Liu et al. (2011, 2011) en réalisant un modèle de ce type de réservoir qu'ils ont validé sur un dispositif expérimental. Dans cette étude, une modélisation de ce dispositif a été réalisée afin d'observer les influences des paramètres et par la suite d'optimiser le système.

Afin de modéliser ce réservoir la méthode de modélisation par volumes finis a été réalisée sur les plaques contenues dans le réservoir, où les conditions de terme source aux frontières été le fluide frigoporteur. Les coefficients d'échange ont été élaborés à l'aide des corrélations utilisées par Liu e al. (2011).

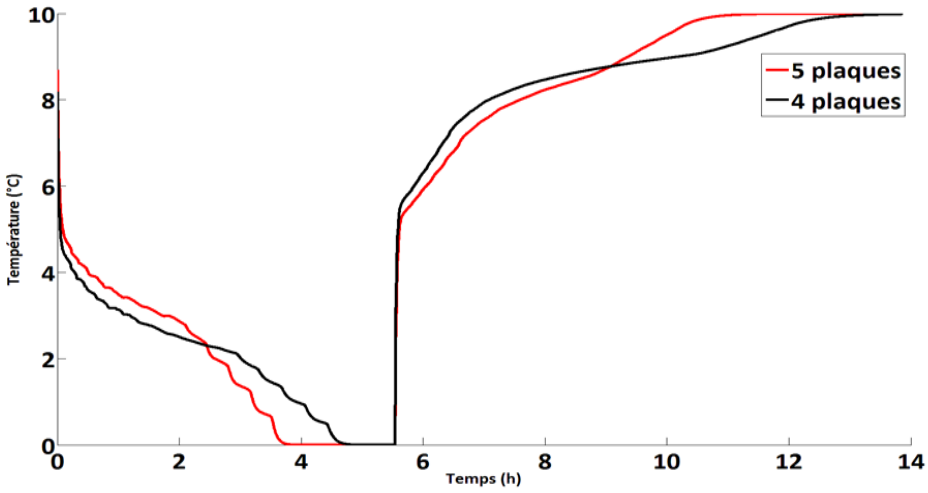


Figure 160: Evolution de la température de sortie du fluide frigoporteur (FF) lors de la charge et décharge

Le premier paramètre étudié était la répartition de la paraffine en nombre de plaques. Le réservoir contenait dans chacun des cas la même masse de paraffine mais répartie dans un nombre de plaques variable. La paraffine considérée est une paraffine dont le changement de phase est compris entre 4 et 6°C avec une chaleur spécifique de 200 kJ/kg. Ensuite dans le cas de la charge un fluide frigoporteur de température 0°C pénétrait dans le réservoir et son réchauffement au travers des plaques été évalué grâce aux équations de la chaleur et à l'évaluation du changement de température de la paraffine. La même procédure était effectuée pour la décharge mais avec un fluide frigoporteur entrant à 10°C. L'évolution de température du fluide frigoporteur (FF) au cours du temps et en fonction du nombre de plaques est représentée sur la Figure 160pour les nombres de plaques égales à 4 et 5. Cette figure permet de souligner de nombreux points sur les caractéristiques de charge et décharge d'un réservoir de paraffine. Dans un premier temps il est intéressant de constater que peu importe le nombre de plaques le temps de charge est plus court que le temps de décharge témoignant d'échange de chaleur moins important pendant la décharge. Résultat appuyé par le fait que la température de sortie du FF varie moins dans le cas de la décharge. Ce phénomène est dû à la conductivité thermique de la paraffine qui est moins importante dans l'état liquide que solide, cette particularité implique que la couche de paraffine avec laquelle le FF échange de la chaleur est moins impactée par la paraffine encore solide située plus au centre de la capsule, ainsi la température de paroi est plus proche de celle du FF limitant donc les échanges thermiques. Ensuite, le temps de charge et décharge est également impacté par le nombre de plaques dans le réservoir, en effet plus le nombre de plaques est important plus le temps de charge va être court. Ce phénomène s'explique d'abord par l'augmentation de la surface d'échange due à l'augmentation de nombre de plaques mais également par la diminution de l'épaisseur des plaques qui permet de limiter les problèmes liés à la faible conduction de la paraffine. Toutefois, ce phénomène de perte de puissance à la décharge peut être limité par l'augmentation de la longueur des plaques.

Dans la suite de l'étude l'impact du débit sur le temps de charge et décharge a été évalué sur un système composé de plaques de longue dimension de manière à avoir des temps de charge et décharge équivalents ainsi qu'un grand nombre de plaques. L'influence du débit a été évaluée en faisant circuler le FF au travers des plaques avec des débits massiques variant de 200 $kg.h^{-1}$ à 2000 $kg.h^{-1}$. La Figure 161 représente l'évolution de température de sortie du FF en fonction du temps et du débit massique. Il est visible que les dynamiques de charge et décharge sont beaucoup plus rapide pour les débits plus importants. Dans le cas des débits les

plus faibles un palier de température de sortie est observable témoignant d'un échange thermique stable entre les plaques et le FF, dû au changement de phase.

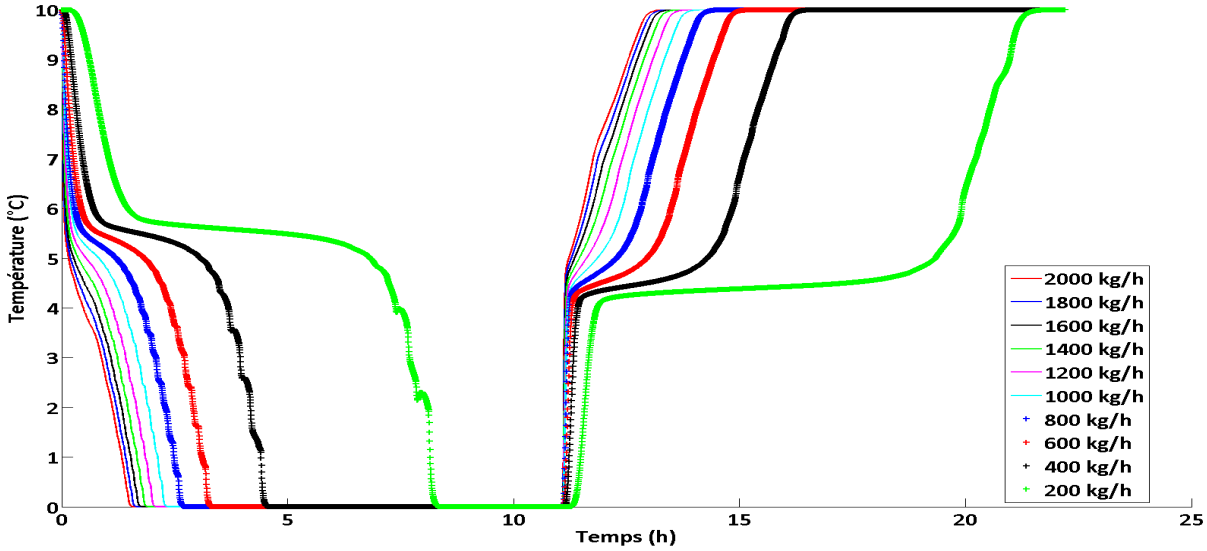


Figure 161: Influence du débit sur le temps de charge et décharge

La Figure 161 représente cette évolution du temps de charge en fonction du débit. Ce graphe permet de souligné l'impact du débit : le temps de charge varie entre 8h30 et 2h. Néanmoins le gain en temps de charge semble moins important pour les débits supérieurs à 800 $kg.h^{-1}$ soulignant le faible impact du débit à partir de cette valeur. La Figure 163 quant à elle explique cette différence de temps de charge en représentant la puissance échangée au cours du temps en fonction du débit. Une large gamme de puissance dans le réservoir est observée : de 2 kW à 10 kW. Néanmoins dans le cas de l'utilisation de ce type de réservoir dans une installation les paliers de puissance sont plus intéressants car ils permettent d'anticiper la température de sortie du fluide en sortie de réservoir et donc de mieux connaître la puissance échangée.

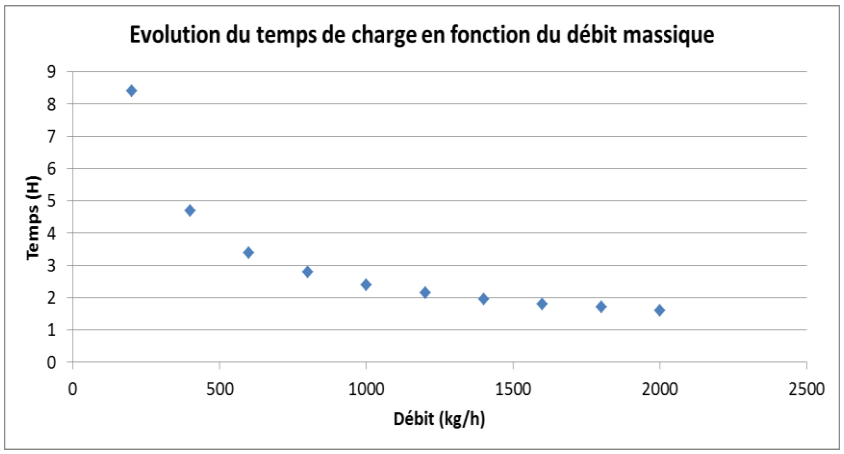


Figure 162: Evolution du temps de charge en fonction du débit massique

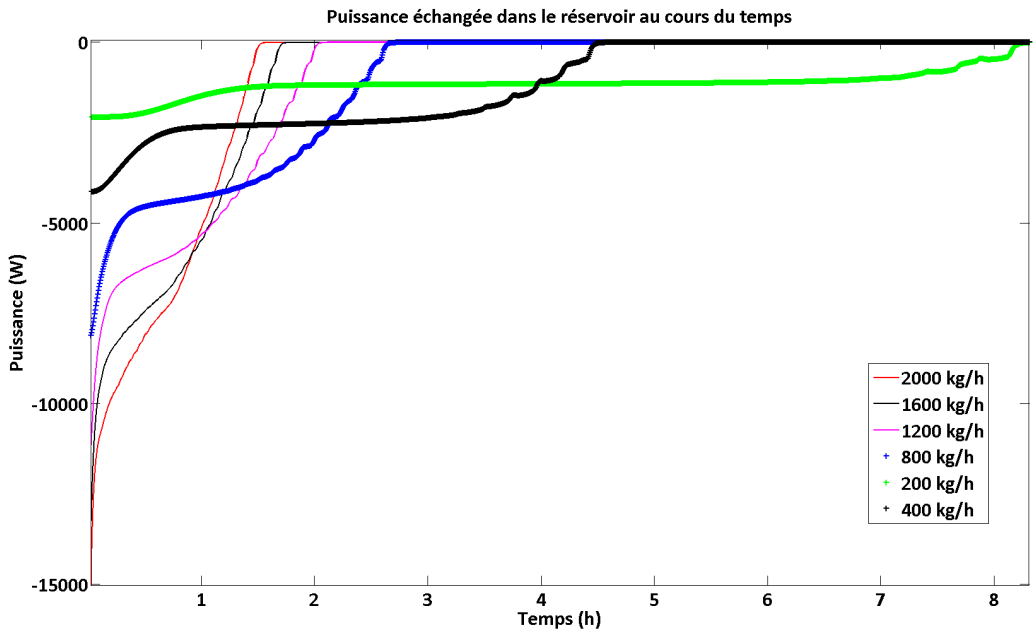


Figure 163: Puissance échangée par le fluide frigoporteur en fonction du débit

Au moment du dimensionnement de ce type de réservoir dans l'utilisation du stockage thermique, la prise en compte de chacun de ces paramètres est importante afin qu'au moment du déstockage la température de sortie ne soit pas trop élevée et d'avoir un plateau de puissance, quitte par moment à augmenter le débit de circulation si besoin afin d'augmenter la puissance échangée.

Capsule spérique

Le même genre d'étude a été réalisé avec cette fois des capsules sphériques. A l'instar des capsules de paraffine rectangulaires, le stockage sous forme de capsules sphériques consiste à installer des capsules dans un réservoir et de stocker & déstocker l'énergie grâce à l'utilisation d'un fluide frigoporteur circulant dans le réservoir. Nithyanandam et al.(2014),Bellan et al.(2014),(2015) ainsi que Karthikeyan et al.(2014) ont également réalisé une étude paramétrique sur ce type de système utilisant la modélisation. Les résultats obtenus sont sensiblement similaires vis-à-vis de l'étude paramétrique pour les capsules rectangulaires, ainsi seule l'influence du diamètre sera observée.

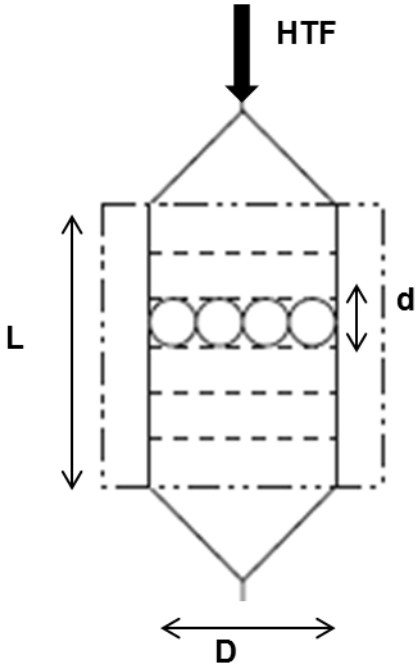


Figure 164: Réservoir rempli de capsule de paraffine sphérique

La Figure 165 représente l'évolution de la température du fluide frigoporteur en sortie du réservoir de stockage par paraffine pour différents diamètres de capsule mais en conservant la même masse de PCM. Cette figure durant la charge et la décharge. Les mêmes tendances que pour les capsules rectangulaires sont observables, la différence de temps entre la charge et la décharge due à la faible conductivité de la phase liquide, ainsi que la meilleure puissance échangée lorsque le diamètre des capsules est plus faible.

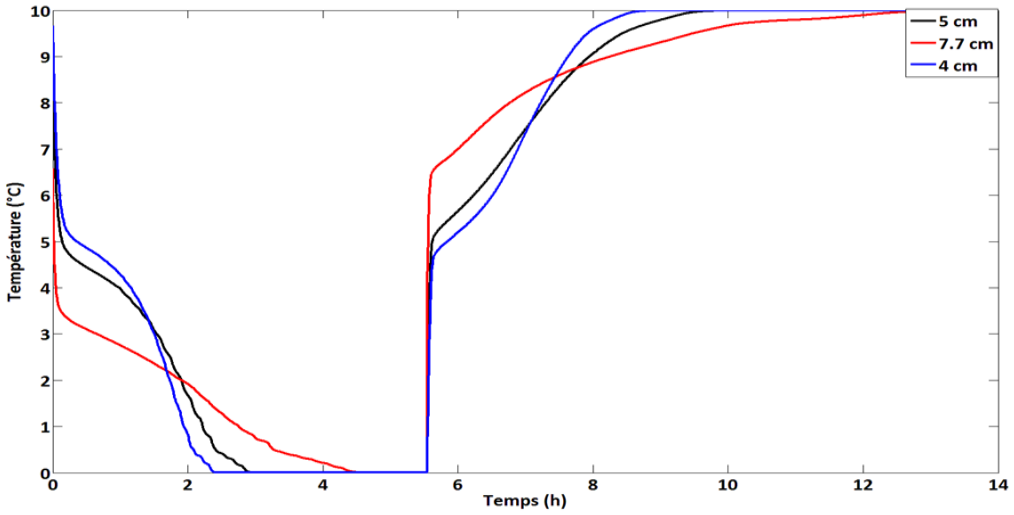


Figure 165: Influence du diamètre des capsules de paraffine sur la dynamique de charge

Ainsi les mêmes critères de dimensionnement et d'optimisation devront être pris en compte pour un réservoir de stockage sous forme de capsules sphériques que pour les capsules rectangulaires. En perspective, une comparaison entre les dynamiques de charge entre les différentes géométries de capsule pourrait être intéressante afin de comparer l'impact de la géométrie.

Optimisation énergétique et environnementale de l'intégration des matériaux de stockage dans les systèmes de réfrigération

Résumé

L'utilisation de la réfrigération secondaire permet de réduire l'impact environnemental des systèmes frigorifiques grâce à une réduction de l'utilisation de gaz à effet de serre, néanmoins un tel procédé abaisse l'efficacité des systèmes. Afin de rendre ce procédé plus efficace et viable, l'utilisation de fluide à forte densité énergétique ainsi qu'un couplage avec un dispositif de stockage thermique a été envisagé comme réponse à une problématique industrielle de distribution de froid (climatisation, procédés de refroidissement). Un montage expérimental constitué d'une boucle de circulation et d'un réacteur de formation a été utilisé afin d'évaluer les caractéristiques de charge et décharge d'un réseau utilisant des fluides diphasiques. Cette étude a également permis l'élaboration et la validation de modèles prédictifs (réservoir de stockage, échangeur de chaleur, écoulement) de dynamique de stockage et déstockage pour différents matériaux. Ces modèles ont ensuite été appliqués au cas d'un réseau industriel afin d'étudier l'impact du matériau de stockage choisi sur le dimensionnement du système, sur la consommation énergétique et donc finalement sur sa viabilité économique. Ainsi, les résultats ont d'abord montré que l'utilisation d'un dispositif améliorait l'efficacité d'un système et que le retour sur investissement dépendait des scénarios de stockage envisagés. Enfin, une forte dépendance sur le choix du matériau a également été soulevée.

Mots-clés : Coulis d'hydrates, stockage thermique, rhéologie, énergie, exergie.

Energetic and environmental optimization of storage material introduction in cooling system

Abstract

The use of secondary refrigeration can reduce cooling system impact on environment by greenhouse gas reduction, nevertheless this kind of technology reduce the system efficiency. The use of high energetic density and thermal energy storage was considered to improve system efficiency and to answer to industrial cooling process issue (air-conditioning, cooling process or temperature preservation). An experimental set-up composed by a stired tank reactor and circulation loop was used in order to evaluate the charging and discharging dynamic of a cooling district using phase change slurry. This experimental study offers the opportunity to elaborate and validate further models (stirred tank reactor, heat exchanger, flow behavior) to predict the charging and discharging behaviors for various storage materials. Then, these models were used in the case of an industrial system to observe the impact of the storage material or system sizing, energy consumption and economic sustainability. Thus, results show that the impact of the storage device on system energy efficiency and the return on investment depends on storage scenarios. Finally the impact of the chosen material on system efficiency was pointed out.

Keywords: hydrate slurries, thermal energy storage, rheology, energy, exergy.

Thomas Dufour

Univ. PARIS 6, UPMC, 4 Place Jussieu, 75005 Paris

Irstea, GPAN, 1 Rue Pierre Gilles de Gennes, 92160 Antony